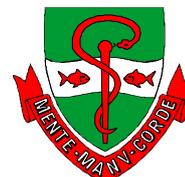




FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



Sandra de Cássia Santana Sardinha
(Cirurgiã-Dentista)

**Análise Química e Topográfica da Superfície de Implantes de
Titânio Comercialmente Puro Através de Espectroscopia de
Fotoelétrons Excitada por Raios – X (XPS) e Microscopia
Eletrônica de Varredura (MEV).**

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia
de Piracicaba, da Universidade Estadual de
Campinas, para obtenção do Título de Doutor
em Clínica Odontológica – Área de Cirurgia e
Traumatologia Buco-Maxilo-Faciais.

PIRACICABA – SP
2003

Sandra de Cássia Santana Sardinha

(Cirurgiã-Dentista)

Análise Química e Topográfica da Superfície de Implantes de Titânio Comercialmente Puro Através de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios – X (XPS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Título de Doutor em Clínica Odontológica – Área de Cirurgia e Traumatologia Buco-Maxilo-Faciais.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo de Albergaria Barbosa

Banca examinadora: Prof. Dr. Eider Guimarães Bastos

Prof. Dr. Elcio Marcantonio

Prof. Dr. Renato Mazzonetto

Prof. Dr. Luis Augusto Passeri

Prof. Dr. José Ricardo de Albergaria Barbosa

PIRACICABA – SP
2003

Ficha Catalográfica

Sa72a Sardinha, Sandra de Cássia Santana.
Análise química e topográfica da superfície de implantes
titânio comercialmente puro através de espectroscopia de
fotoelétrons excitada por raios – X (XPS) e microscopia eletr
de varredura (MEV). / Sandra de Cássia Santana Sardinha.
Piracicaba, SP : [s.n.], 2003.
xx, 96f. : il.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo de Albergaria
Barbosa.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Implantes dentários endoósseos. 2. Titânio. I. Barbosa,
José Ricardo de Albergaria. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

DEDICATÓRIA

A Toni,

Por sua dedicação ao nosso amor, seu companheirismo e indispensável apoio nesta importante fase da minha vida.

À minha mãe,

Grande exemplo de determinação e coragem. Minha vida e minhas conquistas não seriam as mesmas sem a sua participação.

Aos meus irmãos,

Pelo amor e carinho de sempre, por todo apoio e incentivo na minha busca por um crescimento profissional.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

*A Deus, pelo Dom Supremo
da vida, pela certeza da sua presença
em todos os momentos da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Odontologia da Universidade Federal da Bahia, juntamente com a Faculdade de Odontologia de Piracicaba – Unicamp, por oferecerem a base e a estrutura para realização deste Curso.

Aos coordenadores da Pós-Graduação: Prof^a Dra. Brenda Paula Figueiredo A. Gomes e Prof. Dr. Lourenço Correr Sobrinho, pela dedicação e competência na realização de suas funções.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro na forma de bolsa, durante a fase de realização deste Trabalho.

Às Empresas: Conexão Sistema de Próteses, Lifecore – Biomedical, AS Technology, S – Serson International, pela disponibilização das amostras utilizadas neste estudo.

Ao Prof. Dr. José Ricardo de Albergaria Barbosa, pela orientação deste trabalho, amizade e forma especial de transmitir seus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Luis Augusto Passeri, por seus ensinamentos, por ter acreditado em meu crescimento profissional e por sua admirável competência ao conduzir a Pós-Graduação na Área de Cirurgia e Traumatologia Buco-Maxilo-Faciais desta Faculdade.

Ao Prof. Dr. Renato Mazzonetto, pela orientação na Dissertação de Mestrado, por nos transmitir seus conhecimentos de forma sincera e atenciosa, ouvindo-nos e nos incentivando sempre.

Ao Prof. Dr. Márcio de Moraes, por sua dedicação em nos ensinar Cirurgia Buco-Maxilo-Facial, mostrando-nos a grandiosidade da nossa Especialidade e por suas contribuições durante o Exame de Qualificação desta Tese.

Ao Prof. Dr. Roger William Fernandes Moreira, por sua indispensável ajuda como Co-orientador da minha Dissertação de Mestrado e por toda a sua dedicação, preocupação e zelo na nossa formação profissional.

Ao Prof. Dr. Márcio Zafflon Casati e Prof. Dr. Simonides Consani, por suas considerações e importante participação na Banca do Exame de Qualificação desta Tese.

Aos meus amigos da Pós-Graduação: Adriano, André, Alessandro, Alexandre, Aleysson, Eider, Fernando, Gustavo, Julio, Laureano Filho, Liliane, Luciana, Luis Rabêlo, Marcelo, Petrus, Robson, Rodrygo, Rubens, Valfrido Filho e Wagner. Muito obrigada pelo companheirismo e grande ajuda na construção dos meus conhecimentos.

Aos novos alunos da Pós-Graduação: Aníbal, Bernardo, Fabrício, Marvis e Paul, pela amizade recém conquistada.

Aos estagiários da Área de Cirurgia e Traumatologia Buco-Maxilo-Faciais: Graziela e Greison, pelo importante auxílio durante o atendimento dos nossos pacientes.

Ao Corpo Docente da Faculdade de Odontologia da UFBA, em especial aos professores Roberto de Almeida Azevedo e Onaldo Aguiar por minha iniciação na Área de Cirurgia Buco-Maxilo-Facial.

Ao Prof. Dr. Richard Landers, do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp, Departamento de Física Aplicada, por sua atenção, disponibilidade e por sua indispensável colaboração durante a análise química realizada neste trabalho.

À Edilane Cristina Mendes Felipe, Sueli Cristina Scarassatti Cruz e Daina Tonin, funcionárias do Centro Cirúrgico desta Faculdade, pela importante e atenciosa ajuda no atendimento de pacientes.

Aos meus amigos Silvana Lins, Humberto Santana, Rose Luz Perez, Davi Perez, Eloi Garcia, Suzana Garcia, Jaime de Santana e Ana Rosa de Santana por compreender, de forma carinhosa, os meus momentos ausentes.

Aos funcionários do Centro de Microscopia Eletrônica de Varredura desta Faculdade, pela ajuda durante a fase de análise topográfica dos implantes.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho: MUITO OBRIGADA!

SUMÁRIO

Capítulos	Páginas
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUÇÃO	5
2. REVISÃO DA LITERATURA	9
3. PROPOSIÇÃO	41
4. MATERIAL E MÉTODOS	43
5. RESULTADOS	49
6. DISCUSSÃO	71
7. CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo analisar, química e topograficamente, a superfície de implantes de titânio comercialmente puro, utilizados atualmente na Odontologia. Foram selecionados oito implantes das seguintes marcas comerciais: Conexão – Sistema de Próteses; Lifecore - Biomedical; AS Technology e S – Serson Internacional. As amostras apresentavam tratamento de superfície, através das técnicas de ataque ácido (Conexão) e plasma *spray* de titânio (Lifecore-Biomedical; AS Technology e S – Serson International), sendo divididas em quatro grupos, contendo dois implantes do mesmo lote de cada fabricante. As análises foram realizadas através de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios-X (XPS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados da análise química mostraram os elementos titânio (Ti), oxigênio (O), silício (Si), zinco (Zn), alumínio (Al) e carbono (C). O estudo através do MEV revelou a topografia rugosa da superfície e uniformidade entre as roscas dos implantes. Pode-se concluir, deste modo, que houve impurezas na superfície dos implantes, que todas as amostras apresentaram rugosidade de superfície, mas que há necessidade de outros trabalhos que relacionem a presença desses compostos e sua interferência na osseointegração.

UNITERMOS: Implantes dentários endoósseos; titânio; contaminantes de superfície; XPS; MEV.

ABSTRACT

The aim of this study was to analyze the chemical and topography of the surface of currently utilized implants of commercially pure titanium. A total of eight implants were studied (Conexão – Sistema de Próteses, Lifecore - Biomedical, AS Technology, and S – Serson International). All samples had treatment of surface. The samples were divided into four groups, containing two implants from the same lot of each manufacturer. The analysis of the samples was performed utilizing spectroscopy and electromicroscopy. Results showed predominance of the elements of titanium, oxygen, zinc, aluminum, silicon, and carbon in all samples studied. The electromicroscopy showed the rough topography of the surface and uniformity between the implants. In conclusion, there were impurities in the surface of the implants. However, further studies are required to investigate the relationship between these chemical components in the surface of implants and their influence in the process of bony integration.

UNITERMS: Dental implants; titanium; surfaces' contamination; XPS; SEM.

1. INTRODUÇÃO

Os implantes osseointegráveis têm passado por consideráveis avanços desde os primeiros estudos realizados por BRÅNEMARK e colaboradores, no final da década de 60 e início da década de 70. A utilização desta forma de tratamento tem sido considerada um recurso seguro e viável para a reconstrução e reabilitação de pacientes total ou parcialmente desdentados (ADELL *et al.*, 1981; BRÅNEMARK *et al.*, 1984).

Com o desenvolvimento dos biomateriais, das novas técnicas de utilização dos implantes de titânio e do conhecimento sobre o mecanismo de osseointegração, houve um considerável aumento da credibilidade e ampla aplicabilidade dos implantes osseointegrados (BRÅNEMARK *et al.*, 1969; BRÅNEMARK *et al.*, 1977; ADELL *et al.*, 1981; BRÅNEMARK *et al.*, 1984).

O elevado grau de sucesso relatado (maior que 90% para a mandíbula e maior que 80% na maxila, para implantes unitários em função por períodos maiores que 15 anos), aumentou o uso dos implantes dentais, mundialmente (ADELL *et al.*, 1981; ALBREKTSSON *et al.*, 1981; ALBREKTSSON, 1983; KASEMO, 1983; BRÅNEMARK *et al.*, 1984; ADELL *et al.*, 1985).

As possibilidades de se alcançar e manter a osseointegração são diversas, no entanto tem-se observado que muitos fatores relacionados ao planejamento cirúrgico, à execução de uma técnica cirúrgica atraumática, à biocompatibilidade e ao desenho do implante, às suas características de superfície, assim como as condições do leito receptor, podem interferir no sucesso dos implantes (LAVELLE,1981; CHEROUDI *et al.*, 1992; BOYNE & HERFORD,1994).

A avaliação de diferentes materiais resultou na escolha do titânio para a utilização como implante metálico em função da sua biocompatibilidade, proporcionada por uma película de óxidos de titânio formada na superfície do metal ao entrar em contato com o ar ou água (KASEMO, 1983; PARR *et al.*, 1983; SANTOS, 1997).

Segundo WILLIAMS (1981) e DUCHEYNE & HEALY (1988) a resposta biológica favorável com relação ao titânio é devido à limitada liberação de íons do material, à estabilidade dos complexos que se formam quando há esta liberação e os efeitos biológicos limitados dos íons. Quando o titânio entra em contato com o ar ou água, forma-se imediatamente uma camada de óxido, com espessura entre 50-100Å (ALBREKTSSON *et al.*, 1981; ALBREKTSSON *et al.*, 1983; KASEMO, 1983; PARR *et al.*, 1983). KASEMO & LAUSMAA (1986) afirmaram que os aspectos físicos e químicos das superfícies são a base para a discussão do grau de biocompatibilidade de diferentes tipos de implantes.

Análises da superfície do implante são então necessárias para que uma dupla exigência seja garantida. Primeiro, os materiais do implante não podem afetar adversamente os tecidos locais, sistemas e funções orgânicas. Segundo, o meio ambiente *in vivo* não pode degradar o implante e comprometer sua função em longo prazo (ALBREKTSSON & ALBREKTSSON, 1987).

As características da superfície de um implante são fundamentais para o sucesso em curto em longo prazo. Os parâmetros chaves para a avaliação do material e superfície dos implantes são a tensão de superfície, a composição química e estabilidade, a espessura da cobertura da superfície e a resistência à corrosão (HULTH, 1980; KASEMO, 1983; PERRI DE CARVALHO, 1992).

A composição natural, a estrutura e a espessura exata da camada de óxidos são passíveis de sofrerem alterações durante as várias etapas do processo de usinagem e de esterilização, pela incorporação de contaminantes na superfície do metal. Segundo KASEMO em 1983, após o processo de usinagem o implante passa pelos mecanismos de limpeza ultra-sônica e esterilização por autoclave, sendo esta última etapa responsável por um crescimento adicional da camada de óxidos superficial, além da provável incorporação de radical hidroxila (OH^-).

O estudo da influência dos tratamentos de superfície nas propriedades físico-químicas e biológicas dos implantes de titânio tem sido realizado por diversos autores, devido à necessidade de se conhecer os dinâmicos processos

de interação dos implantes com os tecidos orgânicos (BOWERS *et al.*, 1992; LING & GILLINGS, 1995; SCWARTZ *et al.*, 1996; TABORELLI *et al.*, 1997; LI *et al.*, 2001).

O tipo de superfície dos implantes, rugosa ou lisa, irá influenciar no mecanismo de osseointegração dos implantes. Em função disto, tem-se realizado trabalhos com a finalidade de se obter uma superfície ideal, que favoreça o mecanismo de osseointegração, sem modificar os tecidos adjacentes ou promover reações tipo corpo estranho. Alguns fabricantes dos implantes usados atualmente realizam o tratamento de suas superfícies através de mecanismos diversos como o plasma *spray* de titânio, o condicionamento ácido de superfície, jateamento, o mecanismo de promoção da rugosidade superficial produzido por *laser* e a aplicação de revestimentos de hidroxiapatita (SPIEKERMANN *et al.*, 2000).

Não se pode ainda hoje acreditar que há um tipo ideal de superfície de implante de titânio, manufaturado por processos diversos, e que não envolvam a sua contaminação ou a incorporação de impurezas. Desta maneira, um dos principais objetivos dos trabalhos realizados na implantodontia tem sido o de avaliar os tipos de superfície, bem como os índices de contaminantes presentes, considerando o grau de interferência destas substâncias no processo de osseointegração e, conseqüentemente, no sucesso desses implantes.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O desenvolvimento tecnológico e científico ao longo dos tempos tem proporcionado grandes avanços no diagnóstico e tratamento de pacientes com deformidades hereditárias ou adquiridas, nas diversas áreas do conhecimento médico. Na Odontologia, vários estudos têm sido realizados com o objetivo de se reconstruir espaços desdentados, buscando-se devolver ao paciente uma melhor função mastigatória, fonética e respiratória, além do satisfatório resultado estético que esse tipo de tratamento proporciona.

Há várias décadas eram utilizados diversos tipos de materiais como ouro, marfim, madeira, osso esculpido e dentes humanos e de animais, com a finalidade de substituir dentes perdidos por traumatismos ou processos patológicos (SPIEKERMANN *et al.*, 1995). Com a evolução do conhecimento humano e o progresso tecnológico, diversos materiais têm sido testados buscando-se preservar a integridade tecidual através da utilização de materiais biocompatíveis.

2.1 Osseointegração e o implante de titânio

A importância de se proporcionar ao paciente algumas possibilidades de reabilitação bucal, com técnicas confiáveis e viáveis, que apresentem alta durabilidade, levou muitos pesquisadores ao estudo de materiais que não causem danos aos tecidos do hospedeiro e não sofram alterações em suas propriedades físico-químicas ao entrar em contato com esses tecidos.

STROCK (1939) utilizou implantes de *vitalium* como material capaz de substituir dentes ausentes. Seu estudo foi realizado em cães e humanos e ele concluiu que implantes dentários compostos deste material poderiam sustentar próteses e substituir, temporariamente, dentes ausentes.

Outros estudos utilizando *vitalium* e material resinoso (metilmetacrilato) foram testados com a finalidade de substituições dentárias, tendo graus variáveis de sucesso, em períodos incertos de reparo tecidual (HERSCHFUS, 1959; HODOSH *et al.*, 1967).

Os implantes dentários osseointegrados passaram a ter ampla aplicabilidade na área Odontológica a partir dos primeiros estudos realizados por Brånemark e colaboradores, entre as décadas de 50 e 60. BRÅNEMARK *et al.* (1969) foram os primeiros a sugerirem a possibilidade de uma ancoragem direta do titânio ao osso. Posteriormente, BRÅNEMARK *et al.* (1977) criaram o termo

osseointegração para designar a relação direta entre o implante e o tecido ósseo, observada através de microscopia óptica. Esse termo passou por algumas modificações e, mais tarde, em 1991, ZARB & ALBREKTSSON redefiniram a osseointegração como sendo a fixação rígida e assintomática entre o tecido ósseo e o implante, estando este em função.

Um grande número de estudos veio sendo realizado com o objetivo de se conhecer os mecanismos da osseointegração (BRÅNEMARK *et al.*, 1969; BRÅNEMARK *et al.*, 1977; ADELL *et al.*, 1986). Em meados da década de 80, também foi observado um tecido fibroso entre o implante e o osso, o que foi denominado de fibro-osseointegração (WEISS, 1987).

Entretanto, a falta de previsibilidade e os altos índices de insucessos para implantes dentais mantidos pelo mecanismo de fibro-osseointegração levaram muitos autores a questionarem a importância deste mecanismo (ALBREKTSSON, 1983; ALBREKTSSON, 1988).

Em contrapartida, elevadas taxas de sucesso e uma melhor previsibilidade para os tratamentos realizados através de próteses suportadas por implantes osseointegrados levaram ao aumento da credibilidade deste tipo de tratamento, promovendo um incentivo para as pesquisas relacionadas a esse assunto (BRÅNEMARK *et al.*, 1969; BRÅNEMARK *et al.*, 1977; ADELL *et al.*, 1981; BRÅNEMARK *et al.*, 1984; ADELL *et al.*, 1985).

Um dos trabalhos pioneiros para a alta credibilidade dos implantes osseointegrados foi publicado por BRÅNEMARK *et al.* (1977) onde os autores apresentaram os resultados de 10 anos do acompanhamento de pacientes que receberam próteses totais implantossuportadas. Os autores mostraram índices de até 99% de estabilidade na mandíbula e 76% na maxila, sendo estes valores de até 100% para próteses inferiores e 94% para as superiores, ao se realizar procedimentos clínicos adicionais.

ADELL *et al.* (1981) publicaram um estudo realizado com 895 implantes dentais, num período de 15 anos de acompanhamento. Os resultados mostraram um índice de estabilidade dos implantes de 91% na mandíbula e 81% na maxila, sob carga funcional.

ALBREKTSSON (1988) relataram um índice de sucesso de 98,94% na mandíbula e 92,95% na maxila, durante o acompanhamento de oito anos com 8.139 implantes de titânio, onde os autores utilizaram como critérios a ausência de mobilidade do implante e de radiolucidez peri-implantar, com perda óssea de até 0,2mm na região peri-implantar após o primeiro ano. A conclusão apresentada pelos mesmos foi de que houve elevado índice de sucesso clínico ao se seguir o protocolo sugerido por BRÅNEMARK *et al.* (1977).

Outros autores relataram índices de sucesso de 87%, na mandíbula, e 92%, na maxila (STEENBERG, 1989) e de 88,55% em situações de edentulismo

parcial (ZARB & SCHIMITT, 1990), em diferentes períodos de acompanhamento de casos tratados com implantes de titânio osseointegrados, onde eram avaliadas, também, as causas dos insucessos, buscando minimizá-las.

Diversos trabalhos mostraram a importância da biocompatibilidade e do apropriado desenho do implante, suas características de superfície, assim como uma criteriosa preparação do leito receptor, considerável estabilidade inicial e um período de reparo tecidual livre de cargas, como sendo essenciais para se alcançar sucesso clínico durante tratamentos com implantes dentais (LUNDSKOG, 1972; LAVELLE, 1981; CHEROUDI *et al.*, 1992; BOYNE & HERFORD, 1994; STANDFORD, 2002).

Dos materiais utilizados na fabricação de implantes dentários, há três tipos de biomateriais que são especialmente usados na prática: metais e ligas (principalmente titânio e Ti6Al4V); cerâmicas (incluindo trióxido de alumínio e fosfato de cálcio); e os polímeros (como polimetilmetacrilato e polisulfona) (LEMONS, 1990).

Biologicamente, os materiais para implante podem ser classificados de acordo com sua reação tecidual e efeitos sistêmicos, em 3 categorias: os biotolerados (provocam uma reação tecidual que levam a formação de tecido fibroso); os bioinertes (caracterizados pelo contato direto com o osso, sob condições favoráveis); os bioativos (promove ligação química direta entre o osso

e o implante devido à presença de cálcio livre e compostos de fosfato em sua superfície) (COOK & DALTON, 1992; LIU, 1995).

Segundo KOHN (1992) o sucesso dos implantes osseointegrados está relacionado ao biomaterial, seus fatores biomecânicos, incluindo: material utilizado, processo de fabricação, mecanismos de interação com o leito receptor, suas propriedades mecânicas, desenho do implante, tipo de carga aplicada, características teciduais, estabilidade inicial, mecanismos de obtenção e manutenção da osseointegração, além da biocompatibilidade e química de superfície.

Para HOBBO *et al.* (1997) outros fatores que afetam a osseointegração incluem a contaminação da camada de óxidos do implante e a falta de controle da temperatura durante a confecção do leito receptor. Segundo esses autores, o osso maduro é sensível ao calor, e a temperatura específica crítica foi identificada como 56°C; além desta temperatura, ocorrem danos irreversíveis ao tecido ósseo.

O titânio e suas ligas representam o grupo de substâncias capazes de permitir a formação do tecido ósseo em suas superfícies, favorecendo sua ampla aplicabilidade. Estes materiais apresentam baixo peso molecular, alta resistência em relação ao peso, baixo módulo de elasticidade e excelente resistência à corrosão, colocando-os como importantes compostos utilizados na indústria

aeroespacial desde a década de 50 (LAUTENSCHLAGER & MONAGHAN, 1993). Segundo estes autores, o titânio pode se ligar a vários elementos com o objetivo de alterar suas propriedades, principalmente com o propósito de melhorar seu poder de resistência, performance em altas temperaturas, resistência ao arrasto (*creep*), capacidade de ligação e maleabilidade. Desta maneira, elementos como o alumínio e o vanádio são utilizados para formar ligas de titânio, a fim de estabilizar as fases α e β , respectivamente, sendo estas fases correspondentes ao tipo de arranjo microestrutural do titânio. Para MEFFERT (1997) o alumínio tem sido acrescentado à liga Ti6Al4V para aumentar a resistência e diminuir o peso do material, enquanto o vanádio seria responsável pela proteção contra a oxidação na presença dos fluidos bucais. Esta liga se torna, então 400% mais forte e resistente à fratura durante a carga mastigatória.

Nas áreas médica e odontológica, a utilização do titânio comercialmente puro (Ti cp) e a liga titânio-alumínio-vanádio (Ti6Al4V, ou seja: 90% de Titânio, 6% de alumínio e 4% de vanádio, dados em percentagem/peso) (LAUTENSCHLAGER & MONAGHAN, 1993), têm destaque em função da sua alta resistência à corrosão, decorrente da camada de óxidos que se forma na superfície do material ao entrar em contato com o ar ou água (LAUTENSCHLAGER & MONAGHAN, 1993; DARVELL *et al.*, 1995; HOBKIRK & WATSON, 1996; LIU *et al.*, 2000).

O delgado filme de óxidos da superfície do titânio é, provavelmente, responsável pela excelente biocompatibilidade desse material devido ao seu alto nível de condutividade elétrica, alta resistência à corrosão e um nível termodinâmico estável em pH fisiológico (ZITTER & PLENK, 1987; COOK *et al.*, 1988a). No entanto, segundo SAWASE *et al.* (1998), a espessura e a composição dessa camada de óxidos depende, intensamente, das condições de fabricação dos implantes.

Segundo MACHNEE *et al.* (1993) a composição primária da camada de óxidos é TiO_2 (dióxido de titânio), seguida do TiO (monóxido de titânio) e Ti_2O_3 (trióxido de titânio). Para esses autores, a estrutura e propriedades do titânio são estáveis em temperaturas inferiores a 545°C , pois, em valores acima deste, ocorre aumento na adsorção de oxigênio. A espessura dessa camada de óxidos pode variar de 1-10nm (KASEMO, 1983); 20 a 50\AA (LAUSMAA *et al.*, 1985); 2-5nm (ARYS *et al.*, 1998); 1,8-17nm (SUL *et al.*, 2002), considerando a superfície livre de contaminação. Espessuras de 3-5nm e de até 25nm foram encontradas quando técnicas de limpeza e esterilização foram utilizadas (KLAUBER *et al.*, 1990; MACHNEE *et al.*, 1993).

A camada de óxidos pode ter sua composição, espessura e microestrutura alteradas por processos de usinagem, limpeza e esterilização (BINON *et al.*, 1992). No entanto, segundo SCHRÖEDER *et al.* (1996), em

termos de biocompatibilidade, as propriedades do óxido de superfície são mais importantes do que o metal.

O titânio possui, em temperatura ambiente, uma estrutura hexagonal compacta fechada, chamada fase alfa (α), a qual passa por uma transformação cristalina, em uma temperatura média de 882°C, tornando-se uma estrutura cúbica de corpo centrado chamada fase beta (β). Esta fase torna-se estável até 1.660°C (ponto de fusão do titânio) (PARR *et al.*, 1985). Deste modo, do ponto de vista da metalurgia, as ligas de titânio podem ser divididas em três classes: alfa, beta e alfa + beta (LEWIS, 1993; MAZZONETTO, 1999a; b; ALBERGARIA – BARBOSA, 2001; BASTOS, 2001).

A utilização do titânio como material para confecção de implantes dentários, segue as normas da *American Society of Testing and Materials* (ASTM), que o classifica em quatro diferentes graus (I a IV), segundo a incorporação de pequenas quantidades de alguns elementos (Tabela 1). A ASTM-F67 e ASTM F136, caracterizam os tipos de titânio cp e da liga Ti6Al4V, respectivamente. O Ti cp grau IV, por exemplo, contém, em percentagem/peso, o máximo de impurezas: N (0,05); C (0,10); O (0,40); Fe (0,50) e H (0,015), (ASTM, 1987; LEWIS, 1993; HERNÁNDEZ DE GATICA *et al.*, 1993).

TABELA 1

Limites máximos para cada impureza de acordo com o grau apresentado em percentagem/peso.

TIPO	N	Fe	O	C	H
ASTM grau I	0,03	0,20	0,18	0,10	0,15
ASTM grau II	0,03	0,30	0,25	0,10	0,15
ASTM grau III	0,05	0,30	0,35	0,10	0,15
ASTM grau IV	0,05	0,50	0,40	0,10	0,15

O uso de outra liga de titânio vem sendo pesquisada na área da implantodontia. LAVOS-VALERETO *et al.* (2002) realizaram um estudo da liga Ti6Al7Nb com e sem cobertura de hidroxiapatita, sobre culturas de osteoblastos. Os resultados mostraram crescimento de múltiplas camadas celulares na superfície das amostras, indicando que a liga Ti6Al7Nb, com e sem hidroxiapatita, apresenta propriedades físicas, químicas e biológicas adequadas para ser utilizada como material na confecção de implantes.

A obtenção e manutenção da osseointegração em longo prazo, ainda mostram sinais da necessidade de se desenvolver um implante que apresente adequadas características de forma, tipo e arquitetura das roscas, morfologia e

composição química da superfície, que permitam considerável adesão dos tecidos ósseo, conjuntivo e epitelial (WEBER & FIORELLINI, 1992; ARYS *et al.*, 1998).

WÄLIVAARA *et al.* (1994) realizaram um estudo *in vitro* sobre a adsorção de proteínas (albumina e fibrinogênio) na superfície de implantes de titânio com diferentes óxidos. Considerando que esse poderia ser um meio de indicar os mecanismos da interação entre o implante e o tecido ósseo, os autores verificaram não haver influência na adsorção de proteínas e a espessura da camada de óxidos, bem como na presença de carbono como contaminante de superfície. Os autores relataram que houve uma maior correlação entre a adsorção de fibrinogênio e albumina na presença de superfície lisa, diferente dos casos de superfície rugosa.

Os processos de tratamento nas superfícies dos implantes influenciam na adesão celular, que varia de acordo com as características dessas superfícies. Deste modo, a caracterização da topografia da superfície é importante para se entender as interações teciduais e os implantes (BARO *et al.*, 1986). Nos tecidos gengivais, os fibroblastos humanos aderem mais em implantes usinados do que os de superfície rugosa. Em contra-partida, os osteoblastos apresentaram níveis mais altos de interação com os implantes de superfície rugosa. (KÖNÖNEN *et al.*, 1992).

O sucesso dos implantes osseointegrados está intimamente relacionado às características de suas superfícies. Por essa razão, várias técnicas de tratamentos de superfície têm sido estudadas e aplicadas para obter uma maior adesão com o tecido ósseo. Algumas técnicas comumente utilizadas com esta finalidade incluem aumento da rugosidade, procedimentos de limpeza e tratamentos através da cobertura com materiais como a hidroxiapatita (BAIER *et al.*, 1984; KASEMO & LAUSMAA, 1986; WAGNER, 1992; LING & GILLINGS, 1995; WONG *et al.*, 1995).

SENNERBY *et al.* (1989) avaliaram a resposta dos tecidos moles aos parafusos de cobertura de implantes de titânio do sistema Brånemark reutilizados, inseridos na parede abdominal de ratos. Os espécimes foram lavados em solução salina ou submetidos à limpeza ultra-sônica e esterilizados pelo método de autoclavação. As amostras foram analisadas antes e após a implantação, através de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram elevada atividade de macrófagos na superfície dos parafusos reutilizados, bem como uma espessa cápsula fibrosa, o que não foi verificado nos demais parafusos.

O mecanismo de osteogênese ou formação de osso na superfície de implantes envolve uma seqüência de eventos como adesão celular, crescimento, diferenciação e deposição de matriz óssea (BRUNETTE 1986; BOWERS *et al.*, 1992).

Implantes dentários com diferentes superfícies podem influenciar na adesão celular e conseqüente osseointegração. Muitas informações das características entre células e materiais aloplásticos têm sido obtidas de estudos *in vitro*, em sistemas de modelos em que a superfície do implante é simulada com testes do material, em forma de discos. Muitos desses fatores incluem a rugosidade de superfície, o titânio, tratamentos de superfície, técnicas de esterilização e revestimento com hidroxiapatita (ABRAHAMSSON *et al.*, 2001; LUMBIKANONDA & SAMMONS, 2001).

COOPER *et al.* (1999) estudaram a formação de culturas de osteoblastos, obtidas de tecido bovino fetal, na superfície de implantes usinados, tratados com jato de areia e com plasma *spray* de titânio, por períodos de 14 e 21 dias. Foram utilizados marcadores imunohistoquímico associados com a formação do tecido ósseo e posterior análise através de microscopias óptica e de varredura. O uso da microscopia eletrônica de varredura revelou que cada superfície dos implantes apresentou diferentes depósitos de matriz orgânica e inorgânica, sugerindo que os fatores físico-químicos e bioquímicos da topografia da superfície podem alterar a formação e mineralização de matriz óssea extracelular ao se utilizar culturas de osteoblastos.

Uma tese, apresentada por HANSSON & NORTON (1999) mostrou que as irregularidades ideais na superfície dos implantes deveriam apresentar,

aproximadamente, 1 a 5 μm de diâmetro e 1 a 5 μm de profundidade, para resistir às forças da interface osso/implante durante as forças mastigatórias.

O comportamento celular como adesão, alterações morfológicas e proliferação são altamente afetadas pelas propriedades de superfície como hidrofobicidade, rugosidade, textura e morfologia. Sendo assim, modificações na superfície de materiais como o titânio têm sido realizadas com o objetivo de se obter melhor aposição óssea, adesão tecidual e migração celular. (WENNERBERG *et al.*, 1995; ABRON *et al.*, 2001; LIM *et al.*, 2001).

Reconhecendo-se a importância da topografia superficial dos implantes para o processo de osseointegração, WONG *et al.* (1995), investigaram superfícies jateadas, submetidas a ataque ácido em altas temperaturas e com cobertura de hidroxiapatita. Os espécimes foram introduzidos sob pressão na região do joelho de porcos e analisados 12 meses após a inserção, através de teste mecânico e morfometria. Eles encontraram que implantes com cobertura de hidroxiapatita mostram osseointegração superior, tanto na avaliação mecânica, como na análise de percentual de osso formado.

ISHIKAWA *et al.* (1997) testaram um novo método de cobertura desses implantes com hidroxiapatita, em temperatura ambiente. Para isso foram usadas placas de titânio comercialmente puro, grau IV, jateadas com hidroxiapatita em pó e analisadas através de espectroscopia por energia

dispersiva e MEV. Os autores observaram que a força de adesão entre a hidroxiapatita e o substrato, neste trabalho, foi maior do que em outros métodos de aplicação como na deposição eletroforética, deposição eletroquímica e na imersão.

O concomitante processo de direcionamento do tecido ósseo e a aposição dessa substância na superfície dos implantes de titânio, bem como a interposição de material amorfo da zona de interface entre os mesmos, enfatiza o dinâmico aspecto biológico do processo de osseointegração (LEIZE *et al.*, 2000). Esses autores observaram, através de microscopia eletrônica de alta resolução, uma continuidade entre a superfície de implantes com plasma *spray* de titânio e cristais de fosfato de cálcio, onde havia formação desses cristais dentro dos poros da superfície, sugerindo o mecanismo de adesão entre o tecido ósseo e o implante.

LUMBIKANONDA & SAMONS (2001) ao analisar a adesão celular em implantes dentários com superfícies usinadas, tratadas por plasma *spray* de titânio, por óxido de titânio e com cobertura de hidroxiapatita, observaram que as interações celulares e os diferentes tipos de superfície apresentaram diversos resultados. Uma análise quantitativa mostrou que células de ratos neonatais em contato por 20 minutos com os implantes, revelaram maior contato celular nas superfícies com plasma *spray* e nas com cobertura de hidroxiapatita, em relação às demais.

McCRACKEN *et al.* (2001) estudaram implantes da liga Ti6Al4V colocados em tíbias de rato, com fator 1 de crescimento. Os resultados obtidos através da análise do Tc-99m-MDP, revelaram que FGF-1 poderia aumentar a produção óssea na superfície de implantes colocados em tíbias de rato.

MUSTAFA *et al.* (2001) utilizaram culturas de células de mandíbulas humanas, num estudo sobre a adesão, proliferação e diferenciação dessas células na superfície de implantes com diferentes graus de tratamento. Os autores observaram, através de microscopia eletrônica de varredura e análise a laser, que, após 3 horas de cultura, a percentagem de adesão celular não foi estatisticamente diferente entre as superfícies com partículas de 180-300 μ m e com superfície usinada. No entanto, a adesão celular foi mais baixa em rugosidades entre 63-90 μ m ou com partículas de 106-180 μ m. Houve diferença estatisticamente significativa de adesão celular, ao se analisar superfície usinada e com partículas entre 106-180 μ m.

2.2 Contaminação de superfície

Através de vários estudos, muitos autores mostraram que há diferentes respostas celulares em função das características de superfície dos implantes de titânio, mostrando que existe um efeito direto sobre a proliferação e

diferenciação de osteoblastos ao se trabalhar com superfícies que sofreram algum tipo de tratamento, ressaltando, no entanto, as possibilidades de contaminação superficial durante as etapas dos tratamentos (BOWERS *et al.*, 1992; MARTIN *et al.*, 1995 SCHWARTZ *et al.*, 1996).

Segundo a especificação F86 (1991) da ASTM os implantes metálicos devem estar isentos de imperfeições e livres de contaminantes que poderiam ser depositados durante os processos de acabamento, indicando um método de limpeza com solventes orgânicos, compostos alcalinos e tratamento de superfície com ácido nítrico para assegurar a passividade do metal.

2.2.1 Tratamentos de superfície

Os diversos métodos aplicados para o tratamento das superfícies dos implantes têm, como objetivos principais: aumentar a área de contato com o tecido ósseo, obtendo-se uma estabilidade inicial adequada, através das técnicas de formação de rugosidade na superfície; melhorar as interações biológicas, através do uso das técnicas de limpeza e esterilização (HOBBO *et al.*, 1997).

Para HENRY (1987); SWART *et al.*, (1992); TABORELLI *et al.* (1997); JANUÁRIO, 2001 e LI *et al.* (2001) o estudo criterioso das técnicas de

tratamentos de superfície dos implantes de titânio é importante ao se considerar as possibilidades de contaminação dessas superfícies, durante o emprego das diversas formas de produção dos tipos de rugosidade e do uso dos processos de limpeza e esterilização.

HENRY (1987) realizou um estudo comparativo sobre a microestrutura de implantes osseointegráveis, obtidos do Sistema Biotec[®] (implantes de Ti cp – Nobelpharma A. B.) e do Sistema Core-Vent[®] (implantes da liga Ti6Al4V – Core-Vent Implant System). As análises foram realizadas através de microscopia eletrônica de varredura e análise espectral da superfície. Os resultados mostraram, como contaminantes da superfície dos implantes Core-Vent[®], os elementos Si, Ca, Mn e Fe, que os autores relataram ter origem no processo de jateamento.

BINON *et al.* (1992) utilizando espectroscopia por energia dispersiva (EDX), analisaram a superfície de quatro marcas comerciais de implantes de titânio: Nobelpharma[®], Osseodent[®], Swede-Vent[®] e Implant Innovation[®]. Os resultados mostraram que os implantes Swede-Vent[®] e Implant Innovation[®] apresentaram contaminação superficial com silício, sendo este atribuído ao óleo de corte das peças, tendo sido previamente tratados através de descarga de radiofrequência e ácido fosfórico, respectivamente.

SWART *et al.* (1992) realizaram um trabalho de investigação sobre implantes de titânio, usando limpeza através de plasma de argônio em diferentes tempos de aplicação e sua relação com a adesão de culturas de osteoblastos *in vitro*. Os autores observaram altos níveis de adesão celular em superfícies tratadas com o plasma de argônio por 1 minuto, salientaram ainda que, embora o tratamento com este plasma promovesse superfície com altos índices de molhabilidade, a presença de contaminantes inorgânicos foi observada em períodos longos de limpeza.

OLEFJORD & HANSSON (1993) utilizaram a espectroscopia por fotoelétrons ativada por raios-X para avaliar, quimicamente, quatro marcas comerciais de implantes: Astra[®], Brånemark[®], Screw-Vent[®] e IMZ[®]. Os autores observaram a presença de Ti, O e compostos contendo carbono, em todas as amostras. Mostraram também, N e Cl nos implantes Astra; Zn, Ca, N e Si nos Brånemark[®]; F, Ca, Cl, N e Si nos Screw-Vent[®]; e N, Ca e Zn, nos implantes IMZ[®]. Segundo os autores, esses contaminantes eram decorrentes do processo de manufatura e manuseio dos mesmos, classificando-os em contaminantes orgânicos e inorgânicos, sendo esses últimos os mais prejudiciais por poderem catalizar reações com o oxigênio e provocar a dissolução do titânio.

VIDIGAL Jr *et al.* (1993) realizaram um estudo de superfície de três sistemas de implantes, através de EDX. Os sistemas avaliados foram o TF[®],

SR-PRESS[®], e Screw-Vent[®], onde foram encontradas partículas de alumínio e ferro, segundo os autores, resultantes do processo de usinagem.

DARVELL *et al.* (1995) utilizaram uma variedade de tratamentos de superfície de implantes para avaliar se o alumínio observado nas amostras eram decorrentes do processo de jateamento; e para determinar se a remoção do revestimento poderia ser realizada efetivamente por outros meios. Para isso foram realizadas análises através de microscopia eletrônica de varredura e microanálise. Os resultados mostraram que o alumínio detectado estava associado com fragmentos vindos do jateamento de areia e que o condicionamento ácido e mecânico através de instrumentos rotatórios produziram mínima contaminação de superfície.

LING & GILLINGS (1995) avaliaram os efeitos de vários agentes físicos e químicos na superfície de implantes, com vistas a obter aumento na área superficial e na biocompatibilidade. As amostras foram submetidas a diferentes tipos de tratamentos e limpas ultrasonicamente, sendo divididas em quatro grupos: Grupo I – implantes submetidos a descarga de radiofrequência; Grupo II – implantes com ataque ácido; Grupo III – jateamento com partículas de 80µm óxido de alumínio, seguido de ataque ácido; Grupo IV – jateamento com alumínio e água oxigenada. Os resultados mostraram que a limpeza ultrasônica foi efetiva em remover manchas de óleo dos implantes, o jateamento com óxido de alumínio produziu uma superfície muito irregular e cortante, o tratamento com

óxido de alumínio e ataque ácido produziu uma superfície com projeções arredondadas e no grupo IV, a superfície produzida foi semelhante ao grupo III.

TABORELLI *et al.* (1997) estudaram a influência dos tratamentos de superfície, nas propriedades físico-químicas e biológicas de implantes de titânio. Foram estudadas superfícies com microrugosidades, polidas, submetidas a ataque ácido, jato de areia e ao plasma *spray* de titânio. A análise química foi realizada através da técnica de espectroscopia por elétron *auger* e mostrou que os diferentes tipos de tratamento não influenciaram na composição química das amostras. Foram identificados, além do titânio e oxigênio, os elementos carbono, enxofre, silício e cálcio, considerados como impurezas, em todas as amostras.

KILPADI *et al.* (1998) analisaram, através de algumas técnicas de espectroscopia (AES, XPS e Raman), o efeito de tratamentos de superfície em implantes de ligas de titânio. Os autores utilizaram blocos de titânio Grau 2, divididos em cinco grupos, sendo o grupo C – lavado com água deionizada por 10 min e submetido a ar seco; grupo CP – lavado com água deionizada por 10 min, em ácido nítrico a 30% por 20 min, novamente lavado com água deionizada e submetido a ar seco; grupo CPS – tratado igual ao grupo CP, esterilizado em calor seco a 205°C por 3 horas; CPSS – tratado igual ao grupo CPS re-esterilizado na mesma temperatura por 3 horas; grupo CS – lavado em água deionizada por 10 min, ar seco, esterilizado a 205° por 3 horas. Os resultados mostraram a presença de óxidos de titânio, compostos de carbono e fosfatos. Os

autores salientam a importância de estudos futuros que analisem os impactos desses tratamentos de superfície sobre os tecidos orgânicos.

ORSINI *et al.* (2000) analisaram dois tipos de superfícies de implantes de titânio, em função do tipo de tratamento que os mesmos sofriam. Para isso os autores utilizaram 10 implantes usinados e 10 com tratamento por jateamento e ataque ácido (ácido fluorídrico a 1% e ácido nítrico a 30%), onde foram analisados: citotoxicidade, grau de aderência celular e ancoragem óssea nestas superfícies. Os resultados indicaram que o tratamento através de jateamento e ataque ácido elimina resíduos de alumina, no entanto essa superfície não apresentou sinais citotóxicos, parecendo ser biocompatível. A análise por meio de microscopia eletrônica de varredura mostrou que nos implantes de superfície lisa há uma configuração mais uniforme da adesão celular, enquanto esse mecanismo apresentou-se mais irregular com formação de pseudópodos. Os autores concluíram que as irregularidades morfológicas da superfície poderiam promover melhor grau de osseointegração dos implantes com superfície tratada.

STRNAD *et al.* (2000) estudaram a formação de fosfato de cálcio na superfície de implantes com plasma *spray* de hidroxiapatita (PSH) e com jato de areia. Os resultados mostraram que as superfícies cobertas com hidroxiapatita induziram a formação de fosfato de cálcio, diferente das superfícies jateadas. Os implantes com PSH apresentaram maior estabilidade inicial e exibiram maior tolerância às condições desfavoráveis durante o período de reparo.

YANG *et al.* (2000) realizaram um estudo da porosidade na superfície de implantes cobertos por plasma *spray*. O tratamento de superfície consistiu de jateamento de partículas de alumina (Al_2O_3), número 46, com limpeza ultrassônica em acetona por 20 minutos. Os autores mostraram que o grau de porosidade consistia de três camadas, sendo a camada mais externa com rugosidade de $100\mu m$. O diâmetro da maioria dos macroporos foi de $150\mu m$, que poderia beneficiar o crescimento tecidual nesta superfície; a camada intermediária consistiu de micro e macroporos e a camada mais interna apresentou-se com intensa adesão mecânica, física e metalúrgica ao substrato.

ABRAHAMSSON *et al.* (2001) estudaram implantes com diferentes tipos de superfície e sua integração tecidual, utilizando o cão como modelo experimental. As amostras foram 4 implantes do sistema *Osseotite*, 3 do sistema 3I e 4 tipo autorosqueante, padrão. Na metodologia foram avaliadas duas zonas diferentes, onde a zona 1 representou a área medida entre o nível marginal do implante até 4mm acima do ápice; e a zona 2, os 4mm apicais. Os autores concluíram que o grau de contato osso/implante foi significativamente maior na superfície *osseotite* que as superfícies usinadas e a densidade óssea periimplantar foi similar entre os dois grupos.

ABRON *et al.* (2001) utilizaram 36 implantes com superfície tratada por ataque ácido e por jateamento de areia para avaliar a osseointegração primária. Esses implantes foram colocados em tíbias de ratos e analisados

microscopicamente, após três semanas. Os resultados mostraram um aumento significativo no contato osso/implante nos casos dos implantes com tratamento de superfície, em relação ao menor índice de osseointegração nos casos dos implantes de superfície usinada. Para os autores, o tipo de rugosidade da superfície influencia diretamente na osseointegração e deverá possuir arquitetura com dimensões adequadas para a aposição celular.

KANAGARAJA *et al* (2001) realizaram um estudo sobre as reações celulares e aposição óssea sobre implantes de titânio com superfície polida ou tratada com duas técnicas de ataque ácido. Os espécimes foram divididos em dois grupos e tiveram superfícies tratadas, inicialmente com HF 10% (3min) e oxidados com HNO₃ (20min), o outro grupo não recebeu tratamento de superfície. Os espécimes foram colocados no peritônio de ratos por um período de 1 a 64 minutos ou inseridos em tíbias de coelhos por 6 semanas. Os autores observaram que, após 6 semanas de inserção em tíbias de coelhos, não houve diferença estatística significativa entre os tipos de superfície, ao serem analisados o torque e a formação óssea sobre os implantes.

JANUÁRIO (2001) avaliou a espessura da camada de óxidos e os contaminantes de superfície de implantes de titânio das marcas comerciais Nobel Biocare[®], 3I[®], Master[®], Titanium Fix[®] e Napio[®]. Foram utilizados 3 implantes Napio[®] e 2 dos demais grupos, que foram analisados através do método de espectroscopia excitada por raios-X (XPS). Os resultados revelaram, em termos

de contaminantes de superfícies, Ti, O e C em todas as amostras, Si foi encontrado nos implantes 3I[®], Master[®], Titânio Fix[®] e Napio[®], sendo encontrado neste último, traços de Al, F e Pb. O elemento P foi encontrado apenas na marca 3I[®]. Foi observado, também, contaminantes orgânicos em praticamente todas as amostras estudadas.

YANG *et al.* (2001) estudaram um tipo de modificação na superfície de implantes de titânio no qual foi acrescentado um grupo amino (NH₂⁺). As análises da superfície foram realizadas pelas técnicas de Espectroscopia por Energia Dispersiva (XRD), (XPS), Espectroscopia elétron Auger (AES) e SIMS (Espectroscopia Segundo a Massa do Íon). Os resultados mostraram que os espécimes implantados foram cobertos com camada adicional de hidrocarboneto e uma camada de óxidos. As análises através do XPS, AES e SIMS mostraram que os elementos apresentaram distribuição iônica típica, com formação de nitreto de titânio (TiN).

Considerando-se as possibilidades de contaminação dos implantes osseointegráveis, vários métodos de análise desses materiais têm sido empregados com o objetivo de identificar esses contaminantes e relacioná-los com as interações teciduais. Há uma substancial documentação de como as propriedades de superfície dos biomateriais podem influenciar na resposta celular durante o período de reparo, especialmente com respeito à superfície do titânio (SWART *et al.*, 1992; KANAGARAJA *et al.*, 2001).

2.2.2 Processos de limpeza e esterilização

Ao se realizar estudos das superfícies de implantes deve-se considerar os meios que possivelmente causariam contaminação dessas superfícies (HUGHES & LAMBORN, 1960). Segundo BAIER & MEYER (1988); HARTMAN *et al.* (1989); os processos de esterilização podem alterar a composição superficial dos implantes de titânio, levando, em alguns casos, ao comprometimento da neoformação óssea e a função ao longo do tempo.

BAIER & MEYER (1988) citaram que os métodos que promovem adequada limpeza dos implantes são poucos, mas que a descarga de radiofrequência mostra sinais promissores com resultados confiáveis.

Diversos métodos de esterilização podem ser empregados nos implantes de titânio utilizados na Odontologia. Uma técnica de uso tradicional é a autoclavação. Este método cria uma superfície oxidada que pode ser contaminada por vários elementos com nitrogênio, ferro, magnésio, silício e cloro (LAUSMAA *et al.*, 1985; KLAUBER *et al.*, 1990).

LAUSMAA *et al.* (1985) analisaram o crescimento da camada de óxidos de implantes de titânio durante o processo de autoclavação, causado pela contaminação pelo flúor. Através de análises com os métodos SIMS e XPS, os autores observaram a presença de Na_2SiF_6 decorrente, provavelmente, da

lavagem com água na última etapa dos procedimentos de limpeza. Através do XPS foram identificados elementos como carbono, nitrogênio, silício, enxofre, flúor, sódio, potássio e cálcio.

KELLER *et al.* (1990) realizaram um estudo sobre a caracterização de implantes de Ti cp esterilizados ou submetidos aos processos de limpeza. Discos de titânio polidos, limpos em metiletil cetona (5 minutos), lavados em água bidestilada (15 minutos), tratados com ácido nítrico a 30% (30 minutos) e submetidos a lavagem final em água bidestilada (20 minutos), foram submetidos ao sistema de autoclavação e expostos ao óxido de etileno por 3 horas, ou imersos em etanol. Os espécimes foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura, XPS, AES, determinação do ângulo de contato e determinação de pH da superfície. Os resultados da análise através do XPS mostraram a presença de silício, carbono, nitrogênio, cloro, ferro e, como elementos predominantes, o oxigênio e o titânio. Os autores atribuíram a presença dos contaminantes de superfície aos processos de fabricação, tratamento de superfície e esterilização.

STANDFORD *et al.* (1994) estudaram a expressão das células ósseas na superfície do titânio submetido a processos de esterilização. Os autores avaliaram as repostas fenotípicas dos osteoblastos da calvária de ratos na superfície de implantes de Ti cp. As superfícies foram esterilizadas pelos métodos de radiação ultravioleta, óxido de etileno, plasma de argônio e

autoclavação. Os resultados obtidos foram que, em geral, superfícies limpas com plasma de argônio demonstraram uma relação inversa entre rugosidade de superfície e marcadores fenotípicos da resposta óssea. Eles concluíram que a expressão celular óssea pode ser alterada pelas técnicas de preparação e tratamentos da superfície dos implantes, o que poderia interferir na osseointegração.

MIYAKAWA *et al.* (1996) analisaram a contaminação de implantes de titânio submetidos a tratamentos de superfície por métodos abrasivos. Foram utilizados espécimes com superfícies usinadas e tratadas com jato de areia. Os resultados mostraram, através de testes de dureza e difração por raios-X, que, aparentemente, o titânio foi reduzido em 10% e substituído por silício e oxigênio. Os autores concluíram que a contaminação do titânio, a extensão do que foi relatado na dureza, resultou das reações com os abrasivos de superfície.

ELIAS (1999) analisando amostras de implantes Master Screw® (Sistema Conexão) submetidas a diferentes tempos de tratamento com ácido, concluiu que se podem obter implantes osseointegráveis, sem revestimento, com grande variação morfológica. Relata ainda que a análise das principais técnicas de limpeza, preparação e esterilização dos implantes sem revestimento, mostraram que não há normas que definam os níveis permitidos de impurezas na superfície de implantes de titânio. No entanto, o autor salientou a importância da

qualidade dos implantes durante a inserção cirúrgica, ao se considerar os processos de fabricação, esterilização e manuseio durante o ato cirúrgico.

2.2.3 Métodos de análise de superfícies

Os diversos métodos de análise de superfície são comumente aplicados de acordo com a finalidade de cada pesquisa. Um dos meios empregado com o objetivo de identificar a composição química da superfície dos implantes osseointegráveis é a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por raios-X (XPS), também denominada de ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). Este método de análise foi desenvolvido nas décadas de 40 e 50 pelo Grupo do Kei Siegbahn em Uppsala, Suécia. O XPS analisa, com alta precisão, energias em torno de 0,02 eV e uma profundidade acima de 1 nm (SIEGBAHN, 1976; LAUSMAA *et al.*, 1985; KLAUBER, 1990).

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem sido utilizada para caracterizar a topografia da superfície de diversos tipos de materiais em trabalhos de pesquisa divulgados na literatura mundial (DARVELL *et al.*, 1995; KITAJIMA, 1997)

PLACKO *et al.* (2000) utilizaram as técnicas MEV, XPS, EDS, microscopia de força atômica e *auger* micro-sondagem para avaliar os efeitos de diferentes tratamentos na morfologia e química de superfície de implantes

comercialmente puro e da liga Ti6Al4V. Os valores de rugosidade de superfície foram aproximadamente iguais, em ampla escala, para superfícies jateadas e eletropolidas; enquanto em escalas menores, as superfícies polidas e eletropolidas apresentaram valores idênticos de rugosidade. A superfície de óxidos foi composta, basicamente, por dióxido de titânio em ambos os materiais, para todos os tipos de tratamentos. Nenhum vanádio foi visto, indicando possível perda na superfície e cálcio estava presente nas superfícies jateadas, enquanto cálcio e cloro foram observados nas amostras eletropolidas.

ALBERGARIA-BARBOSA (2001) analisou amostras de implantes de titânio comercialmente puro obtidos das marcas comerciais Implamed[®], Master Screw[®], Titanium FIX[®], INP[®] e S Implant[®]. Os implantes foram analisados através de metalografia, microscopia eletrônica de varredura acoplado à microanálise e conclui-se que todas as amostras eram constituídas de titânio comercialmente puro, classe $\alpha + \beta$, apresentando um bom acabamento e com inclusões de superfície e também em corte transversal, em níveis aceitáveis

BASTOS (2001) analisou, química e microestruturalmente, quatro sistemas de implantes dentais endo-ósseos, através de metalografia, microscopia óptica e MEV-EDS. Os implantes foram das marcas comerciais Implamed[®], Master screw[®], titanium Fix[®] e INP[®]. Os resultados mostraram que os implantes eram constituídos de Ti cp grau 1, apresentando contaminantes de superfície como o Si, Al, Mg, K, Ca, Na e S.

LI *et al.* (2001) analisaram, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração por raios-X (XRD), os efeitos dos tratamentos de superfície nas propriedades químicas e topográficas de implantes de titânio comercialmente puro. Os resultados mostraram que a rugosidade de superfície criada por jateamento de areia foi mais irregular e com maior índice de corrosão, em relação às demais. No entanto, essas características foram modificadas após ataque com ácido oxalacético, onde a rugosidade tornou-se mais regular e os contaminantes foram completamente removidos. Segundo os autores o ataque ácido modificou a superfície e criou microporos de 2,0 μ m de diâmetro na base do implante jateado, sem alterar a biocompatibilidade do material.

WIELAND *et al.* (2001) avaliaram o grau de dependência dos estudos de rugosidade superficial e os métodos de análise empregados, uma vez que as irregularidades produzidas variam de alguns nanômetros a milímetros. Os autores estudaram, comparativamente, a topografia de superfície de discos de Ti cp com 15mm de diâmetro e 1mm de espessura, tratados através de um protocolo de jateamento com partículas de 250 μ m de alumina; ataque ácido com uma solução de ácido clorídrico e ácido sulfúrico; jateamento e ácido; micro-fabricação por fotolitografia e tratamento com ácido sulfúrico e metanol, seguido de ataque com a solução de ácido clorídrico e sulfúrico. Os métodos usados para análise foram a profilometria a *laser*, microscopia de interferência, microscopia eletrônica de varredura, microscopia por força atômica e análise do comprimento de onda produzido pelas irregularidades. Os resultados mostraram que os

métodos de análise fornecem dados de diferentes magnitudes em função de suas limitações e que devem ser empregados com finalidades específicas, sendo necessário o uso concomitante de métodos diferentes.

ZHU *et al.* (2002) publicaram um estudo sobre os efeitos da solução de ácido fosfórico no filme de óxidos da superfície de implantes de titânio comercialmente puro, grau II. Os espécimes foram preparados e anodizados em ácido fosfórico e avaliados através de XPS, EDS, microanálise por sondagem de elétrons, profilometria e microscopia de força atômica. Os resultados revelaram, através do XPS e EDS, que o filme superficial consistiu de uma mistura de anatase e óxidos amorfos, com a incorporação de fósforo. Segundo esses autores, a oxidação anódica é um processo usado para aumentar a espessura da camada de óxidos.

3. PROPOSIÇÃO

Este trabalho teve o objetivo de analisar, respectivamente, através de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por raios-X (XPS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a composição química e a topografia da superfície de implantes de titânio comercialmente puro, obtidos de 04 marcas comerciais utilizadas na Odontologia.

4. MATERIAL E MÉTODOS

I – Seleção dos Implantes

Para a realização deste trabalho foram utilizados 8 implantes de titânio comercialmente puro, com tratamentos de superfície, obtidos dos seguintes sistemas de implantes: Conexão – Sistemas de Próteses¹, Lifecore Biomedical², AS Technology³ e S - Serson Internacional⁴ (Tabela 1). Este material foi dividido em 4 grupos, contendo dois implantes cada, sendo: Grupo 1 (Master Porous[®]), Grupo 2 (Restore[®]), Grupo3 (Titanium Fix[®]) e Grupo 4 (S - Serson[®]).

Tabela 1 – Especificações dos implantes, conforme dados dos fabricantes.

Marca	Implante	Tratamento de Superfície	Lote	Validade
Conexão	Master Porous [®]	Ataque Ácido	4539	Junho/04
Lifecore Biomedical	Restore [®]	Plasma <i>Spray</i> de Titânio (TPS)	75000944	Abril/04
As Technology	Titanium Fix [®]	Plasma <i>Spray</i> de Titânio (TPS)	704	Julho/03
S-Serson Implant	S - Serson [®]	Plasma <i>Spray</i> de Titânio (TPS)	070202	Dezembro/07

¹Conexão - Sistemas de Próteses. São Paulo/SP - Brasil

²Lifecore Biomedical, Inc. Chaska, USA.

³AS Technology – São José dos Campos. São Paulo – Brasil

⁴S – Serson Implant, S – Serson Internacional – São Paulo/SP – Brasil.

Os implantes foram fornecidos pelos respectivos fabricantes em invólucros específicos, selados e esterilizados, contendo uma amostra cada (FIG. A). As amostras eram retiradas das respectivas embalagens e manipuladas através do monta-implante, evitando-se a contaminação de suas superfícies.

Todos os implantes foram analisados quimicamente, através da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por raios-X (XPS) e, em seguida, foram submetidas à análise através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para caracterização topográfica de suas superfícies.



Figura A. Implantes em embalagens individuais: Master Porous[®] (1); Restore[®] (2); Titânium[®] Fix (3) e S-Serson implant[®] (4).

II. Análise Química de Superfície

Para a realização da análise química e identificação dos contaminantes de superfície, foi empregada a técnica XPS, utilizando aparelho analisador VSW HA 100 –VSW *Scientific Instrument* LTDA® (Manchester – Inglaterra) (FIG. B), pertencente ao Instituto de Física Gleb Wataghin do Departamento de Física Aplicada da Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. O aparelho utilizado nesta análise utiliza, como fonte de raios-X, ânodo duplo (Mg/Al) e apresenta um dispositivo para inserção rápida de amostras, sem quebra do vácuo, além de um computador para controle e processamento dos dados.

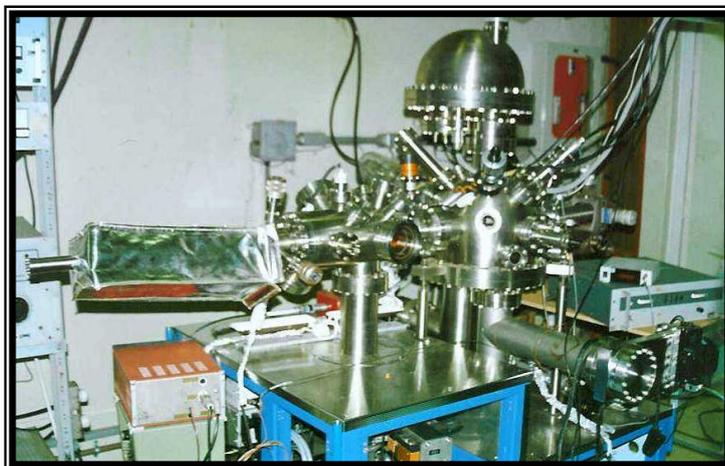


Figura B. Aparelho utilizado para análise através do XPS.

A análise foi realizada em atmosfera de ultra-alto vácuo (10^{-9} , 10^{-10} Torr). Durante a análise, uma fonte de radiação eletromagnética emite fótons de raios-X em direção à superfície do implante, deslocando elétrons de suas camadas atômicas. No momento que esses elétrons são ativados e deslocados, eles liberam energia, que é denominada energia cinética (E_k). A energia liberada durante o movimento do elétron gera picos característicos do elemento químico que teve seus elétrons excitados, o que possibilita a sua identificação direta através da leitura desses picos. A energia cinética é dada pela relação de Einstein, $E_k = hv - EB$, onde hv é a energia do fóton incidente (1486,6 – constante) e EB é a energia de ligação do elétron no átomo, deslocado em relação ao vácuo. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição química da superfície, enquanto que a localização deste pico no espectro de energia, indica o estado químico do átomo emissor (NASCENTE, 1998).

III – Análise Topográfica da Superfície

Para esta análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JOEL-JSM, modelo 5600LV, do Centro de Microscopia Eletrônica da Faculdade de Odontologia de Piracicaba – Unicamp (FIG. C), onde foram empregados valores diferentes de aceleração e distância focal, de acordo com o índice de aumento desejado da imagem. Os dados referentes à aceleração são fornecidos em elétron-volt (eV) e a distância focal em milímetros (mm). Os implantes foram posicionados sobre porta-amostras, sem que suas superfícies fossem

manipuladas diretamente pelo operador. Foram obtidas imagens com diferentes aumentos (50x; 500x e 1000x). Com o propósito de mostrar uma visão panorâmica das roscas, passo e forma das mesmas, utilizou-se um aumento de 50 vezes e para mostrar mais detalhes da superfície foram utilizados aumentos de 500 e 1000 vezes, nas regiões de topo e vale.



Figura C. Microscópio Eletrônico de Varredura.

5. RESULTADOS

I - Análise Química da Superfície

O estudo da composição química, da superfície externa dos implantes, foi realizado em todas as amostras de cada grupo e os resultados obtidos estão representados através dos espectros referentes a cada amostra, conforme os gráficos 1, 2, 3 e 4. Os gráficos de números 5 e 6 mostram os espectros que representam os grupos, comparativamente. No gráfico 5 pode-se observar o grau de semelhança entre os picos de energia dos elementos encontrados em todas as amostras, com o limite de 200eV. O gráfico 6 representa os espectros exploratórios de todos os Grupos, mostrando os picos referentes aos elementos presentes na superfície das amostras até a energia de 1000eV, onde são identificados o carbono, no nível 1s, e outros picos referentes ao oxigênio.

Os implantes do Grupo 1 estão representados nos espectros 1 e 2 (Gráfico 1). Neste grupo pôde-se verificar a presença dos elementos titânio (Ti), nos níveis 3p e 3s, oxigênio (O), no nível 2s, e o silício (Si), nos níveis 2p e 2s. Os níveis e subníveis energéticos correspondem, respectivamente, às camadas eletrônicas (K, L, M, N, O, P, Q – numeradas de 1-7) e as subcamadas (s, p, d e f), presentes na eletrosfera dos átomos e que possuem energia quantificada.

Estes elementos são identificados através dos valores de energia dos picos, que representam esses elementos, dentro de cada espectro.

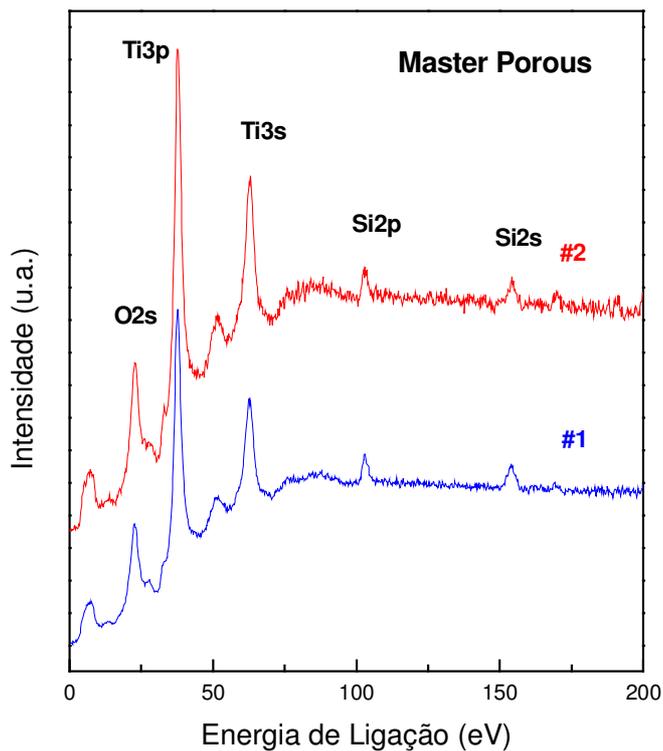


Gráfico 1 – Implantes do Grupo 1, espectros das amostras 1 e 2, apresentando alto grau de semelhança entre os picos de energia do O (2s), Ti (3p e 3s) e Si (2p e 2s).

Os implantes do Grupo 2 apresentaram, como elementos de superfície, o Ti, O e C, sendo este observado no espectro exploratório (Gráfico 6). Neste grupo não foram encontrados picos representativos, de outros elementos químicos, em quantidade significativa, na superfície das amostras (Gráfico 2).

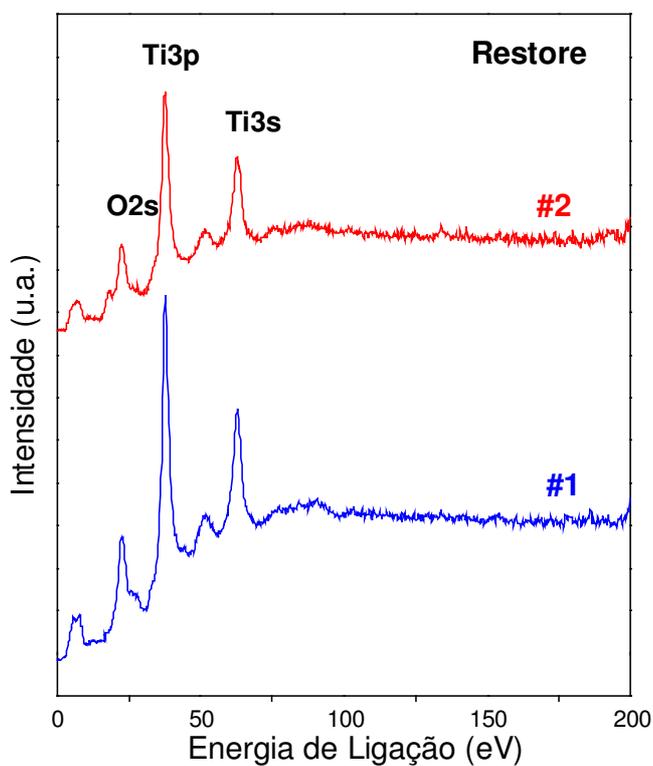


Gráfico 2 – Implantes do Grupo 2, apresentando picos referentes aos elementos Ti 3p e 3s) e O (2s).

Os implantes do Grupo 3, apresentaram espectros contendo picos característicos do Ti (3p e 3s) e O [2s, e 1s (Gráfico 6)], no entanto pode-se observar a presença dos elementos alumínio (Al), nos níveis 2p e 2s, e Si, também com elétrons nos níveis 2p e 2s (Gráfico 3). O carbono encontrado nas amostras desse grupo está representado no espectro exploratório (Gráfico 6).

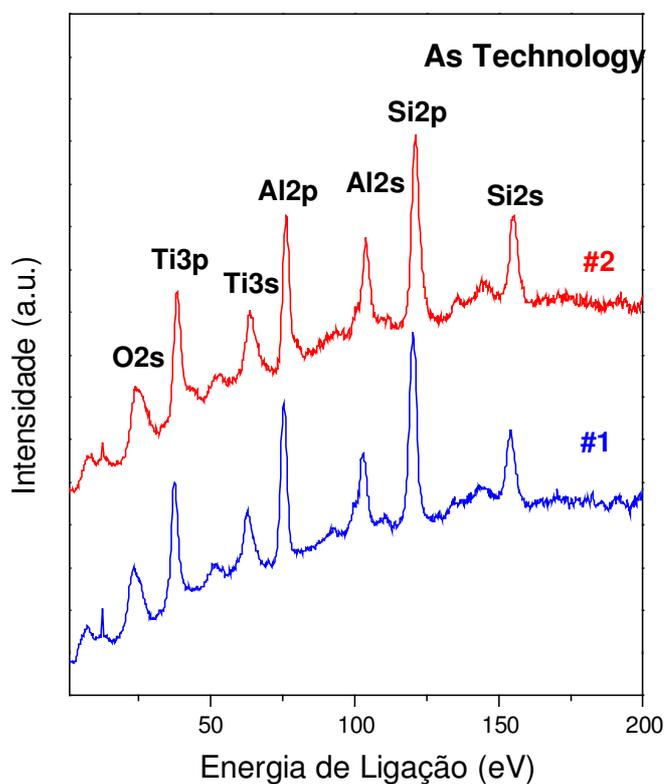


Gráfico 3 – Implantes do Grupo 3, apresentando picos característicos dos elementos: Ti (3p e 3s), O (2s), Al (2p e 2s), e Si (2p e 2s).

O Grupo 4, apresentaram Ti (3p e 3s), O (2s) e foram identificados picos de energia característicos do zinco (Zn), nos níveis energéticos 3d, 3p e 3s (Gráfico 4). Na análise exploratória até 1000eV, foi encontrado C, no nível 1s, e O, no nível 1s (gráfico 6).

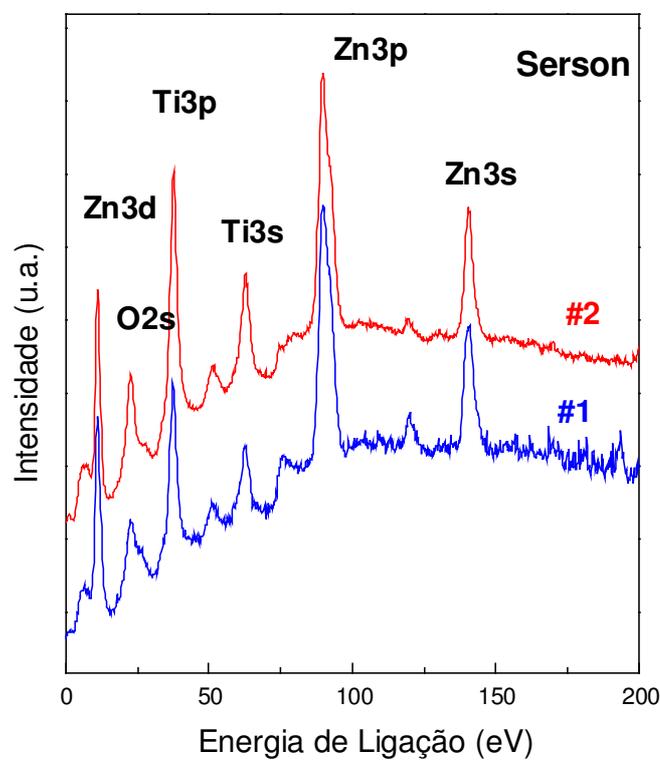


Gráfico 4 – Implantes do Grupo 4, apresentando picos de energia referentes aos elementos: Ti (3p e 3s), O (2s) e Zn (3d, 3p,e 3s).

Os espectros representantes de cada grupo foram colocados em um único gráfico, com o objetivo de realizar uma análise comparativa entre os picos de energia representante de cada elemento presente (Gráficos 5 e 6).

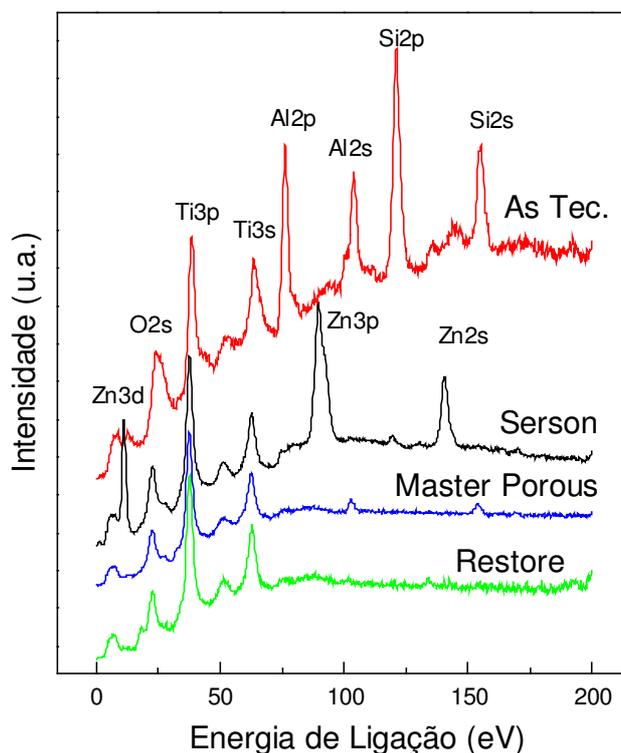


Gráfico 5 – Espectros representativos das amostras de cada grupo. Observar os picos referentes ao titânio e o oxigênio, comum em todos os grupos.

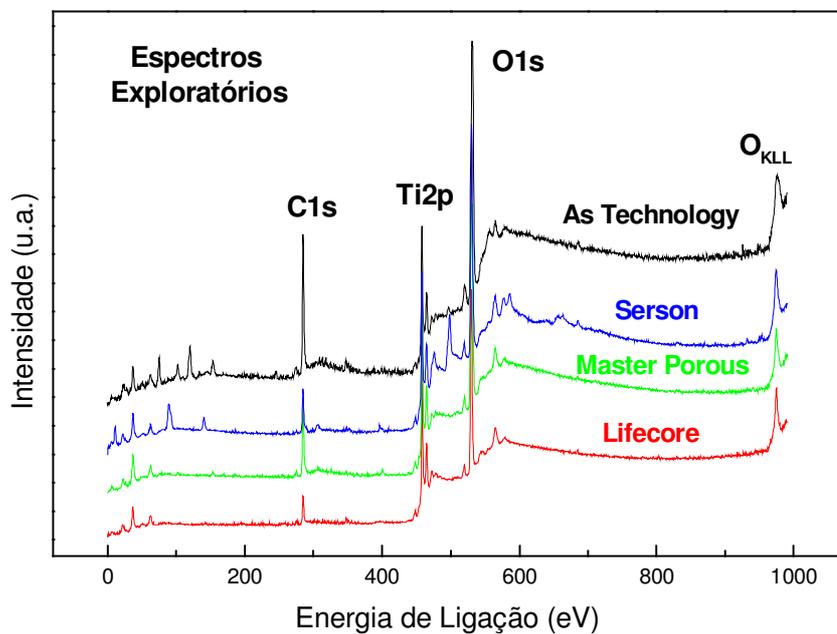


Gráfico 6 – Gráfico dos espectros exploratórios, comparativos dos Grupos, até o nível de 1000eV.

Durante as análises, foram obtidos os espectros detalhados do titânio presente na superfície das amostras, seus níveis energéticos e os compostos formados com o oxigênio (Gráficos 7, 8, 9 e 10).

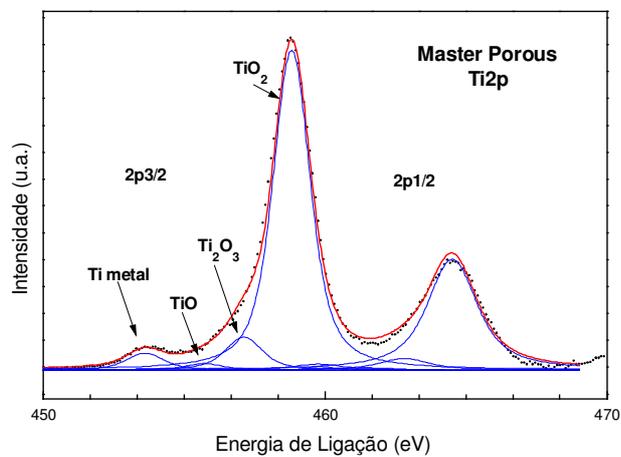


Gráfico 7 – Espectro detalhado do titânio em uma amostra do Grupo 1.

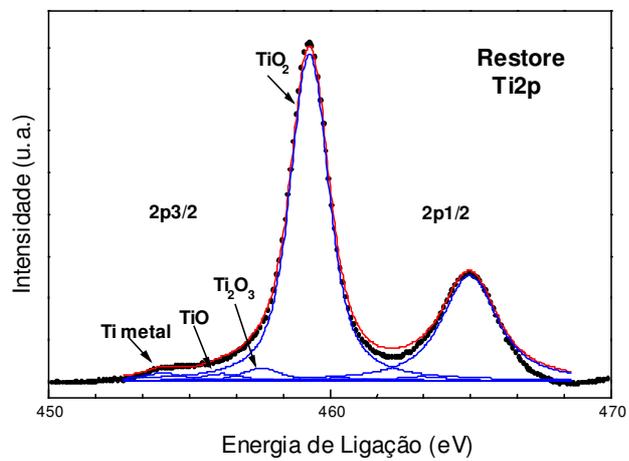


Gráfico 8 – Espectro detalhado do titânio em uma amostra do Grupo 2.

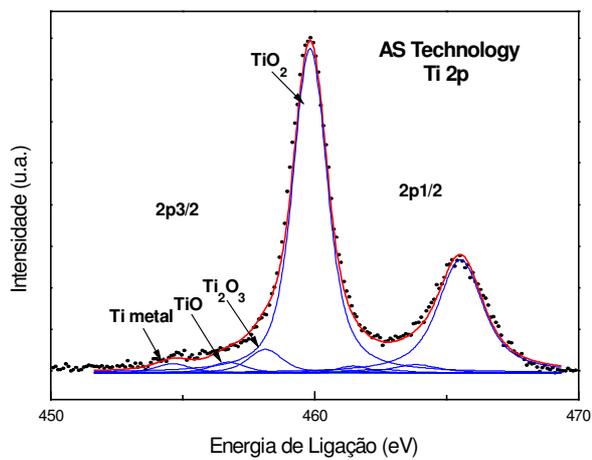


Gráfico 9 – Espectro detalhado do titânio em uma amostra do Grupo 3.

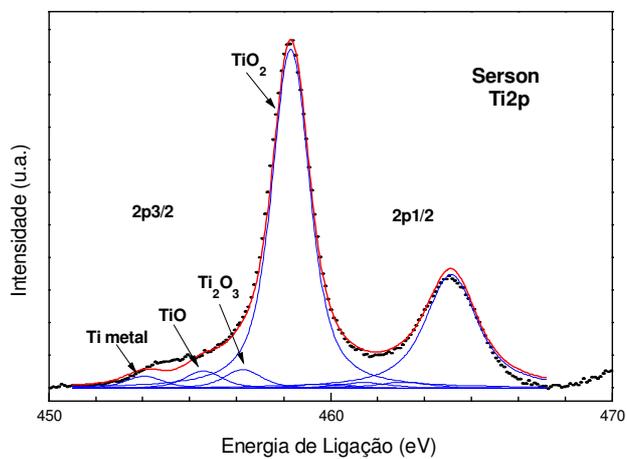


Gráfico 10 – Espectro detalhado do titânio em uma amostra do Grupo 4.

II - Análise Topográfica da Superfície

Esta análise foi realizada através do uso da microscopia eletrônica de varredura, visando à caracterização da superfície dos implantes. Nesta análise, as imagens foram obtidas com o aumento de 50 vezes para uma visão panorâmica da região das roscas, sua morfologia e passo de rosca. Essas imagens foram captadas usando-se quilovoltagem de 10kV, 15kV ou 22kV; diâmetro da sonda (*spotsize*) de 35 ou 38 e distância de trabalho de 32 ou 35mm, conforme o aumento desejado da imagem.

Ao analisar os implantes dos quatro grupos, pode-se observar diferentes aspectos na topografia das superfícies, tanto na região de passo quanto no topo das roscas, devido aos diferentes tratamentos utilizados pelos fabricantes.

Nos implantes do Grupo 1 pode-se observar, num aumento de 50x (FIG. 1), uniformidade entre as roscas do implantes e presença de chanfro entre as mesmas, topo de rosca de ângulos arredondados. Numa visão mais aproximada, onde foram usados aumentos de 500x e 1000x, pode-se observar nas regiões de topo (FIG. 2 e 3) áreas com poros típicos do tratamento de superfície dito pelo fabricante, com sendo ataque ácido, no entanto, na região mais superior do topo são vistas áreas planas, com aspecto misto. Nas paredes laterais das roscas observa-se uniformidade do aspecto poroso. Usando-se os

mesmos aumentos nas regiões de vale (FIG. 4 e 5), verifica-se um padrão regular e homogêneo dos poros, sem evidência de áreas planas.

Em todas as imagens obtidas das amostras do Grupo 1, foram observadas as características topográficas descritas acima, em que, o ataque ácido empregado irá remover material da superfície do implante, produzindo o aspecto poroso visto nestas imagens.

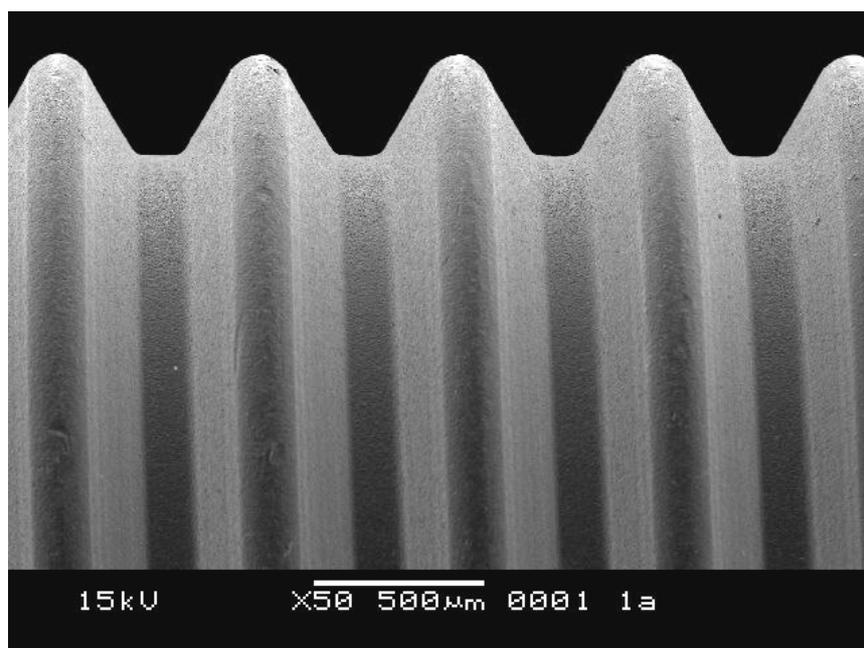


Figura 1 – Implante do Grupo 1, com aumento de 50x, onde se pode observar um padrão uniforme das roscas, topos arredondados e regularidade superficial.

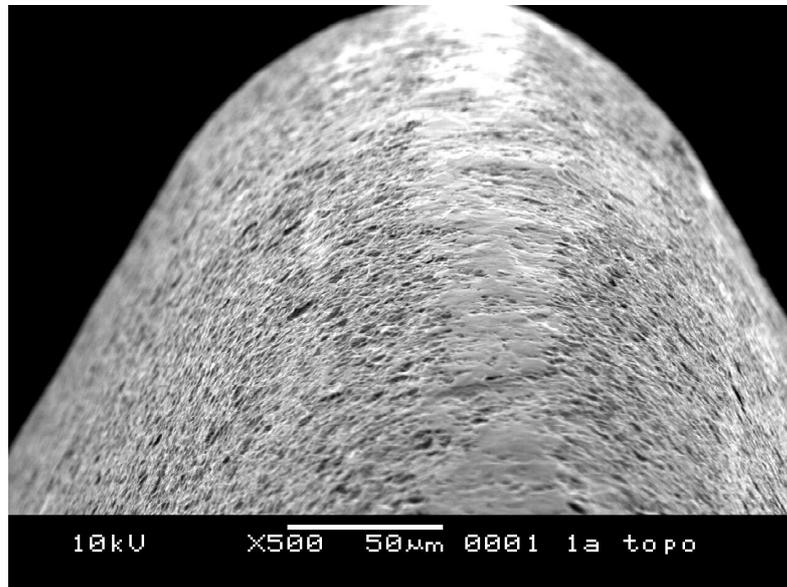


Figura 2 - Micrografia da região do topo de rosca de um

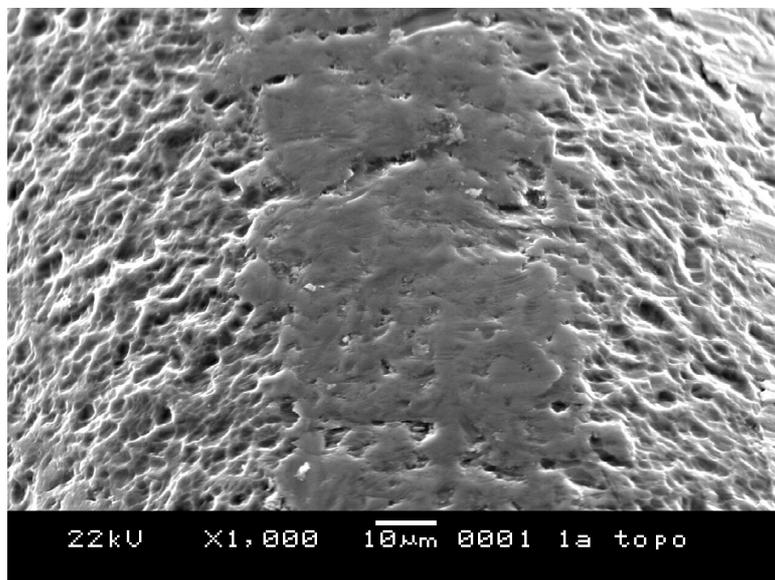


Figura 3 - Micrografia de um implante do Grupo 1, região do topo da rosca com aumento de 1000x.

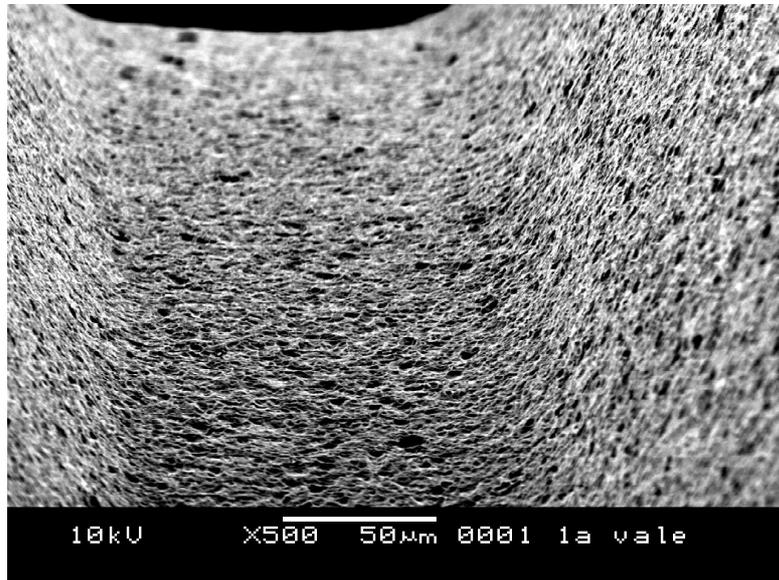


Figura 4 - Micrografia da região de vale do Grupo 1

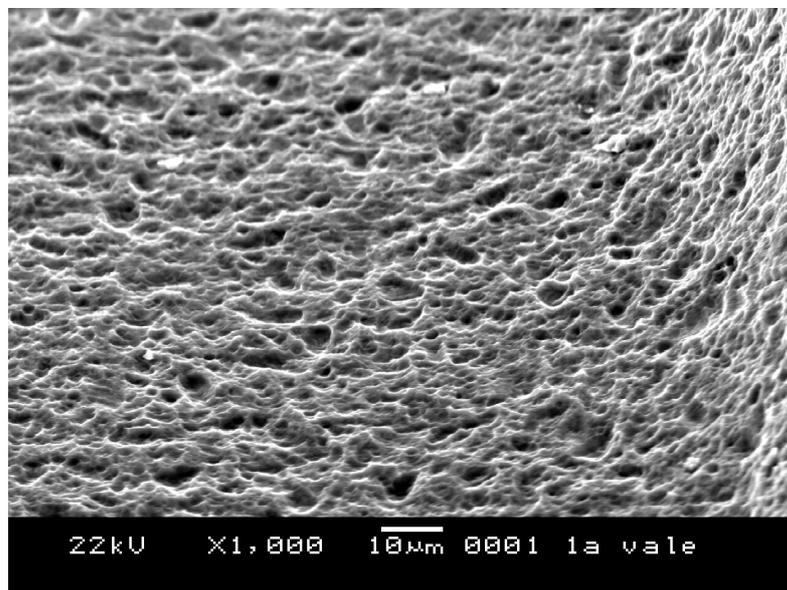


Figura 5 - Micrografia de um implante do Grupo 1, região do vale com aumento de 1000x. Observar um

No Grupo 2, em aumento de 50x, observa-se o padrão uniforme das roscas, com formas arredondadas e irregularidade no contorno das regiões de topo e vale, com pontos de reentrâncias e saliências (FIG. 6).

Em aumentos de 500x e 1000x (FIG. 7, 8, 9 e 10), são vistas, em imagens mais aproximadas, o grau de rugosidade desta superfície, com aspecto lobulado, conforme o tratamento descrito pelo fabricante como sendo o plasma *spray* de titânio, aplicado em ambiente de vácuo, com rugosidade de 22-88 μm e com ausência de espaços ou fendas na cobertura. Neste método, o titânio em pó é aplicado usando um processo especial de plasma *spray* no vácuo, promovendo uma cobertura com alto grau de pureza.

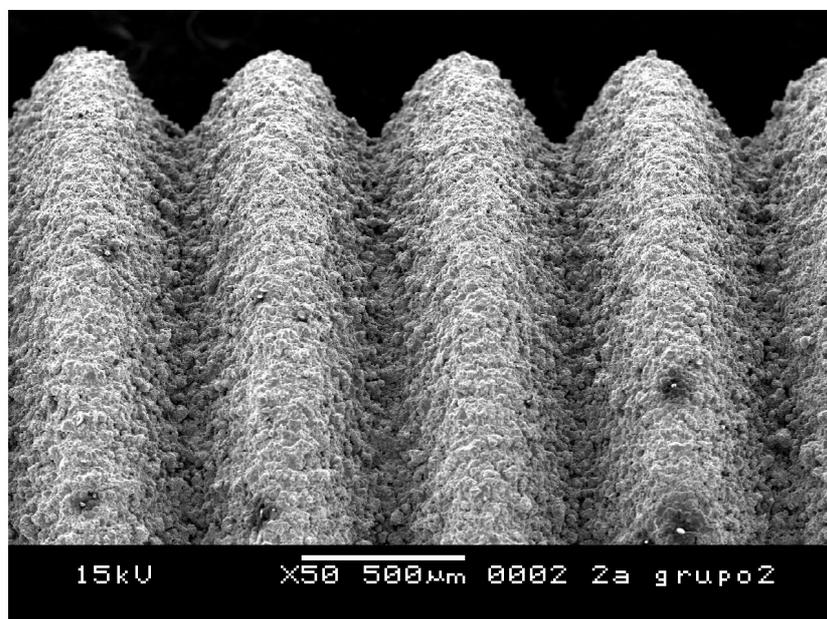


Figura 6 – Micrografia de um implante do Grupo 2, em aumento de 50x, mostrando uma visão panorâmica das roscas.

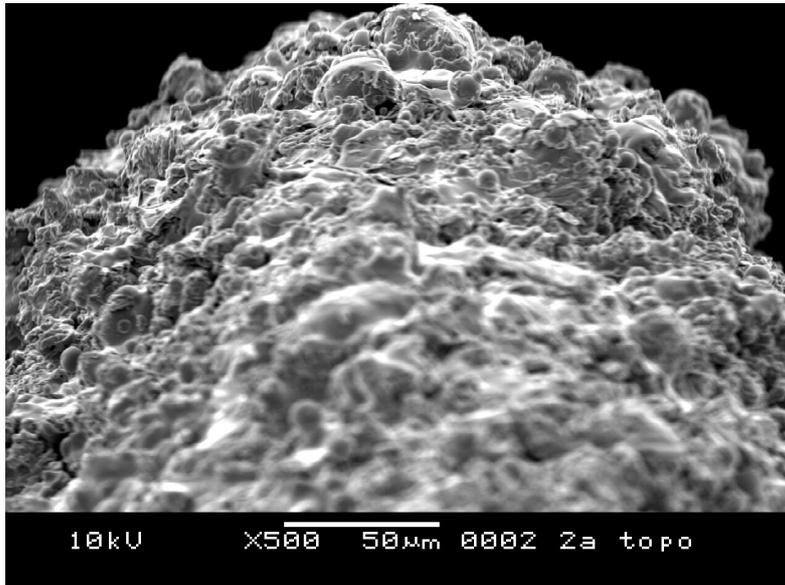


Figura 7 – Micrografia de um implante do Grupo 2, em aumento de 500x, região de topo de rosca.



Figura 8 – Micrografia de um implante do Grupo 2, região de topo de rosca, aumento de 1000x.

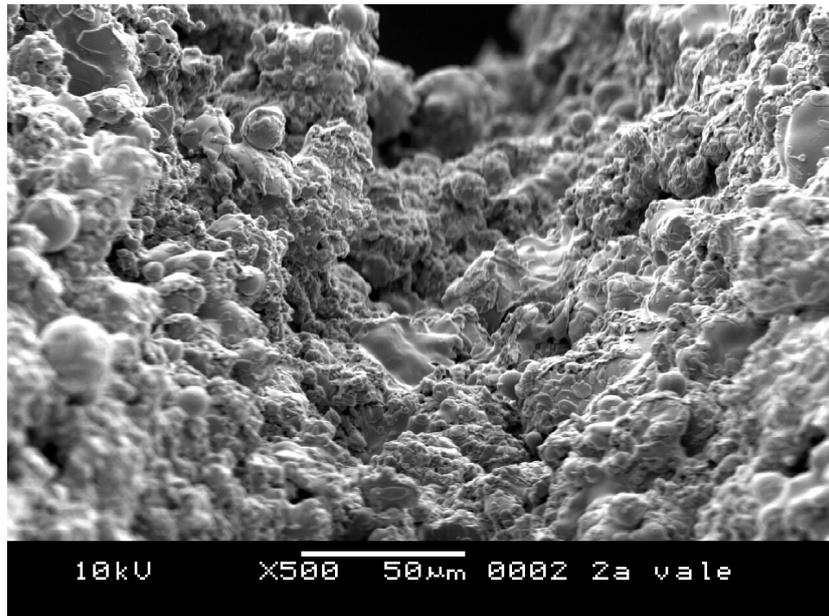


Figura 9 – Micrografia de um implante do Grupo 2, região de vale, em aumento de 500x. Pode-se o mesmo padrão de rugosidade apresentado nas regiões de topo de rosca.

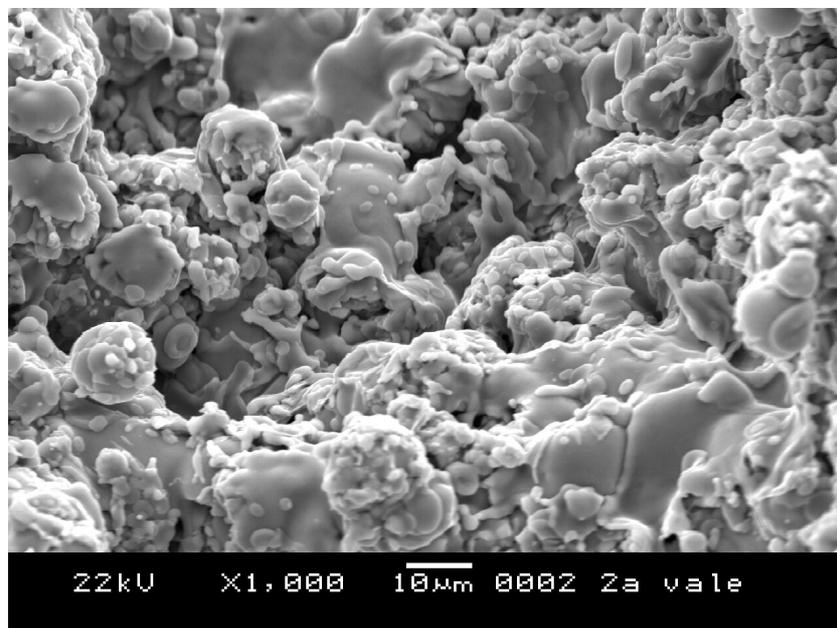


Figura 10 – Micrografia de um implante do Grupo 2, região de vale, em aumento de 1000x.

A análise do Grupo 3, num vista panorâmica das roscas, observada em aumento de 50x, revelou um padrão uniforme entre as mesmas, ângulo vivo, roscas afiladas e regularidade nos passos de rosca (FIG. 11).

Em imagens obtidas dos implantes do Grupo 3, com aumentos de 500x e 1000x, pode-se observar nas regiões de topo (FIG. 12 e 13) e vale (FIG. 14 e 15), o grau de rugosidade produzido na superfície das amostras, onde são vistas reentrâncias e saliências conforme o tratamento empregado e descrito pelo fabricante.

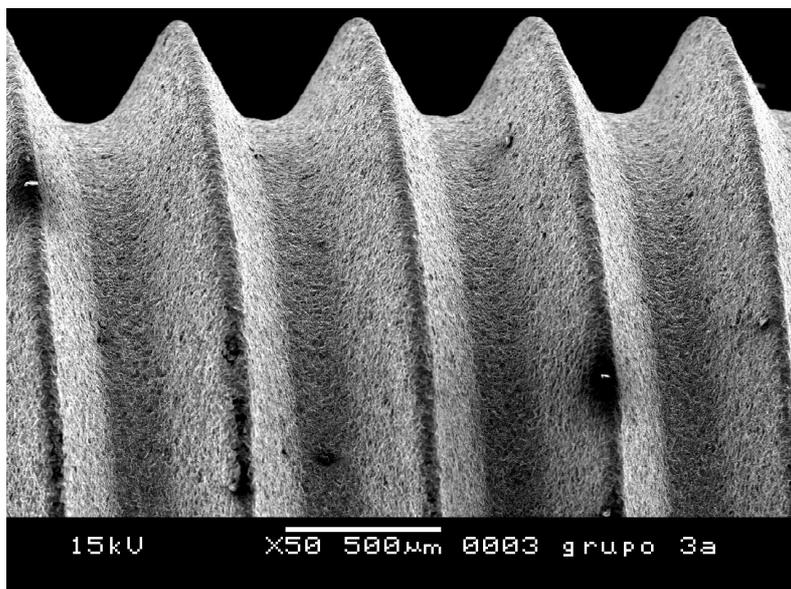


Figura 11 – Micrografia de um implante do Grupo 3, vista panorâmica das regiões de topo e vale. Aumento de 50x.

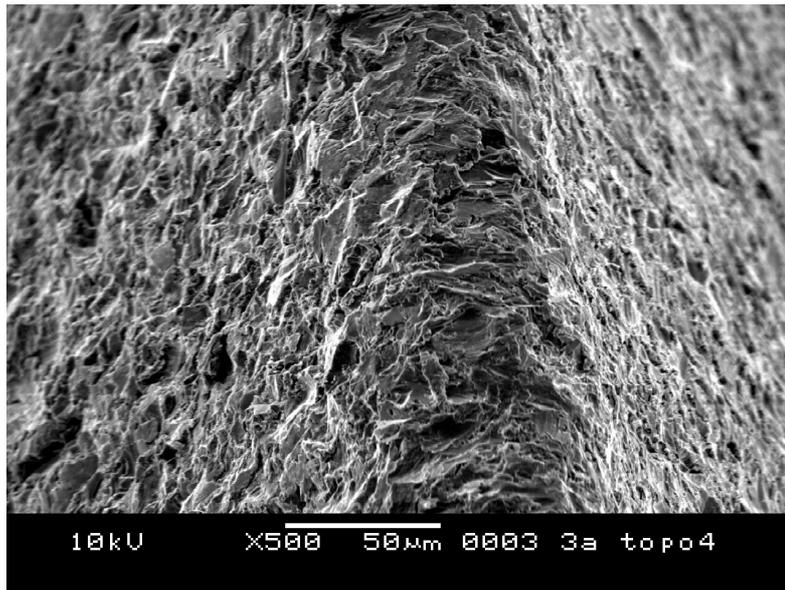


Figura 12 – Micrografia de um implante do Grupo 3, região de topo (aumento de 500x). Observar o tipo

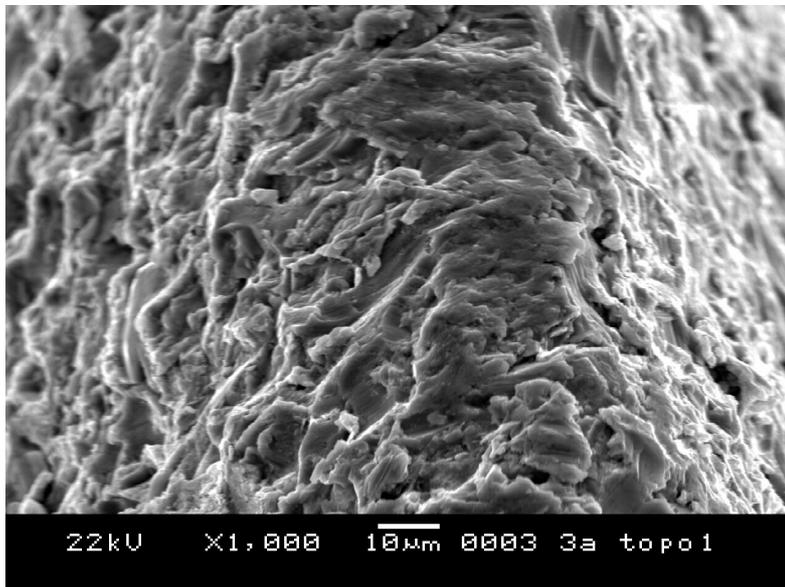


Figura 13 – Micrografia de um implante do Grupo 3, numa vista mais aproximada da região de topo de rosca (aumento de 1000x).

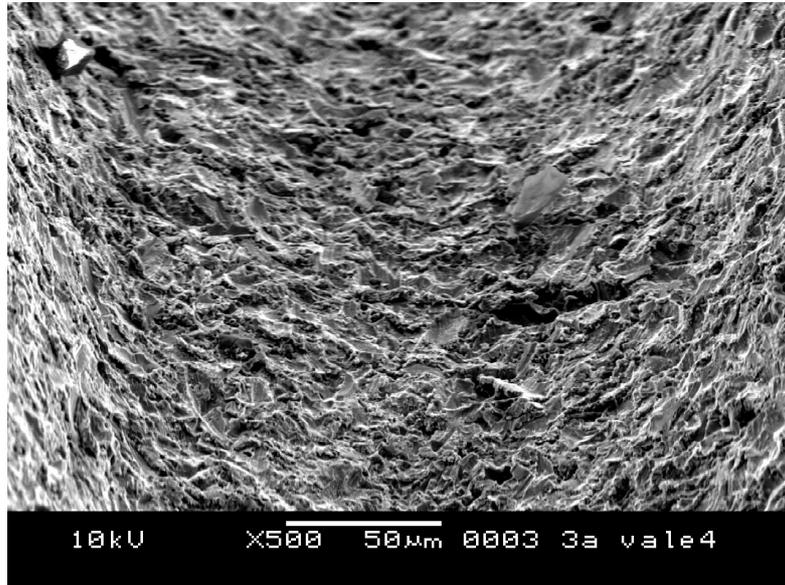


Figura 14 – Micrografia de um implante do grupo 3, região de vale, em aumento de 500x. Observar o

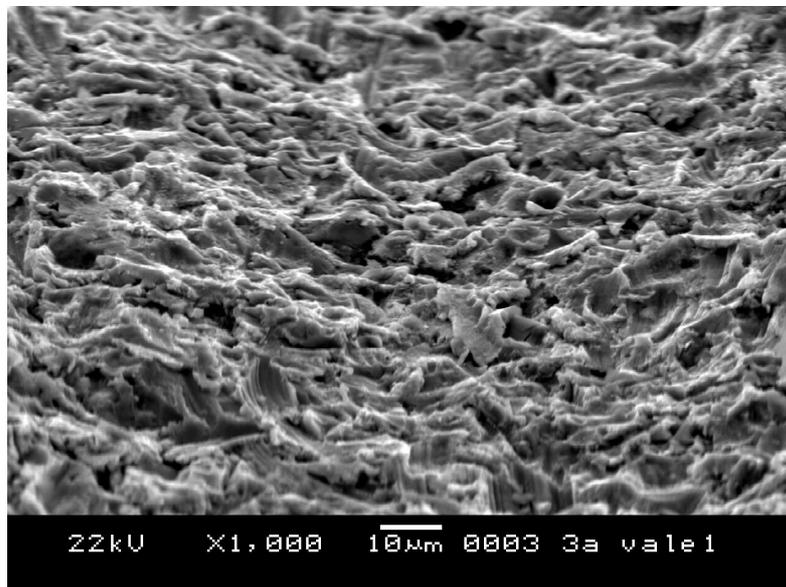


Figura 15 – Micrografia de um implante do Grupo 3, região de vale (aumento de 1000x)

A análise dos implantes do Grupo 4 revelou, em aumento de 50x, a presença de sulcos uniformes na superfície das amostras, ausência de um padrão de implante roscável (FIG. 16).

Imagens mais aproximadas, com aumentos de 500x e 1000x das regiões de topo (FIG. 17 e 18) e de sulco (FIG. 19 e 20), das amostras desse grupo, mostrando a rugosidade da superfície com áreas planas e lobuladas decorrentes do tratamento de superfície dito pelo fabricante como sendo o plasma *spray* de titânio.

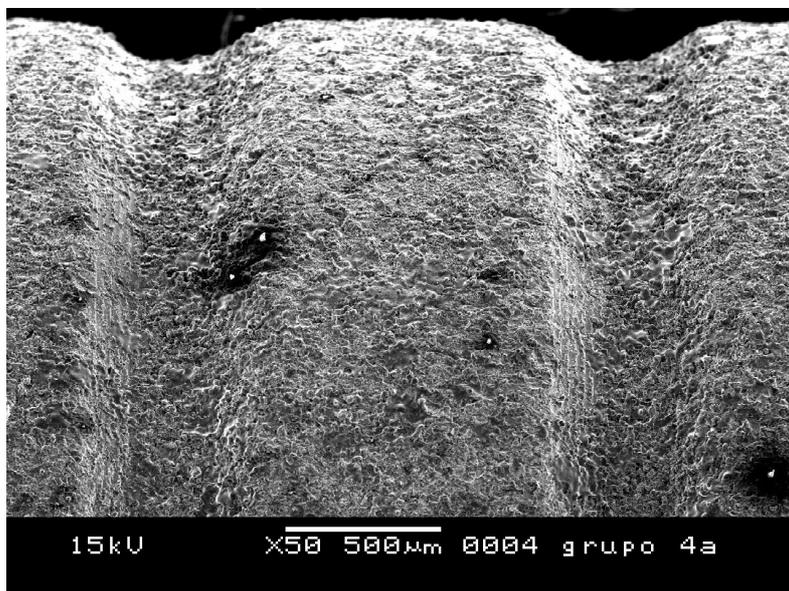


Figura 16 – Micrografia de um implante do Grupo 4, vista em aumento de 50x, das regiões de dois dos sulcos presentes no tipo morfológico apresentado pelo fabricante.

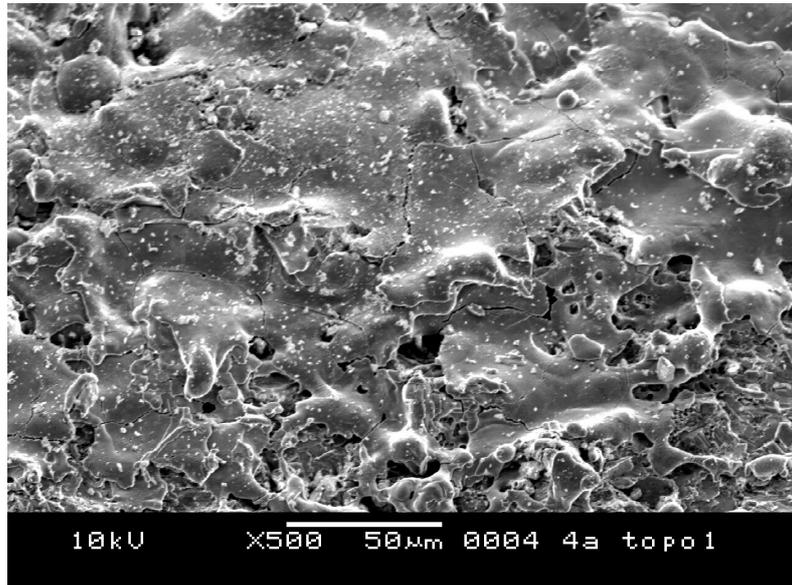


Figura 17 – Micrografia de um implante do Grupo 4, na região correspondente ao topo, em aumento de 500x.

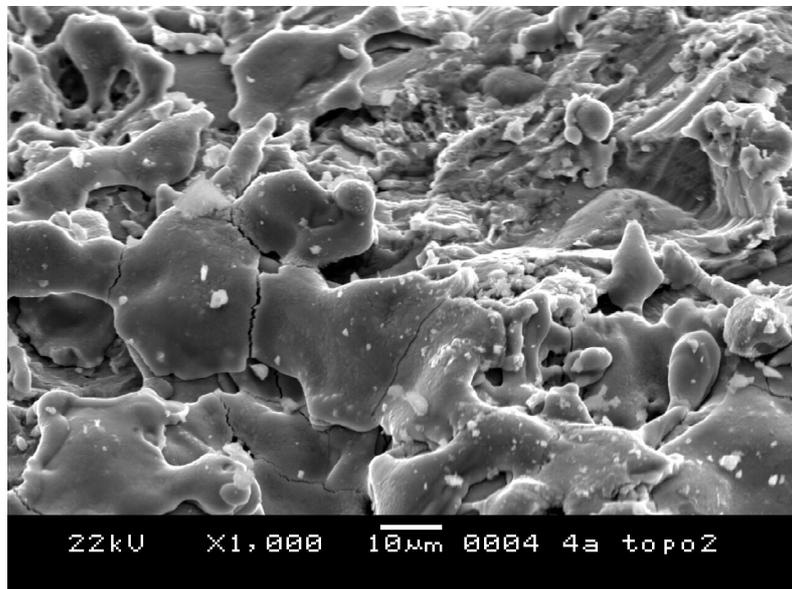


Figura 18 – Micrografia de um implante do Grupo 4, vista mais aproximada da região de topo mostrando o aspecto da rugosidade de superfície desses implantes (aumento de 1000x).



Figura 19 – Micrografia de um implante do Grupo 4, numa região correspondente ao ponto mais inferior

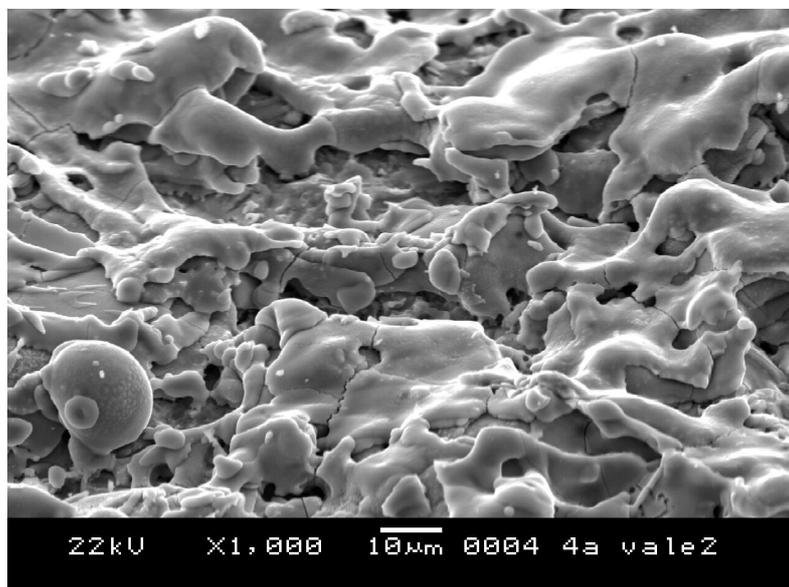


Figura 20 – Micrografia de um implante do Grupo 4, região de vale, em aumento de 1000x, mostrando o

6. DISCUSSÃO

Sabendo-se que o titânio é o metal mais reativo da tabela periódica, mas que também é um elemento que apresenta alto grau de biocompatibilidade (OLEFJORD & HANSSON, 1993), alguns trabalhos estão sendo direcionados para o estudo da superfície dos implantes, sua topografia, composição química e os aspectos que favoreçam a osseointegração. Deste modo, o objetivo deste estudo foi identificar os elementos químicos das superfícies de implantes de titânio comercialmente puro, assim como caracterizar as irregularidades presentes decorrentes do tratamento de superfície empregado.

Vários estudos de rugosidade de superfície e composição química têm sido empregados devido à importância de se verificar as interações dos diversos tipos de superfície e os tecidos biológicos. Foram empregados dois métodos de análise de superfície neste trabalho, pois concordamos com WIELAND *et al.*, 2001, que publicaram sobre o grau de dependência dos estudos de rugosidade superficial em função das características específicas das irregularidades produzidas por inúmeros métodos de tratamento utilizados pelos fabricantes. Segundo esses autores, os métodos de análise de superfície fornecem dados de diferentes magnitudes, sendo necessário o uso concomitante de diferentes meios de estudo em função do objetivo de cada trabalho de pesquisa.

O método de análise química utilizado neste estudo é similar aos de outros trabalhos (KASEMO, 1983; LAUSMAA *et al.*, 1985; KELLER *et al.*, 1990; PLACKO *et al.*, 2000; YANG *et al.*, 2001; ZHU *et al.*, 2002) que utilizaram o XPS como método de escolha para identificação dos elementos presentes na superfície de implantes. O estudo da superfície através desta análise permite a identificação dos elementos de superfície em medidas de 50Å, assim como o estado de ligação atômica, este fato é importante, pois, segundo KASEMO (1983), as propriedades de biocompatibilidade da superfície dos implantes de titânio são determinadas por uma fina camada de óxidos de 20-50Å.

O uso da Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por raios-X (XPS) é um método com alta confiabilidade, realizado em atmosfera de ultra-vácuo, que impede a contaminação das amostras durante as análises (SIEGBAHN, 1976). O XPS revela os níveis de energia dos elétrons liberados pelos elementos presentes na superfície dos implantes no momento que fótons de raios-x são aplicados sobre as amostras. Conhecendo-se a energia de ligação dos elétrons no átomo de origem, pode-se identificar a composição química da superfície dos implantes.

O MEV foi o método escolhido para caracterizar a topografia da superfície dos implantes deste trabalho por ser considerado um meio de visualização direta das características de superfície das amostras, ao se poder utilizar aumentos de até 200.000x, tendo-se a opção de se escolher o mais

adequado para cada imagem gerada. A rugosidade produzida pelas diferentes formas de tratamento dos implantes pode ser visualizada através de um mecanismo de emissão de elétrons gerado por um filamento aquecido de tungstênio, em ambiente de vácuo, que varre a superfície das amostras gerando as imagens características. Este método tem sido utilizado por outros autores (DARVEL *et al.*, 1995; ISHIKAWA *et al.*, 1997; COOPER *et al.*, 1999; LEIZE *et al.*, 2000; ORSINI *et al.*, 2000; PLACKO *et al.*, 2000; BASTOS, 2001; LI *et al.*, 2001; MUSTAFA *et al.*, 2001; WIELAND *et al.*, 2001), com esta mesma finalidade.

Os espectros detalhados do titânio (representados nos Gráficos 7, 8, 9 e 10, dos resultados), mostram a composição da camada de óxidos de titânio, sendo o TiO_2 o de maior pico de energia, seguido do Ti_2O_3 , TiO e Ti metálico. Esses resultados são semelhantes aos de OLEFJORD & HANSSON, 1993 e JANUÁRIO, 2001 que também mostraram a predominância desses óxidos na superfície do titânio. O TiO_2 deve ser o predominante na superfície do titânio, provavelmente, por ser o óxido de titânio mais estável.

Durante a fabricação e manipulação dos implantes, suas superfícies podem ser contaminadas por substâncias orgânicas ou inorgânicas. Compostos inorgânicos podem interferir na biocompatibilidade e promover índices variáveis de dissolução do metal, sendo possível a alteração da energia de superfície e, conseqüentemente, a alteração do processo de integração com o tecido

ósseo.(BAIER & MEYER, 1983); KÖNÖNEN *et al.*, 1992; OLEFJORD & HANSSON, 1993; COOPER *et al.*, 1999; LEIZE *et al.*, 2000; ORSINI *et al.*, 2000; ABRON *et al.*, 2001; KANAGARAJA *et al.*, 2001; LUMBIKANONDA & SAMMONS, 2001; McCracken *et al.*, 2001; MUSTAFA *et al.*, 2001).

Sabe-se que os contaminantes de superfície dos implantes podem ser de natureza orgânica ou inorgânica. Os contaminantes inorgânicos podem prejudicar as características de biocompatibilidade, promovidas pela presença da camada de óxidos de titânio, pois estas substâncias podem catalisar reações com o oxigênio e aumentar os índices de dissolução do metal, promovendo “defeitos” na concentração dos óxidos. Deste modo, faz-se necessário que a superfície dos implantes esteja livre de contaminação, evitando-se que ocorram danos à camada de óxidos.

No nosso trabalho, foram identificados elementos químicos como o Si nos implantes do Grupo I, Al e Si no Grupo 3, Zn nos implantes do Grupo 4 e o C que foi encontrado em todas as amostras. Esses resultados diferem, parcialmente, dos de JANUÁRIO (2001), que identificou elementos como o F, Al e chumbo (Pb) em implantes Napio[®], fósforo (P) e Si em implantes 3I[®], C em todas as amostras (Nobel Biocare[®], 3I[®], Titanium Fix[®] e Napio[®]).

As impurezas encontradas em nossas amostras, também diferem parcialmente dos resultados encontrados por KELLER *et al.* (1990), que

observaram a presença de Si, C, N, Cl e ferro (Fe), em discos de titânio polidos e submetidos a diversos processos de limpeza. Acreditamos que a presença de resíduos na superfície pode estar relacionada aos processos de fabricação, tratamento de superfície e esterilização dos implantes. Esses processos envolvem a usinagem, o uso de discos de polimento, uso de jateamento com óxido de alumínio, jateamento com óxido de silício, tratamento com ataque ácido HNO₃, HCl ou H₂SO₄, HF, ou lavagem com água deionizada.

A presença do Al nas amostras do Grupo 3, poderia ser decorrente do processo de tratamento de superfície, segundo os resultados de DARVEL *et al.*, 1995. No nosso trabalho, o Al presente apenas nestas amostras, provavelmente não seja em função do tipo de tratamento de superfície, pois, os implantes dos Grupos 2 e 4 também tiveram suas superfícies tratadas por plasma *spray* de titânio (segundo os respectivos fabricantes) e não identificaram alumínio nas amostras desses Grupos. No entanto, os processos de tratamento das superfícies desses implantes podem ter sido previamente manipulados por outros meios como o uso de instrumentos rotatórios que poderiam contaminar superficialmente as amostras.

Acreditamos, em concordância com BINON *et al.* (1992); VIDIGAL Jr *et al.* (1993) e MIYAKAWA *et al.* (1996), que o Si presente em algumas amostras possa ter sido resíduo de óleo de corte das peças usado durante o processo de fabricação. Achamos, também, que o silício pode ter origem em tratamentos à

base de óxido de silício, usado na confecção de rugosidades de superfície. O silício pode ser considerado um contaminante indesejável, pois outros estudos como os de KLAUBER *et al.*, 1990, mostraram que alguns silicatos podem ser um fator inicial de falhas de implantes.

Em todas as amostras analisadas neste trabalho, foi encontrado carbono, durante a realização dos espectros exploratórios. Este elemento também foi citado por LAUSMAA *et al.*, 1985; KELLER *et al.*, 1990; KIPALDI *et al.*, 1997; JANUÁRIO, 2001; YANG *et al.*, 2001, em seus trabalhos. Segundo as especificações da ASTM – F67, a presença de carbono não representa uma contaminação dos implantes de Ti cp, uma vez que, com base nesta norma, o carbono pode estar presente na superfície dos implantes, independente do grau da liga, respeitando-se os limites de concentração (0,10). Acreditamos, que o carbono presente em todas as amostras deste trabalho pode ter origem nos compostos carbônicos, por exemplo, o dióxido de carbono (CO₂) presente na atmosfera ambiente, no momento que os implantes são embalados. O índice de compostos carbônicos na superfície das nossas amostras pode, também, ser resíduo de solventes cetônicos usado pelo fabricante. Não podemos afirmar que este fato ocorreu nos implantes deste trabalho, pois os mecanismos de limpeza e tratamento de superfície são informações não reveladas pelos fabricantes. Seria improvável que a presença do carbono fosse decorrente do processo de esterilização, pois, segundo os fabricantes, nos Grupos 1, 2 e 4, o método de

esterilização foi através da radiação gama, exceto para o Grupo 3 que não especifica o tipo de radiação usada.

Para WÄLIVAARA *et al.* (1994), que verificaram a adsorção de proteínas na superfície de implantes de titânio, não houve influência na adsorção protéica na presença do carbono como contaminante de superfície. No entanto, achamos que possíveis ligações entre o carbono e o oxigênio, da superfície, poderia gerar compostos que competiriam com as ligações do oxigênio com o titânio.

Para OLEFJORD & HANSSON, 1993 e MIYAKAWA *et al.*, 1996, que a presença de contaminantes inorgânicos na superfície dos implantes de titânio pode interferir nas características do metal, devido à sua alta reatividade, podendo catalisar reações com o oxigênio e promover a dissolução do titânio. Concordamos com esses autores, mas não sabemos se as quantidades de contaminantes observadas no nosso trabalho teriam implicação clínica ou poderiam promover a falha dos implantes.

O mecanismo de tratamento através do ataque ácido foi analisado por Li *et al.* (2001), que observaram a modificação da superfície através do ataque ácido, onde foram criados microporos de 2,0 μ m de diâmetro na base do implante, sem alterar a biocompatibilidade. Ainda segundo esses autores, a rugosidade produzida pelo ataque ácido mostra-se com aspecto regular e elimina os

contaminantes de superfície. Segundo o fabricante, a rugosidade produzida nos implantes do Grupo 1, é decorrente do tratamento através da técnica de ataque ácido. Não sabemos, claramente, quais são os processos que antecedem esse tratamento para se poder relacionar, com certeza, a origem dos contaminantes encontrados nas amostras desse grupo.

A importância de se caracterizar a topografia da superfície dos implantes dentários, com seu grau de rugosidade, deve-se ao fato de se poder manipular a superfície, produzindo irregularidades que aumentem a área de contato com o tecido ósseo, favorecendo a adesão e aposição tecidual e promovendo a osseointegração. Este fato tem sido afirmado por vários autores, nos diversos trabalhos de pesquisa que visam o conhecimento do complexo processo da osseointegração (WENNERBERG *et al.*, 1997; ABRON *et al.*, 2001; LIM *et al.*, 2001).

Ao analisar diferentes tipos de superfície de implantes e sua relação com o processo de adesão celular, LUMBIKANONDA & SAMONS (2001), através de análise quantitativa, observaram maior contato celular em superfície com plasma *spray* de titânio e com cobertura de hidroxiapatita, em relação às superfícies usinadas e tratadas com óxido de titânio. As irregularidades na superfície das nossas amostras não seguiram um padrão de forma, tamanho e densidade, vistas através de MEV. Mesmos nos casos de tratamentos iguais, ditos pelos fabricantes, visto nos Grupos 2, 3 e 4, não houve padronização do

método de aplicação do plasma *spray* de titânio e no tamanho das partículas usadas, com conseqüente diferença entre as superfícies.

HANSSON & NORTON (1999) salientaram a necessidade de se produzir rugosidades que permitam a formação tecidual na superfície dos implantes, onde medidas entre 1 e 5 μ m de diâmetro e 1 a 5 μ m de profundidade foram consideradas ideais. Apenas os implantes do Grupo 2 forneceu dados sobre o grau de rugosidade de superfície (22-88 μ m). Esses dados de rugosidade podem ser apresentados em dimensões milimétricas, micrométricas ou nanométricas em função do método de análise empregado em alguns trabalhos científicos (WENNERBERG *et al.*, 1995; WIELAND *et al.*, 2001). Não foi proposta do nosso trabalho medir o grau de irregularidade de nossas amostras, mas achamos que novos trabalhos possam ser realizados com o propósito de se padronizar o tipo de rugosidade de superfície, relacionando-o com a adesão, aposição e migração celular, durante o processo de osseointegração.

7. CONCLUSÃO

Com base na metodologia empregada e nos resultados obtidos neste trabalho, pôde-se concluir que:

1. A análise por meio do XPS revelou os elementos Ti, O e C em todos os grupos, com o Grupo 2 não apresentando nenhum outro elemento além destes.
2. As impurezas encontradas nos grupos 1 (Si e C), 3 (Si, Al e C) e 4 (Zn e C), são originárias, provavelmente, dos processos de fabricação ou tratamento de superfície
3. A análise topográfica realizada através do MEV revelou a presença de rugosidade de superfície em todos os grupos, porém com diferentes características de forma e tamanho, considerando-se os tratamentos empregados pelos respectivos fabricantes, mesmo entre os implantes com tratamento por meio do plasma *spray* de titânio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

ABRAHAMSSON, I. *et al.* Bone and soft tissue integration to titanium implants with different surface topography: an experimental study in the dog. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.16, p.323-332, 2001.

ABRON, A. *et al.* Evaluation of a predictive model for implant surface topography effects on early osseointegration in the rat tibia model. **J Prosthet Dent**, Saint Louis, v.85, p.40-46, 2001.

ADELL, R. *et al.* A 15 years study of osseointegrated implants in the treatment of edentulous jaw. **Int J Oral Maxillofac Surg**, Copenhagen, v. 10, n.6, p.387-416, Dec. 1981.

ADELL, R., LEKHOLM, U., BRÅNEMARK, P.I. Surgical procedures. *In*: BRÅNEMARK, P.I, ZARB, G., ALBREKTSSON, T. **Tissue Integrated Protheses: Osseointegration in clinical dentistry**. Chicago, Quintessence Publishing, 1985. p.211-231.

ADELL, R. *et al.* Marginal tissue reactions at osseointegrated titanium fixtures (I). A 3-years longitudinal prospective study. **Int J Oral Maxillofac Surg**, Copenhagen, v.15, p.39-41, 1986.

ALBREKTSSON, T. *et al.* Osseointegration titanium implants. Requeriments for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. **Act Orthop Scand**, Oslo, v. 52, p.155-170, 1981.

ALBREKTSSON, T. Direct bone anchorage of dental implants. **J Prost Dent**, Saint Louis, v. 50, p.255, 1983.

*Baseada na NBR-6023 de ago. de 2000, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Abreviatura dos títulos dos periódicos em conformidade com o MEDLINE.

ALBREKTSSON, T., ALBREKTSSON, B. Osseointegrated of bone implants. **Acta Orthop Scand**, Oslo, v. 58, p.567-577, 1987.

ALBREKTSSON, T. A multicenter report on osseointegration of bone implants. **J Prost Dent**, Saint Louis, v. 60, p. 75-84,1988.

ALBERGARIA – BARBOSA, J.R. Análise microestrutural de cinco marcas comerciais de implantes de titânio comercialmente puro. Piracicaba, 2001. 111p. Tese Livre Docência (Área de Cirurgia Buco-Maxilo-Facial) Faculdade de Odontologia de Piracicaba – Universidade Estadual de Campinas.

ARYS, A. *et al.* Analysis od dental implants after failure of osseointegration: combined histological, electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy approach. **J Biomed Mater Res (Appl Biomater)**, New York, v.3, p.300-312, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). **Annual Book of ASTM Standards, Section 13: Medical Devices**. Philadelphia, P.A., 1987.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Standard prattice for surface preparation and marking of metallic surgical implants**, USA F86, 1991.

BAIER, R.E. *et al.* Surface properties determine bioadhesive outcomes methods and results. **J Biomed Mater Res**, New York, v. 18, p.327-355,1984.

BAIER, R.E., MEYER, A.E. Implant surface preparation. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.3, n.4, p.9-20, 1988.

BARO, A. M. *et al.* Characterization of surface roughness in titanium dental implants measured with scanning tunneling microscopy at atmospheric pressure. **Biomaterials**, Stoneham, v.7, p. 463-466, 1986.

BASTOS, E.G. Análise química, microestrutural e da interface implante – pilar intermediário de quatro sistemas de implantes dentários endo-ósseos. Piracicaba, 2001. 113p. Tese (Doutorado em Cirurgia Buco-Maxilo-Facial). Faculdade de Odontologia de Piracicaba. Universidade Estadual de Campinas.

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.

BRÅNEMARK, P.I. *et al.* Intraosseous anchorage of dental prostheses. I – Experimental studies. **Scand J Plast Reconstr Surg**, Stockholm, v. 3, p.81-100, 1969.

BRÅNEMARK, P.I. *et al.* Osseointegrated dental implants in the treatment of edentulous jaw. Experience from a 10 years period. **Scand J Plast Reconstr Surg, Suppl.**, Stockholm, v. 16, p.1-132, 1977.

BRÅNEMARK, P.I. *et al.* An experimental and clinical study of osseointegrated implants penetrating the nasal cavity and maxillary sinus. **J Oral Maxillofac Surg**, Philadelphia, v.42, p. 497-505, 1984.

BRUNETTE, D.M. Interactions of epithelial cells with foreign surfaces. **Crit Rev Biocompatibil**, v.1, p.323-370, 1986.

BOYNE, P.J., HERFORD, A.S. Effect of configuration of surgical burs on osseointegration of dental implants: a pilot study. **Implant Dent**, Baltimore, v. 3, p.47-50, 1994.

BOWER, K.T. *et al.* Optimization of surface micromorphology for enhanced osteoblast responses *in vitro*. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.7, p.302-310, 1992.

CHEROUDI, B., GOULD, T.R., BRUNETTE, D.M. The role of connective tissue in inhibiting epithelial down growth on titanium-coated percutaneous implants. **J Biomed Mater Res**, New York, v.26, p.493-515, 1992.

COOK, S.D., DALTON, J.E. Biocompatibility and biofuncionality of implanted materials. **Alpha Omegan**, v.85, n.4, p.41-47, 1992.

COOK, S.D., KAY, J.F., THOMAS, K.A. Hidroxyapatite coated porous titanium for use as an orthopedic biological attachment system. **Clin Orthop**, Philadelphia, v.235, p.220, 1988a.

COOPER, L.F. *et al.* Formation o mineralizing osteoblast cultures on machined, titanium oxide grit-blasted, and plasma-sprayed titanium surfaces. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.14, p.37-47, 1999.

DARVELL, B.W. *et al.* contamination of titanium castings by aluminium oxide blasting. **J Dent**, v.23, n.5, p.319-322, 1995.

DUCHEYNE, P., HEALY, K.E. **Surface spectroscopy of calcium phosphate ceramic and titanium implants materials.** *In*: RATNER, B. – **Surface characterization of biomaterials.** Amsterdam, Elsevier, 1988, p. 175-192.

ELIAS, C.N. Limpeza, preparação da superfície e dos implantes osseointegráveis Master Screw®. **Rev Bras Implantodont**, Rio de Janeiro, p.10-12, 1999.

HANSSON, S., NORTON, M. The relation between surface roughness and interfacial shear strength for bone-anchored implants. A mathematical model. **J Biomech**, v.32, p.829-839, 1999.

HARTMAN, L.C. *et al.* Effects of pretreatment sterilization and cleaning methods on materials properties and osseointegration of a thread implant. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v. 4, p.11-18, 1989.

HERNÁNDEZ DE GATICA, N.L. *et al.* Surface characterization of titanium alloys sterilized for biomedical applications. **Appl. Surface Sci**, v.68, p.197-1021, 1993.

HERSCHFUS, L. Evaluation of the present status of the implantodontics. **Oral Surg**, Saint Louis, v.12, p.800-813, 1959.

HENRY, P.J. Comparative surface analysis of two osseointegrated implant systems. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.2, n.1, p.23-27, 1987.

HOBO, S., ISCHIDA, E., GARCIA, L.T. **Osseointegração e reabilitação oclusal**. 1ª ed. São Paulo, Santos Livraria Editora/Quintessence Editora Ltda., 1997.

HOBKIRK, J. A., WATSON, R.M. **Atlas colorido e texto de implantologia dental e maxilofacial**. São Paulo, Artes Médicas, 1996. P.9-19.

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.

HUGHES, P.C.; LAMBORN, I.R. Contamination of titanium by water vapors. **J Inst Met**, v. 89, p. 165-168,1960.

HULTH, A. – Fracture healing: a concept of competing healing factors. **Acta Orthop Scand**, Oslo, v. 51, p. 5-8,1980.

ISHIKAWA, K. *et al.* Blast coating method: new method of coating titanium surface with hydroxyapatite at room temperature. **J Biomed Mater Res (Appl Biomater)**, New York, v.38, p.129-134, 1997.

JANUÁRIO, A.L. 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). Piracicaba, 2001. 67p. Tese (Doutorado em Periodontia). Faculdade de Odontologia de Piracicaba. Universidade Estadual de Campinas.

KANAGARAJA, S. *et al.* Cellular reactions and bone apposition to titanium surfaces with different surface roughness and oxide thickness cleaned by oxidation. **Biomaterials**, Stoneham, v.22, p.1809-1818, 2001.

KASEMO, B. Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects. **J Prosthet Dent**, Saint Louis, v. 49, p. 832-37,1983.

KASEMO, B.; LAUSMAA, J. Surface science aspects on inorganic materials. **Crit Rev Biocompatibil**, v.2, p. 335-380,1986.

KÉLLER, J.C. *et al.* Characterization of sterilized CP titanium implant surfaces. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.5, n.4, p.360-367, Winter, 1990.

KILPADI, D.V. *et al.* Effect of surface treatment on unalloyed titanium implants: spectroscopic analyses. **J Biomater Res**, New York, v.40, p.646-659, 1998.

KITAJIMA, E.W. **Curso introdutório de microscopia eletrônica de varredura**. Piracicaba, São Paulo, 1997. p.1-40.

KLAUBER, C. *et al.* Oxide thickness and surface contaminations of six endosseous dental implants determined by electron spectroscopy for chemical analysis. A preliminary report. **Int J Oral Maxillofac Implants**, v.5, n.3, p.264-271, 1990.

KOHN, D.H. – Overview of factors important in implant design. **J Oral Implantol**, Abington, v. 18, p. 204-219, 1992.

KÖNÖNEM, M. *et al.* Effect of surface processing on the attachment orientation and proliferation of human gingival fibroblasts on titanium. **J Biomed Mater Res**, New York, v. 26, p. 1325-1341, 1992.

LAUSMAA, J., KASEMO, B., HANSSON, S. Accelerated oxide growth on titanium implants during autoclaving caused by fluorine contamination. **Biomaterials**, Stoneham, v.6, p.23-27, 1985.

LAUTENSCHLAGER, E.P.; MONAGHAN, P. – Titanium and titanium alloys as dental materials. **Int Dent J**, London, v. 43, p.245-253, 1993.

LAVELLE, C.L. Mucosal seal around endosseous dental implants. **J Oral Implantol**, Abington, v. 9, p.357-371, 1981.

LAVOS-VALERETO, I.C. *et al.* Evaluation of the titanium Ti-6Al-7Nb alloy with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating on growth and viability of cultured osteoblast-like cells. **J Periodontol**, Chicago, v.73, n.8, 900-905, 2002.

LEMONS, J. E. dental implants biomaterials. **J Am Dent Assoc**, Chicago, v.121, n.6, p.716-719, 1990.

LEIZE, E-M., HEMMERLÉ, J., LEIZE, M. Characterization, at the bone crystal level, of the titanium-cating/bone interfacial zone. **Clin Oral Impl Res**, v.11, n.4, p.279-288, Aug, 2000.

LEWIS, G. X-ray photoelectron study of surface layers on orthopaedic alloys. I. Ti-6Al-4V (ASTM F136) alloy. **J Vac Sci Technol**. p.325-355, 1993.

LI, D. *et al.* Effects of a modified sandblasting surface treatment on topographic and chemical properties of titanium surface. **Implant Dent**, Baltimore, v.10, n.1, p.59-64, 2001.

LIM, Y.J. *et al.* Surface characterizations of variously treated titanium materials. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.16, p.333-342, 2001.

LING, B.C., GILLINGS, B.R.B. Cleansing and surface modifying agents on implants: fixation and related aspects of aesthetics. **Asian J Aesthet Dent**, v.3, p.17-21, 1995.

LIU, H. A model for the evaluation of mandibular bone response to implant materials. **J Oral Rehabil**, v. 22, p. 283-287, 1995.

LIU, J.Q. *et al.* High-resolution transmission electron microscopy investigations of a highly adhesive hydroxyapatite coating/titanium interface fabricated by ion-beam-assisted deposition. **J Biomed Mater Res**, New York, v.52, p.115-118, 2000.

LUMBIKANONDA, N., SAMMONS, R. Bone cell attachment to dental implants of different surface characteristics. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.16, p.627-636, 2001.

LUNDSKOG, J. Heat and bone tissue. A experimental investigation of the thermal properties of bone. **Scand J Plast reconstr Surg, suppl**, Stockholm, v.9, p.1-80, 1972.

MACHNEE C. H. *et al.* identification of oxide layers of commercially pure titanium in response to cleaning procedures. **Int J Oral Maxillofac Implants**. Lombard, v.8, n.5, p.529-533, 1993.

MARTIN, J.Y. *et al.* Effect of titanium roughness on proliferation, differentiation, and protein synthesis of human osteoblast-like cells (mg63). **J Biomed Mater Res**, New York, v.29, p.389-401, 1995.

MAZZONETTO, R. *et al.* Análise da superfície e da adaptação da conexão protética de três implantes endósseos. Estudo *in vitro*. **Rev Bras de Cirurgia Prótese e Implant**, Curitiba, v.6, n.2, p.34-40, 1999a.

MAZZONETTO, R. *et al.* Análise química e metalográfica de três implantes dentários endósseos. Estudo *in vitro*. **JBC**, Curitiba, v.3, n.15, p.38-41, 1999b.

McCRACKEN, M. *et al.*, Analysis of Ti-6Al-4V implants placed with fibroblast growth factor 1 in rat tibiae. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.16, p.495-502, 2001.

McQUEEN, D. *et al.* Auger electron spectroscopic studies of titanium implants. **Adv Biomater**, v. 4, p.179-185, 1982.

MEFFERT, R.M. Do implant make a difference? **Current Opinion in Periodontology**, Philadelphia, v. 4, p.104-108, 1997.

MIYAKAWA, O. *et al.* Surface contamination of titanium by abrading treatment. **Dent Mater J**, Niigata, v.15, n.1, p.11-21, 1996.

MUSTAFA, K. *et al.* Determining optimal surface roughness of TiO₂ blasted titanium implant material for attachment, proliferation of cells derived from human mandibular alveolar bone. **Clin Oral Impl Res**, v.12, p.515-525, 2001.

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.

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.

ORSINI, G. *et al.* surface analysis of machined versus sandblasted and acid-etched titanium implants. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.15, p.779-784, 2000.

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, p.410-414, Sept., 1985.

PERRI DE CARVALHO, P.S. *et al.* Ação das brocas do sistema T.F. (Tissue Functional), com e sem irrigação externa, no tecido ósseo. Estudo histológico em coelhos. **RGO**, v. 42, p.171-173,1992.

PLACKO, H.E. *et al.* Surface characterization of titanium-based implant materials. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.15, p.355-363, 2000.

SANTOS, P.C. Estudo da decomposição química da superfície de implantes de titânio por meio da espectroscopia por energia dispersiva. São Paulo, 1997,35p. Dissertação (Mestrado em Materiais Dentários) Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

SAWASE, T. *et al.* Spectroscopic studies of three osseointegrated implants. **J Dent**, Stoneham, v.26, n.2, p.119-124, 1998.

SCHRÖEDER, *et al.*, **Oral implantology**: Basics, ITI hollow cylinder system, New York: thieme medical publishers, p.3, 1996.

SCWARTZ, Z. *et al.*, Effect surface roughness conchondrocyte proliferation, matrix production, and differentiation depends on the state of cell maturation. **J Biomed Mater Res**, New York, v.30, p.145-155, 1996.

SIEGBAHN, K. Electron spectroscopy and molecular structure. **Pure Appl Chem**, Great Britain, v.8, p.77-97, 1976.

SENNERBY, L., LEKHOLM, U., ERICSSON, L.E. soft-tissue response to clinically retrieved titanium cover screws reimplanted in the rat abdominal wall. **Int J Oral Maillofac Implants**, Lombard, v.3, p.233-238, 1989.

SPIEKERMANN, H. *et al.* **Implantology**. Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1995, 388p.

SPIEKERMANN, H. *et al.* **Atlas Colorido de Odontologia Implantologia**. Artemed editora. Porto Alegre. 2000.

STANDFORD, C.M., KELLER, J.C., SOLURSH, M. Bone cell expression on titanium surfaces is altered by sterilization treatments. **J Dent Res**, Washington, v.73, n.5, p.1061-1071, May, 1994.

STANDFORD, C. Surface modifications of implants. **Oral Maxillofac Surg Clin N Am**, Philadelphia, v.14, p.39-51, 2002.

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.

STRNAD, Z.S. *et al.* Effect of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on the osteoconductivity of commercially pure titanium implants, **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.15, p.483-490, 2000.

STROCK, A. E. Experimental work on a method fo the replacement of missing teeth by direct implantation of a metal support into alveolus. **Am J Orthod Oral Surg**, Saint Louis, v.25, p.467-472, 1939.

SUL, Y-T. *et al.* Oxidized titanium scrws coated with calcium ions and their performance in rabbit bone. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.17, p.625-634, 2002.

SWART, K.M. *et al.* Short-term plasma-cleaning treatments enhance *in vitro* osteoblast attachment to titanium. **J Oral Implantol**, Abington, v.23, n.2, p.130-137, 1992.

TABORELLI, M. *et al.* Influence of surface treatments developed for oral implants on the physical and biological properties of titanium.1.surface characterization. **Clin Oral Impl Res**, v.8, n.3, p.208-216, Jun, 1997.

VIDIGAL Jr, G.M. *et al.* Análise de três diferentes implantes osseointegrados. **Rer Ass Paul Cir Dent**, São Paulo, v.47, n.5, p.1135-1139, Set-Out, 1993.

WAGNER, W.C. A brief introduction to advanced surface modification technologies. **J Oral Implantol**, Abington, v.16, p.231-235, 1992.

WÄLIVAARA *et al.* Titanium with different oxides: in vitro studies of protein adsorption and contact activation. **Biomater**, Stoneham, v.15, n.10, p.827-833, 1994.

WEBER, H-P, FIORELLINI, J.P. The biology and morphology of the implant-tissue interface. **Scientific**, v.85, p.61-64, 1992.

WENNERBERG, A. *et al.* A histomorphometric and removal torque study of screw-shaped titanium implants with three different surface topographies. **Clin Oral Implants Res**, Copenhagen, v.6, p.24-30, 1995.

WEISS, C.M. A comparative analysis of fibro-osteal and osteal interal integration and other variables that affect long term bone maintenance around dental implants. **J Oral Implantol**, Abington, v.13, n.3, p.467-487, 1987.

WIELAND, M. *et al.* Wavelength-dependent roughness: a quantitative approach to characterizing the topography of rough titanium surfaces. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.16, p.163-181, 2001.

WILLIAMS, D.R. – Implants in dental and maxillofacial surgery. **Biomater**, Stoneham, v. 2, p.133-146, 1981.

WONG, M. *et al.* Effect of surface topology on the osseointegration of implant materials. **J Biomed Mater Res**, New York, v.29, p.1567-1575, 1995.

YANG, Y.Z. *et al.* Preparation graded porous titanium coatings on titanium implant materials by plasma spraying. **J Biomed Mater Res**, New York, v.52, p.333-337, 2000.

YANG, Y.Z. *et al.* Surface modification of titanium through amino implantation. **J Biomed Mater Res**, New York, v.55, p.442-444, 2001.

ZARB, G.A., ALBREKTSSON, T. Osseointegration: a requiem for the periodontal ligament? **J Periodont Rest Dent**, Chicago, v.11, p.89-91, 1991.

ZARB, G.A., SCHIMITT. 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.

ZHU, X. *et al.* Surface analysis of anodic oxide films containing phosphorous on titanium. **Int J Oral Maxillofac Implants**, Lombard, v.17, p.331-336, 2002.

ZITTER, H, PLENK, H.J. The electrochemical behaviour of metallic implant materials as indicator of their biocompatibility. **J Biomed Mater Res**, New York, v.21, p.881-896, 1987.

