



CLARICE MAIA SOARES DE ALCÂNTARA PINTO

**Metallographic, Gas and Energy Dispersive X-Ray Analyses of
Osteosynthesis Plates and Screws and Dental Implants Removed from
Patients with Clinical Indication**

**Análise Metalográfica, de Gases e Espectrometria por Energia
Dispersiva de Raios-X de Placas e Parafusos para Osteossíntese e de
Implantes Dentários Removidos de Pacientes com Indicação Clínica**

**Piracicaba
2013**



**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Odontologia de Piracicaba**

CLARICE MAIA SOARES DE ALCÂNTARA PINTO

**Metallographic, Gas and Energy Dispersive X-Ray Analyses of
Osteosynthesis Plates and Screws and Dental Implants Removed from
Patients with Clinical Indication**

**Análise Metalográfica, de Gases e Espectrometria por Energia
Dispersiva de Raios-X de Placas e Parafusos para Osteossíntese e de
Implantes Dentários Removidos de Pacientes com Indicação Clínica**

Dissertation presented to the Piracicaba Dental School of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Dental Clinic – Concentration Area of Oral and Maxillofacial Surgery

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Clínica Odontológica – Área de Concentração em Cirurgia e Traumatologia Buco-Maxilo-Faciais

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Moraes

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Clarice Maia Soares de Alcântara Pinto e orientada pelo Prof. Dr. Márcio de Moraes

Assinatura do Orientador

PIRACICABA
2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Odontologia de Piracicaba
Marilene Girello - CRB 8/6159

P658m Pinto, Clarice Maia Soares de Alcântara, 1986-
Metallographic, gas and energy dispersive x-ray analyses of osteosynthesis plates and screws and dental implants removed from patients with clinical indication / Clarice Maia Soares de Alcântara Pinto. – Piracicaba, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Márcio de Moraes.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Materiais biocompatíveis. 2. Fraturas - Fixação interna. 3. Titânio. 4. Osseointegração. 5. Implantes dentários. I. Moraes, Márcio de, 1966-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Análise metalográfica, de gases e espectrometria por energia dispersiva de raios-x de placas e parafusos para osteossíntese e de implantes dentários removidos de pacientes com indicação clínica

Palavras-chave em inglês:

Biocompatible materials

Fracture fixation, Internal

Titanium

Osseointegration

Dental implants

Área de concentração: Cirurgia e Traumatologia Buco-Maxilo-Faciais

Titulação: Mestra em Clínica Odontológica

Banca examinadora:

Márcio de Moraes [Orientador]

Cassio Edvard Sverzut

Celso Roberto Ribeiro

Data de defesa: 12-12-2013

Programa de Pós-Graduação: Clínica Odontológica



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Odontologia de Piracicaba



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de Mestrado, em sessão pública realizada em 12 de Dezembro de 2013, considerou a candidata CLARICE MAIA SOARES DE ALCANTARA PINTO aprovada.


Prof. Dr. MARCIO DE MORAES


Prof. Dr. CASSIO EDVARD SVERZUT


Prof. Dr. CELSO ROBERTO RIBEIRO

201412133

Em tempo: O nome correto da aluna é CLARICE MAIA SOARES DE ALCÂNTARA PINTO. CPG/FOP, 11/04/2014.


Prof. Dr. Renata C. M. R. Garcia
Coordenadora da CPG FOP/UNICAMP
Matr. 245585

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the microstructure and chemical composition of dental implants, bone plates and screws removed from patients in cases of clinical indication. In the first study, metallographic, gas and energy dispersive X-ray analyses were performed to evaluate osteosynthesis plates and screws retrieved from 30 patients. The medical records of these patients were evaluated to obtain data regarding age, gender, surgical procedure that had motivated the insertion of osteosynthesis plates and screws, the reason for removal and the period of time of these devices *in situ*. Forty-eight plates and 238 screws were removed in total. Infection was the main reason for these devices removal, representing 43.3% of cases. Mandible was the main site for plates and screws removal, corresponding to 66.6% of cases. All plates and screws analyzed were within the specifications F67 and F136 of ASTM (American Society for Testing and Materials) according metallographic and energy dispersive X-ray analyses. In gas analysis, five samples had hydrogen and/or oxygen values above the regulated by ASTM. From the study, it was concluded that the physical and chemical properties of the samples were not associated with the clinical condition that caused the removal of these devices, and retention time of these implants did not determine changes in their properties. In the second study, metallographic and energy dispersive X-ray analyses were performed for evaluation of 38 dental implants removed from 29 patients with clinical indication. Medical records of these patients were evaluated to obtain data regarding age, gender, reason for removal and period of time *in situ*. Lack of osseointegration without symptomatology or signs of infection was the main reason for dental implants failure, corresponding to 55.1% of cases. Maxilla was the site of implants failure in seventeen patients (58.6%) while twelve patients (41.4%) had failure of dental implants installed in mandible. All dental implants analyzed were manufactured of commercially pure titanium and were within the ASTM F67 specification. From the study, it was concluded that

physical and chemical properties of dental implants analyzed were not associated with failure of these devices.

Keywords: Dental implant, Osseointegration, Biocompatible materials, Titanium

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a microestrutura e a composição química dos implantes dentários, placas e parafusos para osteossíntese removidos de pacientes em casos com indicação clínica. No trabalho 1, foram realizadas análises metalográfica, de gases e de espectrometria por energia dispersiva de raios-X de placas e parafusos de titânio utilizados para osteossíntese e removidos de 30 pacientes. Os prontuários destes pacientes foram avaliados para obtenção de dados referentes à idade, gênero, procedimento cirúrgico que havia motivado a inserção das placas e parafusos para osteossíntese, a razão clínica para remoção e o tempo de permanência destes dispositivos *in situ*. Quarenta e oito placas e 238 parafusos foram removidos no total. Infecção consistiu na principal causa para remoção destes dispositivos, correspondendo a 43.3% dos casos. O principal sítio do qual as placas e os parafusos foram removidos foi a mandíbula, equivalendo a 66.6% dos casos. Todas as placas e parafusos analisados estavam dentro das normas F67 e F136 da ASTM (American Society for Testing and Materials) de acordo com a análise metalográfica e a espectrometria por energia dispersiva de raios-X. Na análise de gases, cinco amostras apresentaram valores acima do regulamentado pela ASTM para os elementos Hidrogênio e/ou Oxigênio. A partir do estudo, pôde-se concluir que as propriedades físicas e químicas das amostras não estavam associadas à condição clínica que ocasionou a remoção destes dispositivos e que o tempo de permanência destes implantes *in situ* não determinou alterações em suas propriedades. No trabalho 2, foram realizadas análises metalográfica e de espectrometria por energia dispersiva de raios-X para avaliação de 38 implantes dentários de titânio removidos de 29 pacientes com indicação clínica. Os prontuários destes pacientes foram avaliados para obtenção de dados referentes à idade, gênero, razão clínica para remoção e tempo de permanência dos implantes. Falta de osseointegração sem sintomatologia ou sinais de infecção associados foi a principal causa para falha dos implantes, correspondendo a 55.1% dos casos. A

maxila foi o sítio de falha dos implantes dentários em dezessete pacientes (58.6%) enquanto doze pacientes (41.4%) apresentaram falha de implantes instalados na mandíbula. Todos os implantes analisados eram constituídos de titânio comercialmente puro e apresentaram-se dentro da norma F67 da ASTM. A partir do estudo, pôde-se concluir que as propriedades físicas e químicas dos implantes dentários analisados não estavam associadas ao insucesso no tratamento e à falha destes dispositivos.

Palavras-chave: Implante dentário, Osseointegração, Materiais biocompatíveis, Titânio

SUMÁRIO

Dedicatória.....	xiii
Agradecimentos.....	xv
Agradecimentos especiais.....	xvii
Epígrafe.....	xix
Lista de abreviaturas e siglas.....	xxi
Introdução.....	1
Capítulo 1.....	10
Removal of Bone Plates and Screws in Maxillofacial Surgery: Evaluation by Metallographic, Gas and Energy Dispersive X-ray Analyses	
Capítulo 2.....	28
Titanium Dental Implants Failure: Evaluation by Metallographic and Energy Dispersive X-ray Analyses	
Discussão.....	41
Conclusão.....	49
Referências.....	50
Apêndice - Descrição da Metodologia utilizada nos capítulos 1 e 2.....	55
Anexo 1.....	65
Anexo 2.....	66
Anexo 3.....	67

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Regina Fátima Maia Soares de
Alcântara e Vanderlan de Alcântara
Pinto, meus maiores incentivadores.
Não há palavras para descrever o quão
imenso é o meu amor por vocês.*

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba – FOP/Unicamp, na pessoa do diretor Dr. Jacks Jorge Junior, pela oportunidade de fazer parte do corpo discente e pelos conhecimentos por mim adquiridos nesta instituição.

Ao Prof. Dr. Márcio de Moraes, coordenador do Programa de Pós-graduação em Clínica Odontológica e meu orientador, pela confiança, pelo exemplo de profissional que é, pela disponibilidade e dedicação que tem ao curso de pós-graduação e pelos ensinamentos transmitidos, meus sinceros agradecimentos.

À Profa. Dra. Luciana Asprino, pelo profissionalismo, pelo empenho e dedicação dispensados à formação de seus alunos, pelos ensinamentos, atenção e presença constantes.

Ao Prof. Dr. José Ricardo de Albergaria Barbosa, pelo carinho, alegria e pelo exemplo de pessoa e educador que é.

Aos professores e alunos das demais Áreas e Departamentos e aos funcionários da FOP – Unicamp, por contribuírem direta e indiretamente para a excelência do ensino e a qualidade dos serviços e atividades desempenhados por esta instituição.

À banca avaliadora do Exame de Qualificação: Prof. Valentim Adelino Ricardo Barão, Prof. Rafael Ortega Lopes e Prof. Antônio Pedro Ricomini Filho, agradeço as valiosas correções e contribuições para o aprimoramento deste trabalho.

Às funcionárias da Área de Cirurgia da FOP/Unicamp: Edilaine Felipe, Angélica Quinhones, Débora Barbeiro, Letícia Cristina e Nathalia Tobaldini, pela atenção e cuidado dispensados ao curso e por proporcionarem condições para que possamos desenvolver da melhor forma o nosso trabalho.

Aos colegas de Pós-graduação: Darkilson Santos, Marcelo Mendes, Valdir Andrade, Monokuame Castelo, Evandro Portela, Leandro Pozzer, Eder Sigua, Breno Nogueira, Pauline Magalhães, Zarina Santos, Fabiano Menegatt e Renato Ribeiro, pelo convívio, pela troca de experiências e, sem dúvida, pelos ensinamentos, com os quais crescemos mais a cada dia.

Aos colegas Douglas Goulart, Danillo Rodrigues e Milton Cougo, com os quais ingressei no Mestrado, pela convivência nestes dois anos; em especial ao Douglas, pela amizade e contribuição no desempenho das nossas atividades no decorrer do Mestrado.

A todos os estagiários da Área de Cirurgia da FOP/Unicamp, pelo auxílio prestado diariamente e por estarem sempre dispostos a colaborar.

Aos profissionais dos hospitais nos quais atuamos, na pessoa do Dr. Afonso Manzano, pelos ensinamentos e pelas experiências vivenciadas, em busca de uma melhor formação e atuação profissional e em prol de um atendimento mais completo dos nossos pacientes.

Aos pacientes, pela confiança no meu trabalho e por contribuírem diretamente para o meu aprimoramento profissional.

Ao Grupo SGS/Labmat pela atenção que recebi e pelo suporte para a realização das análises utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

À CAPES, pela bolsa ofertada ao curso de Pós-graduação e a mim concedida.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À Força Suprema que me guia e concede o dom da vida: Deus.

Aos meus pais, Regina Fátima Maia Soares de Alcântara e Vanderlan de Alcântara Pinto, por todo o amor, carinho e cuidado a mim dispensados, pelo incentivo constante, pelos ensinamentos da vida e por acreditarem em mim mais do que eu mesma, meu sincero, eterno e imensurável amor e meu muito obrigado.

À minha irmã, Candice Maia Soares de Alcântara, que torce pelas minhas vitórias e se enaltece com as minhas conquistas, só tenho a agradecer pela pessoa que você é e por tê-la como irmã. Amo muito você.

A toda a minha família: tios (as), primos (as) e avós (*In Memoriam*) por fazerem parte da minha vida, por todo o apoio e por compreenderem que a minha ausência é apenas física, que meu coração está sempre presente.

Ao meu namorado, Werllen Soares Maia, pelo apoio, cumplicidade, compreensão e companheirismo, e por fazer dos meus sonhos e conquistas os seus próprios.

A todos os meus amigos, que mesmo à distância estão sempre presentes, agradeço por fazerem parte da minha vida.

À Lis Meireles, pela amizade e pelo convívio diário, tornando nossa residência piracicabana mais próxima do lar que temos em nossas terras natais.

Às amigas Andréa Araújo e Camila Borges, pelo apoio, carinho e amizade e por fazerem a distância entre Piracicaba e Fortaleza parecer menor.

À Gabriela Mayrink, Andrezza Lauria e Raquel Medeiros, pelo apoio e pelos momentos e conversas compartilhados.

Aos meus professores da Universidade Federal do Ceará e aos preceptores da Residência em Cirurgia e Traumatologia Buco-Maxilo-Faciais do Hospital Batista Memorial/ Instituto Dr. José Frota pelos conhecimentos que

adquiri, fruto de seus ensinamentos durante a Graduação e a Residência, e por despertarem e enraizarem em mim o interesse e a atração pela Cirurgia Buco-Maxilo-Facial.

*“Deixaria para você, se pudesse, o respeito àquilo que é indispensável:
Além do pão, o trabalho.
Além do trabalho, a ação.
E, quando tudo mais faltasse, um segredo:
O de buscar no interior de si mesmo a resposta e a força para encontrar a saída.”*

Mahatma Gandhi

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

Al – Alumínio

C – Carbono

Co – Cobalto

Cr – Cromo

EDX – Espectrometria por energia dispersiva de raios-X

H – Hidrogênio

Fe – Ferro

N – Nitrogênio

Ni – Níquel

Mo – Molibdênio

O – Oxigênio

Pd – Paládio

Ti – Titânio

Ti cp – Titânio comercialmente puro

Ti-6Al-4V – Liga de titânio, alumínio e vanádio

S – Enxofre

V – Vanádio

INTRODUÇÃO

1. Biomateriais metálicos

Biomateriais metálicos são amplamente utilizados na Área Biomédica, principalmente para a produção de implantes, como próteses articulares, placas e parafusos para osteossíntese e implantes dentários (Niinomi, 2008). Cerca de 70-80% dos implantes são produzidos a partir de biomateriais metálicos (Niinomi *et al.*, 2012).

Para ser adequado à fabricação de implantes, um biomaterial deve possuir diversas propriedades consideradas ideais, tais como elevada resistência à fadiga e à corrosão, baixo módulo de elasticidade, boa dureza e baixa densidade. Além disso, este material deve ser biocompatível (Bordji *et al.*, 1996). Desta forma, uma das considerações mais importantes a serem feitas no desenvolvimento de novos materiais para aplicações biomédicas é a biocompatibilidade destes (Byeli *et al.*, 2012). Um biomaterial deve ter a capacidade de permitir que o dispositivo produzido a partir dele exerça sua função sem quaisquer efeitos indesejáveis, apresentando uma adequada resposta do hospedeiro e otimização da resposta clínica à terapia (Rosalbino *et al.*, 2012).

Entre os materiais utilizados para a produção de dispositivos implantáveis, os materiais metálicos são os mais adequados quando é requerida e prevista a aplicação de cargas, como nos casos de osteossíntese e dos implantes dentários (Niinomi, 2001). As ligas de aço inoxidável AISI 316L (Plecko *et al.*, 2012) e cromo-cobalto foram os primeiros materiais metálicos utilizados para tais aplicações (Bordji *et al.*, 1996). A partir da década de 1960, o titânio tornou-se um biomaterial metálico popular, com diversas aplicações na Área Biomédica, incluindo artroplastias, osteossíntese, marcapassos cardíacos, procedimentos reconstrutivos orais e ancoragem óssea de aparelhos auditivos de condução (Siddiqi *et al.*, 2011).

2. A evolução dos materiais utilizados em implantodontia e osteossíntese

O desenvolvimento de sistemas de fixação interna para o esqueleto crânio-maxilo-facial começou pelo emprego de dispositivos que já eram utilizados para fixação de fraturas em outras partes do corpo. A primeira aplicação da fixação interna ao esqueleto facial é creditada a Schede, em 1888, pela utilização de placas e parafusos de aço para fixação de fraturas mandibulares. Ligas de cromo (Cr), níquel (Ni) e molibdênio (Mo), aço inoxidável e posteriormente, em 1936, *Vitalium* pavimentaram o caminho da fixação interna. Enquanto diversos outros metais foram testados e abandonados, três materiais - aço inoxidável, titânio e *Vitalium* - ganharam popularidade durante a era da evolução da fixação interna para o esqueleto facial (Gilardino *et al.*, 2009).

O aço inoxidável, popularizado pelos sistemas de fixação da AO (Association for Osteosynthesis) e pela filosofia Champy de fixação interna estável, compreende uma mistura de ferro (62,5%), cromo (17,6%), níquel (14,5%), molibdênio (2,8%) e quantidades menores de outros metais (Gilardino *et al.*, 2009). Os materiais produzidos a partir do aço inoxidável caracterizam-se por adequadas propriedades mecânicas, como rigidez, ductilidade e elasticidade, além de baixo custo e fácil manufatura (Plecko *et al.*, 2012). No entanto, o aço inoxidável é mais suscetível aos danos resultantes de corrosão da superfície e, embora fosse o material de escolha para implantes até meados da década de 1980, o aço inoxidável foi largamente substituído por outros materiais menos corrosivos, mais biocompatíveis e que produzem menos artefatos radiográficos (Gilardino *et al.*, 2009).

O *Vitalium* consiste de uma liga composta por cobalto, cromo e molibdênio. Foi utilizado pela primeira vez na face para o tratamento de uma fratura mandibular por Bigelow, em 1943, e apresentado como um material com adequada biocompatibilidade e elevada resistência à deformação, capaz de produzir placas com menor espessura do que as homólogas de titânio e de aço

inoxidável. No entanto, da mesma forma que o aço inoxidável, implantes de *Vitalium* liberavam íons como produto da corrosão, gerando injúrias teciduais e reações de corpo estranho (Gilardino *et al.*, 2009).

Em 1951, Levanthal propôs a utilização do titânio como material no tratamento de fraturas e Snell & Dott, em 1967, descreveram o uso de placas de titânio para o tratamento de fraturas faciais (Snell & Dott, 1967). O titânio e suas ligas tornaram-se alguns dos biomateriais mais utilizados, devido às propriedades apresentadas por este metal, dentre as quais destacam-se a baixa densidade, a alta resistência elétrica específica e a elevada resistência à corrosão (Niinomi, 2001).

Da mesma forma que no campo da Traumatologia, a Implantodontia também apresentou uma evolução semelhante quanto ao uso de materiais metálicos para a produção de implantes dentários. Em 1939, Strock utilizou implantes de *Vitalium* para substituição de dentes ausentes, em um estudo realizado em cães e humanos (Strock, 1939). Contudo, foi a partir dos primeiros estudos realizados por Brånemark *et al.* (1969) que se sugeriu a possibilidade de uma ancoragem direta e integração do titânio ao osso, e os implantes dentários passaram assim a ter maior aplicabilidade (Brånemark *et al.*, 1969).

3. O titânio como biomaterial

Apesar de o titânio ter sido introduzido pela primeira vez no campo da Medicina no início da década de 1940, sua popularização e seu amplo uso como material deram-se apenas nas últimas três décadas do século XX (Bordji *et al.*, 1996).

Implantes de titânio são utilizados em diferentes áreas além da Cirurgia Buco-Maxilo-Facial, como na Neurocirurgia, Cirurgia cardiovascular e Ortopedia (Okazaki *et al.*, 2005; Oshida *et al.*, 2010). Atualmente, os materiais de titânio, variando desde os produzidos a partir do titânio comercialmente puro (ASTM F67 -

graus 1 a 4) às ligas à base de Ti, são considerados os mais biologicamente compatíveis (Oshida *et al.*, 2010).

O titânio puro e a maioria das ligas de titânio cristalizam sob baixas temperaturas em uma estrutura hexagonal compacta, chamada α titânio. Sob temperaturas elevadas, contudo, a estrutura cúbica de corpo centrado é estável e referida como β titânio. A temperatura β -*transus* para o titânio puro é de $882 \pm 2^\circ\text{C}$. As fases α e β correspondem, desta forma, ao tipo de arranjo microestrutural apresentado pelo titânio. A existência de duas estruturas diferentes de cristal e a temperatura de transformação alotrópica correspondente são de importância fundamental, uma vez que constituem a base para a grande variedade de propriedades apresentadas pelas ligas de titânio (Peters *et al.*, 2003).

O titânio pode-se ligar a diferentes outros elementos com o objetivo de alterar suas propriedades, principalmente com o propósito de melhorar sua resistência mecânica e maleabilidade. Desta maneira, elementos como o alumínio e o vanádio são utilizados a fim de formar ligas com o titânio e desta forma estabilizar as fases α e β (Peters *et al.*, 2003). Ti-6Al-4V tem sido a principal liga de titânio utilizada na área biomédica. Contudo, novos tipos de ligas, tais como Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2.5Fe têm sido desenvolvidas e utilizadas a fim de reduzir o problema da toxicidade associada aos elementos da liga Ti-6Al-4V (Niinomi, 1998; Khan *et al.*, 1999).

As ligas de titânio são normalmente classificadas como α , $\alpha + \beta$ e ligas β . A microestrutura das ligas de titânio convencionais é geralmente descrita pelo tamanho e arranjo das duas fases α e β . Dependendo da sua influência sobre a temperatura de transformação da fase β , os elementos das ligas de titânio são classificados como neutros, α - estabilizadores ou β - estabilizadores. Além dos elementos comuns constituintes da liga, elementos não-metálicos também podem estar presentes na ordem de alguns ppm a cerca de 100ppm na forma de impurezas. Entre os α -estabilizadores, o alumínio constitui o elemento mais importante das ligas de titânio. Os elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e carbono também pertencem a esta categoria. As ligas α compreendem o titânio

comercialmente puro (Ti cp) e ligas exclusivamente ligadas com elementos α -estabilizadores e/ou neutros. Normalmente ligas α , que são monofásicas, apresentam resistência mecânica moderada. No entanto, as ligas $\alpha + \beta$ e as ligas β metaestáveis podem ser endurecidas a níveis muito elevados e alta resistência mecânica, respectivamente. A alta afinidade do titânio pelo oxigênio significa que, mesmo no ar, à temperatura ambiente, uma camada de óxido muito fina forma-se na superfície do metal e é a razão para a resistência à corrosão que este material apresenta (Peters *et al.*, 2003).

As ligas de titânio, em particular a liga Ti-6Al-4V, possuem a maior parte das propriedades previamente mencionadas, que fazem da liga desejável para a produção de implantes cirúrgicos. Sua característica mais importante e interessante é a excelente resistência à corrosão, que faz das ligas de titânio superiores às ligas de cromo-cobalto e ao aço inoxidável. Em soluções salinas com pH próximo ao neutro, a taxa de corrosão geral é baixa. Esta elevada resistência à corrosão é atribuída à camada de óxidos mecânica e termodinamicamente estável formada instantaneamente na superfície metálica quando o titânio reage com o oxigênio atmosférico (Bordji *et al.*, 1996).

A composição do filme de óxidos de Ti varia, podendo ser constituída de TiO, TiO₂ e Ti₂O₃. O titânio é um metal reativo e o dano ao filme de óxidos é imediatamente reparado na presença de ar ou de meios de oxidação, tal como poderia ocorrer no corpo humano (Okazaki *et al.*, 2005). No entanto, a passividade da camada superficial de óxidos pode não ser suficiente para evitar a liberação de partículas de titânio, alumínio ou vanádio em tecidos, órgãos e fluidos corporais associados a implantes de titânio, particularmente de Ti-6Al-4V (Bordji *et al.*, 1996).

4. Complicações associadas aos implantes de titânio comercialmente puro e de ligas de titânio

Apesar da sua popularidade como material biocompatível para a produção de implantes na área do esqueleto maxilo-facial, há relatos de toxicidade e hipersensibilidade associadas ao titânio (Harloff *et al.*, 2010). Embora ainda não existam evidências claras de danos a longo prazo causados pela retenção de dispositivos de titânio empregados para osteossíntese, estudos têm documentado a presença de partículas de titânio nos tecidos moles circunjacentes a placas e miniplacas de titânio empregadas no esqueleto maxilo-facial (Acero *et al.*, 1999; Langford & Frame, 2002b; Theologie-Lygidakis *et al.*, 2007). Neste contexto, questões pertinentes aos cirurgiões concernem à possível existência de vestígios de titânio nos tecidos após a implantação de dispositivos para osteossíntese e, mais importante, se isso poderia justificar a remoção destes implantes após o período de reparo ósseo (Theologie-Lygidakis *et al.*, 2007).

As principais razões descritas na literatura para remoção das placas e parafusos consistem de infecção, exposição do material, palpabilidade, perda de parafusos, fratura das placas, dor ou desconforto local, necessidade de um segundo procedimento cirúrgico e sensibilidade térmica. Uma outra razão descrita pelos autores é a solicitação de remoção feita por alguns pacientes, ainda que assintomáticos (Rallis *et al.*, 2006; Bakathir *et al.*, 2008; Campbell *et al.*, 2009; Haraji *et al.*, 2009; Kuhlefeldt *et al.*, 2010).

Um dos muitos requisitos universais dos implantes, onde quer que eles sejam utilizados no corpo, é a capacidade de formação de uma unidade mecânica estável com os tecidos duros ou moles circunjacentes. Um implante instável pode funcionar de forma menos eficiente ou ainda pode induzir uma resposta tecidual exacerbada. Em ambos os casos, pode ocasionar desconforto ao paciente (Oshida *et al.*, 2010).

Todos os biomateriais metálicos em contato com os tecidos biológicos estão sujeitos ao processo de corrosão, que pode resultar em mudanças

estruturais do material e biológicas do hospedeiro, as quais consistem em uma das possíveis causas de falha dos dispositivos implantáveis (Olmedo *et al.*, 2008a). A resistência à corrosão e à tribocorrosão é de fundamental importância para as propriedades mecânicas e o comportamento dos implantes metálicos no que concerne à biocompatibilidade (Plecko *et al.*, 2012).

5. Osseointegração e fatores de insucesso no tratamento com implantes dentários

A Osseointegração é descrita como "um processo em que uma fixação rígida clinicamente assintomática com um material aloplástico é atingida e mantida ao osso durante o carregamento funcional" (Zarb & Albrektsson, 1991) e foi primeiro definida por Brånemark *et al.* (1977). A implicação dessa descoberta determinou a utilização dos implantes dentários de titânio, os quais constituem hoje uma opção de tratamento amplamente utilizada e previsível para a reabilitação oral de pacientes parcial ou totalmente edêntulos. Embora as taxas de sucesso sejam altas, o fracasso no tratamento com implantes dentários ainda representa um desafio clínico, psicossocial e financeiro significativo para profissionais e pacientes (Mardinger *et al.*, 2008).

Fatores relacionados ao implante dentário, como o seu diâmetro, comprimento e tratamento de superfície, assim como fatores relacionados ao paciente, como qualidade óssea, quantidade óssea disponível, topografia óssea regional, hábitos parafuncionais, vícios e hábitos deletérios podem influenciar significativamente na permanência dos implantes a longo prazo (Paquette *et al.*, 2006; Sayardoust *et al.*, 2013). Outros fatores, como o trauma cirúrgico associado ao excesso de calor gerado durante a confecção do leito receptor, e uma capacidade de reparo e cicatrização diminuídas também têm sido relatados (Siddiqi *et al.*, 2011).

Siddiqi *et al.* (2011) afirmam que processos patológicos que levam a falhas tardias dos implantes dentários podem ocorrer devido à infecção peri-implantar, sobrecarga biomecânica ou uma combinação de ambos.

Os processos de modificação da superfície dos implantes dentários são também capazes de ocasionar alterações em moléculas componentes dos implantes. Durante o processo de ataque ácido, um método popular de texturização da superfície dos implantes dentários, a camada de óxido de titânio que reveste externamente os implantes é dissolvida e íons de Hidrogênio (H) difundem-se para a superfície do implante. Estes íons enriquecem a superfície do titânio com H e um precipitado de Hidreto de Titânio (TiH) (Szmukler-Moncler *et al.*, 2010). De acordo com as especificações normativas F67 e F136 da Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM), a quantidade máxima de H permitida nos implantes dentários é de 150 ppm quando é utilizado titânio puro e de 120 ppm quando são utilizadas ligas de titânio. A razão para esta determinação é que acima deste valor estipulado, o hidrogênio se precipita em agulhas de hidreto de titânio, o que afeta as propriedades de fadiga mecânica do titânio. Szmukler-Moncler *et al.* (2010) sugerem que as agulhas de hidreto de titânio devem ser avaliadas através de análise metalográfica. Da mesma forma que instituições como a ASTM estabelecem valores de tolerância para a presença do H nos implantes dentários, outros elementos também têm seus valores limítrofes estipulados.

Falha na osseointegração associada à hipersensibilidade a implantes de ligas de titânio tem sido descrita. Elementos considerados impurezas ou contaminantes como Alumínio, Berílio, Cádmio, Cobalto, Cromo, Cobre, Ferro, Háfnio, Magnésio, Molibdênio, Níquel, Paládio e Vanádio foram encontrados em implantes e sugere-se que estejam associados a reações de hipersensibilidade que interferem no processo de osseointegração (Harloff *et al.*, 2010).

Níquel e Cromo, por exemplo, são metais que induzem reações de hipersensibilidade. Produtos à base de titânio que contêm níquel em sua

composição podem causar reação tecidual localizada em alguns pacientes (Chaturvedi, 2009). Da mesma forma, alguns dos metais que fazem parte da própria composição de algumas ligas têm sido descritos como possíveis agentes causadores de reações teciduais, como é o caso do Vanádio, o qual está presente na liga Ti-6Al-4V. Citotoxicidade e formação de óxidos prejudiciais aos tecidos, resultantes da degradação *in vivo*, têm sido associados ao Vanádio (Okazaki & Gotoh, 2005).

A estrutura metalográfica é um dos fatores que influenciam o risco de fratura de um produto composto por metais (Cotrim-Ferreira *et al.*, 2010). A microestrutura exerce grande influência sobre as propriedades dos metais e ligas e o sucesso de sua utilização. A determinação e o controle da microestrutura requerem a análise através da metalografia. O objetivo primário da análise metalográfica é avaliar a estrutura dos metais e suas ligas por meio de microscopia (ASTM E3-01, 2007).

A avaliação da composição química dos materiais metálicos, por sua vez, é realizada através de outros tipos de análises, dentre as quais pode-se destacar a análise de gases e a análise por energia dispersiva de raios-X (EDX).

A proposta do presente trabalho, desta forma, foi avaliar através de análises físicas e químicas a microestrutura e a composição dos implantes dentários, placas e parafusos para osteossíntese removidos de pacientes que apresentaram reparo tecidual deficiente, falta de osseointegração, dentre outras condições clínicas indicativas da necessidade de remoção destes implantes. A avaliação das amostras foi feita através do emprego de análises metalográfica, de gases e de espectrometria por energia dispersiva de raios-X (EDX).

Desta forma, os objetivos gerais foram avaliar se os implantes removidos apresentavam-se dentro das especificações e relacionar os resultados obtidos a partir das análises das amostras com os aspectos clínicos apresentados pelos pacientes dos quais tais amostras foram obtidas.

CAPÍTULO 1

REMOVAL OF BONE PLATES AND SCREWS IN MAXILLOFACIAL SURGERY: EVALUATION BY METALLOGRAPHIC, GAS AND ENERGY DISPERSIVE X-RAY ANALYSES

ABSTRACT

Purpose: To evaluate the microscopic structure and chemical composition of titanium bone plates and screws retrieved from patients with clinical indication and to relate the results with the clinical conditions associated with these devices removal. Materials and Methods: Osteosynthesis plates and screws retrieved from 30 patients between January 2010 and September 2013 were studied by metallographic, gas and energy dispersive X-ray (EDX) analyses. Medical records of these patients were reviewed and the following data were recorded for all patients: age, gender, type of surgical procedure that led to the devices insertion, time between plates and screws insertion and removal (retention period), indication for removal, site of removal and general medical condition. Results: Forty-eight plates and 238 screws were retrieved. Twenty-two (73.3%) patients were male and 8 (26.7%) female, with an age range of 13–70 years (mean 34.7 ± 13.8 years) at plate removal time. The period since plates and screws insertion until removal ranged between 11 days and 10 years, with a mean time of 23.1 months. All the plates and screws were within the ASTM (American Society for Testing and Materials) F67 and F136 specifications in metallographic and energy dispersive X-ray analyses. Metallographic analysis revealed that all the plates were manufactured from commercially pure titanium (cp Ti). The plates studied by EDX analysis presented greater than 99.7% titanium by mass. The screw samples analyzed consisted of Ti-6Al-4V alloy, except 4 samples, which consisted of commercially pure titanium. At gas analysis of Ti-6Al-4V screw samples, hydrogen (H) analysis revealed only one sample with a value above the regulated (0.037%)

by ASTM specifications while oxygen (O) analysis revealed that three samples were out of the standard values, and one of them was the same sample with a high H value. One cp Ti screw sample presented O value above the standard (0.325%). For titanium plates, one sample also presented an oxygen analysis value above the standard (0.267%). Conclusions: Plates and screws physical properties and chemical composition did not corresponded with the need of these devices removal and the time of retention.

Keywords: Titanium; Fracture fixation, Internal; Fixation devices, Internal; Orthognathic surgery; Bone plates; Bone screws; Chemical analysis

INTRODUCTION

Bone plates have been used for osteosynthesis in the oral and maxillofacial region since the late 19th century, although modern internal fixation devices have gained more popularity since Champy in 1978 (Champy *et al.*, 1978). Nowadays, titanium bone plates are an important part in the management of facial bone trauma, orthognathic, craniofacial and maxillofacial reconstructive surgery (Bakathir *et al.*, 2008; Haraji *et al.*, 2009). It has been suggested that they are suitable as permanent implants because the biological compatibility of titanium is superior to that of other materials such as stainless steel (Plecko *et al.*, 2012).

However, there is no consensus in the oral and maxillofacial surgery literature regarding the removal of bone plates, so their long-term management remains somewhat controversial (Bakathir *et al.*, 2008). Early systems were generally large, bulky and fabricated of stainless steel or cobalt chrome, and as part of the overall treatment plan it was advocated that these fixation devices should be removed after they ceased to function (Champy *et al.*, 1978).

Despite excellent clinical performance presented by titanium plates, doubts have emerged about their long-term behavior in tissues and their potential local and systemic side effects. There is agreement that in symptomatic cases,

plates should be removed, but there is no consensus among maxillofacial surgeons on the need for routine plates removal in asymptomatic cases (O'Connell *et al.*, 2009). Most papers do not suggest bone plates removal and it has been undertaken only when there are symptoms associated (Rosenberg *et al.*, 1993; Bhatt & Langford, 2003; Rallis *et al.*, 2006).

Adverse outcomes of bone plates requiring removal include prominence and palpability, infection, plate migration, exposure and temperature intolerance. Infection and exposure have been the most common causes for plate removal associated with fractures of the jaws, while prominence and pain are the main reasons for bone plates removal in the midface (Campbell & Lin, 2009).

A concern about leaving metal plates and screws in the tissues is the possibility of corrosion (Langford & Frame, 2002a). Pigmented deposits in the tissues adjacent to maxillofacial plates are described in different studies and have been reported to be titanium particles (Acero *et al.*, 1999; Langford & Frame, 2002b; Theologie-Lygidakis *et al.*, 2007). Various mechanisms, including mechanical wear, electrochemical corrosion and mechanical disruption during either insertion or removal may account for such local metal release and potential dissemination (Langford & Frame, 2002a; Thomas *et al.*, 2013).

The aim of the present study was to evaluate the microscopic structure and chemical composition of titanium bone plates and screws retrieved from patients with clinical indication and to relate the results with the clinical conditions associated with these devices removal.

MATERIALS AND METHODS

This study was approved by the ethics committee on human research of Piracicaba Dental School, under the number 019/2013.

The experimental population comprised 30 patients from whom plates and associated screws were removed from January 2010 to September 2013. From two of these patients, only screws were removed. The devices were removed

due to clinical indications, such as infection, exposure, pain, screws loosening, palpability and elective secondary procedures at the same area. After removed, plates and screws were stored in a sterile container and identified with a number corresponding to each patient.

Patients medical records were examined and the following data were recorded: age, gender, type of surgical procedure that led to plates and screws insertion, time between insertion and removal of these devices (retention period), indication for plates and screws removal, site of removal and general medical condition.

The evaluation of plates and screws samples was performed by metallographic, gas and energy dispersive X-ray (EDX) analyses. The preparation and analyses of samples were made according to the American Society for Testing and Materials (ASTM) specifications – Designations E 1447, E 1409, E3 – 01, F136 and F67.

The samples used for metallographic and energy dispersive X-ray (EDX) analyses consisted of part of each bone plate retrieved and one of the screws associated. The metallographic analysis was performed for all the samples. EDX analysis was performed for 13 plate samples and 12 screw samples. For gas analysis, the samples consisted of bone plates fragments and associated screws. This analysis was performed for 12 patients.

After preparation, the samples were subjected to metallographic analysis by use of an optical microscope (Olympus® Model BX51M), at magnifications of 200x and 500x and the microstructure of each plate and screw sample was determined.

The energy dispersive X-ray analysis was used to confirm the chemical composition of the samples. For this analysis, the samples were evaluated by using an Energy Dispersive X-ray Spectrometer (Shimadzu® Model EDX-720) and it was possible to determine the mass percentage of Ti and Fe in samples of commercially pure Ti (cp Ti) and the mass percentage of the constituent elements of Ti alloy (Ti, Fe, Al and V) for Ti-6Al-4V alloy samples, respectively.

To perform gas analysis, it is necessary a sufficient amount of weight and size of each sample, since the fusion process requires similar dimensions and weight between the segments of the samples, which are subjected to two or three different processes analysis to be established a mean value obtained for each element.

Thus, only part of the plates and screws had enough material for submission to this analysis, prioritizing the evaluation and determination of the elements hydrogen (H), oxygen (O) and nitrogen (N) by using an Oxygen Nitrogen Hydrogen Determinator (Eltra® ONH - 2000). Likewise, only a small portion of plates and screws were also subjected to analysis and determination of carbon (C) by using a Carbon Sulfur Determinator (Eltra® CS - 2000).

The results obtained by metallographic, EDX and gas analyses were compared with ASTM standard specifications. The ASTM F67 Designation was applied for cp Ti samples and the ASTM F136 Designation was applied for Ti-6Al-4V alloy samples.

To evaluate the clinical factors associated with plates and screws removed, descriptive analysis of data collected from medical records was performed and chi-square (χ^2) test was applied. The results were considered statistical significant for $p < 0.05$.

RESULTS

During the 4-year period of this study, 30 patients underwent plate removal, 22 (73.3%) were male and 8 (26.7%) female. Their average age was 34.7 ± 13.8 years (range 13 - 70 years) at plate and screws removal time. The mean time between insertion and removal was 23.1 ± 29.6 months (range 11 days - 10 years).

Patients had undergone osteosynthesis for fracture repair in the maxillofacial area in 18 (60.0%) cases, for orthognathic surgery in 8 (26.6%) cases

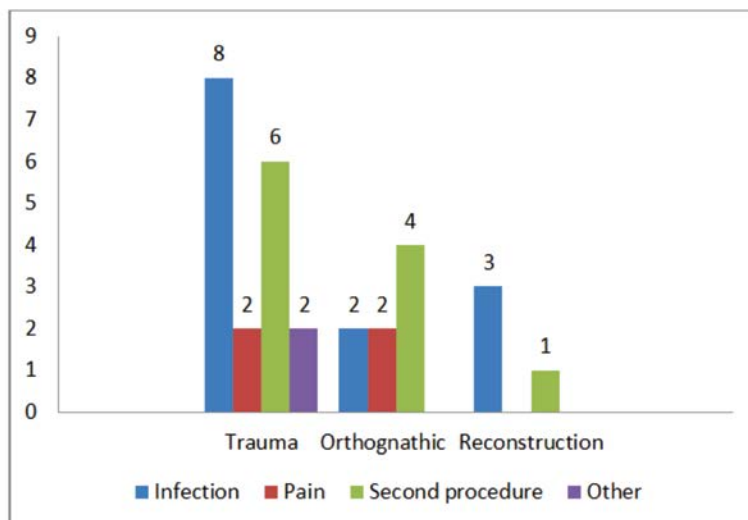
and reconstructive surgery due to maxillofacial tumors and other lesions in 4 (13.3%) cases.

The site of plate and screws removal was the mandible in 20 (66.6%) patients, and maxilla/middle third of the face in 10 (33.3%) patients. No statistical significance was observed when the variables gender and site of plates/screws removal were related ($X^2= 0,34$; $p= 0,56$).

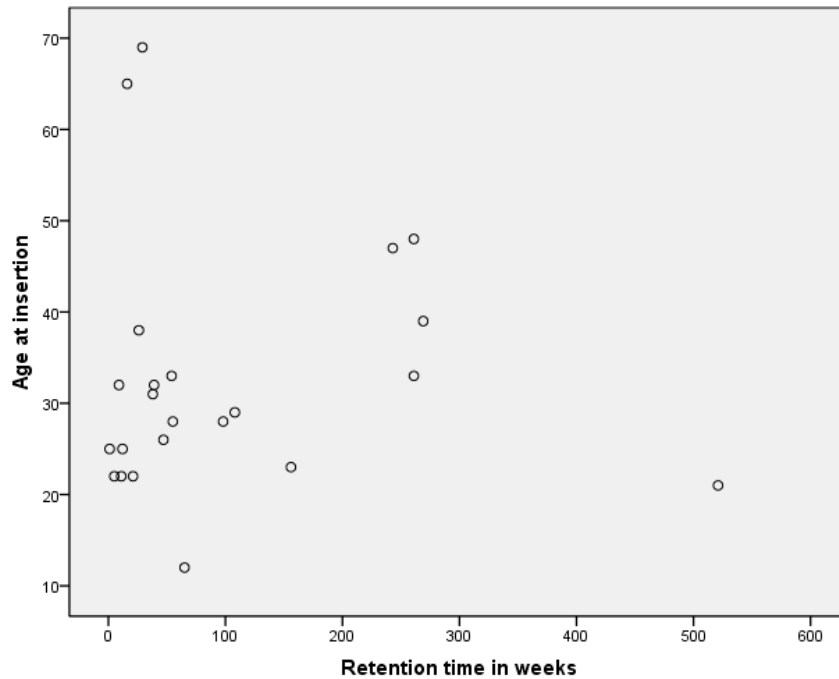
The indications for plate/screws removal consisted of infection in 13 (43.3%) cases, pain in 4 (13.3%) cases, second surgical procedure (i.e. reconstructive procedures, dental implants insertion) in 11 (36.6%) cases, screw loosening in 1 (3.3%) case and 1 (3.3%) case of dehiscence and intra-oral exposure device. Six patients (20.0%) presented medical diseases (i.e. hypertension, diabetes, hypothyroidism). The distribution of indications for osteosynthesis devices removal according to surgical procedure can be observed in Graph 1.

In Graph 2, the relation between plates/screws retention period and patient age at insertion can be observed.

Graph 1. Reasons for plates and screws removal x surgical procedure



Graph 2. Plates and screws retention period (in weeks) x age at insertion



Metallographic analysis revealed that all the plates were manufactured from commercially pure titanium. All the plates studied by EDX analysis presented greater than 99.7% titanium by mass. The screw samples analyzed consisted of Ti-6Al-4V alloy, except 4 samples, which consisted of commercially pure titanium. All the samples were within ASTM F67 and F136 specifications according to metallographic and EDX analyses. At metallographic analysis, all the plates and screws samples manufactured from cp Ti presented a microscopic uniform appearance, with no "α case" (figure 1). All the screw samples manufactured from Ti-6Al-4V alloy were composed of globular α + β phases finely dispersed, with no "α case" (figure 2).

For Ti-6Al-4V screw samples, hydrogen (H) analysis revealed one sample with a value above the regulated (0.037%) by ASTM specifications while oxygen (O) analysis revealed that three samples were out of the standard values, and one of them was the same sample with a high H value. For cp Ti screws, one

sample presented O value (0.325%) above ASTM specifications. For titanium plates, whereas maxillofacial plates are manufactured from commercially pure titanium grade 2, one plate sample presented an oxygen analysis value above the standard (0.267%). Chemical analyses (gas and EDX) ASTM standard values and sample results are presented in tables 1 and 2. In table 3, data of samples that presented H and/or O values outside ASTM specifications at gas analysis are described.

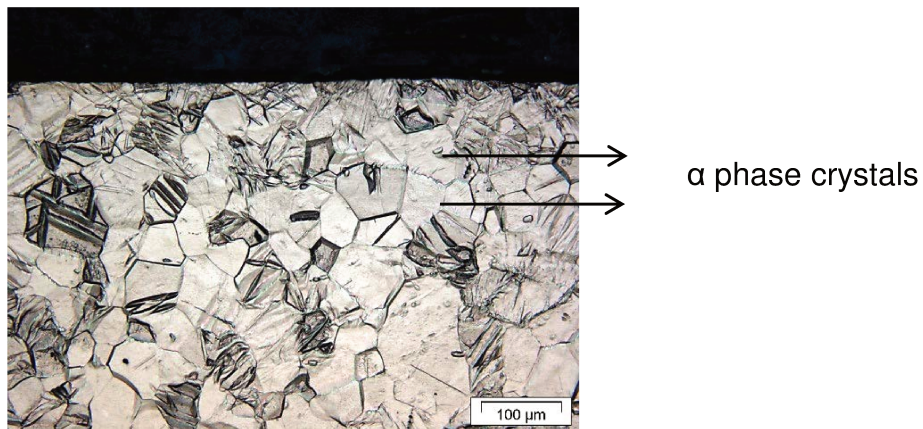


Figure 1. Plate sample metallographic analysis revealing the microscopic uniform appearance of commercially pure titanium, with no “ α case”. Magnification of 200X

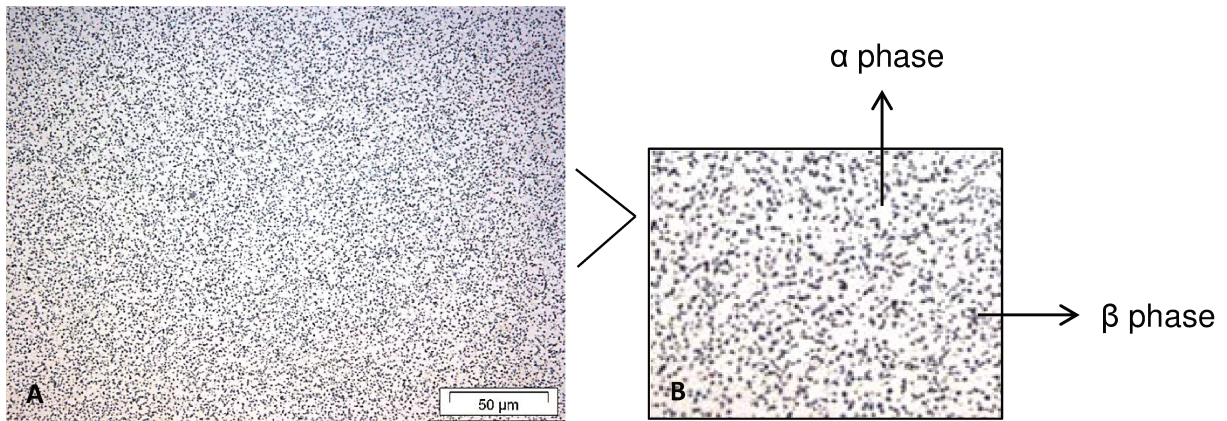


Figure 2. A. Screw sample metallographic analysis revealing the microscopic appearance of Ti-6Al-4V alloy composed of globular $\alpha + \beta$ phases finely dispersed, with no " α case". Magnification of 500X. B. Close up view for identification of α and β phases

Table 1. Chemical tolerance values for Ti-6Al-4V implants and analyzed sample values for Ti-6Al-4V screws

Element	Standard composition %	Samples minimum and	
	(mass) ¹	maximum values (%)	Samples (n)
Nitrogen	0.05	0.004 - 0.014	8
Carbon	0.08	-	-
Hydrogen	0.012	0.002 - 0.037	11
Oxygen	0.13	0.099 - 0.199	9
Iron	0.25	0.05 - 0.21	9
Aluminum	5.5–6.50	5.86 - 6.25	9
Vanadium	3.5 - 4.5	4.01 - 4.32	9
Titanium *	balance	89.37 - 89.93	9

1. ASTM F136 Designation

* The percentage of titanium is determined by difference and need not be determined or certified

Table 2. Chemical tolerance values for Ti commercially pure implants and variation of values found for plates and screws analyzed sample

Element	Grade 1*	Grade 2*	Grade 3*	Grade 4*	Plates	Plate		Screw
						samples (n)	Screws	samples (n)
Nitrogen	0.03	0.03	0.05	0.05	0.002 - 0.012	10	-	-
Carbon	0.08	0.08	0.08	0.08	0.020 - 0.046	5	-	-
Hydrogen	0.015	0.015	0.015	0.015	0.001 - 0.007	12	0.005	1
Oxygen	0.18	0.25	0.35	0.40	0.077 - 0.267	9	0.325	1
Iron	0.2	0.3	0.3	0.5	0.07 - 0.30	13	0.05 - 0.10	3
Titanium**	balance	balance	balance	balance	99.70 - 99.94	13	99.90 - 99.95	3

* ASTM F67 Designation

** The percentage of titanium is determined by difference and need not be determined or certified

Table 3. Data of samples that presented O and/or H values outside the ASTM specifications at gas analysis

Time of retention	H value*	O value*	Implant	Type of Ti	Reason for insertion	Reason for removal
11 days	0.005	0.325	Screw	cp Ti	Trauma	Second procedure
6 months	0.006	0.199	Screw	Ti-6Al-4V	Trauma	Second procedure
12 months	0.037	0.173	Screw	Ti-6Al-4V	Trauma	Second procedure
4 years	0.001	0.267	Plate	cp Ti	Reconstruction	Infection
Not recorded	0.003	0.196	Screw	Ti-6Al-4V	Trauma	Second procedure

* In red H and O values outside the ASTM F67 and F136 specifications

DISCUSSION

According to Gilardino *et al.* (2009), complication rates associated with the use of internal fixation titanium are influenced by the indication setting (i.e. elective and orthognathic surgery vs facial trauma) and factors such as bone fragmentation, devitalized tissue and contamination. In the present study, most patients (18 cases) who underwent plates removal had undergone osteosynthesis due to maxillofacial trauma, of which 17 corresponded to mandibular fractures. Similar results were found by O'Connell *et al.* (2009) in their study, in which most of the plates were removed from patients submitted to maxillofacial trauma repair (97%), particularly in those with mandibular fractures (81%). This can be explained by the fact that in maxillofacial trauma, there is a major damage to tissue vascularization when compared to elective procedures such as orthognathic surgery, in which the osteotomies are performed in a planned manner and with less harm to the integrity of the vessels and periosteum. Likewise, the possibility of contamination associated with maxillofacial trauma mechanism is a factor that can contribute to a higher rate of postoperative infection of these devices when compared to elective surgery.

The location of plates on the facial skeleton may also influence symptoms and subsequent internal fixation removal (Bhatt *et al.*, 2005). Although Brown *et al.* (1989) have reported that there was no relation between the site of plates and their survival, in many studies mandible is the main site of plate removal (Langford & Frame, 2002a; Rallis *et al.*, 2006; Theologie-Lygidakis *et al.*, 2007; Bakathir *et al.*, 2008), as observed in the present study, in which 66,6% of patients had plates and screws removed from mandible. The highest rate of removal of osteosynthesis plates employed in the mandible, seen in the present study as well as in the other studies above mentioned is probably due to the fact that mandibular bone structure is more cortical when compared with the other facial bones and its vascularization comes mainly from alveolar inferior artery and periosteum, both of which are frequently injured during the trauma and surgical procedure respectively.

Infection was the main reason for plates and screws removal in the present study, in agreement with results presented by Bhatt *et al.* (2005), Rallis *et al.* (2006) and Bakathir *et al.* (2008). Infection process occurs probably because these areas with relative frequency are detached from the periosteum during the surgical procedure and this diminishes the bone blood supply. Furthermore, the thickness of the mucosa when the surgical approach is done inside the mouth brings greater possibility of plate exposure. For Rallis *et al.* (2006), infection and exposure can be present in any facial region but they were mainly associated with plates in the body and external oblique line of the mandible, and the anterior wall of the antrum. The authors affirm that plates in these areas tend to lie directly under the mucoperiosteum and are prone to repeated trauma from mastication and dentures (Rallis *et al.*, 2006).

In the present study, the plate sample showing value above the standard for oxygen in gas analysis had remained *in situ* for 4 years and was removed due to infection, which could suggest a possible oxidation of the material due to a longer period of time *in situ* or to an intra-oral exposure associated with the infectious process. However, other plates analyzed by gas analysis had been removed after a longer period *in situ* and showed no abnormal oxygen values. Thus, a possible relationship between retention time of these plates and increased elements values in gas analysis has not been verified.

Among the four screw samples which had values above the standard in oxygen analysis, the sample with the highest value (0.325%) was a cp Ti screw that remained *in situ* for less time (11 days). This result suggest that the changed value of O in this sample that remained for only 11 days was due to the manufacturing process and not due to the conditions attached to its use in the patient. All the four screw samples with O values above the standard were removed due to the need of a second surgical procedure, without associated infection or devices exposure. Thus, the reason for these devices removal does not seem to be associated with the changed values found.

According to Peters *et al.* (2003), the high reactivity with oxygen and hydrogen from the surrounding environment is a drawback of titanium alloys and can result in embrittlement of the material. Thus, high percentages of these elements in titanium plates and screws, such as verified in samples above mentioned could have an influence on possible plates and screws fractures. Szmukler-Moncler *et al.* (2010) affirm that solubility of H in β -Ti form is much higher than in α -Ti, because the body-centered cubic structure is able to accommodate larger amount of interstitial elements than the α hexagonal structure. Thus, higher concentrations of H may be present in the Ti cubic form. This may account for the highest percentage of H found for a sample of Ti-6Al-4V screw, as seen in tables 1 and 3.

Bhatt *et al.* (2005) affirm that increased age at insertion seems to have an influence on plate survival overall. Falter *et al.* (2011), in a clinical study with orthognathic surgery patients, had a percentage of plate removal of 27.5%. The average age was 26.9 years (range 15-65 years). They found an average time between plates insertion and removal of 9.9 months. More women (31.7%) than men (20.3%) had plates removed, but age was not a factor. Manor *et al.* (1999), on the other hand, reported increased rates of removal above the age of 30 years. In the present study, 50% of patients had above 30 years of age at the moment of plate and screws insertion. The mean age at plate removal time for orthognathic surgery patients was 43.1 years. Considering the variables age at period of plates/ screws insertion and time of retention for all the procedures, it was not possible to establish a correlation because the samples distribution does not follow a normal pattern, which was verified by Shapiro-Wilk test and observed in Graph 2. This may be due to the limited number of samples studied.

By metallographic analysis performed for all samples, it was possible to identify and determine not only the microstructure as regards the arrangement of the crystals but also the nature of the titanium, if pure or alloy form, as well as verify the absence of the " α case" in all samples. The " α case" is considered a disadvantage of casting processes and manufacturing of Ti alloys, which may be

associated with the initiation and propagation of materials cracks (Sung & Kim, 2005). Thus, it must be highlighted the importance of noting the adequacy and quality of the material used by Brazilian companies, since the samples analyzed were from national and imported manufacturers.

The microstructure and chemical composition have fundamental importance and exert substantial influence on metallic implants properties, especially with regard to their mechanical behavior (Peters *et al.*, 2003). Titanium screws marketed in the internal fixation systems are commonly produced from titanium alloy and Ti-6Al-4V alloy is the most widely used. On the other hand, the osteosynthesis plates are generally produced from commercially pure titanium, usually grade 2. Four screw samples analyzed were composed of cp Ti and not of Ti-6Al-4V alloy like the others, which may lead to a greater possibility of frictional wear during the screws insertion and possibly a less corrosion resistance of these screws.

In the present study, the physical properties and chemical composition of plates and screws samples evaluated did not corresponded with the clinical indications for removal nor with the time of retention of these devices. Thus, the authors do not indicate and do not see the need for routine removal of these osteosynthesis implants after installation, except when there is a clinical indication.

However, more studies and analyses, as scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are required and may be performed in order to better clarify the possible relationship between plates and screws structure and composition properties and the need of these implants removal, especially regarding to the presence of contaminants and adjacent tissue changes. For this, it is also important to perform histopathological examination of soft tissues adjacent to these plates and screws removed.

CONCLUSION

Plates and screws microstructure and chemical composition did not corresponded with the need of these devices removal and the retention period. Thus, the authors do not indicate and do not see the need for routine removal of these osteosynthesis implants after installation, except when there is a clinical indication, as in symptomatic cases.

REFERENCES

Acero J, Calderon J, Salmeron JI, Verdaguer JJ, Concejo C, Somacarrera ML. The behaviour of titanium as a biomaterial: microscopy study of plates and surrounding tissues in facial osteosynthesis. *J Craniomaxillofac Surg.* 1999; 27: 117- 23

ASTM F67 Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). American Society for Testing and Materials, 2006

ASTM E3 – 01 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials. American Society for Testing and Materials, 2007

ASTM E 1409 – 08 Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by the Inert Gas Fusion Technique. American Society for Testing and Materials , 2008

ASTM E 1447 – 09 Standard Test Method for Determination of Hydrogen in Titanium and Titanium Alloys by Inert Gas Fusion Thermal Conductivity/Infrared Detection Method. American Society for Testing and Materials, 2009

ASTM F136 – 12a. Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). American Society for Testing and Materials, 2012

Bakathir AA, Margasahayam MV, Al-Ismaily MI. Removal of bone plates in patients with maxillofacial trauma: a retrospective study. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2008; 105: 32-7

Bhatt V, Chhabra P, Dover MS. Removal of miniplates in maxillofacial surgery: a follow-up study. *J Oral Maxillofac Surg.* 2005; 63: 756-60

Bhatt V, Langford RJ. Removal of miniplates in maxillofacial surgery: university hospital Birmingham experience. *J Oral Maxillofac Surg.* 2003; 61: 553–6

Brown JS, Trotter M, Cliffe J, Ward-Booth RP, Williams ED. The fate of miniplate in facial trauma and orthognathic surgery: a retrospective study. *Br J Oral Maxillofac Surg* 1989; 27: 306-15

Campbell CA, Lin KY. Complications of Rigid Internal Fixation. *Cranio-maxillofac Trauma Reconstr.* 2009; 2 (1): 41-7

Champy M, Jaegar JH, Lodde JP, Muster D, Schmitt R. Mandibular osteosynthesis by miniature screwed plates via buccal approach. *J Oral Maxillofac Surg.* 1978; 6:14-21

Falter B, Schepers S, Vrielinck L, Lambrichts I, Politis C. Plate removal following orthognathic surgery *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod.* 2011; 112: 737-43

Gilardino MS, Chen E, Bartlett SP. Choice of Internal Rigid Fixation Materials in the Treatment of Facial Fractures. *Cranio-maxillofac Trauma Reconstr.* 2009; 2(1): 49–60

Haraji A, Motamedi MH, Moharamnejad N. Causes and incidence of miniplate removal following Le Fort I osteotomy. *Eplasty.* 2009; 12(9): 45

Langford RJ, Frame JW. Surface analysis of titanium maxillofacial plates and screws retrieved from patients. *Int J Oral Maxillofac Surg.* 2002; 31: 511–8 (a)

Langford RJ, Frame JW. Tissue changes adjacent to titanium plates in patients. *J Craniomaxillofac Surg.* 2002; 30: 103–7 (b)

Manor Y, Cbaushu G, Taicher S. Risk Factors Contributing to Symptomatic Plate Removal in Orthognathic Surgery Patients. *J Oral Maxillofac Surg.* 1999; 57: 679-82

O’Connell J, Murphy C, Ikeagwuani O, Adley C, Kearns G. The fate of titanium miniplates and screws used in maxillofacial surgery: A 10 year retrospective study. *Int J Oral Maxillofac Surg.* 2009; 38: 731–5

Peters M, Hemptenmacher J, Kumpfert J, Leyens C. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications.* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003; pp. 1-35

Plecko M, Sievert C, Andermatt D, Frigg R, Kronen P, Klein K, *et al.* Osseointegration and biocompatibility of different metal implants – a comparative experimental investigation in sheep. *BMC Musculoskelet Disord.* 2012; 13: 32-44

Rallis G, Mourouzis C, Papakosta V, Papanastasiou G, Zachariades N. Reasons for miniplate removal following maxillofacial trauma: A 4-year study. *J Craniomaxillofac Surg.* 2006; 34: 435–9

Rosenberg A, Grätz KW, Sailer HF. Should titanium miniplates be removed after bone healing is complete? *Int J Oral Maxillofac Surg.* 1993; 22: 185–8

Sung S-Y, Kim Y-J. Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings. *Mater Sci Eng A.* 2005; 405: 173–7

Szmukler-Moncler S, Bischof M, Nedir R, Ermrich M. Titanium hydride and hydrogen concentration in acid-etched commercially pure titanium and titanium

alloy implants: a comparative analysis of five implant systems. *Clin Oral Implants Res.* 2010; 21(9): 944-50

Theologie-Lygidakis N, Iatro I, Eliades G, Papanikolaou S. A retrieval study on morphological and chemical changes of titanium osteosynthesis plates and adjacent tissues. *J Craniomaxillofac Surg.* 2007; 35: 168–76

Thomas P, Iglhaut G, Wollenberg A, Cadosch D, Summer B. Allergy or Tolerance: Reduced Inflammatory Cytokine Response and Concomitant IL-10 Production of Lymphocytes and Monocytes in Symptom-Free Titanium Dental Implant Patients. *Biomed Res Int.* 2013, Article ID 539834, 9 pages. doi:10.1155/2013/539834. [Epub ahead of print]

CAPÍTULO 2

TITANIUM DENTAL IMPLANTS FAILURE: EVALUATION BY METALLOGRAPHIC AND ENERGY DISPERSIVE X-RAY ANALYSES

ABSTRACT

Purpose: To evaluate the microscopic structure and chemical composition of titanium dental implants removed from patients in cases of implants failure and to relate the results with the clinical factors associated with the dental implants treatment of these patients. Materials and Methods: Thirty-eight dental implants removed from 29 patients between January 2012 and September 2013 were studied by metallographic analysis and seven of these implants were also studied by energy dispersive X-ray (EDX) analysis. Patients medical records were examined and the following data were recorded for all patients: age, gender, site, implant failure time (early vs late), time between dental implants insertion and removal, indication for removal and general medical condition. Results: The period since dental implant insertion until removal ranged between 26 days and 10 years (mean time 54.6 ± 88.1 weeks). Lack of osseointegration without symptomatology or signs of infection was the main reason for implants failure, corresponding to 55.17% of cases. Nine (31.03%) patients presented lack of osseointegration associated with symptoms such as pain and/or signs of infection and the remaining 4 (13.79%) patients had implants removed due to other reasons (i.e. fracture of a component, hyperplastic reaction and bad positioning). Seventeen (58.6%) patients presented implant failures in maxilla while 12 (41.4%) patients in mandible. Metallographic analysis revealed that all the dental implants were manufactured from commercially pure titanium, presenting a microscopic uniform appearance, with no “ α case”. The implants studied by EDX analysis presented between 99.85% and 99.87% of titanium and 0.13% to 0.15% of iron by mass. All the implants evaluated were within the ASTM (American Society for Testing and

Materials) F67 specification in both metallographic and energy dispersive X-ray analyses. Conclusion: There was no relationship between dental implants failure and the microscopic structure and chemical composition of these devices.

Keywords: Dental implant, Osseointegration, Chemical analysis, Titanium

INTRODUCTION

The goal of modern dentistry is to restore the patient to normal function, speech, health and aesthetics, regardless of atrophy or injury of the stomatognathic system (Oshida *et al.*, 2010). Dental implants have been widely used for the restoration of missing teeth (Kim *et al.*, 2011). The high predictability of implant dentistry has popularized its use during the past 25 years (Manor *et al.*, 2009). However, although success rates are high, failed implant treatment still represents a significant clinical, psycho-social and financial challenge for clinicians and patients (Mardinger *et al.*, 2008).

Implant failure timing is used for classification. Early failure occurs before or at abutment connection. It is suggested to occur because of failure to establish osseointegration. Late failure occurs after abutments exposure to the oral microbial environment and occlusal loading. It is suggested to occur because of failure to maintain the established osseointegration (Alssadi *et al.*, 2008; Manor *et al.*, 2009). Loss of osseointegration is an undesirable and often multi-factorial event. Many reasons for early and late implant failure have been reported in the literature. Factors including surgical trauma, impaired healing ability, bone characteristics, systemic diseases, parafunctional habits, smoking, chronic periodontitis, inappropriate prosthesis and implant-related factors have been implicated (Siddiqi *et al.*, 2010).

Titanium has long been regarded as a biocompatible material with high corrosion resistance due to its thin protective oxide layer, which spontaneously

develops on its surface when exposed to air (Okazaki *et al.*, 2005). However, lack of osseointegration associated with hypersensitivity to implants of titanium has been described. Elements considered as impurities or contaminants such as aluminum, beryllium, cadmium, cobalt, chromium, copper, iron, hafnium, magnesium, molybdenum, nickel, palladium and vanadium were found in titanium implants, which suggest an association with hypersensitivity reactions that may interfere in the osseointegration process (Harloff *et al.*, 2010).

The aim of the present study was to evaluate the microscopic structure and chemical composition of titanium dental implants removed from patients in cases of implant failure and to relate the results with the clinical factors associated with the dental implants treatment of these patients.

MATERIALS AND METHODS

This study was approved by the ethics committee on human research of Piracicaba Dental School under the number 019/2013.

The experimental population comprised 29 patients from whom 38 dental implants were removed due to clinical indication during the period of January 2012 to September 2013. The dental implant samples obtained were from five different dental implants manufacturers with variety of diameters, lengths, surfaces and platforms. After removed, the dental implants were stored in a sterile container and identified with a number corresponding to each patient. For four patients, the specifications of dental implants were unknown.

Medical records of these patients were examined and the following data were recorded for all patients: age, gender, site, implant failure time (early vs late), time between dental implants insertion and failure, reason of failure and general medical condition.

The evaluation of the dental implants was made by metallographic and energy dispersive X-ray (EDX) analyses. The preparation of samples for all the analyses was made according to specifications of ASTM (American Society for Testing and Materials) – Designations F67 and E3 – 01.

After preparation, all the samples were subjected to metallographic analysis by use of an optical microscope (Olympus® Model BX51M) to determine their microstructure. The energy dispersive X-ray analysis was used to confirm the chemical composition of the samples, by using an Energy Dispersive X-ray Spectrometer (Shimadzu® Model EDX-720). EDX analysis was performed for seven implants.

To evaluate the results of metallographic and EDX analyses, comparative analysis with the standard specifications of ASTM F67 Designation was performed. To evaluate the clinical factors associated with the dental implants studied, descriptive analysis of data collected from medical records was performed and chi-square (χ^2) test was applied. The results were considered statistical significant for $p < 0.05$.

RESULTS

The dental implants evaluated were obtained from 29 patients, 14 males and 15 females, with an age range of 30–67 years and a mean age of 50.9 ± 7.8 years at implant failure time.

The period since implant insertion until removal ranged between 26 days and 10 years (mean 54.6 ± 88.1 weeks). Seventeen (58.6%) patients presented implant failure in maxilla while 12 (41.4%) patients presented in mandible. Fourteen patients had failures in the anterior area (incisors, canine), 14 patients in the posterior area (premolar, molar) and one patient presented both areas involved. Eighteen patients (62.0%) had medical diseases (i.e. hypertension,

diabetes, hypothyroidism, rheumatism) and three patients (10.3%) were smokers. No statistical significance was observed for relations between: gender and site of failure, gender and reason for implant failure, and reason for failure and site.

Sixteen patients (55.17%) had implant failure due to lack of osseointegration without symptomatology and/or signs of infection, 9 (31.03%) patients presented lack of osseointegration with symptomatology, such as pain, or signs of infection and the remaining 4 (13.79%) patients had implants removed due to other reasons (i.e. fracture of a component, hyperplastic reaction and bad positioning). Since five patients lost more than 1 implant, the association between the total number of implants in both jaws and the reason of loss is established in Table 1. Twenty-three patients presented early dental implant failure, 11 before and 12 during the second stage procedure. Six patients presented late failure. The dental implants features can be observed in Table 2.

Metallographic analysis revealed that all the implants were manufactured from commercially pure titanium, presenting a microscopic uniform appearance, with no “ α case” (figure 1). The implants studied by EDX analysis presented between 99.85% and 99.87% of titanium and 0.13% to 0.15% of iron by mass. Given the constraints of the EDX technique, it was not possible to detect other elements, such as C, O, H or N.

Table 1. Reasons for implant failure

Failure reason	Number of		
	implants	Maxilla	Mandible
Lack of osseointegration without symptoms/ signs of infection	21	18	3
Lack of osseointegration with symptoms/ signs of infection	11	3	8
Other	6	3	3
Total	38	24	14

Table 2. Implants features according to surface treatment, diameter and length

Implants features	n	%
Surface treatment		
Acid-etching	32	84.21%
Sandblasting + acid-etching	1	2.6%
Micro blasting + ions bombardment (TiO ₂)	1	2.6%
Not recorded	4	10.5%
Diameter		
3.3 mm	2	5.3%
3.5 mm	3	7.9%
3.75 mm	25	65.8%
4.0 mm	4	10.5%
Not recorded	4	10.5%
Lenght		
9.0 mm	7	18.4%
11.0 mm	18	47.4%
12.0 mm	1	2.6%
13.0 mm	7	18.4%
15.0 mm	1	2.6%
Not recorded	4	10.5%

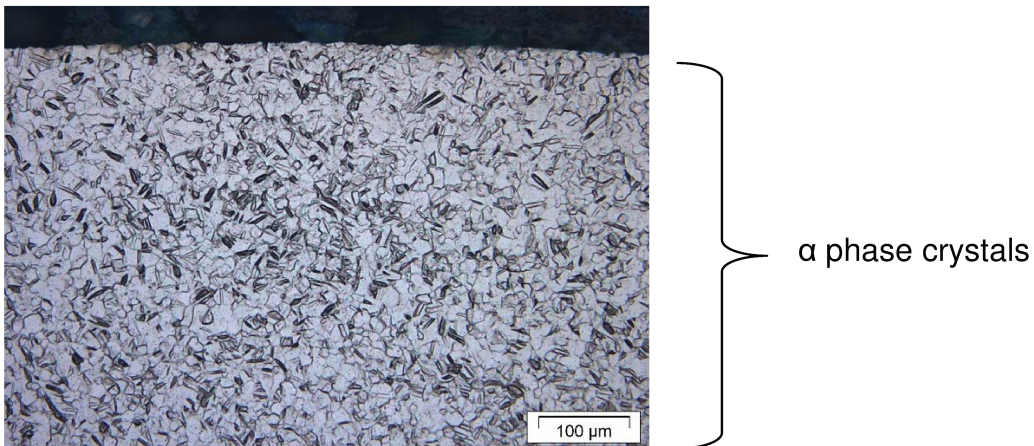


Figure 1. Dental implant sample metallographic analysis revealing the microscopic uniform appearance of commercially pure titanium, with no “α case”. Magnification of 200X

DISCUSSION

Manor *et al.* (2009) reported lack of osseointegration as the main reason for early dental implant failure. In the present study, 84.2% of dental implants (32 implants) failed due to lack of osseointegration, of which 65.6% (21 implants) presented no signs of infection or symptomatology and 34.4% had symptoms such as pain and/ or infection associated with the dental implant failure. Patients with symptomatology were those who presented signs of infection or associated symptoms at the time of implant loss or prior to this and evolved with implant failure.

Postoperative infection represents a high risk factor for dental implants early failure. Sverzut (2006) verified that patients who developed post-operative infection showed 44.5 times higher chance of early dental implant failure than patients that did not suffer any kind of infection. In his study, of 1649 implants installed, eighteen presented postoperative infection and 10 of them progressed to early loss. Infection is an important factor for implant failure once the infection

process frequently may result in destruction of the dental implant supporting bone and osseo-fibro integration (Tonetti, 1996).

A higher rate of early and late dental implant failure with short as well as large diameter implants has been observed in some studies. Sverzut (2006) found a risk factor for early failure four times higher for short implants (6-9mm). Monje *et al.* (2013) reported a 4.33% rate for short implants failure 5 years after loading and found that the larger the diameter of the implant, the higher the failure rate of this. In the present study, as observed in table 2, seven (18.4%) implants evaluated were short (9mm long) and all of them presented early failure. Among the implants with available data, all had a diameter equal to or less than 4mm and most of them were regular diameter implants (3.75 – 4.3mm). However, this finding reflects the greater amount of regular diameter implants routinely used in the institute where the present study was conducted.

Sayardoust *et al.* (2013) found, in a retrospective study, a survival rate of 89.6% for implants inserted in smokers and 96.9% among non-smokers. In the present study, however, only 3 patients were smokers, which does not allow to suggest any correlation in this sample between smoking and loss rate.

By metallographic analysis performed for all samples, it was possible to identify and determine the microstructure as regards the arrangement of the crystals and the nature of the titanium, if pure or alloy form, as well as verify the absence of the "α case" in all samples. The "α case" is considered a disadvantage of casting and manufacturing process of Ti that can be associated with the initiation and propagation of materials cracks (Sung & Kim, 2005). In the present study, only one implant was removed due to fracture of the component therein and not due to fracture of the implant itself, which is in accordance with the adequacy of the results of microstructure analysis by metallography. Thus, it must be highlighted the importance of noting the adequacy and quality of the materials used by

Brazilian companies, since more than 90% of dental implants analyzed were from national manufacturers.

The microstructure and chemical composition have fundamental importance and exert substantial influence on implants properties, especially with regard to their mechanical behavior (Peters *et al.*, 2003). Dental implants surface treatment, used in order to promote faster and improved bone response, is also capable of causing changes in molecules implant components, which may affect the osseointegration process (Szmukler-Moncler *et al.*, 2010). Sardinha (2003) analyzed four different types of dental implants by electromicroscopy and spectroscopy. The results showed the presence of elements other than titanium in all samples. The elements found consisted of oxygen, zinc, aluminum, silicon and carbon. All implants evaluated had surface treatment, which consisted of etching or titanium plasma spray (TPS).

Most of dental implants analyzed in the present study were implants with etching surface treatment. The data of dental implants specifications and thus the surface treatment of the dental implants removed were obtained from medical records. From the metallographic analysis was not possible to evaluate the properties derived from the surface treatment, since the samples were analyzed as a whole by transverse cuts, and the implant surface was in contact with the bakelite used for samples embedding.

According to Szmukler-Moncler *et al.* (2010), during acid etching dental implant surface treatment, the titanium oxide protective layer is dissolved and small native hydrogen ions diffuse into the unprotected implant surface. These ions enrich the implant surface with hydrogen and precipitate into titanium hydride (TiH) when saturation in hydrogen (H) is reached. Over several microns in depth, the composition of the sub-surface is altered. The reason for ASTM normative specification regulate the concentration of hydrogen is that above the stipulated value (150 ppm or 0.015% for titanium commercially pure implants), hydrogen precipitates into titanium hydride needles and can dramatically affect the

mechanical fatigue properties of titanium. The presence of different elements during dental implants manufacturer and surface treatment can influence the greater or lesser percentage of each element in the implants composition. For example, in cases where there is a high concentration and absorption of O, a lower percentage of H will be found and *vice versa*. The same is observed for the presence of Fe.

Lack of osseointegration associated with hypersensitivity to implants of titanium has been described. Harloff *et al.* (2010) analyzed different titanium implant material samples and found a low but consistent amounts of aluminum, beryllium, cadmium, cobalt, chromium, copper, iron, hafnium, magnesium, molybdenum, nickel, palladium and vanadium in all the samples. All these elements may be considered “impurities”. The authors affirm that under specific circumstances, even small amounts of elements, such as palladium, nickel or chromium, may be sufficient to trigger an allergic reaction in patients suffering from the corresponding allergies. However, these allergic reactions would not be directly attributable to titanium or its alloys, but rather to the impurities contained therein. In the present study, one patient presented oral floor mucosa hyperplastic reaction after two dental implants inserted in the anterior area of mandible. The patient underwent implants removal with excision of hyperplastic mucosa and the histopathology revealed mucositis. This patient was mandibular complete edentulous and the specifications of both implants were not available in the medical record since they had been installed in another institution. Thus, one consider that hyperplastic reaction observed may be associated with the possible presence of a narrow band of attached gingiva resulting in recurrent peri-implant mucositis process, although dental implants were osseointegrated.

The energy dispersive X-ray analysis performed for dental implants evaluation in the present study provided to know the chemical composition of these devices. For dental implants evaluated, all of them produced from commercially pure titanium, the percentages of Ti and Fe could be determined in each sample

analyzed. However, small amounts of possibly contaminant elements could not be identified and quantified from this analysis. Even for oxygen, which presents a high solubility in titanium and takes part of the oxide layer, the percentage value could not be evaluated. This may be due to the constraints of the EDX technique (EDX) or the amount of oxygen or even hydrogen remaining in the sample after preparation.

The fact that samples evaluated were within the ASTM specifications both in regard to their microstructure as to its composition suggests that the patients included in the study may had dental implants failure due to conditions other than those related to the physico-chemical implants properties. Bone quantity and quality or a deficient bone repair due to infectious processes may possible be implicated. However, more studies and analyses, as scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), are required and may be performed in order to better clarify the possible relationship between the structure and composition properties, especially regarding to the presence of contaminants and the osseointegration process failure.

CONCLUSION

According to the results, it can be concluded that dental implants microstructure and chemical composition did not corresponded with dental implants failure and the need of these devices removal.

REFERENCES

ASTM F67 Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). American Society for Testing and Materials, 2006

ASTM E3 – 01 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials. American Society for Testing and Materials, 2007

Allsadi G, Quiryen M, Michiles K, *et al.* Impact of local and systemic factors on the incidence of implant failures, up to abutment connection with modified surface oral implants. *J Clin Periodontol.* 2008; 35: 51

Harloff T, Hönle W, Holzwarth U, Bader R, Thomas P, Schuh A. Titanium allergy or not? “Impurity” of titanium implant materials. *Health.* 2010; 2: 306–10

Kim SG, Hahn BD, Park DS, Lee YC, Choi EJ, Chae WS, *et al.* Aerosol deposition of hydroxyapatite and 4-hexylresorcinol coatings on titanium alloys for dental implants. *J Oral Maxillofac Surg.* 2011; 69 (11): 354-63

Manor Y, Oubaid S, Mardinger O, Chaushu G, Nissan J. Characteristics of Early Versus Late Implant Failure: A Retrospective Study. *J Oral Maxillofac Surg.* 2009; 67: 2649-52

Mardinger O, Oubaid S, Manor Y, Nissan J, Chaushu G. Factors affecting the decision to replace failed implants: a retrospective study. *J Periodontol.* 2008; 79: 2262–6

Monje A, Fu JH, Chan HL, Suarez F, Galindo-Moreno P, Catena A, *et al.* Do Implant Length and Width Matter for Short Dental Implants (6- 9 mm)? A Meta-Analysis of Prospective Studies. *J Periodontol.* 2013 Mar 1. [Epub ahead of print]

Okazaki Y, Gotoh E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials.* 2005; 26 (1): 11-21

Oshida Y, Tuna EB, Aktören O, Gençay K. Dental Implant Systems. *Int J Mol Sci.* 2010, 11: 1580-678

Peters M, Hemptenmacher J, Kumpfert J, Leyens C. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: Leyens C, Peters M. *Titanium and*

Titanium Alloys. Fundamentals and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003; pp. 1-35

Sardinha SCS. 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]. Piracicaba: UNICAMP/ FOP; 2003

Sayardoust S, Gröndahl K, Johansson E, Thomsen P, Slotte C. Implant Survival and Marginal Bone Loss at Turned and Oxidized Implants in Periodontitis-Susceptible Smokers and Never-Smokers: A Retrospective, Clinical, Radiographic Case-Control Study. J Periodontol. 2013 Feb 22. [Epub ahead of print]

Siddiqi A, Payne AGT, De Silva RK, Duncan WJ. Titanium allergy: could it affect dental implant integration? Clin Oral Implants Res. 2011; 22 (7): 673-80

Sung S-Y, Kim Y-J. Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings. Mater Sci Eng A. 2005; 405: 173–7

Sverzut AT. Evaluation of early failure of dental implants performed at Piracicaba Dental School – Unicamp from July 1996 to July 2004. [Dissertation]. Piracicaba, SP: University of Campinas/ Piracicaba Dental School; 2006

Szmukler-Moncler S, Bischof M, Nedir R, Ermrich M. Titanium hydride and hydrogen concentration in acid-etched commercially pure titanium and titanium alloy implants: a comparative analysis of five implant systems. Clin Oral Implants Res. 2010; 21(9): 944-50

Tonetti MS. Peri-implantitis: Biological considerations. Parodontol J Oral Implantol. 1996; 15: 269-84

DISCUSSÃO

As propriedades do Ti cp e das ligas de titânio são essencialmente determinadas por dois fatores: a composição química e a microestrutura. A microestrutura apresenta fundamental importância e exerce influência substancial sobre as propriedades do titânio, sobretudo no que concerne ao seu comportamento mecânico. Deve-se ressaltar que as duas diferentes estruturas de cristal, α e β , estão diretamente relacionadas com a variedade de propriedades apresentadas pelas ligas de titânio. Os diferentes coeficientes de difusão das fases α e β são influenciados pela microestrutura que, por sua vez, influencia o comportamento mecânico. Devido à limitada capacidade de deformação da sua estrutura cristalina hexagonal, a forma alfa é menos dúctil em comparação com a beta, que apresenta estrutura cúbica de corpo centrado. Desta forma, a estrutura β apresenta maior capacidade de deformação plástica (Peters *et al.*, 2003). Este fato é relevante ao se considerar que alguns dos parafusos de osteossíntese avaliados no capítulo 1 eram compostos de Ti cp e não da liga de Ti-6Al-4V, que é o material usualmente utilizado na produção destes dispositivos. Desta forma, considerando que o Ti cp é composto basicamente pela fase α sem a presença da fase β dispersa, o fato de os parafusos serem compostos por Ti cp pode ocasionar menor resistência mecânica e à corrosão e uma maior possibilidade de fratura durante a inserção destes parafusos bem como quando os mesmos são submetidos à carga mecânica.

Através da análise metalográfica, realizada para todas as amostras de implantes dentários, placas e parafusos, foi possível identificar e determinar não apenas a microestrutura no que concerne ao arranjo dos cristais e à determinação da natureza do titânio, se puro ou em forma de liga, como também verificar a ausência da “ α case” em todas as amostras. A importância deste achado consiste no fato de que a “ α case” é considerada uma desvantagem dos processos de fundição e manufatura do Ti, e pode estar associada à iniciação e propagação de fendas e trincas no material. Ela geralmente desenvolve-se a partir da presença

de elementos intersticiais como o carbono, o nitrogênio e, sobretudo, o oxigênio (Sung & Kim, 2005). Haag & Nilner (2007) afirmam que a “ α case” consiste de uma camada dura, friável e difícil de processar, que pode se formar a partir da difusão dos elementos acima citados para a superfície do titânio. Desta forma, devido à alta reatividade do Ti, este precisa ser processado sob correntes de gás inerte como argônio e hélio, uma vez que seu aquecimento em temperaturas acima de 500° C, exposto ao ambiente, pode levar à formação da “ α case”.

De acordo com Peters *et al.* (2003), a alta reatividade com o oxigênio e o hidrogênio do ambiente circundante é um inconveniente do titânio e pode resultar em fragilização do material. Desta forma, elevadas percentagens destes elementos em implantes de titânio, como as observadas para algumas das amostras de placas e parafusos avaliados através da análise de gases, poderiam ter influência sobre possíveis fragilizações e fraturas sofridas por estes dispositivos.

Quanto ao valor de O obtido para as amostras avaliadas no presente trabalho, verificou-se que a amostra de parafuso que apresentou o maior valor de O (0,325% ou 325 ppm) correspondeu ao dispositivo que permaneceu por menor tempo no paciente desde a instalação até a remoção. Este resultado sugere que o valor alterado de O nessa amostra pode ter ocorrido devido ao próprio processo de manufatura e não devido às condições associadas à sua utilização no paciente. Desta forma, a partir dos resultados obtidos, deve-se considerar a necessidade da realização de análises também de dispositivos não implantados nos pacientes, de forma a avaliar possíveis alterações na composição do material decorrentes do processo de manufatura, o que consistiria na utilização de um grupo controle.

Para o H em particular, a concentração deste elemento foi avaliada por Szmukler-Moncler *et al.* (2010) em um estudo com implantes de Ti cp e liga de Ti-6Al-4V, sendo verificada a adequação dos implantes de acordo as normas especificadas pela ASTM no que concerne à concentração máxima estipulada para este elemento. Os autores ressaltam que a presença de outros elementos como O e Fe pode levar à menor absorção do H na superfície dos implantes

(Szmukler-Moncler *et al.*, 2010), o que poderia explicar o fato de que no presente estudo, para as amostras de placa e parafusos que apresentaram valores elevados de O, foram obtidos valores reduzidos de H, com exceção de uma das amostras de parafuso de Ti-6Al-4V, que apresentou valores elevados para ambos os elementos. Apesar disso, deve-se ressaltar que, dentre as amostras que apresentaram valores fora do padrão, esta amostra apresentou valor para O menor que as demais, como observado na tabela 3 do capítulo 1.

No caso do H, a razão para regulamentação pela ASTM da percentagem tolerada deve-se ao fato de que acima do valor estipulado (150ppm para o Ti cp e 120ppm para as ligas de Ti), o H precipita-se em agulhas de hidreto de titânio (TiH) que podem afetar significativamente as propriedades de fadiga mecânica do Ti. Um fato importante a se considerar é que a solubilidade do H na forma β do Ti é bem maior do que na forma α , pois a estrutura cúbica de corpo centrado é capaz de acomodar maior quantidade de elementos intersticiais, do que a forma hexagonal α . Desta forma, maiores concentrações de H podem estar presentes na forma cúbica do Ti sem que ocorra a precipitação do H em TiH. O V, um elemento β -estabilizador da liga Ti-6Al-4V, leva à formação do titânio bifásico $\alpha + \beta$, no qual a forma β pode corresponder a até 10%, dependendo do tratamento térmico recebido pela liga. Na liga Ti-6Al-4V, abaixo da concentração de 650 ppm, o H é concentrado principalmente na fase β e muito pouco fica retido à fase α (Szmukler-Moncler *et al.*, 2010). Isso explica a maior percentagem de H encontrada para amostras de parafusos compostos de Ti-6Al-4V quando comparado com as amostras de parafusos e placas de Ti cp, como verificado no capítulo 1, no qual uma das amostras apresentou valor de H de 379 ppm, mais de três vezes o valor máximo de H regulamentado pela ASTM (120ppm) para implantes de liga de Ti.

Desta forma, deve-se ressaltar que, mesmo em pequenas quantidades, a presença de elementos como o Fe, O, N, C e H pode resultar em importantes alterações nas propriedades mecânicas dos implantes de Ti. Isto ocorre devido ao fato de que estes elementos passam a ocupar áreas dentro do arranjo cristalino e

causam desalojamento parcial dos átomos de titânio. Há assim um “travamento” e diminuição do eventual deslizamento dos átomos quando sujeitos a forças externas, o que aumenta a resistência a possíveis deformações plásticas e pode resultar em fragilização do material (Bauer, 2007).

Considerando que um aumento da resistência mecânica do material pode ser obtido pela presença do oxigênio na composição química, frequentemente este elemento é intencionalmente ligado nos diferentes graus de Ti cp a fim de proporcionar a força requerida (Peters *et al.*, 2003). Por outro lado, o aumento da resistência às deformações plásticas pode também representar uma desvantagem como já discutido previamente, uma vez que está associado a uma redução da ductilidade do material. Conclui-se desta forma que a presença do O nos implantes metálicos pode, até certo ponto, proporcionar vantagens às propriedades do Ti no que concerne ao aumento da resistência mecânica, bem como uma maior resistência à corrosão atribuída à camada superficial de óxidos. Contudo, a presença deste elemento acima dos valores regulamentados para o Ti cp e as ligas de Ti pode apresentar efeitos negativos, uma vez que a maior resistência à deformação ou menor ductilidade do material pode tornar os implantes metálicos mais frágeis e sujeitos à fratura.

De acordo com Peters *et al.* (2003), o titânio grau 2, empregado na manufatura das placas de osteossíntese, apresenta níveis de resistência à tração entre 390 e 540 MPa e constitui o grau de Ti cp mais popular. O Ti cp grau 4, por sua vez, empregado na produção dos implantes dentários, apresenta maior resistência, de até 740 MPa. Entre as ligas $\alpha + \beta$, a liga de Ti-6Al-4V é, sobremaneira, a liga de titânio mais popular. Há duas razões para o sucesso e amplo emprego desta liga: o adequado equilíbrio de suas propriedades e o fato de ela ter sido e ainda ser amplamente testada e desenvolvida, especialmente pela indústria aeroespacial (Peters *et al.*, 2003). Através da análise metalográfica realizada para avaliação microestrutural das amostras do presente estudo, não foi possível identificar o grau do Ti cp empregado na manufatura das amostras, o que consiste em uma limitação da técnica. Para tanto, a associação com os resultados

obtidos através das análises químicas se faz necessária para auxílio na determinação do grau do Ti, através da avaliação dos elementos constituintes e da percentagem em que estes se apresentam.

Uma das características mais importantes dos implantes de titânio e ligas de titânio é a sua elevada resistência à corrosão, atribuída à camada de óxidos, a qual proporciona uma taxa de corrosão geralmente baixa em soluções salinas com pH próximo ao neutro (Bordji *et al.*, 1996). Por outro lado, a resistência do Ti cp à tribocorrosão é considerada relativamente baixa. Desta forma, a adição de elementos como o Al, Nb e V proporciona melhoria das propriedades e aumento da resistência à tribocorrosão do Ti cp (Plecko *et al.*, 2012).

Apesar da proteção atribuída à camada de óxidos que recobre os implantes de titânio, crateras, fendas superficiais e depressões podem advir do processo de manufatura das miniplacas e dos implantes de um modo geral e serem sítios potenciais para início da corrosão, promovendo uma degradação em pontos isolados da superfície do metal, os quais se propagam para o interior da estrutura metálica (Olmedo *et al.*, 2008b).

Chaturvedi (2009) afirma que diferentes tipos de corrosão eletroquímica podem ocorrer no ambiente oral, devido à ação da saliva, a qual atua como um eletrólito fraco. O autor ressalta também a capacidade de atuação dos microrganismos sobre os materiais metálicos, afetando a corrosão dos metais e ligas imersos em um ambiente aquoso e favorecendo produtos da corrosão. Devido à deposição do biofilme, a superfície do metal sob este está exposta a quantidades variáveis de oxigênio, o que conduz à criação de áreas de aeração, promovendo a liberação de íons metálicos na saliva (Chaturvedi, 2009). Tal fato é particularmente relevante no caso dos implantes dentários, os quais estão sujeitos à colonização microbiana e à ação eletrolítica da saliva. Em contrapartida, as placas e os parafusos estão sujeitos à contaminação bacteriana e à ação da saliva particularmente nos casos de deiscência da sutura, nos quais há exposição das placas e parafusos ao meio bucal. Deve-se ressaltar, contudo, que os materiais de

osteossíntese também estão sujeitos à ação dos fluidos orgânicos, como o sangue e os fluidos provenientes do interstício tecidual.

De acordo com Olmedo *et al.* (2008b), quando os dispositivos de osteossíntese são instalados, uma área de superfície considerável pode inicialmente ficar em contato com os fluidos orgânicos e processos eletroquímicos podem resultar na corrosão destes materiais e liberação de íons metálicos para os tecidos circunjacentes.

Langford & Frame (2002a), no entanto, ao avaliarem placas e parafusos de osteossíntese removidos de pacientes após períodos que variaram de 1 mês a 13 anos *in situ*, não encontraram sinais de corrosão ou deterioração da superfície. À avaliação anátomo-patológica dos fragmentos de tecido mole removidos juntamente com os dispositivos de osteossíntese, os autores verificaram a presença de pigmentações de Ti com diâmetros variados em 25 das 35 amostras. Não houve, contudo, associação entre as pigmentações identificadas nos tecidos e os aspectos clínicos. Os autores afirmam que o tempo pelo qual os dispositivos permaneceram *in situ* não afetou a aparência histológica nem as características das pigmentações identificadas (Langford & Frame, 2002b). Cabe ressaltar que um estudo dos fragmentos de tecido mole curetados da área adjacente às placas e parafusos removidos no presente trabalho está sendo realizado pela Área de Cirurgia Buco-Maxilo-Facial da Faculdade de Odontologia de Piracicaba – Unicamp, para elucidação de possíveis alterações teciduais associadas aos dispositivos removidos.

Meningaud *et al.* (2001), em um estudo envolvendo 51 pacientes submetidos a remoção de placas, observaram que quase 100% das partículas de Ti nos tecidos circundantes foram liberadas durante a osteossíntese. Os autores afirmam que a liberação de metais a partir de placas de titânio usadas em cirurgia maxilo-facial está predominantemente associada ao procedimento cirúrgico e que os níveis de Ti permanecem constantes nos tecidos adjacentes às miniplacas. Assim como outros autores (Langford & Frame 2002b; Theologie - Lygidakis *et al.*, 2007), eles não encontraram evidências que justifiquem a remoção rotineira das

placas de titânio, conclusão que pôde também ser estabelecida no presente trabalho, após análises das placas e parafusos de osteossíntese e avaliação dos aspectos clínicos associados à remoção destes dispositivos.

Uma desvantagem atribuída à elevada energia de superfície dos implantes de titânio é a possibilidade de que íons inorgânicos e hidrocarbonetos orgânicos considerados contaminantes podem ser rapidamente absorvidos para a superfície do material durante o processo de manufatura. Como resultado, pode haver alterações da composição química da superfície destes implantes (Lee *et al.*, 2012). Em estudo realizado por Sardinha (2003), no qual a superfície de diferentes tipos de implantes dentários de Ti cp foi avaliada através de espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios-X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi verificada a presença de contaminantes na superfície de todas as amostras analisadas. Dentre os elementos encontrados, além do oxigênio e do carbono, estão o zinco, o alumínio e o silício. Em estudo realizado por Harloff *et al.* (2010), no qual foram avaliados diferentes materiais de titânio, tais como esponja de Ti, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, iodeto de Ti e Ti cp grau 1, os resultados também evidenciaram a presença de elementos contaminantes em todas as amostras avaliadas. Os elementos tidos como impurezas e verificados nas amostras consistiam de berílio, cobalto, cromo, cobre, ferro, níquel e paládio.

A avaliação química das amostras através da análise de energia dispersiva de raios-X, tanto para os implantes dentários como para as placas e parafusos, revelou no presente estudo a constituição química das amostras e determinou a percentagem dos elementos constituintes Ti, Fe, Al e V para a liga Ti-6Al-4V e Ti e Fe no caso dos implantes e parafusos de Ti cp. Não foi possível identificar outros elementos além dos acima citados através desta análise, o que não exclui o fato de que outros elementos possam eventualmente estar presentes nestas amostras, porém em pequenas quantidades, como é o caso do H, O, N e C, identificados através da análise de gases realizada para algumas amostras.

As análises realizadas em cada um dos trabalhos proporcionaram avaliação tanto da estrutura física quanto química de implantes dentários e de

placas e parafusos para osteossíntese, os quais são rotineiramente utilizados na Área de Cirurgia e Traumatologia Buco-Maxilo-Facial e estão eventualmente associados a falhas ou complicações no tratamento cirúrgico e reabilitador, como verificado na população de pacientes incluída em ambos os estudos. Os resultados obtidos a partir das análises proporcionaram verificar a adequação dos implantes que haviam sido empregados nestes pacientes com as normas de especificação que regem a utilização de biomateriais, particularmente dos implantes de titânio e ligas de titânio. Desta forma, outros fatores associados ao tratamento clínico-cirúrgico dos pacientes submetidos à instalação destes dispositivos e à condição de emprego dos mesmos devem ser analisados e estudados de forma a proporcionar maior elucidação do processo envolvido na falha e na indicação de remoção destes implantes. Da mesma forma, outras análises como espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios – X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e exame anátomo-patológico de fragmentos de tecido mole adjacentes aos dispositivos removidos são necessárias e deverão ser realizadas a fim de esclarecer melhor a possível relação entre a estrutura e a composição química destes implantes e o comportamento clínico dos mesmos.

CONCLUSÃO

De acordo com a metodologia empregada, pode-se concluir que:

1) Por meio das análises realizadas, não foi possível relacionar a necessidade de remoção das placas e parafusos com alterações físico-químicas destes dispositivos.

2) De maneira semelhante, por meio das análises realizadas, não há como relacionar falha dos implantes dentários com alterações físico-químicas destes implantes.

REFERÊNCIAS*

Acero J, Calderon J, Salmeron JI, Verdaguer JJ, Concejo C, Somacarrera ML. The behaviour of titanium as a biomaterial: microscopy study of plates and surrounding tissues in facial osteosynthesis. *J Craniomaxillofac Surg*. 1999; 27: 117- 23

Bauer JRO. Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti- 6Al -4V fundidos em diferentes temperaturas [tese]. São Paulo: USP/ Faculdade de Odontologia; 2007

Bakathir AA, Margasahayam MV, Al-Ismaily MI. Removal of bone plates in patients with maxillofacial trauma: a retrospective study. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*. 2008; 105: 32-7

Bhatt V, Chhabra P, Dover MS. Removal of Miniplates in Maxillofacial Surgery: A Follow-Up Study. *J Oral Maxillofac Surg*. 2005; 63: 756-60

Bordji K, Jouzeau JY, Mainard D, Payan E, Netter P, Rie KT, *et al*. Cytocompatibility of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-2.5Fe alloys according to three surface treatments, using human fibroblasts and osteoblasts. *Biomaterials*. 1996; 17(9): 929-40

Brånemark PI, Adell R, Breine U, Hansson BO, Lindström J, Ohlsson A. Intraosseous anchorage of dental prostheses. I – Experimental studies. *Scand J Plast Reconstr Surg*. 1969; 3: 81-100

Brånemark PI, Hansson BO, Adell R, Breine U, Lindström J, Hallén O, *et al*. Osseointegrated implants in the treatment of edentulous jaw. Experience from a 10 years period. *Scand J Plast Reconstr Surg, Suppl*. 1977; 16: 1-132

Byeli AV, Kukareko VA, Kononov AG. Titanium and zirconium based alloys modified by intensive plastic deformation and nitrogen ion implantation for biocompatible implants. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2012; 6: 89-94

* De acordo com as normas da UNICAMP/FOP, baseadas na norma do International Committee of Medical Journal Editors – Grupo de Vancouver. Abreviatura dos periódicos em conformidade com o Medline.

Campbell CA, Lin KY. Complications of Rigid Internal Fixation. *Craniomaxillofac Trauma Reconstr.* 2009; 2 (1): 41-7

Chaturvedi, TP. An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys). *Indian J Dent Res.* 2009; 20: 91–8

Haag P, Nilner K. Questions and answers on titanium-ceramic dental restorative systems: a literature study. *Quintessence Int.* 2007; 38 (1): 7-13

Gilardino MS, Chen E, Bartlett SP. Choice of Internal Rigid Fixation Materials in the Treatment of Facial Fractures. *Craniomaxillofac Trauma Reconstr.* 2009; 2 (1): 49–60

Haraji A, Motamedi MHK, Moharamnejad N. Causes and incidence of miniplate removal following le fort I osteotomy. *Eplasty.* 2009; 9: 422-6

Harloff T, Hönle W, Holzwarth U, Bader R, Thomas P, Schuh A. Titanium allergy or not? “Impurity” of titanium implant materials. *Health.* 2010; 2: 306–10

Khan MA, Williams RL, Williams DF. The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. *Biomaterials* 1999; 20 (7): 631-7

Kuhlefelt M, Laine P, Suominen-Taipale L, Ingman T, Lindqvist C, Thore´n H. Risk factors contributing to symptomatic miniplate removal: a retrospective study of 153 bilateral sagittal split osteotomy patients. *Int J Oral Maxillofac Surg.* 2010; 39: 430–5

Langford RJ, Frame JW. Surface analysis of titanium maxillofacial plates and screws retrieved from patients. *Int J Oral Maxillofac. Surg.* 2002; 31: 511–8 (a)

Langford RJ, Frame JW. Tissue changes adjacent to titanium plates in patients. *J Craniomaxillofac Surg.* 2002; 30: 103–7 (b)

Lee Y-J, Cui D-Z, Jeon H-R, Chung H-J, Park Y-J, Kim O-S, *et al.* Surface characteristics of thermally treated titanium surfaces. *J Periodontal Implant Sci.* 2012; 42: 81-7

Leventhal GS. Titanium, a metal for surgery. *J Bone Joint Surg Am.* 1951; 33: 473–4

Mardinger O, Oubaid S, Manor Y, Nissan J, Chaushu G. Factors affecting the decision to replace failed implants: a retrospective study. *J Periodontol.* 2008; 79: 2262–6

Meningaud JP, Poupon J, Bertrand JC, Chenevier C, Galliot-Guilley M, Guilbert F. Dynamic study about metal release from titanium miniplates in maxillofacial surgery. *Int J Oral Maxillofac Surg.* 2000; 30: 185–8

Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater Sci Eng.* 1998; 243: 231–6

Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Met Mater Trans.* 2001; 32: 477–86

Niinomi M. Metallic biomaterials. *J Artif Organs.* 2008; 11:105–10

Niinomi M, Nakai M, Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* 2012; (8) 3888–903

O’Connell J, Murphy C, Ikeagwuani O, Adley C, Kearns G. The fate of titanium miniplates and screws used in maxillofacial surgery: A 10 year retrospective study. *Int J Oral Maxillofac. Surg.* 2009; 38: 731–5

Olmedo DG, Tasat DR, Evelson P, Guglielmotti MB, Cabrini RL. Biological response of tissues with macrophagic activity to titanium dioxide. *J Biomed Mater Res A.* 2008; 84(4): 1087-93 (a)

Olmedo DG, Duffó G, Cabrini RL, Guglielmotti MB. Local effect of titanium implant corrosion: an experimental study in rats. *Int J Oral Maxillofac Surg.* 2008; 37: 1032–8 (b)

Okazaki Y, Gotoh E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials.* 2005; 26 (1): 11-21

Oshida Y, Tuna EB, Aktören O, Gençay K. Dental Implant Systems. *Int J Mol Sci.* 2010; 11: 1580-678

Paquette DW, Brodala N, Williams RC. Risk Factors For Endosseous Dental Implant Failure. *Dent Clin N Am*. 2006; 50: 361-74

Peters M, Hemptenmacher J, Kumpfert J, Leyens C. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003; pp. 1-35

Plecko M, Sievert C, Andermatt D, Frigg R, Kronen P, Klein K, *et al*. Osseointegration and biocompatibility of different metal implants – a comparative experimental investigation in sheep. *BMC Musculoskeletal Disorders*. 2012; 13: 32-44

Rallis G, Mourouzis C, Papakosta V, Papanastasiou G, Zachariades N. Reasons for miniplate removal following maxillofacial trauma: A 4-year study. *J Craniomaxillofac Surg*. 2006; 34: 435–9

Rana ZA, Khoso NA, Siddiqi KM, Arshad O, Farooq MU. The Incidence and Indications for removal of Osteosynthesis Devices in Adult Trauma Patients: A Retrospective Study. *Ann Pak Inst Med Sci*. 2012; 8 (3): 184-7

Rosalbino F, Delsante S, Borzone G, Scavino G. Influence of noble metals alloying additions on the corrosion behaviour of titanium in a fluoride-containing environment. *J Mater Sci Mater Med*. 2012; 23 (5): 1129-37

Sardinha SCS. *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]*. Piracicaba: UNICAMP/ FOP; 2003

Sayardoust S, Gröndahl K, Johansson E, Thomsen P, Slotte C. Implant Survival and Marginal Bone Loss at Turned and Oxidized Implants in Periodontitis-Susceptible Smokers and Never-Smokers: A Retrospective, Clinical, Radiographic Case-Control Study. *J Periodontol*. 2013, Feb 22. [Epub ahead of print]

Sicilia A, Cuesta S, Coma G, Arregui I, Guisasola C, Ruiz E, *et al.* Titanium allergy in dental implant patients: a clinical study on 1500 consecutive patients. *Clin Oral Impl Res.* 2008; 19: 823–35

Siddiqi A, Payne AGT, De Silva RK, Duncan WJ. Titanium allergy: could it affect dental implant integration? *Clin Oral Impl Res.* 2011; 22: 673–80

Snell J, Dott W. The use of metallic plates in surgery of the facial skeleton. Presented at: the 4th International Congress of Plastic and Reconstructive Surgery; Rome, 1967

Strock, AE. Experimental work on a method for the replacement of missing teeth by direct implantation of a metal support into alveolus. *Am J Orthod Oral Surg.* 1939; 25: 467-72

Sung S-Y, Kim Y-J. Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings. *Mater Sci Eng A.* 2005; 405: 173–7

Theologie-Lygidakis N, Iatro I, Eliades G, Papanikolaou S. A retrieval study on morphological and chemical changes of titanium osteosynthesis plates and adjacent tissues. *J Craniomaxillofac Surg.* 2007; 35: 168–76

Zarb GA, Albrektsson T. Osseointegration: a requiem for the periodontal ligament? *J Periodont Rest Dent.* 1991; 11: 89-91

APÊNDICE - Descrição da Metodologia Utilizada nos Capítulos 1 e 2

A metodologia adotada neste trabalho seguiu as especificações F136 e F67 da Sociedade Americana para Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials - ASTM).

A avaliação das amostras foi realizada através de análise metalográfica, de gases e de espectrometria por energia dispersiva de raios-X (EDX). As amostras consistiram de:

- Placas e parafusos de titânio, removidos dos pacientes – materiais dos sistemas de fixação 1,5, 2,0 e/ou 2,4mm de diferentes empresas
- Implantes dentários, removidos dos pacientes – implantes de diferentes diâmetros e comprimentos, produzidos por diferentes empresas

As análises metalográfica, de gases e de espectrometria por energia dispersiva de raios-X das amostras foram realizadas no Laboratório Industrial SGS Labmat (Piracicaba - SP).

1) Análise metalográfica

Os principais passos para a análise metalográfica consistem basicamente do preparo das amostras e revelação da microestrutura, e da interpretação desta através da microscopia.

1.1) Preparo das amostras para a análise metalográfica

Materiais utilizados para o preparo das amostras e revelação da microestrutura:

- Prensa de embutimento e baquelite para embutimento das amostras
- Serras e discos finos abrasivos para secção das amostras

- Lixas de diferentes granulometrias: 50, 150, 220, 320, 400, 600 e 1200
- Politriz e pastas abrasivas de alumina para polimento, com grãos de 6, 3 e 1 micrômetros de diâmetro
- Solução reagente de Kroll's – composta por ácido fluorídrico, ácido nítrico e água destilada – para ataque químico e visualização da microestrutura do material

O preparo das amostras para Metalografia consiste de diferentes etapas. Para o preparo, as amostras foram seccionadas transversalmente, primariamente com serras e secundariamente com discos finos abrasivos, sob refrigeração, de modo que fossem obtidos cortes precisos e sem alterações pelo calor. Após seccionadas, as amostras foram submetidas a embutimento em um polímero denominado baquelite (Figura 1A e B), para o qual foi utilizada uma máquina embutidora Simplimet, modelo 2000 (Marca: Buehler®) (Figura 2). As amostras seccionadas e embutidas foram então lixadas com lixas de diferentes granulometrias (50, 150, 220, 320, 400, 600 e 1200), utilizando água como lubrificante para que fosse obtida uma superfície plana e homogênea.

O polimento das amostras foi a etapa subsequente, para a qual se utilizou pasta abrasiva de alumina com grãos de 6, 3 e 1 micrômetros. Após esta etapa, as amostras foram submetidas, por imersão, a um tratamento químico a fim de que sua microestrutura fosse revelada. A solução de Kroll's reagiu com cada amostra durante vinte segundos e em seguida as amostras foram secadas com ar quente.

1.2) Análise microscópica das amostras

Após preparadas (Figura 3), as amostras foram submetidas à análise microscópica, através do uso de microscópio óptico (Modelo BX51M, marca Olympus®) (Figura 4A), o qual possui baixo campo focal e permite apenas a observação de superfícies perfeitamente planas e polidas. Foram utilizados

aumentos de 200x e 500x para avaliação das amostras e determinação de sua microestrutura (Figura 4B).

2) Análise de gases

Para realização da análise de gases, faz-se necessária uma quantidade suficiente de peso e tamanho das amostras, uma vez que o processo de fusão requer dimensões e peso semelhantes entre os segmentos das amostras, os quais são submetidos a dois ou três processos distintos de análise, para que seja estabelecida a média dos valores obtidos para cada elemento. Desta forma, apenas parte das placas e parafusos apresentaram material suficiente para submissão a esta análise, priorizando-se a avaliação e determinação dos elementos H, O e N. Da mesma forma, apenas uma pequena parcela das placas e parafusos foram submetidos também à análise e determinação do elemento C. Dada a limitação de dimensão dos implantes dentários e algumas das amostras das placas e parafusos, para estas amostras em particular, como análise química, procedeu-se apenas à Espectrometria por energia dispersiva de raios-X.

Materiais utilizados para a realização da análise de gases:

- Cadinhos de grafite e de cerâmica
- Pinças de seis polegadas, resistentes a ácidos e solventes
- Solução reagente de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido fluorídrico (HF)
- Corrente de gás inerte
- Aparelhos de fusão do gás inerte e de medição da condutividade térmica
- Sistemas auxiliares de purificação do gás

2.1) Preparo das amostras

Para a análise de gases, as amostras foram cortadas e em seguida pesadas, de modo a conter diâmetro e peso semelhantes (Figura 5A). Para tanto, foi utilizada uma balança Eltra®, modelo 84 (Figura 5B). Desta forma, as amostras

foram cortadas de modo a apresentar cerca de 5mm de diâmetro e peso entre 0,12 e 0,15 g. Os processos de análise seguiram as designações da ASTM e diferiram de acordo com os elementos a serem determinados, como descrito:

2.2) Determinação de O e N nas amostras

Após cortadas, as amostras foram submetidas à imersão em solução reagente de 3 partes de 30% de H_2O_2 e 1 parte de 48% de HF por 5 segundos, para limpeza de suas superfícies. As amostras foram, então, removidas da solução com o uso de pinças, para se evitar qualquer contaminação, enxaguadas duas vezes com água e uma vez com acetona e em seguida secadas. Após estas etapas, as amostras apresentaram peso entre 0,10 e 0,14 g e foram fundidas em um cadinho de grafite de uso único (Figura 6), sob corrente de gás hélio à temperatura de $1.560^{\circ}C$, suficiente para liberar O e N, em um equipamento Oxygen Nitrogen Hydrogen Determinator (ONH), da marca Eltra®, modelo 2000 (Figura 7). Durante o processo de fusão, os elementos contidos nas amostras são varridos pelo fluxo de gás hélio para um detector de condutividade térmica, a resposta do detector comparada com materiais de referência e os resultados expressos em percentagem ou ppm.

2.3) Determinação de H nas amostras

Para determinação do H, as amostras foram preparadas da mesma forma que a descrita anteriormente para determinação do N e do O. Após preparadas, as amostras, contidas individualmente em cadinhos de grafite de uso único, foram fundidas sob o fluxo da corrente de gás nitrogênio. Durante o processo, o H presente na amostra é liberado na corrente de gás e separado de outros gases liberados, medido em um detector de condutividade térmica e os resultados expressos em percentagem ou ppm. Para determinação do H nas amostras, foi utilizada a mesma máquina que a utilizada para determinação do N e do O, a Eltra® ONH, modelo 2000 (Figura 7).

2.4) Determinação de C nas amostras

Após preparadas de modo semelhante ao descrito anteriormente para análise do O, N e H, as amostras, contidas individualmente em cadinhos de cerâmica (Figura 8), foram submetidas à análise para determinação de C através de detecção por infravermelho em um equipamento Carbon Sulfur Determinator (CS), marca Eltra®, modelo 2000 (Figura 9). Os resultados da análise foram expressos em percentagem ou ppm.

3) Espectrometria por energia dispersiva de raios-X (EDX)

A análise por energia dispersiva de raios-X foi utilizada para determinação da composição química das amostras. Para tanto, foram utilizadas as mesmas amostras embutidas em baquelite avaliadas pela Análise Metalográfica. Tais amostras foram avaliadas pelo uso de um equipamento EDX-720, da marca Shimadzu® (Figura 10). A partir desta análise, foi possível determinar a percentagem de Ti e Fe nas amostras constituídas de Ti comercialmente puro e a percentagem dos elementos constituintes da liga de Ti, ou seja, Ti, Fe, Al e V, no caso das amostras de materiais produzidos a partir da liga Ti-6Al-4V.

Forma de análise dos resultados

Os dados obtidos a partir das análises foram tabelados e analisados comparativamente com as especificações determinadas pela ASTM e com os padrões metalográficos vigentes para materiais compostos por titânio comercialmente puro e ligas de titânio.

FIGURAS

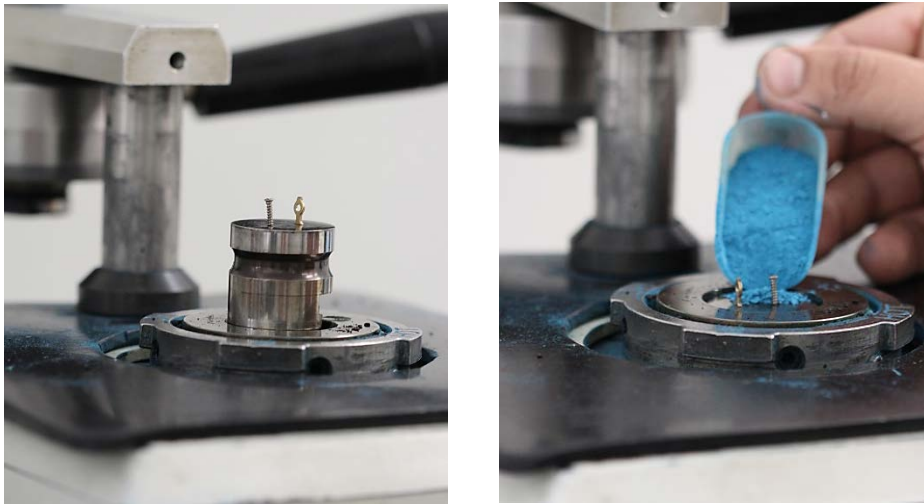


Figura 1: A. Amostras de placa e parafuso seccionados e posicionados na máquina embutidora. B. Inserção da baquelite para embutimento das amostras



Figura 2: Máquina embutidora Simplimet 2000



Figura 3: Amostras preparadas e identificadas, prontas para serem submetidas à avaliação da microestrutura

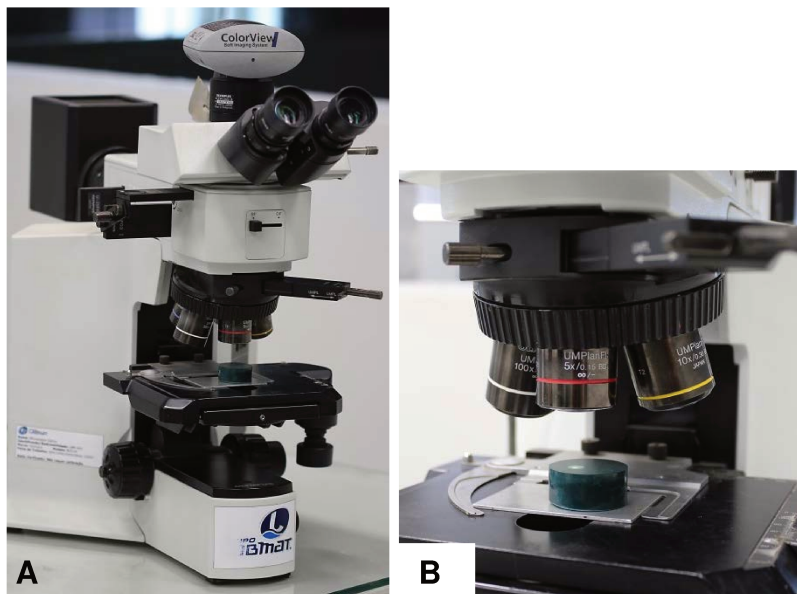


Figura 4: A. Microscópio óptico utilizado para análise das amostras. B. Detalhe da amostra posicionada para análise e das lentes de aumento utilizadas, para avaliação das amostras nos aumentos de 200x e 500x



Figura 5: A. Segmentação da amostra a ser submetida à análise de gases.

B. Pesagem da amostra segmentada



Figura 6: Cadinho de grafite



Figura 7: Máquina Eltra ONH 2000, utilizada para a Análise de gases e determinação dos elementos O, N e H

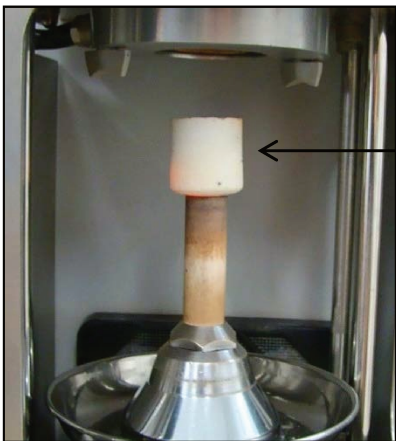


Figura 8: Cadinho de cerâmica posicionado no equipamento



Figura 9: Máquina Eltra CS 2000, utilizada para a Análise de gases e determinação dos elementos C e S



Figura 10: Máquina EDX-720 para análise de espectrometria por energia dispersiva de raios-X (EDX)

ANEXO 1



**COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**



CERTIFICADO

O Comitê de Ética em Pesquisa da FOP-UNICAMP certifica que o projeto de pesquisa "**Análise metalográfica e análise de gases de placas e parafusos para osteossíntese e de implantes dentários removidos dos pacientes em casos de indicação clínica**", protocolo nº 019/2013, dos pesquisadores Clarice Maia Soares de Alcântara Pinto e Marcio de Moraes, satisfaz as exigências do Conselho Nacional de Saúde - Ministério da Saúde para as pesquisas em seres humanos e foi aprovado por este comitê em 27/05/2013.

The Ethics Committee in Research of the School of Dentistry of Piracicaba - State University of Campinas, certify that the project "**Metallographic analysis and gases analysis of plates and screws for osteosynthesis and dental implants removed from patients in cases of clinical indication**", register number 019/2013, of Clarice Maia Soares de Alcântara Pinto and Marcio de Moraes, comply with the recommendations of the National Health Council - Ministry of Health of Brazil for research in human subjects and therefore was approved by this committee at 05/27/2013.

Prof. Dr. Felipe Bevilacqua Prado
Secretário
CEP/FOP/UNICAMP

Profa. Dra. Livia Maria Andaló Tenuta
Coordenadora
CEP/FOP/UNICAMP

Nota: O título do protocolo aparece como fornecido pelos pesquisadores, sem qualquer edição.
Note: The title of the project appears as provided by the authors, without editing.

ANEXO 2

Journal of Dental Research

[Main Menu](#) → [Author Dashboard](#) → [Submission Confirmation](#)

[Edit Account](#) | [Instructions & Forms](#) | [Logout](#) | [Online Help](#)

 Powered by 

You are logged in as **Clarice Pinto**

Submission Confirmation

Thank you for submitting your manuscript to *Journal of Dental Research*.

Manuscript ID: JDR-14-0094
Title: Chemical and structural analyses of titanium plates retrieved from patients
Pinto, Clarice
Authors: Asprino, Luciana
 Morales, Marcio
Date Submitted: 23-Jan-2014


 [PDF](#)  [Return to Dashboard](#)

ScholarOne Manuscripts™ v4.14.1 (patent #7,257,767 and #7,263,655). © ScholarOne, Inc., 2014. All Rights Reserved.
ScholarOne Manuscripts is a trademark of ScholarOne, Inc. ScholarOne is a registered trademark of ScholarOne, Inc.

 [Follow ScholarOne on Twitter](#)

[Terms and Conditions of Use](#) - [ScholarOne Privacy Policy](#) - [Get Help Now](#)

ANEXO 3

 [Edit Account](#) | [Instructions for Authors](#) | [Log Out](#) | [Get Help Now](#)

[Main Menu](#) → [Author Dashboard](#) → [Submission Confirmation](#)

SCHOLARONE™
Manuscripts

You are logged in as Clarice Pinto

Submission Confirmation


Thank you for submitting your manuscript to *Journal of Periodontology*.

Manuscript ID: JOP-14-0067


Title: Titanium dental implants failure: evaluation by metallographic and energy dispersive x-ray analyses

Authors: Pinto, Clarice
Goulart, Douglas
Asprino, Luciana
de Moraes, Márcio

Date Submitted: 30-Jan-2014

 Print  Return to Dashboard

ScholarOne Manuscripts™ v4.14.1 (patent #7,257,767 and #7,263,655). © ScholarOne, Inc., 2014. All Rights Reserved.
ScholarOne Manuscripts is a trademark of ScholarOne, Inc. ScholarOne is a registered trademark of ScholarOne, Inc.

 Follow ScholarOne on Twitter

[Terms and Conditions of Use](#) - [ScholarOne Privacy Policy](#) - [Get Help Now](#)