



AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTO SOL-GEL PARA IMPLANTES DENTÁRIOS DE TITÂNIO¹

Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso²
Peterson de Medeiros Batista²
Luciana Machado Rodrigues³
Roberto Moreira Schroeder⁴
Alexandre Ferreira Galio⁵
Iduvirges Lourdes Müller⁶

Resumo

Os materiais utilizados como implantes no corpo humano devem possuir certas propriedades bioquímicas para evitar efeitos indesejados, como processos inflamatórios ou reações de intolerância ao implante, que podem ser causados por reações químicas e/ou físicas. Estes materiais devem ser biocompatíveis e não tóxicos. Sua resistência mecânica é particularmente importante, sendo requerida uma função de ancoragem ao tecido, principalmente, no caso de parafusos ortodônticos. É desejável que os implantes possuam também propriedades bioativas e que formem uma camada circundante que fortaleça e acelere a união do tecido com o implante. Para os depósitos dos agentes ativos, é preferido o uso de materiais que são solúveis em presença de fluxos fisiológicos ou podem ser lentamente bio-digeríveis, como a tecnologia de fabricação de sol-gel. Neste trabalho foi desenvolvido um tipo de revestimento sol-gel em liga de Ti para implantes dentários. Amostras de Ti com e sem revestimento foram avaliadas eletroquimicamente por testes potenciodinâmicos. Foi observado que em ambiente que simula processos inflamatórios, o revestimento passiva o metal e diminui a densidade de corrente das reações comparando ao metal nu nestas condições. Espera-se, portanto, uma contribuição do revestimento na proteção do metal neste ambiente crítico.

Palavras-chave: Titânio; Implante; Revestimento; Sol-gel.

EVALUATION OF SOL-GEL COATING FOR TITANIUM DENTAL IMPLANTS

Abstract

The materials used as implants in the human body should have certain biochemical properties to avoid unwanted effects, such as inflammatory reactions or intolerance to the implant, which can be caused by chemical reactions and/or physical. These materials must be biocompatible and not toxic. Its strength is particularly important, and required an anchor function to the tissue, especially in the case of orthodontic screws. It is desirable that the implants also have bio-active properties and form a layer surrounding that strengthens and accelerates the union of the tissue with the implant. For the storage of active agents is preferred to use materials that are soluble in the presence of physiological flows or may be slowly bio-digestible, as the manufacturing technology of sol-gel. In this work we developed a type of sol-gel coating on Ti alloy for dental implants. Ti samples with and without coating were evaluated electrochemically by potentiodynamic tests. It was observed that in an environment that simulates inflammatory processes, the coating passives the metal and decreases the current density of reactions compared to bare metal in these conditions. It is hoped, therefore, a contribution of the coating to protect the metal in this critical environment.

Key words: Titanium; Implantation; Coating; Sol-gel.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Iniciação científica graduando de Eng. Metalúrgica, UFRGS.

³ PHD, Engenheira Química, Professora Adjunta da UNIPAMPA.

⁴ Doutor, Engenheiro, UFRGS.

⁵ PHD, Engenheiro Metalúrgico, Professor Adjunto da UFMT.

⁶ PHD, Engenheira Eletricista, Professora Titular da UFRGS.



1 INTRODUÇÃO

1.1 O Implante

Os materiais biocompatíveis ou biomateriais desempenham papel essencial na vida de muitos seres humanos. Os biomateriais designam uma classe bastante ampla de substâncias, naturais ou sintéticas, com propriedades mecânicas, físicas e químicas, que quando em contato com os tecidos e fluidos de seres vivos, de forma permanente ou não, não provocam danos aos mesmos.⁽¹⁾

A utilização dos biomateriais no corpo humano, geralmente, enfrenta dois tipos de problema. O primeiro relaciona-se ao comportamento físico e químico desses materiais, que nem sempre são completamente compreendidos, o que, conseqüentemente, afeta a forma como o corpo humano responde ao contato com os biomateriais. A outra dificuldade relaciona-se com o desempenho dos biomateriais no corpo humano, que nem sempre é desejado. Isto é, até certo ponto, previsível, pois a grande maioria dos biomateriais não foi desenvolvida para este fim, mas com o propósito de serem empregados em outros campos da engenharia.⁽¹⁾

Um dos campos mais promissores associado aos biomateriais refere-se à aplicação dos mesmos em próteses ortopédicas e implantes dentários. Um dos materiais mais utilizados na confecção de próteses e implantes dentários é a liga Ti-4Al-6V. Desenvolvida para fins aeronáuticos e espaciais, devido as características mecânicas, químicas e de biocompatibilidade, essa liga se tornou bastante popular como biomaterial nos últimos 30 anos.⁽¹⁾

1.2 A Biocompatibilidade

A biocompatibilidade dos metais relacionada a interação química entre o metal e o tecido hospedeiro. Uma boa resistência à corrosão não significa que não ocorrerá a liberação de íons metálicos. A taxa desta liberação, as atividades citotóxicas, alergênicas e genotóxicas, determinarão a segurança biológica do material.⁽²⁾ Em implantes ortopédicos, a presença de tensões mecânicas localizadas ou desgaste, podem afetar a camada passiva e causar um aumento no processo de corrosão e, até mesmo, a liberação de partículas resultantes do desgaste.⁽³⁻⁵⁾ Por apresentarem excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade, o titânio e suas ligas, são utilizados na fabricação de implantes cirúrgicos.⁽⁶⁾ Com relação às características químicas, a interação implante-fluidos corpóreos é fundamental, uma vez que o meio oral é considerado extremamente corrosivo.⁽⁷⁾ Em implantes dentais à base de titânio, a presença do fenômeno de corrosão localizado, somado ao uso de produtos com alta concentração de fluoretos, podem causar problemas de natureza eletroquímica. Por outro lado, a presença da saliva atua como solução tampão, diluindo a concentração de flúor e minimizando alterações na superfície do material.⁽⁸⁾

O titânio apresenta passividade na maioria dos meios, incluindo soluções contendo cloretos e sulfatos, como os fluidos do corpo humano, sucos de fruta e água do mar. Quando um implante apresenta corrosão, os produtos que são liberados podem estimular a formação de barreiras de contato com os tecidos, reduzindo o fluxo sanguíneo e induzindo a proliferação de bactérias. Além disso, a corrosão pode estar acompanhada da produção de íons de hidrogênio e consumo de oxigênio. A redução local do pH ou da concentração de oxigênio pode aumentar a produção de bactérias.⁽⁹⁾

1.3 O Revestimento

Os materiais do implante podem possuir propriedades bio-ativas formando uma camada circundante que fortalece a união do tecido com o implante. Para armazenar estes agentes ativos, podem ser empregados materiais que são solúveis em presença de fluxos fisiológicos ou podem ser lentamente bio-digeríveis, como a tecnologia de fabricação de sol-gel. O processo da tecnologia sol-gel é extensamente aplicado para formar diversos tipos de redes de armazenamento, principalmente armazenamento de inibidores de corrosão.⁽¹⁰⁻¹²⁾

O processo sol-gel consiste em uma metodologia de preparação de materiais, partindo-se originalmente de precursores moleculares, no qual uma rede de óxido pode ser obtida via reações de polimerização inorgânica. Estas reações ocorrem em solução, e o termo sol-gel é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por métodos de via úmida. Durante as últimas décadas, houve um crescimento significativo no interesse pelo processo sol-gel. Esta motivação deve-se ao fato de que os materiais obtidos por este método apresentam alta pureza, homogeneidade, e temperaturas de processamento não muito altas.

Uma característica importante do processo sol-gel é a possibilidade de controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final, possibilitando um melhor controle do processo global e a possibilidade de se obter materiais com as características e propriedades planejadas.

A aplicação do revestimento bio-ativo pode ser conveniente para a produção de implantes odontológicos para o fornecimento de fármacos em sua superfície.^(13,14)

Trabalhos descrevem como ocorre a liberação controlada de moléculas biologicamente ativas. A velocidade desta liberação pode ser controlada por meio da microporosidade do revestimento de sol-gel com variações no conteúdo de água, adição de ácido e tempo de secagem e cura.⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ Estes revestimentos podem apresentar reações de corrosão da superfície quando estão expostos aos fluxos corpóreos ou podem ser completamente bio-erodíveis ou solúveis em presença de fluxos fisiológicos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de liga de Ti empregada para o desenvolvimento deste trabalho foi a liga Ti6Al4V. As amostras foram cortadas com área geométrica de 8cm² a partir de uma chapa. O tratamento superficial aqui proposto abrange os processos de lixamento, eletropolimento e ataque químico.

1) Preparação da amostra de liga de titânio: lixamento (lixa #320), eletropolimento (solução de 60% H₂SO₄ / 30% HF / 10% Glicerina, aplicação de 0,4A.cm⁻² durante 6min, sob agitação e temperatura de 8°C) e ataque químico (1º HF (24%) por 2min e 2º solução de (1:2) em volume de H₂SO₄ / HCl por 5min a 70°C).

2) Síntese do revestimento sol-gel produzido pela hidrólise ácida de GPTMS (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano) com incorporação de nanopartículas de Ti a partir de isopropóxido de Ti (IV):

Para a preparação dos filmes híbridos foram utilizadas duas soluções. A primeira (sol 1) foi obtida pela mistura de isopropóxido de titânio (IV) em acetoacetato de etila e água acidificada com HNO₃ (pH = 1). Essa solução foi agitada mecanicamente por 90min à temperatura ambiente. A segunda solução (sol 2) foi obtida pela combinação de GPTMS (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano), etanol e água acidificada com HNO₃ (pH = 1). Essa mistura sofreu agitação magnética por 1h à temperatura

ambiente. Enfim, sol 1 e sol 2 foram misturadas, agitada por 1h e deixada em repouso por mais 1h.

3) Recobrimento das amostras metálicas pelo revestimento utilizando a técnica de “dip-coating”, seguido de cura do revestimento: Deposição do filme sobre as amostras metálicas tratadas pela técnica de “dip-coating” com velocidade de imersão e retirada de 50mm/min e tempo de permanência na solução de 1min. A cura do revestimento foi efetuada em forno à temperatura de 120 °C por 1h.

4) Testes eletroquímicos por voltametria cíclica em solução de Ringer ácida (processo inflamatório) e NaCl 0,9% (solução fisiológica):

A avaliação do comportamento do revestimento foi realizada a temperatura ambiente em solução de Ringer pH = 2,5 para a simulação de processos infecciosos¹⁵ e solução de NaCl 0,9% simulando solução fisiológica. Para os testes foram utilizados ensaios de polarização potenciodinâmica e medidas do gradiente do potencial de corrosão, com o propósito de comparar o comportamento das amostras de ligas de Ti sem e com revestimento. Os experimentos foram realizados logo após a imersão da amostra na solução. O potenciostato utilizado foi um PAR 273A empregando célula eletroquímica de três eletrodos. As amostras foram analisadas no plano de chapa. Como contra-eletródo foi utilizado um fio de Pt e como referência um eletródo de calomelano saturado (SCE).

5) A avaliação morfológica das amostras antes e após os testes foi realizada por MEV (microscopia eletrônica de varredura) em microscópio Jeol 5800 e por MFA (microscopia de força atômica) em microscópio Shimadzu SPM-9500J3 Scanning Probe Microscope.

3 RESULTADOS

A morfologia das amostras após ataque químico foi analisada por MEV como mostrado na Figura 1, sendo possível observar o contorno de grão do material.

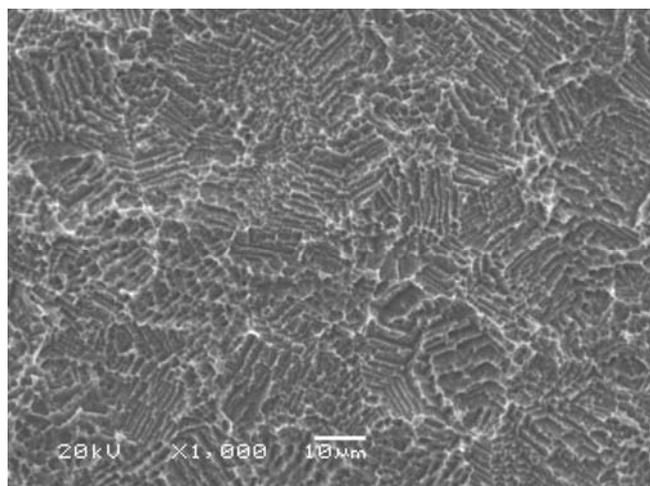


Figura 1. MEV de amostra atacada quimicamente.

Após o completo tratamento superficial as amostras foram recobertas pelo revestimento fabricado por sol-gel. O revestimento caracteriza-se pela formação de redes na qual é possível a inserção de outras substâncias nos sítios vazios. A morfologia da amostra recoberta pode ser observada na Figura 2.

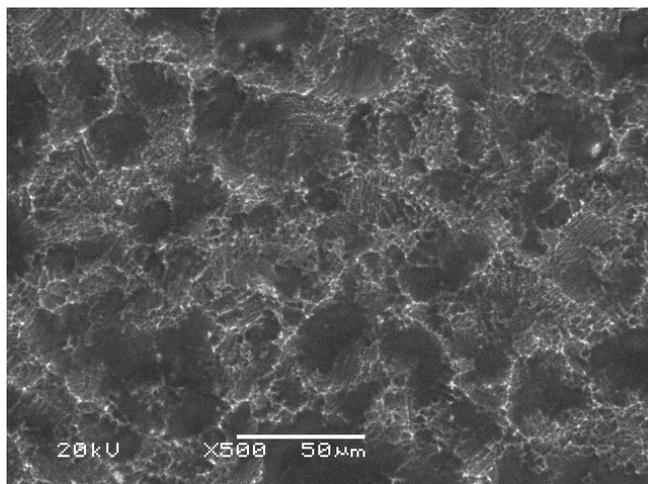


Figura 2. MEV da amostra com o revestimento por sol-gel.

As amostras recobertas pelo revestimento foram avaliadas eletroquimicamente por voltametria cíclica a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 3) em dois diferentes meios: solução de Ringer ácida (pH 2,5) para a simulação de processos inflamatórios e NaCl 0,9% para a simulação de soro fisiológico.

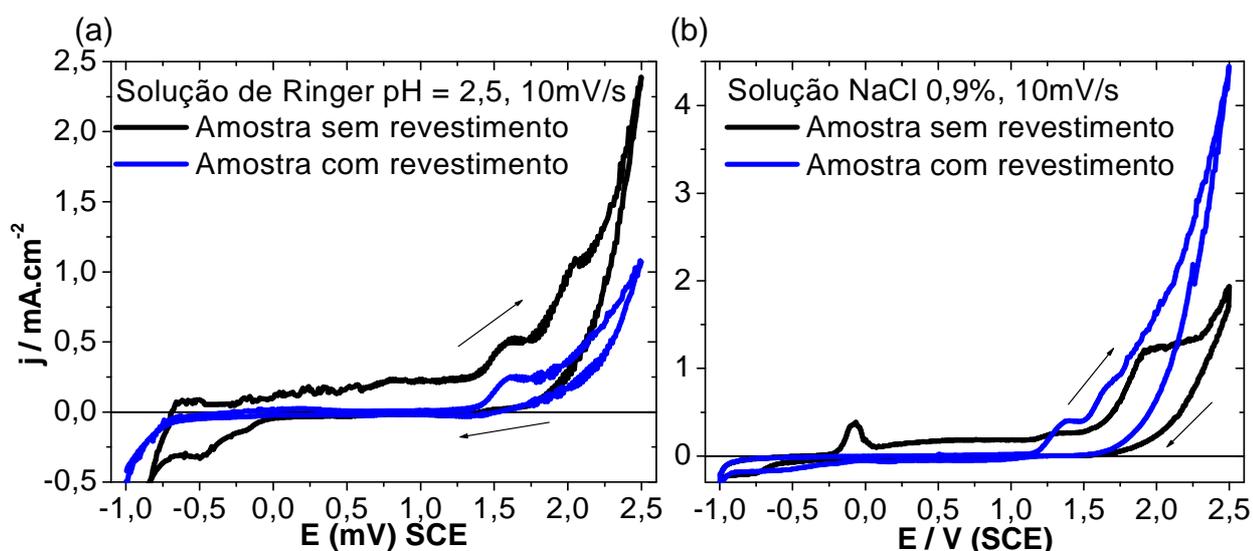


Figura 3. Voltamogramas cíclicos das amostras sem revestimento (após ataque químico) e com revestimento por sol-gel em (a) solução de Ringer ácida e (b) NaCl 0,9%, a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Foram também medidos os potenciais de corrosão com o tempo nos diferentes meios, como apresentado na Figura 4. Os testes eletroquímicos demonstram a influência de cada tipo de tratamento superficial da liga de Ti empregada nas diferentes soluções.

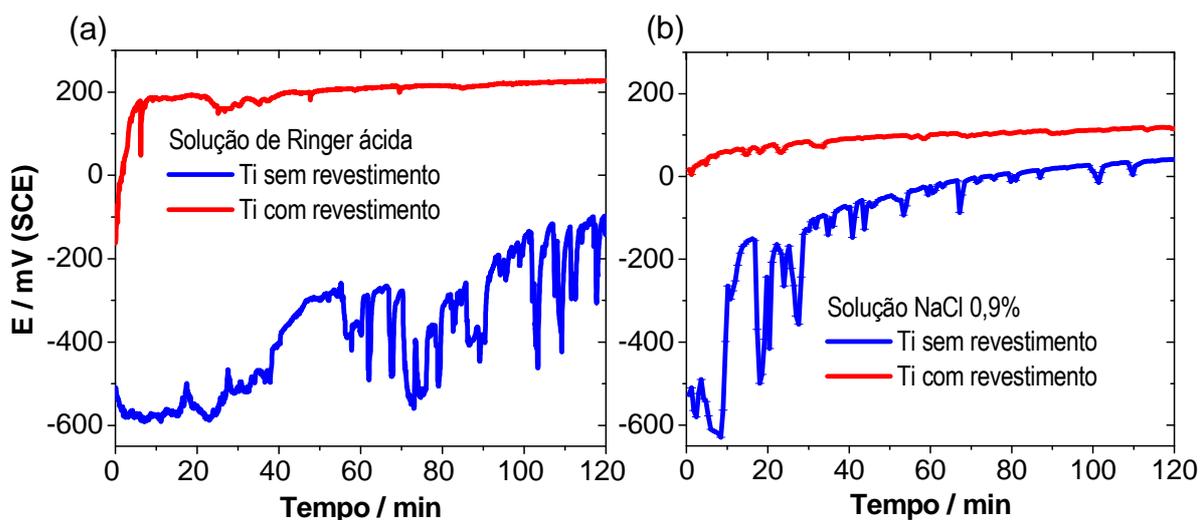


Figura 4. Potencial de corrosão vs. tempo para as amostras sem revestimento (após ataque químico) e com revestimento por sol-gel em (a) solução de Ringer ácida e (b) NaCl 0,9%.

A morfologia das amostras após os testes eletroquímicos foi avaliada por MEV. A Figura 5 evidencia a degradação do revestimento em solução que simula o fluxo corpóreo.

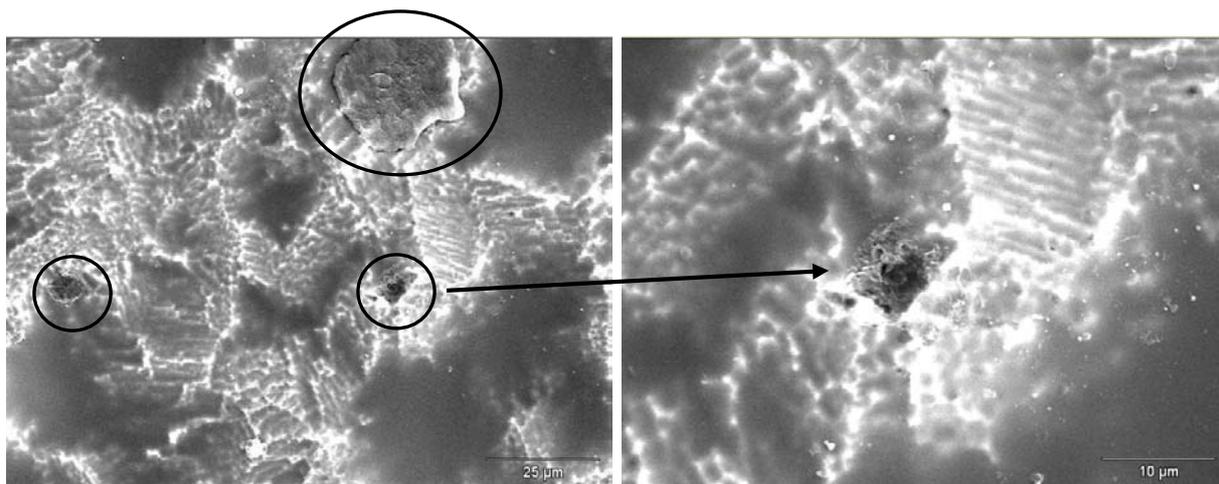


Figura 5. MEV do ataque ao revestimento por sol-gel em NaCl 0,9% voltametria a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4 DISCUSSÃO

A análise por MEV da morfologia das amostras após o tratamento superficial completo revela seu contorno de grão. Enquanto, a análise das amostras com o revestimento evidencia a formação de redes, na qual é possível a inserção de outras substâncias nos sítios vazios, típica do sol-gel.

Os experimentos por voltametria cíclica indicam que o revestimento em solução de Ringer ácida passiva o metal entre $-0,7\text{ V}$ a $1,37\text{ V}$ (SCE) e diminui a densidade de corrente das reações em todo o intervalo de potencial analisado, comparando ao metal nu. Pode-se esperar, portanto, uma contribuição do revestimento na proteção contra a corrosão do metal neste ambiente. O revestimento é parcialmente erodível quando exposto ao fluxo corpóreo, como observado por MEV. O metal recoberto mantém sua passividade nos ambientes contendo íons Cl^- com relação ao metal nu.



É observado que a superfície mais rugosa (após ataque químico e sem revestimento) tem dificultada a estabilização do potencial de corrosão. A amostra com o revestimento apresenta-se com o maior valor de potencial de corrosão nas soluções de Ringer ácida e NaCl 0,9%, comparando-se ao metal nu.

A tendência do potencial de corrosão em circuito aberto das amostras sem recobrimento atingirem um valor similar aos de potencial de corrosão de circuito aberto das amostras com recobrimento em todos os eletrólitos utilizados explica-se pela formação do óxido estável de titânio (TiO_2), de características protetoras. Por isso, a taxa de formação desse óxido depende da topografia da superfície da amostra.

Após os testes eletroquímicos em solução que simula o fluido corpóreo observa-se a degradação do revestimento, o que possivelmente induz à sua bio-erosão neste meio.

5 CONCLUSÃO

O revestimento foi sintetizado com sucesso e as amostras recobertas por filme aderente, uniforme e formando uma rede sobre a amostra, composto por sítios que possibilitam a inserção de outras substâncias. Pode-se esperar uma contribuição do revestimento na proteção contra a corrosão do titânio no caso de processos inflamatórios e em fluxos corpóreos. Os voltamogramas indicam que o revestimento passiva o metal e diminui a densidade de corrente das reações no intervalo de potencial analisado, comparando ao metal sem o recobrimento. Em fluxo corpóreo ocorre parcial dissolução do revestimento como cita a literatura.

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

Agradecimentos

À ZIMM Ind. e com. de Mat. Biomédicos, FAPERGS e RHAEC-CNPq pelo aporte financeiro e material. E ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, pela utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol 5800.

REFERÊNCIAS

- 1 CUNHA, A. Avaliação do Crescimento Ósseo em Implantes de Titânio Revestidos por Plasma Spraying com Diferentes Interfaces Metal-Filme. Dissertação de Mestrado do PGETEMA, PUC RS, 2008.
- 2 WEVER. D.J., VELDHUIZEN. A.G., SANDERS. M.M., SCHAKENRAAD, J.M., van HORN. J.R. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy. Biomateriais, vol. 18, n. 16, pp. 1115-1120, 1997.
- 3 KURODA, D., NIINOMI, M., MORINAGA, M., KATO. Y., YASHIRO, T. Design and mechanical properties of new 3 type titanium alloys for implant materials. Mater. Sci. Eng. A. vol. 243, n. 1-2, pp. 244-249, 1998.
- 4 OKAZAKI Y, RAO S, ITO Y, TATEISHI T. Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. Biomateriais, vol. 19, n. 13, pp. 1197-1215, 1998.
- 5 OKAZAKI Y, RAO S. TATEISHI T, ITO T. Cytocompatibility of various metals and development of new titanium alloys for medical implants. Mat Sci EngA, vol. 243, n. 1-2, pp. 250-256. 1998.

- 6 NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced Materials*, vol.4, n. 5, pp. 445-454, 2003.
- 7 STRIETZEL R. HOSCH A. KALBFLEISCH H. BUCH D. In vitro corrosion of titanium. *Biomaterials*, vol. 19, n. 16, pp. 1495-1499, 1998.
- 8 ELIAS, C. N. *Implantes Osseointegráveis: Conceitos de Engenharia*. Apostila, UFF, 1999.
- 9 GALIO, A.F., LAMAKA, S.V, ZHELUDKEVICH, M. L., DICK, L.F.P., MULLER, I.L., FERREIRA, M.G.S. Evaluation of Corrosion Protection of Sol-Gel Coatings on AZ31B Magnesium Alloy. *Mat. Sci. Forum*, v. 587-588, p. 390-394, 2008.
- 10 GALIO, A.F., LAMAKA, S.V, ZHELUDKEVICH, M. L., DICK, L.F.P., FERREIRA, M.G.S. Novel hybrid solgel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy, *Electrochim. Acta*. 53, p. 4778-4783, 2008.
- 11 GALIO, A.F., LAMAKA, S.V, ZHELUDKEVICH, M. L., DICK, L.F.P., MULLER, I.L., FERREIRA, M.G.S. In: *Proc. of the 7th Int. Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Toulouse; INP-SAIC INPACT, v.1, 2007, Argeles-sur-Mer, France, p.271.
- 12 GALIO, A.F., MULLER, I.L. Active Coatings: Examples and Applications, *Recent Patents on Mech. Eng.* 1, p. 68-71, 2008.
- 13 WEI, X., JIANG, C. *J. of Controlled Release*, 110, 522, 2006.
- 14 ZUSMAN, R., ZUSMAN, I. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 49, 175, 2001.
- 15 LOPEZ, T., QUINTANA, P., MARTINEZ, J. M., ESQUIVEL, D. *J. of Non-Crystalline Solids*, 353, 987, 2007.
- 16 SCHARNWEBER, D. *Degradation (in vivo-in vitro corrosion); Metals as Biomaterials*. New York: John Wiley & Sons. 510 p, 1998.