

Análisis Químico y Topográfico de la Superficie de Implantes Dentarios Mediante Espectroscopia de Fotoelectrones y Microscopía Electrónica de Barrido: Estudio Preliminar

Chemical and Topographic Analysis of Dental Implant Surfaces Using Photoelectron Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy: Preliminary Study

Jose Luis Muñante-Cárdenas* & Richard Landers**

MUÑANTE-CÁRDENAS, J. L. & LANDERS, R. Análisis químico y topográfico de la superficie de implantes dentarios mediante espectroscopia de fotoelectrones y microscopía electrónica de barrido: estudio preliminar. *Int. J. Odontostomat.*, 6(3):355-361, 2012.

RESUMEN: El objetivo de este estudio fue analizar la composición química y la topografía superficial de implantes de titanio comercialmente puro, obtenidos de 3 marcas comerciales utilizadas actualmente en odontología. Fueron analizados 6 implantes de titanio de los siguientes sistemas: SIN, P-I philosophy y Neodent. Este material fue dividido en 3 grupos de 3 implantes cada uno. Para determinar la composición química de la superficie fue utilizada la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones Excitada por rayos-X (XPS), mientras que para caracterizar la topografía superficial fue utilizada Microscopía electrónica de barrido. Titanio, Carbono Silicio y Oxígeno fueron identificados en todas las muestras analizadas. Otros elementos contaminantes identificados fueron Silicio, Aluminio, azufre, plomo, Fósforo, Calcio, Sodio, Nitrógeno y Carbono. Fueron identificadas impurezas en la superficie de todos los implantes analizados. Consideramos necesarios otros estudios que relacionen permanentemente la presencia y concentración de estos elementos con el proceso de oseointegración.

PALABRAS CLAVE: implantes dentarios, titanio, superficie, XPS.

INTRODUCCIÓN

La rehabilitación implanto-soportada es una de las técnicas más previsibles y exitosas en el ámbito de la odontología contemporánea. Este éxito ha sido parcialmente atribuido, entre otros factores, a la biocompatibilidad de la capa de óxido de titanio (TiO₂) presente en la superficie de los implantes (Albrektsson *et al.*, 1981).

Sin embargo, esta capa de óxido puede ser potencialmente alterada en su estructura natural por la incorporación de contaminantes orgánicos e inorgánicos resultantes de las diversas etapas de producción industrial de los implantes (Lausmaa, 1996; Esposito *et al.*, 1999; Schwarz *et al.*, 2007) los cuales pueden interferir negativamente en el proceso de oseointegración (Lumbikanonda & Sammons, 2001).

Debido a estas razones, consideramos que estudios permanentes analizando y caracterizando la composición química de superficies son necesarios para prevenir probables efectos adversos en el comportamiento biológico de los implantes.

MATERIAL Y MÉTODO

Se analizaron 9 implantes de titanio comercialmente puro de los siguientes sistemas: SIN, Neodent e PI philosophy. Este material se dividió en tres grupos con tres implantes de cada uno: Grupo I (SIN Revolution®), Grupo II (P I philosophy®), Grupo III (Ti Titamax®). Los implantes fueron padronizados en relación a su tamaño y longitud. Las muestras fueron retira-

* Cirujano-Dentista. Máster en Cirugía Maxilofacial. Programa de Cirugía Buco maxilo-facial, FOP-UNICAMP, São Paulo, Brasil.

** Profesor Asociado. Instituto de Física Gleb Wataghin, Departamento de Física Aplicada- UNICAMP. São Paulo, Brasil.

das de sus embalajes y manipulados por los correspondientes transportadores de implante, evitando así la contaminación.

Para caracterizar la composición química de la superficie se utilizó la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), mediante un dispositivo analizador de VSW HA 100 VSW Scientific Instrument LTDA® (Manchester - Inglaterra), perteneciente al Instituto de Física Gleb Wataghin Departamento de Física Aplicada de la UNICAMP. El dispositivo utiliza un ánodo duplo (Mg / Al) como una fuente de rayos X. El análisis se llevó a cabo en un ambiente de ultra vacío (10⁻⁹, 10⁻¹⁰ Torr). El análisis topográfico superficial fue realizado con Microscopio Electrónico de Barrido JOEL-JSM, modelo 5600LV, del Centro de Microscopia Electrónica de la FOP-UNICAMP. Las imágenes fueron captadas usando 10kV, 15kV o 22kV; diámetro de la sonda (spotsize) de 35 o 38 y distancia de trabajo de 32 o 35 mm, según el aumento deseado de la imagen.

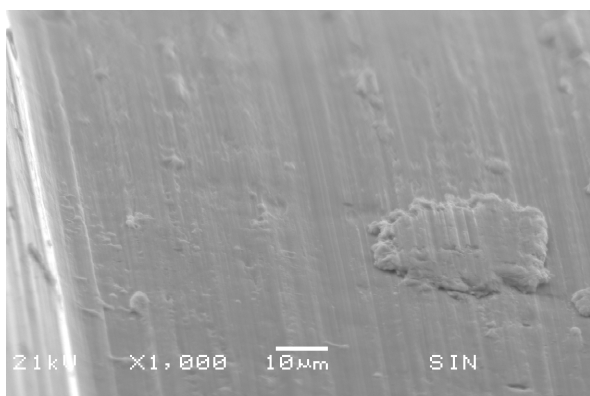


Fig. 1. Vista mediante MEB de la Superficie del implante SIN Revolution (1000 aumentos).

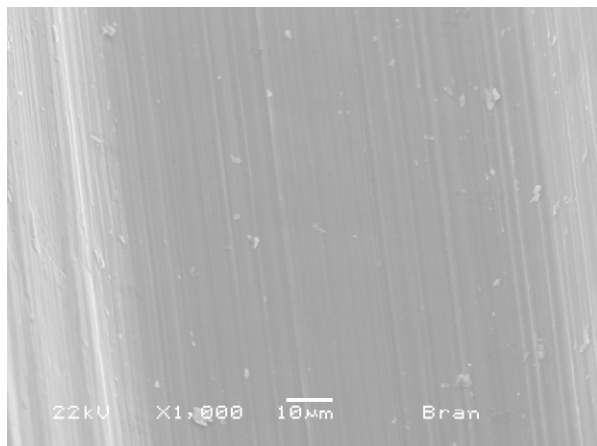


Fig. 3. Vista mediante MEB de la Superficie del implante PI Branemark (1000 aumentos)

RESULTADOS

Al análisis microscópico se pudo observar diferentes aspectos de la topografía superficial de los implantes, los mismos que están en relación a los diversos tratamientos de superficie utilizados por los fabricantes (Figs. 1, 3 y 5).

Los implantes de los grupo I, II y III están representados en los espectros A y B (Figs. 2, 4 y 6 respectivamente). Los elementos químicos se identifican a través de los valores energéticos de los picos, que representan estos elementos dentro de cada gama. En las Tablas I, II y III se observa el porcentaje y la concentración atómica detallada de los elementos químicos identificados como contaminantes de superficie.

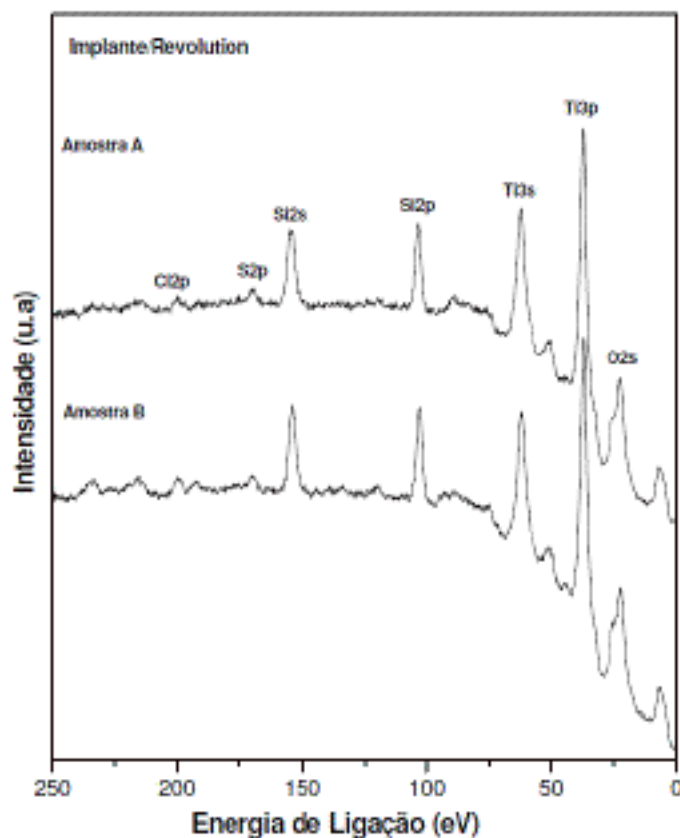


Fig. 2. Los espectros muy parecidos de las muestras A y B del Grupo I, presentando picos característicos de elementos contaminantes como Si, S, C y Ca.

DISCUSIÓN

La búsqueda de nuevas superficies en implantología ha sido constantemente incentivada por la

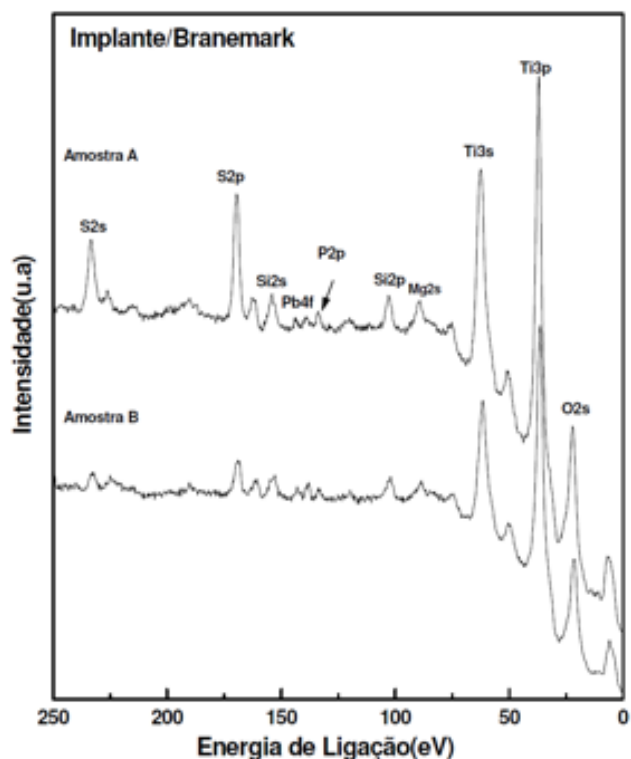


Fig. 4. Espectros muy parecidos de las muestras A y B del Grupo II, presentando pequeñas cantidades de N, Si, P, Pb, S como elementos contaminantes

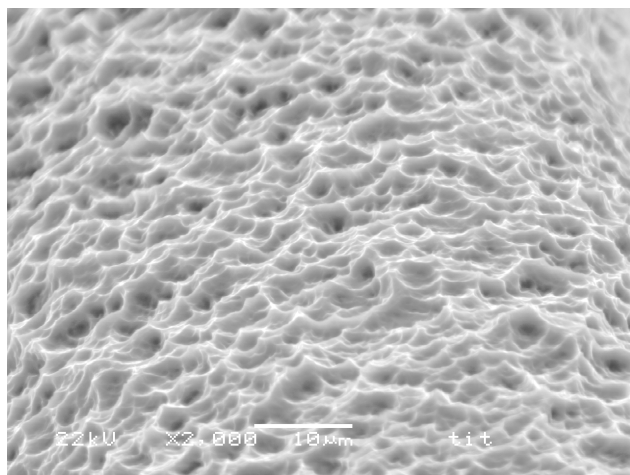


Fig. 5. Vista mediante MEB de la Superficie del implante Ti Titamax (2000 aumentos).

necesidad de obtener mejores resultados en tejidos desfavorables, mejorar las interacciones biológicas y reducir los tiempos de cicatrización. Características topográficas y químicas de estas superficies pasaron a ser consideradas entonces como factores importantes en el proceso de oseointegración (Szmukler-Moncler *et al.*, 2000; Albrektsson & Wennerberg, 2004a; Esposito *et al.*, 2005).

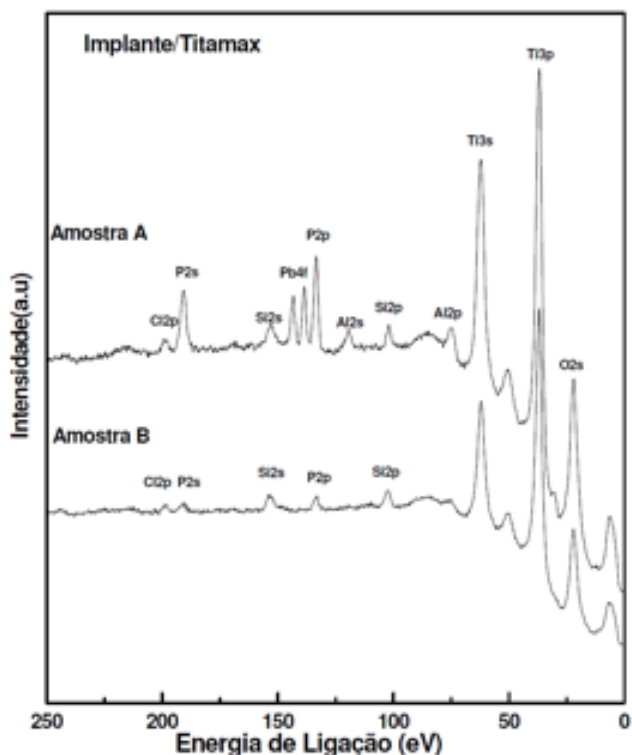


Fig. 6. Los espectros de las muestras A y B del Grupo III ligeramente diferentes. Se observan picos característicos de diversas impurezas de superficie: C, Na, P, Al, Si, Ca y Pb.

Tabla I. Elementos químicos identificados en el Grupo I según su nivel energético y concentración atómica.

Elementos	Nivel	Concentración	Concentración
	energético (s,p,d,f)		
Oxígeno	1s	96,75	42,9
Carbono	1s	82,42	36,6
Titanio	2p	28,99	12,9
Silicio	2p	11,9	5
Calcio	2p	5,27	2,3
Azufre	2p	0,7	0,3

Tabla II. Elementos químicos identificados en el Grupo II según su nivel energético y concentración atómica.

Elementos	Nivel	Concentración	Concentración
	energético (s,p,d,f)		
Oxígeno	1s	130,9	48,8
Carbono	1s	85,37	31,9
Titanio	2p	42,24	15,8
Nitrógeno	1s	5,42	2
Silicio	2p	14,93	5,1
Azufre	2p	2,97	1,1
Fósforo	2p	1,2	0,4
Plomo	4f	0,13	0,01

Tabla III. Elementos químicos identificados en el Grupo III según su nivel energético y concentración atómica.

Elementos	Nivel energético (s,p,d,f)	Concentración	Concentración Atómica (%)
Oxígeno	1s	212,47	48,8
Carbono	1s	111,86	25,6
Titanio	2p	78,75	18
Sodio	1s	14,31	3,3
Fósforo	2p	9,66	2,3
Aluminio	2s	4,04	0,9
Silicio	2p	2,99	0,7
Calcio	2p	1,49	0,3
Plomo	4f	0,59	0,2

La topografía superficial del implante es determinada por el tipo de tratamiento a la que ésta fue sometida. Diferentes tratamientos de superficie (TS) (como condicionamiento ácido, jateamiento por partículas, anodización entre otros), se encuentran comercialmente disponibles y poseen una extensa y bien documentada literatura que respalda el éxito alcanzado para cada técnica (Jarmar *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2010; Wennerberg & Albrektsson, 2009).

En nuestro estudio, el análisis topográfico realizado a través de MEB reveló la presencia de rugosidades de superficie en todos los grupos evaluados, pero todas ellas con diferentes características de forma e tamaño, según las técnicas empleadas por los respectivos fabricantes. Actualmente, hay consenso referente a que superficies que poseen padrones de rugosidades entre 0,5 e 2 mm facilitan el ancoraje y fijación mecánica al inicio de la oseointegración (Del Fabbro *et al.*, 2004; Albrektsson & Wennerberg, 2004b). Sin embargo, poca diferencia clínica e histológica ha sido observada entre estas superficies después de 21 días de instalación del implante o una vez que éste entra en función. Esto ha mantenido abierto el debate sobre cual sería el TS ideal en implantología (Le Guéhennec *et al.*, 2007).

Químicamente, la superficie de los implantes dentarios consta de una delgada capa de óxidos de titanio (6,2 nm de espesura y con un alto porcentaje de TiO₂) y su limpieza ha sido considerada un requisito indispensable para lograr la oseointegración (Wennerberg *et al.*, 1996; Orsini *et al.*, 2000). Sin embargo, en este estudio, el análisis XPS mostró claramente que la composición química de la capa de óxido superficial consistió de Titanio (Ti), Oxígeno (O), Silicio (Si) y Carbono (C) en todas las muestras. Este

mismo resultado fue reportado en otros estudios (Piattelli *et al.*, 2003; Lu *et al.*, 2008; Larsson *et al.*, 1996). Fueron identificados además elementos como aluminio (Al), azufre (S), plomo (Pb), fósforo (P), calcio (Ca), sodio (Na), nitrógeno (N) y carbono (C), también identificados en otros trabajos (De Maeztu *et al.*, 2003).

Pero, ¿cual sería la procedencia de estos elementos? Según Binon *et al.* (1992) la presencia de contaminantes en las superficies depende en gran medida de las condiciones de fabricación, mecanizado, temperatura, exposición al aire, lubricantes, esterilización, almacenamiento, embalaje y manipulación de los implantes. Todos estos procesos pueden potencialmente contaminar las superficies con sustancias orgánicas o inorgánicas (Lausmaa; Esposito *et al.*, 1999).

Así, la contaminación por P, Pb y Si, identificados en este estudio, podrían estar relacionados a los residuos de los materiales de pulido y lubricación, y su presencia sugeriría una deficiencia en la limpieza final de los implantes (Shibli *et al.*, 2005). Además, contaminación con Si y Mg pueden deberse al contacto con guantes durante la manipulación de los implantes, mientras que la contaminación con Si y Pb también puede ser posible durante el proceso de envasado. En particular, la contaminación por Si fue relacionada a implantes que poseían empaques de vidrio (Esposito *et al.*, 1999; Binon *et al.*; Aparicio *et al.*, 2003; Andersson *et al.*, 1990). Otros contaminantes como S podrían indicar problemas en la eliminación completa de agentes ácidos (H₂SO₄) utilizados para el condicionamiento de superficies.

La contaminación por C y N está relacionada con la adsorción de este elemento de la atmósfera durante la manipulación o envasado, siendo considerada como inevitable (Ong *et al.*, 1993; Wever *et al.*, 1998). Aunque según la ASTM - F67, las trazas de Carbono en las superficies de los implantes no representaría necesariamente una contaminación, su presencia también podría estar relacionada a restos de disolventes cetónicos usados durante el proceso de fabricación (Piattelli *et al.*).

Dentro de los grupos evaluados, el Grupo III (Titamax) presentó el mayor número de contaminantes: C, Pb, Al, Si, Ca, Na y P. Estos resultados sugieren que los implantes de este grupo recibieron TS por jateamiento de partículas a base de alúmina (Al₂O₃). La elección de Al₂O₃ se debe a que este

compuesto produce un cambio efectivo en la microtopografía superficial de titanio, con menores costos de producción (Salgado *et al.*, 1998). De otro lado, otros contaminantes identificados en este grupo, como Ca y Na, pueden estar presentes debido al uso de detergentes industriales durante los procesos de limpieza. Estos elementos también pueden ser identificados cuando los implantes son sometidos a esterilización por autoclave o cuando son sumergidos en agua (Esposito *et al.*, 1999; Shibli *et al.*; Park & Davies, 2000).

Aunque los límites normales y patológicos de la presencia de estos elementos químicos, (señalados como contaminantes de superficie) aún no están claramente definidos, se ha sostenido que pueden actuar como células electrolíticas e interferir con el proceso de oseointegración (Lumbikanonda & Sammons). Así, iones de Al son sospechosos de interferir en la formación ósea por una posible acción competitiva con el calcio. Además, iones de Al son residuos de difícil remoción y su presencia puede alterar la química de la superficie, disminuyendo la resistencia a la corrosión del titanio (Aparicio *et al.*). Para Orzini *et al.*, las superficies contaminadas con estos iones deberían ser consideradas como citotóxicas. Elementos como el Si y Mg han sido claramente identificados en implantes que presentaron fallas en la oseointegración. Otros elementos como C, debido a su condición hidrofóbica, teóricamente podrían dificultar la adherencia de las biomoléculas, fibroblastos y osteoclastos a la superficie del implante (Piattelli *et al.*).

En contraste, diversos estudios que evaluaron clínica e histológicamente la presencia de elementos como C, Al, Na, Ca, Si, Fe, P y Cr, llegaron a la conclusión de que, en pequeñas concentraciones, estos elementos aparentemente no afectan el proceso normal de osteointegración (Jarmar *et al.*; Le Guéhennec *et al.*; Orsini *et al.*; Shibli *et al.*; Jofré *et al.*, 2010). Para estos investigadores, otros factores como cambios durante el proceso cicatrización, infección asintomática o una sobrecarga de los implantes deben ser considerados como posibles causas de fracaso.

CONCLUSIONES

El análisis por XPS reveló los elementos Ti, O, Si y C en todos los grupos evaluados. Los Implantes Titamax mostraron el más amplio espectro de contaminantes. Aunque hay consenso en que la presencia de estos contaminantes debe ser la menor posible, aún existe controversia si esta afecta de manera significativa el proceso de oseointegración. Futuros efectos adversos en el comportamiento biológico de los implantes podrían evitarse mediante la identificación y cuantificación precisa de los elementos presentes en su superficie.

AGRADECIMIENTOS. Los autores desean expresar su agradecimiento a la Prof. Dra. Erika Harth-Chú por su ayuda en el desarrollo y corrección del manuscrito y Prof. Dr. José A Barbosa. Por su contribución económica para la ejecución de este trabajo.

MUÑANTE-CÁRDENAS, J. L. & LANDERS, R. Chemical and topographic analysis of dental implant surfaces using photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy: preliminary study. *Int. J. Odontostomat.*, 6(3):355-361, 2012.

ABSTRACT: The aim of this study was to analyze the chemical composition and surface topography of commercially pure titanium implants, obtained from 03 trademarks frequently used in dentistry. There were 9 titanium implants of the following systems: SIN, P-I philosophy and Neodent. These materials were divided into 3 groups, with 3 implants in each group. Photoelectron Spectroscopy Excited by X-ray (XPS) was used to determine the chemical composition, while to characterize the surface topography we used Scanning Electron Microscopy (SEM). Titanium, carbon silicon and oxygen were identified in all samples analyzed. Other contaminants were: silicon, aluminum, sulfur, lead, phosphorus, calcium, sodium, nitrogen and carbon. We identified impurities on the surface of all implants analyzed. We consider necessary to development more studies relating the presence and concentration of these elements with the osseointegration process.

KEY WORDS: dental implants, titanium surface contaminants, XPS.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albrektsson, T.; Branemark, P. I.; Hansson, H. A. & Lindstrom, J. Osseointegrated titanium implants. Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-

to-implant anchorage in man. *Acta Orthop. Scand.*, 52(2):155-70, 1981.

- Albrektsson, T. & Wennerberg, A. Oral implant surfaces. Part 1 - review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them. *Int. J. Prosthodont.*, 17(5):536-43, 2004a.
- Albrektsson, T. & Wennerberg, A. Oral implant surfaces: Part 2--review focusing on clinical knowledge of different surfaces. *Int. J. Prosthodont.*, 17(5):544-64, 2004.
- Andersson, L.; Wingren, G. & Axelsson, O. Some hygienic observation from the glass industry. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 62(3):249-52, 1990.
- Aparicio, C.; Gil, F. J.; Fonseca, C.; Barbosa, M. & Planell, J. A. Corrosion behavior of commercially pure titanium shot blasted with different materials and size of shot particles for dental implant applications. *Biomaterials*, 24(2):263-73, 2003.
- Binon, P. P.; Weir, D. J. & Marshall, S. J. Surface analysis of an original Branemark implant and three related clones. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 7(2):168-75, 1992.
- De Maeztu, M. A.; Alava, J. I. & Gay-Escoda, C. Ion implantation: surfacetreatment for improving the bone integration of titanium and Ti6Al4V dental implants. *Clin. Oral Implants Res.*, 14(1):57-6, 2003.
- Del Fabbro, M.; Testori, T.; Francetti, L. & Weinstein, R. Systematic review of survival rates for implants placed in the grafted maxillary sinus. *Int. J. Periodontics Restorative Dent.*, 24(6):565-77, 2004.
- Esposito, M.; Coulthard, P.; Thomsen, P. & Worthington, H. V. The role of implant surface modifications, shape and material on the success of osseointegrated dental implants. A Cochrane systematic review. *Eur. J. Prosthodont. Restor. Dent.*, 13(1):15-31, 2005.
- Esposito, E.; Lausmaa, J.; Hirsch, J. M. & Thomsen, P. Surface analysis of failed oral titanium implants. *J. Biomed. Mater. Res.*, 48(4):559-68, 1999.
- Guo, Z.; Zhou, L.; Rong, M.; Zhu, A. & Geng, H. Bone response to a pure titanium implant surface modified by laser etching and microarc oxidation. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 25(1):130-6, 2010.
- Jarmar, T.; Palmquist, A.; Branemark, R.; Hermansson, L.; Engqvist, H. & Thomsen, P. Characterization of the surface properties of commercially available dental implants using scanning electron microscopy, focused ion beam, and high-resolution transmission electron microscopy. *Clin. Implant Dent. Relat. Res.*, 10(1):11-22, 2008.
- Jofré, J.; Conrady, Y. & Carrasco, C. Survival of splinted mini-implants after contamination with stainless steel. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 25(2):351-6, 2010.
- Larsson, C.; Thomsen, P.; Aronsson, B. O.; Rodahl, M.; Lausmaa, J.; Kasemo, B. & Ericson, L. E. Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses. *Biomaterials*, 17(6):605-16, 1996.
- Lausmaa, J. Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials. *J. Electron. Spectros. Relat. Phenom.*, 81(3):343-61, 1996.
- Le Guéhennec, L.; Soueidan, A.; Layrolle, P. & Amouriq, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dent. Mater.*, 23(7):844-54, 2007.
- Lu, X.; Wang, Y.; Yang, X.; Zhang, Q.; Zhao, Z.; Weng, L. T. & Leng, Y. Spectroscopic analysis of titanium surface functional groups under various surface modification and their behaviors in vitro and in vivo. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 84(2):523-34, 2008.
- Lumbikanonda, N. & Sammons, R. Bone cell attachment to dental implants of different surface characteristics. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 16(5):627-36, 2001.
- Ong, J. L.; Lucas, L. C.; Raikar, G. N. & Gregory, J. C. Electrochemical corrosion analyses and characterization of surface-modified titanium. *Appl. Surf. Sci.* 1993; 72(1):7-13, 1993.
- Orsini, G.; Assenza, B.; Scarano, A.; Piattelli, M. & Piattelli, A. Surface analysis of machined versus sandblasted and acid-etched titanium implants. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 15(6):779-84, 2000.
- Park, J. Y. & Davies, J. E. Red blood cell and platelet interactions with titanium implant surfaces. *Clin. Oral Implants Res.*, 11(6):530-9, 2000.
- Piattelli, A.; Degidi, M.; Paolantonio, M.; Mangano, C. & Scarano, A. Residual aluminum oxide on the surface of titanium implants has no effect on osseointegration. *Biomaterials*, 24(22):4081-9, 2003.
- Salgado, T.; Legeros, J. P. & Wang, J. *Effect of alumina and apatitic abrasives on Ti alloy substances.* In: Bioceramics. Proceedings of the 11th International Symposium on Ceramics in Medicine, World Scientific Publishing Co., 1998. pp.683-6.
- Schwarz, F.; Herten, M.; Sager, M.; Wieland, M.; Dard, M. & Becker, J. Histological and immunohistochemical analysis of initial and early osseous integration at chemically modified and conventional SLA titanium implants: preliminary results of a pilot study in dogs. *Clin. Oral Implants Res.*, 18(4):481-8, 2007.
- Shibli, J. A.; Marcantonio, E.; d'Avila, S.; Guastaldi, A. C. & Marcantonio, E. Jr. Analysis of failed commercially pure titanium dental implants: a scanning electron microscopy

and energy-dispersive spectrometer x-ray study. *J. Periodontol.*, 76(7):1092-9, 2005.

Szmukler-Moncler, S.; Piattelli, A.; Favero, G. A. & Dubruille, J. H. Considerations preliminary to the application of early and immediate loading protocols in dental implantology. *Clin. Oral Implants Res.*, 11(1):12-25, 2000.

Wennerberg, A. & Albrektsson, T. Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. *Clin. Oral Implants Res.*, 20(4):172-84, 2009.

Wennerberg, A.; Albrektsson, T. & Lausmaa, J. Torque and histomorphometric evaluation of c.p. titanium screws blasted with 25- and 75-microns-sized particles of Al₂O₃. *J. Biomed. Mater. Res.*, 30(2):251-60, 1996.

Wever, D. J.; Veldhuizen, A. G.; de Vries, J.; Busscher, H. J.; Uges, D. R. & van Horn, J. R. Electrochemical and surface characterization of nickel-titanium alloy. *Biomaterials*, 19(7):761-9, 1998.

Dirección para Correspondencia:
José Luis Muñante Cárdenas
Facultad de Odontología de Piracicaba
Universidade Estadual de Campinas, 13414-903
Piracicaba
São Paulo
BRAZIL

Email: jlmunante@fop.unicamp.br

Recibido : 01-05-2012
Aceptado: 12-07-2012