

Análisis Químico de la Superficie de los Implantes de Titanio Comercialmente Puro a través de Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos-X (XPS)

Chemical Analysis of Pure Titanium Commercial Implants through X-Ray (XPS) Photoelectron Spectroscopy

Sandra Santana Sardinha^{*}; Antonio Lanata-Flores^{*}; Leandro Pozzer^{*};
Lucas Cavaliere-Pereira^{*}; Sergio Olate^{***} & José Ricardo Albergaria-Barbosa^{*}

SARDINHA, S. S.; LANATA-FLORES, A.; POZZER, L.; CAVALIERI-PEREIRA, L.; OLATE, S. & ALBERGARIA-BARBOSA, J. R. Análisis químico de la superficie de los implantes de titanio comercialmente puro a través de espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X (XPS). *Int. J. Odontostomat.*, 7(3):359-364, 2013.

RESUMEN: Este trabajo tiene como objetivo analizar, químicamente la superficie de implantes de titanio comercialmente puro, utilizados actualmente en la odontología. Fueron seleccionados ocho implantes de las siguientes marcas: Conexão – Sistema de Prótesis; Lifecore - Biomedical; AS Technology y S – Serson Internacional. Las muestras presentaron tratamiento de superficie a través de las técnicas de ataque ácido (Conexão) y plasma spray de titanio (Lifecore - Biomedical; AS Technology y S – Serson Internacional). Fueron divididas en cuatro grupos, conteniendo dos implantes del mismo lote de cada fabricante. Los análisis fueron realizados a través de espectroscopía de fotoelectrones excitada por rayos-X (XPS). Los resultados de los análisis químicos mostraron los elementos de titanio (Ti), oxígeno (O), silicio (Si), zinc (Zn), aluminio (Al) y carbono (C). Se puede concluir que hay impurezas en las superficies de los implantes, aunque se necesitan más trabajos que relacionen la presencia de estos compuestos y su interferencia en la oseointegración.

PALABRAS CLAVE: implante dental, oseointegración, titanio.

INTRODUCCIÓN

Según Williams (1981) y Ducheyne & Healy (1988) la respuesta biológica favorable al titanio es, entre otras cosas, debido a la limitada liberación de iones del material. Cuando el titanio entra en contacto con el aire o agua forma inmediatamente una capa de óxido, cuyo ancho está entre 500-100Å (Albrektsson *et al.*, 1981; Albrektsson, 1983; Kasemo 1983). Kasemo & Lausmaa (1986) afirmaron que los aspectos físicos y químicos de la superficie son la base para la discusión de el grado de biocompatibilidad de diferentes tipos de implantes.

La utilización del titanio como material para confección de implantes dentarios, sigue las normas de la "American Society of Testing and Materials (ASTM)", que clasifica al titanio en cuatro diferentes grupos (I al

IV), según la incorporación de pequeñas cantidades de algunos elementos (Tabla I). La ASTM-F67 y ASTM F136, caracterizan los tipos de titanio comercialmente puro (cp.) y a la aleación Ti6Al4V, respectivamente. El Ti cp. grado IV, por ejemplo, contiene en porcentaje/peso el máximo de impurezas: N (0,05); C (0,10); O (0,40); Fe (0,50); H (0,015) (ASTM, 1987; Lewis, 1993; Hernández de Gatica *et al.*, 1993).

Los procesos de tratamiento en la superficie, por lo tanto, influyen en la adhesión celular que varía de acuerdo con las características de esas superficies. De este modo, la caracterización de la topografía de la superficie es importante para entender las interacciones de los tejidos e implantes (Baró *et al.*, 1986). De esta forma, ya existen claros datos de que

^{*} Universidad Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.

^{**} CIMA y Unidad de Cirugía Oral y Maxilofacial, Universidad de La Frontera, Temuco, Chile.

^{***} Centro de Investigación en Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Chile, Temuco, Chile.

los osteoblastos presentan niveles más altos de interacción con los implantes de superficies rugosas (Könönen *et al.*, 1992).

Los métodos de esterilización y limpieza son fundamentales en conseguir esos objetivos; Lausmaa *et al.* (1985) analizaron el crecimiento de la capa de óxido en los implantes de titanio durante el proceso de autoclave, causada por la contaminación del flúor. Mediante el análisis con métodos de SIMS y XPS, los autores observaron la presencia de Na₂SiF₆, probablemente por el lavado con agua en la última etapa de los procedimientos de limpieza. Mediante el XPS fueron identificados elementos como carbono, nitrógeno, silicio, azufre, flúor, sodio, potasio y calcio. Por otra parte, Elias (1999) analizó las muestras de implantes Master Screw® (Conexão Sistema de Prótese) sometidas a diferentes tiempos de tratamiento con ácido y concluyó que se pueden obtener implantes oseointegrables, sin revestimiento, con gran variación morfológica.

No se puede decir todavía que existe un tipo ideal de superficie de implante de titanio, elaborado por diferentes procesos y que no envuelvan la contaminación o incorporación de impurezas. De esta manera, el objetivo de este trabajo fue estudiar la superficie de los implantes considerando el grado de interferencia de los contaminantes en la superficie.

MATERIAL Y MÉTODO

Para la realización de este trabajo fueron utilizados 8 implantes de titanio comercialmente puro, con tratamientos de superficie, obtenidos de los siguientes sistemas de implantes: 1) Conexão – Sistemas de Próteses (Master Porous®), 2) Lifecore Biomedical (Restore®) 3) AS Technology (Titanium Fix®) y 4) Serson Internacional (S - Serson®). Para cada marca comercial se utilizaron 2 unidades de implante.

Los implantes fueron retirados de su protección y envoltura con un monta implante evitando el contacto de la superficie con otras estructuras. El estudio químico de cada sistema se realizó utilizando la técnica XPS a través de la máquina VSW HA 100 -100 – (VSW Scientific Instrument LTDA®, Manchester, Inglaterra), perteneciente al Instituto de Física Gleb Wataghin de la Universidad Estatal de Campinas, Brasil. El aparato utiliza como fuente de rayos-X, un ánodo doble (Mg/Al), que registra sus datos en el computador de control; el análisis fue realizado en muestra de

vacío ultra alto (10⁻⁹, 10⁻¹⁰ Torr). El sistema de funcionamiento determina que durante el análisis, una fuente de radiación electromagnética emite fotones de rayos-X en dirección a la superficie del implante desplazando electrones de la capa atómica. En el momento que esos electrones son activados y desplazados, liberan energía denominada energía cinética (E_k). La energía liberada durante el movimiento del electrón genera picos característicos del elemento químico que tenía sus electrones activados o excitados, que es lo que finalmente posibilita su identificación directa a través de la lectura de estos picos de energía.

La energía cinética es dada por la relación de Einstein, $E_k = h\nu - E_B$, donde $h\nu$ es la energía de fotón incidente (1486,6 - constante) y E_B es la energía activada del electrón en el átomo desplazado en relación al vacío. La intensidad de los picos muestra información cuantitativa sobre la composición química de la superficie, en cuanto que la localización de estos picos en el espectro de energía, indica el estado químico del átomo emisor (Nascente, 1998).

RESULTADOS

El resultado de la composición química de la superficie se observa en las Figuras 1, 2, 3 y 4. Las Figuras 5 y 6 muestran los espectros que representan los grupos comparativamente. En la figura 5 se puede observar el grado de semejanza entre los picos de energía de los elementos encontrados en todas las muestras, con el límite de 200eV. La Figura 6 representa los espectros exploratorios de todos los grupos, mostrando los picos referentes de los elementos presentes en la superficie de las muestras hasta la energía de 1000eV, donde son identificados el carbono, en el nivel 1s, y otros picos referentes al oxígeno.

Los implantes del grupo de implantes de marca Conexão – Sistemas de Próteses (Master Porous®) están representados en los espectros 1 y 2, en este grupo se puede verificar la presencia de los elementos de titanio, en los niveles 3p y 3s, oxígenos, en el nivel 2s, y silicio (Si), en los niveles 2p y 2s. los niveles y subniveles energéticos corresponden, respectivamente, a las capas electrónicas (K, L, M, N, O, P, Q - numeradas de 1 a 7) y sus subcapas (s, p, d y f), presentes en la electrósfera de los átomos y que poseen energía cuantificada. Estos elementos son identificados a través de los valores de energía de los picos, que representan estos elementos, dentro de cada espectro.

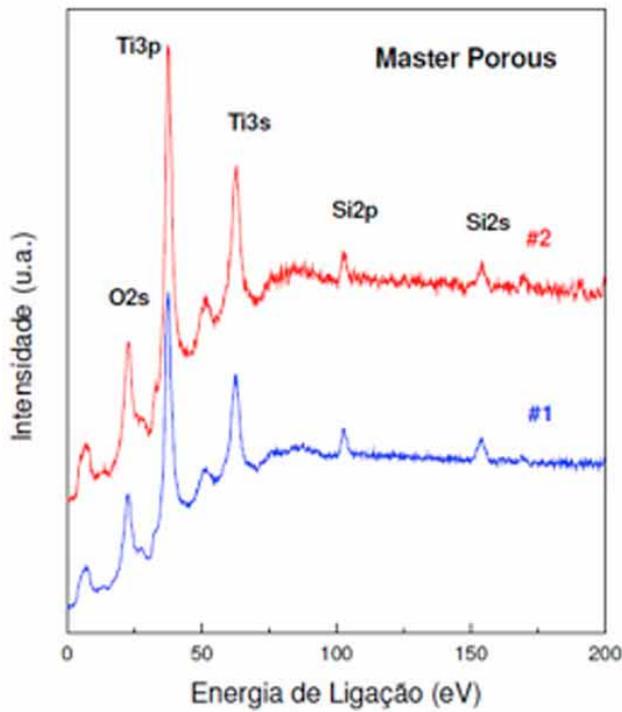


Fig. 1. valores picos de energía e intensidad observados para el sistema de implantes Master Porous.

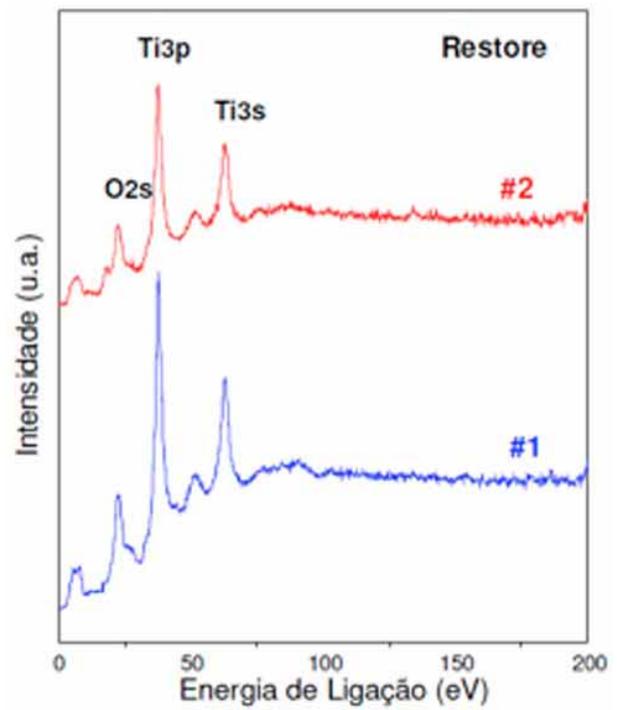


Fig. 2. valores picos de energía e intensidad observados para el sistema de implantes Restore.

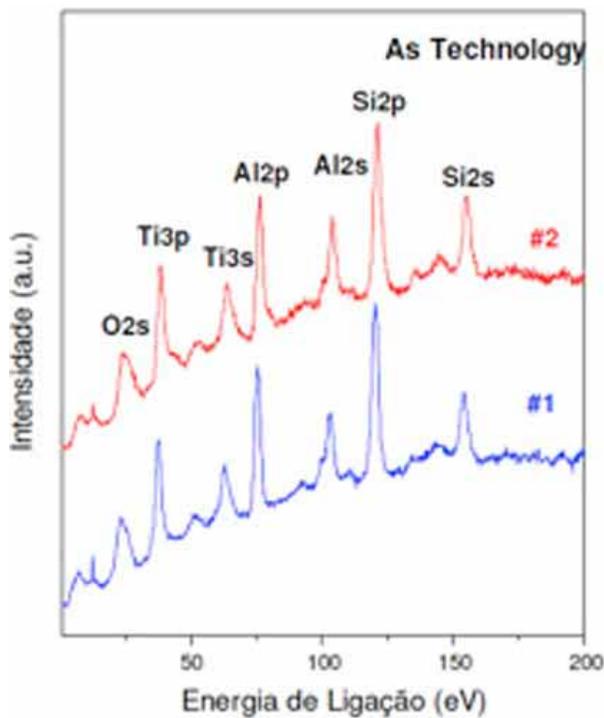


Fig. 3. valores picos de energía e intensidad observados para el sistema de implantes As Technology.

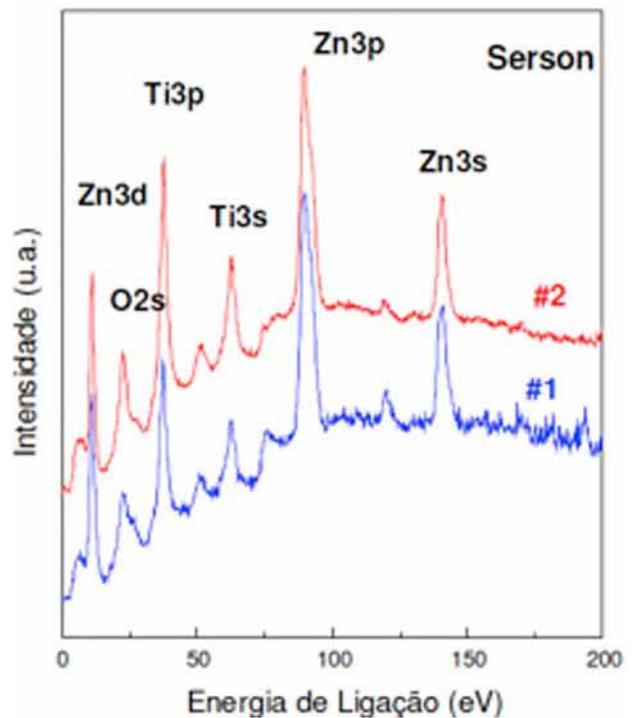


Fig. 4. valores picos de energía e intensidad observados para el sistema de implantes Serson.

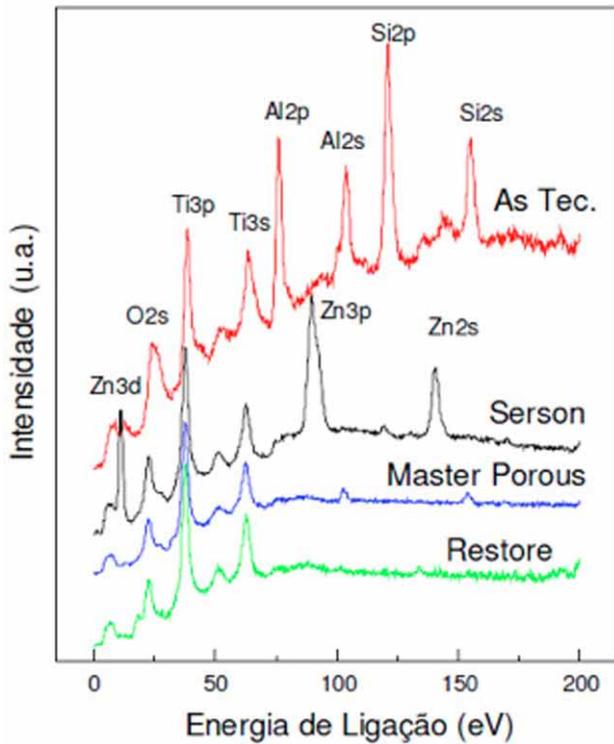


Fig. 5. Comparación de niveles de energía obtenido por los diferentes sistemas de implantes donde As Technology fue el que presentó los mayores niveles.

Los implantes de marca Lifecore Biomedical (Restore®) presentaron, como elementos de energía Ti, O y C, siendo este observado en el espectro exploratorio (Fig. 6). En este grupo no fueron encontrados picos representativos, de otros elementos químicos en cantidad significativa (Fig. 2).

Los implantes de marca AS Techology (Titanium Fix®), presentaron espectros con picos característicos de el Ti (Ep y 3s) y O (2S y 1S) (Fig. 6); también se pudo observar la presencia de los elementos de aluminio (Al), en los niveles 2p y 2s, y Si también con electrones en los niveles 2p y 2s (Fig. 3). El carbono encontrado en las muestras de estos grupos está representado en el espectro exploratorio (Fig. 6).

El grupo de implantes marca Serson Internacional (S - Serson®), presentó Ti (3p y 3s), O (2s) y fueron identificados picos de energía característico de Zn, en los niveles energéticos 3d, 3p y 3s. En el análisis exploratorio de hasta 1000eV, fue encontrado C, en el nivel 1s y O en el nivel 1s (Fig. 6).

Los espectros representados de cada grupo fueron colocados en un único gráfico, con el objetivo de realizar un análisis comparativo entre los picos de energía representada de cada elemento presente (Figs. 5 y 6).

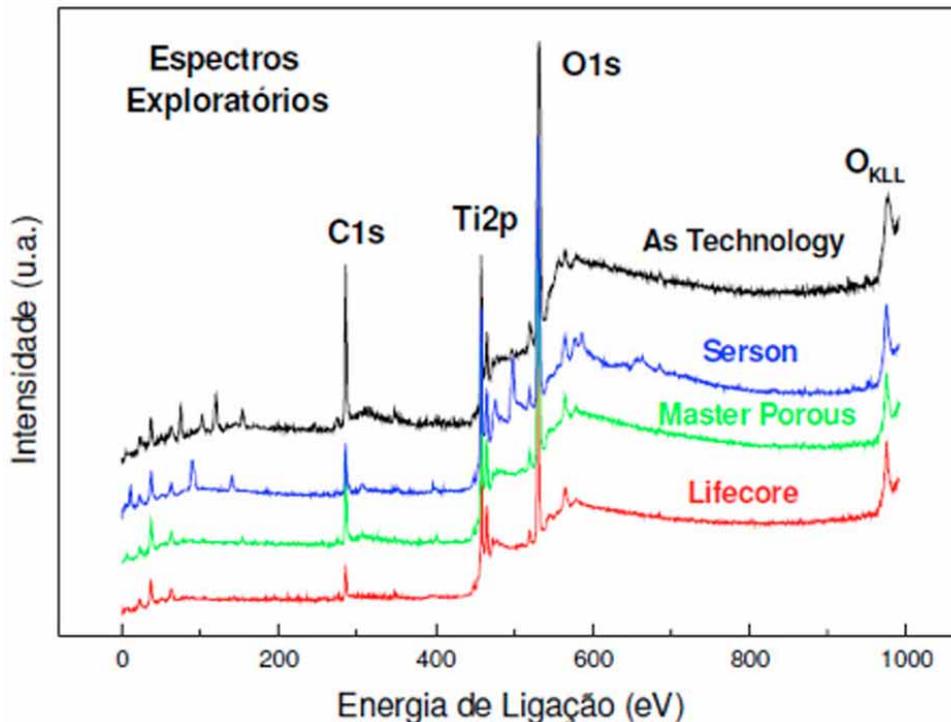


Fig. 6. Espectros exploratorios de todos los implantes estudiados, donde se observan los máximos obtenidos de los elementos presentes en la superficie de las muestras hasta la energía de 1000eV.

DISCUSIÓN

El titanio es uno de los metales más reactivo de la tabla periódica, así como también un elemento con alto grado de biocompatibilidad (Olefjord & Hansson, 1993).

Varios estudios de rugosidad de la superficie y composición química han sido elaborado debido a la importancia de verificar las interacciones de los diversos tipos de superficie de los tejidos biológicos. En nuestro estudio concordamos con Wieland *et al.* (2001), quienes publicaron sobre el grado de dependencia de los estudios de rugosidad de superficie en función a las características específicas de las irregularidades producidas por diferentes métodos de tratamiento utilizados por el fabricante.

En nuestro trabajo, fueron identificados elementos químicos como Si en los implantes del Grupo 1, Al y Si en el Grupo 3, Zn en los implantes del Grupo 4 e el C que fue encontrados en todas las muestras. Previos estudios (Olate *et al.*, 2010) también demostraron contaminación en algunos sistemas de implante, observándose inclusiones dentro de la superficie tales como sodio, magnesio, potasio, entre otros.

Para Olefjord & Hansson y Miyakawa *et al.* (1996), la presencia de contaminantes inorgánicos en la superficies de los implantes de titanio pueden interferir en las características del metal, debido a las dife-

rencias que puedan presentar en su reactividad, donde puede catalizar reacciones con el oxígeno y promover una disolución del titanio; sin embargo no conocemos la cantidad de inclusiones metálicas que lleve a deficiencias en la oseointegración.

En el proceso de oseointegración existe una reacción electroquímica en la interface implante-hueso que implica la incorporación de iones en la superficie del implante y la liberación de iones desde la misma superficie (Sundgren *et al.*, 1985), llegando a observar titanio en regiones óseas que circunda el implante (Wennerberg *et al.*, 2004); si esta reacción ocurre con el titanio, es posible que también ocurra con materiales contaminantes como los analizados en este estudio, donde la liberación de tales iones metálicos podrían causar reacciones tóxicas o de hipersensibilidad en el corto o largo plazo (Merrit & Brown, 1996); además, las inclusiones de carbono, por ser hidrófobo, podrían disminuir la energía libre de la superficie del material impidiendo la adhesión de biomoléculas, células epiteliales, fibroblastos y osteoblastos (Keller *et al.*, 1990).

En vista de estos resultados, podemos concluir que existen inclusiones metálicas distintas del titanio en algunos implantes; protocolos de fabricación, lavado y esterilización se podrían modificar para optimizar los resultados esperados.

SARDINHA, S. S.; LANATA-FLORES, A.; POZZER, L.; CAVALIERI-PEREIRA, L.; OLATE, S. & ALBERGARIA-BARBOSA, J. R. Chemical Analysis of Pure Titanium Commercial Implants through X-Ray (XPS) Photoelectron Spectroscopy. *Int. J. Odontostomat.*, 7(3):359-364, 2013.

ABSTRACT: This work aims to analyze chemically the surface of pure titanium commercial implants, currently used in dentistry. Eight implants were selected from the following manufacturers: Conexão – sistema de prótesis; Lifecore - Biomedical; as technology and s-Serson International. The samples showed surface treatment through acid attack techniques (conexão) and titanium plasma spray (Lifecore - Biomedical; technology as and s-Serson International), being divided into four groups containing two implants of the same batch of each manufacturer. Analyses were performed by x-ray excited (XPS) photoelectron spectroscopy. The results of chemical analysis showed the elements Titanium (Ti), Oxygen (O), Silicon (Si), Zinc (Zn), Aluminum (Al) and Carbon (C). It can be concluded that there are impurities in the implant surface, although further studies are needed that associate the presence of these compounds and their interference in osseointegration.

KEY WORDS: dental implant, osseointegration, titanium.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albrektsson, T. Direct bone anchorage of dental implants. *J. Prosthet. Dent.*, 50(2):255-61, 1983.

Albrektsson, T.; Branemark, P. I.; Hansson, H. A. & Lindström, J. Osseointegration titanium implants.

- Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. *Acta Orthop. Scand.*, 52(2):155-70, 1981.
- American Society for Testint and material (ASTM). *Annual Book of ASTM Standards, Section 13: Medical Devices*. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1987.
- Baró, A. M.; García, N.; Miranda, R.; Vázquez, L.; Aparicio, C.; Olivé, J. & Lausmaa, J. Characterization of surface roughness in titanium dental implants measured with scanning tunneling microscopy at atmospheric pressure. *Biomaterials*, 7(6):463-6, 1986.
- Ducheyne, P.; Ucheyne, P. & Healy, K. E. *Surface spectroscopy of calcium phosphate ceramic and titanium implants materials*. In: Ratner, B. Surface characterization of biomaterials. Amsterdam, Elsevier, 1988. pp.175-92.
- Elias, C. N. Limpeza, preparação da superfície e dos implantes osseointegráveis Master Screw®. *Rev. Bras. Implant.*, 5(2):10-2, 1999.
- Hernandez de Gatica, N. L.; Jones, G. L. & Gardella, J. Surface characterization of titanium alloys sterilized for biomedical applications. *Appl. Surface Sci.*, 68(1):107-21, 1993.
- Kasemo, B. Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects. *J. Prosthet. Dent.*, 49(6):832-7,1983.
- Ksemo, B. & Lausmaa, J. Surface science aspects on inorganic materials. *Crit. Rev. Biocompat.*, 2:335-80,1986.
- Keller, J. C.; Draughn, R. A.; Wightman, J. P.; Dougherty, W. J. & Meletiou, S. D. Characterization of sterilized CP titanium implant surfaces. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 5(4):360-7, 1990.
- Könönen, M.; Hormia, M.; Kivilahti, J.; Hautaniemi, J. & Thesleff, I. Effect of surface processing on the attachment orientation and proliferation of human gengival fibroblasts on titanium. *J. Biomed. Mater. Res.*, 26(10):1325-41, 1992.
- Lausmaa, J.; Kasemo, B. & Hansson, S. Accelerated oxide growth on titanium implants during autoclaving caused by fluorine contamination. *Biomaterials*, 6(1):23-7, 1985.
- Lewis, G. X-ray photoelectron study of surface layers on orthopaedic alloys. I. Ti-6Al-4V (ASTM F136) alloy. *J. Vac. Sci. Technol.*, 11:325-55, 1993.
- Merritt, K. & Brown, S. A. Distribution of cobalt chromium wear and corrosion products and biologic reactions. *Clin. Orthop. Relat. Res.*, (329 Suppl.):S233-43, 1996.
- Miyakawa, O.; Watanabe, K.; Okawa, S.; Kanatani, M.; Nakano, S. & Kobayashi, M. Surface contamination of titanium by abrading treatment. *Dent. Mater. J.*, 15(1):11-21, 1996.
- Nascente, P. A. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. *Rev. Bras. Aplicações Vácuo*, 17(1):5-22, 1998.
- Olate, S.; Duque de Miranda Chaves Netto, H & de Albergaria-Barbosa J. R. Análisis microestructural de cinco sistemas de implantes de titanio comercialmente puro. *Av. Periodon.*, 22(1):37-43, 2010.
- Olefjord, I. & Hansson, S. Surface analysis of four dental implants systems. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 8(1):32-40, 1993.
- Sundgren, J. E.; Bodö, P.; Lundström, I.; Berggren, A. & Hellem, S. Auger electron spectroscopic studies of stainless-steel implants. *J. Biomed. Mater. Res.*, 19(6):663-71, 1985.
- Wennerberg, A.; Ide-Ektessabi, A.; Hatkamata, S.; Sawase, T.; Johansson, C.; Albrektsson, T.; Martinelli, A.; Södervall, U. & Odelius, H. Titanium release from implants prepared with different surface roughness. *Clin. Oral Implants Res.*, 15(5):505-12, 2004.
- Wieland, M.; Textor, M.; Spencer, N. D. & Brunette, D. M. Wavelength-dependent roughness: a quantitative approach to characterizing the topography of rough titanium surfaces. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 16(2):163-81, 2001.
- Williams, D. R. Implants in dental and maxillofacial surgery. *Biomater.*, 2(3):133-46, 1981.

Dirección para Correspondencia:
Prof. Dr. Sergio Olate
Unidad de Cirugía Oral y Maxilofacial
Universidad de La Frontera
Claro Solar No 115
Temuco
CHILE

Email: sergio.olate@ufrontera.cl

Recibido : 04-04-2013

Aceptado: 17-07-2013