

Oxidação e Corrosão na União dos Implantes Osseointegrados com Diferentes Ligas Metálicas

MARCO A. BOTTINO*, MÁRCIA V. M. GUIMARÃES**, VALÉRIO COSTA***, DALCY R. SANTOS****

RESUMO

O desempenho funcional, a durabilidade e a biocompatibilidade dos materiais de implante são decorrência de vários fatores, dentre eles a sua resistência à oxidação e à corrosão no meio bucal. Propomo-nos a analisar, in vitro, os efeitos da oxidação e corrosão na unidade implante – abutment – cilindro de ouro, com o uso de estruturas metálicas fundidas em ligas de prata paládio e ouro. As estruturas metálicas foram adaptadas sobre implantes do sistema Brånemark, com os respectivos abutments e cilindros de ouro, sendo posteriormente colocadas em solução de NaCl 0,9% em pH=6. As amostras foram classificadas em dois grupos: Grupo I - prata - paládio; Grupo II - ouro, e depois divididas em dois subgrupos, de acordo com o tempo de permanência na solução, 336 horas e 1008 horas, respectivamente. Após a remoção da solução, as amostras foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Pela microscopia de varredura (MEV) foram observadas alterações superficiais sugestivas de oxidação. Com o EDS, observou-se uma maior intensidade relativa em função da energia no Cl e Na, quando a liga era de prata-paládio. Baseados nos resultados obtidos, concluímos, portanto, a possibilidade da ocorrência de ataque corrosivo com o uso das ligas de prata – paládio, nos tempos acima referidos, o que sugere uma limitação para seu uso clínico. Sugerimos que novos estudos sejam realizados.

UNITERMOS

Implantes osseointegrados; oxidação; microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia de energia dispersiva (EDX)

BOTTINO, M. A. et al. Oxidation and corrosion between osseointegrated implants and different alloys. Pós-Grad. Rev. Fac. Odontol. São José dos Campos, v.2, n.1, p.76-84, jan./jun., 1999.

ABSTRACT

Different biomaterials were experienced to be used in the oral environment as implant materials. The implant materials functional performance, durability and biocompatibility depend on several factors such as oxidation resistance and corrosion in oral environment. The aim of this investigation was to evaluate presence of oxidation and corrosion in the unit implant – abutment – gold cylinder, in vitro, with alloy structures made of silver - palladium and gold, which ones were connected with Brånemark system implants, standard abutments and gold cylinders and after that placed into NaCl 0,9% solution in pH=6. These samples were classified in two groups: Group I - silver- palladium; Group II - gold, and divided in two subgroups according to the time they spent in the solution, 336 hours and 1008 hours respectively. After being removed

* Departamento de Materiais Dentários e Prótese – Faculdade de Odontologia de Faculdade de Odontologia de São José dos Campos – UNESP – 12.245.000 – São José dos Campos, SP

** Aluna do Curso de Pós-graduação em Odontologia – Área de Concentração em Prótese Fixa (Nível de Mestrado) - Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, – UNESP – 12.245.000 – São José dos Campos, SP

*** Departamento de Materiais Dentários e Prótese - Faculdade de Odontologia de Taubaté – UNITAU- 12 Taubaté, SP

**** Departamento de Materiais - AMR - Centro Técnico Aeroespacial – CTA –12.245.000 – São José dos Campos, SP

from the solution, the samples were subjected to analysis in electron microscopy examination (SEM) and energy dispersed spectrum (EDS). In the SEM, superficial alteration was observed suggesting oxidation. EDS shows higher relative intensity X energy with Cl and Na, when the alloy was silver-palladium. Based on these results, we concluded that there is a possibility of corrosive attack with the silver-palladium alloys in the NaCl 0,9% solution, pH=6 in the times above mentioned. This could get to a limitation for their clinical usage. However, we suggest new researches to confirm these results.

UNITERMS

Dental implants; oxidation resistance; MEV analysis; EDS analysis

INTRODUÇÃO

No meio bucal os implantes osseointegrados estão expostos a tensões e devem estar aptos para receber e transmitir as forças mastigatórias, mas também devem resistir às ações dos fluidos bucais no que diz respeito à oxidação e corrosão¹.

Vários materiais foram estudados e experimentados para serem utilizados no meio bucal como materiais de implante^{19, 20, 25, 27}. Destes materiais os que apresentam características adequadas são chamados de biomateriais e devem também ser biocompatíveis. O titânio tem sido largamente usado na fabricação de implantes osseointegrados devido a sua alta resistência à corrosão e a sua biocompatibilidade^{2,4, 6, 21}.

O comportamento eletroquímico das ligas metálicas usadas na confecção dos implantes dentários é de grande interesse para o entendimento de uma variedade de reações, uma vez que a resistência à oxidação e corrosão no meio bucal são fatores preponderantes no desempenho funcional, na durabilidade e na biocompatibilidade dos materiais de implante^{7, 16, 18}.

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos^{11, 16}. A corrosão metálica pode ocorrer de acordo com vários mecanismos, sendo que a corrosão eletroquímica, é sem dúvida a mais importante, pois está presente em mais de 95% das falhas por corrosão em materiais metálicos^{12, 14, 16}.

Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, pode-se considerar os processos de corrosão como reações dos metais. O metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Portanto, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através da sua superfície, com formação de seus íons nos locais da superfície com características de potencial mais ativo ou anódico (menos nobre), com valor mais negativo e a redução de uma espécie oxidante, presente no meio, nos locais da superfície do metal com características de potencial menos ativo ou catódico (mais nobre), com valor mais positivo. A região anódica de interesse, num processo de corrosão, é a oxidação do próprio metal e caracteriza a corrosão ou desgaste deste, sendo assim fonte de elétrons que são consumidos na área catódica^{14, 16, 24}.

As regiões anódicas e catódicas que aparecem na superfície de um único metal são consequência da falta de homogeneidade na microestrutura dos metais, sendo que algumas das causas são deformação superficial; composição variável; precipitados, segregações e inclusões; regiões mais ativas (contorno de grãos e inclusões) e regiões passivas ou nobres (regiões ou precipitados ricos no elemento mais nobre da liga)¹⁶.

Os metais apresentam uma estrutura cristalina, constituídos por pequenos cristais (grãos) que durante o processo de resfriamento, a partir de sua temperatura de fusão, os cristalitos são nucleados em toda massa metálica que resfria e crescem com a velocidade que o resfriamento permite, até que a temperatura de solidificação seja atingida e toda a massa tenha que passar para o estado sólido. Como qualquer outro processo de cristalização, ocorre a formação de cristais típicos da estrutura do metal e os elementos estranhos à rede cristalina são segregados nas superfícies externas dos cristais ou grãos. A massa sólida formada terá grãos que crescem até onde os grãos vizinhos permitem e a região fronteira entre os grãos, o contorno dos grãos, estará rica em impurezas, presentes na composição do metal. O contorno dos grãos, é a região mais ativa da microestrutura do metal e que os leva a corroer. Mesmo os metais puros possuem esse tipo de região^{5, 6, 9, 10, 13, 16, 23, 26}.

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas de ataque. As formas de corrosão associadas com os implantes metálicos são: a corrosão por pite e a corrosão por fresta¹¹.

Pite é uma forma de corrosão localizada, na qual o metal é removido preferencialmente de áreas vulneráveis na superfície. Mais especificamente, a corrosão por pite é uma dissolução localizada conduzindo à formação de cavidades em metais, ou ligas metálicas passivadas que estão expostas a meios aquosos contendo íons agressivos como o cloreto^{16, 22}. A corrosão por pite é caracterizada por ataques profundos de pequeno diâmetro e grande profundidade, podendo ocorrer em pequenos períodos. Os metais ou ligas metálicas passiváveis, quando no estado passivo, caracterizam por apresentarem sua superfície coberta por uma película protetora. A iniciação de pites exige a presença no meio de ânions como o cloreto, que consigam quebrar a película passiva de forma localizada. Um dos fatores relativos ao metal que intervêm na quebra da película protetora é a condição superficial, numa superfície polida ocorre menos ataque por pites do que numa superfície rugosa¹⁶.

A corrosão por fresta pode ser gerada quando o material metálico é unido, soldado ou vedado a outro material metálico ou não metálico. Quando se coloca este dispositivo em meio corrosivo, a fresta se torna difícil ao livre acesso do eletrólito, o qual fica estagnado após conseguir ingressar. Assim, o oxigênio presente nesta fresta se consome seguido pela hidrólise do metal, gerando íons H_3O^+ , acidificando a solução e rompendo o filme passivo pela acidez acentuada, ocorrendo então o início da corrosão^{16, 17}. A fresta é frequentemente associada com pequenos volumes de solução estagnada devido a buracos, flanges, juntas de união e depósitos sobre a superfície metálica. Para funcionarem como sítios de corrosão as frestas precisam ser suficientemente grandes para permitir a entrada de líquido, mas suficientemente pequenas para mantê-lo estagnado, sua dimensão é de décimos de milímetro. Os casos mais frequentes, envolvem ligas passivadas em meios contendo cloreto. Devido a deficiência de oxigênio no interior da fresta, a acidez é elevada e o metal não tem chance de se repassar tornando o ataque no interior da fresta mais intenso quando comparado com a entrada da mesma^{5, 10, 13, 16, 23, 26}.

A forma dos implantes pode influenciar no processo de corrosão. Implantes com pequenos espa-

ços entre superfícies adjacentes podem criar focos para a iniciação da corrosão por fresta^{16, 28}.

A comparação do processo entre os dois tipos de corrosão localizada, fresta e pite, indica que a corrosão por fresta surge mais rapidamente e é mais frequente que a corrosão por pite apesar do eletrólito ser o mesmo, uma liga é mais ativa na fresta do que na superfície aberta²⁸.

Apesar das composições básicas das ligas metálicas elas possuem várias estruturas metalúrgicas que aliadas aos processos de fabricação, tratamento térmico e tipo de superfície, podem afetar a resistência à corrosão do material^{8, 15, 16}.

Devido as inúmeras variáveis que envolvem as reações corpo-humano / biomaterial, as ligas metálicas, usadas como biomateriais, são normatizadas pela - American Society for Testing and Materials³ (ASTM).

O titânio puro (F67-89 – ASTM³) é um material relativamente dúctil, com propriedades mecânicas nem sempre adequadas para a realização de trabalhos que exijam elevada tensão. Por este motivo, o titânio vem sendo utilizado como elemento base para a formação de ligas juntamente com outros elementos químicos como o ferro (Fe) e o carbono (C) com a finalidade de se conseguir melhores propriedades mecânicas, no entanto, alguns trabalhos mostram que o titânio permanece passivo em meios de cloreto similares ao fluido do corpo humano. Esta excelente resistência à corrosão é muito satisfatória para o uso clínico^{2, 4, 16}.

Uma vez que a resistência à oxidação e corrosão no meio bucal são fatores preponderantes no desempenho funcional, na durabilidade e na biocompatibilidade dos materiais de implante e devido ao alto custo das ligas nobres auricas usadas na confecção das infra-estruturas das próteses, propomo-nos a analisar, in vitro, os efeitos da oxidação e corrosão entre as uniões da unidade implante – abutment – cilindro de ouro com o uso de estruturas metálicas fundidas em ouro e prata-paládio como liga alternativa.

MATERIAIS E MÉTODOS

Implantes e componentes

Este estudo foi realizado utilizando-se de materiais do Sistema Brånemark*: quatro implantes

de 7mm de comprimento por 3,75mm de diâmetro (SDCA002*), quatro abutments standard (SDCA 068*), quatro cilindros de ouro (DCA 073*).

Ligas metálicas

As estruturas metálicas foram realizadas em ligas de prata-paládio e ouro sobre as unidades de implantes, sendo ambas as ligas provenientes da Degussa** e fundidas por um mesmo laboratório (Quadro 1).

Classificação das amostras

As amostras foram classificadas em dois grupos: Grupo I – prata-paládio, Grupo II – ouro. Para facilidade de observação na análise das amostras, as uniões entre os componentes foram classificadas em: união 1, entre a estrutura metálica e o cilindro de ouro; união 2, entre o cilindro de ouro e o abutment; união 3, entre o abutment e o implante (Figura 1).

Metodologia

As amostras foram colocadas em solução de NaCl 0,9% em pH = 6, para análise in vitro, dos efeitos da oxidação e corrosão¹⁶.

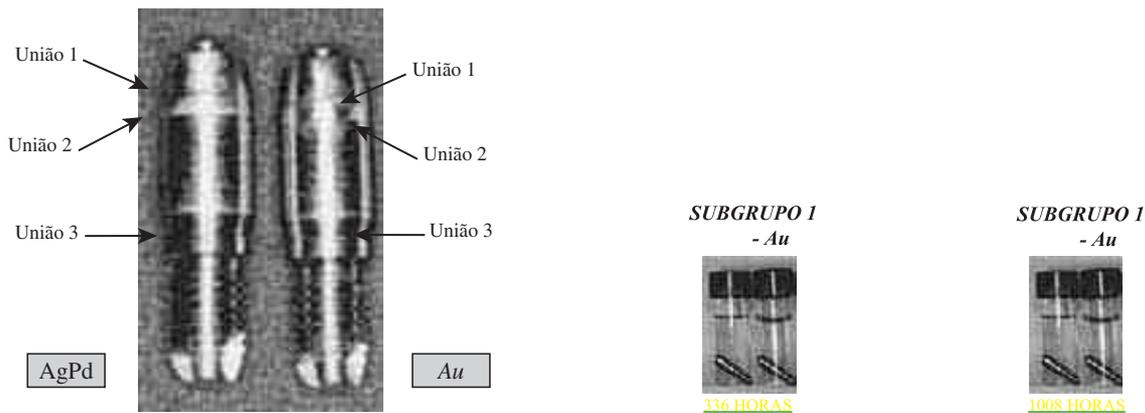
De acordo com o tempo de permanência na solução as amostras foram ainda divididas em dois subgrupos: Subgrupo I – com dois corpos de prova, um em prata-paládio e outro em ouro por 336 horas e Subgrupo II – com dois corpos de prova, um em prata-paládio e outro em ouro por 1008 horas (Figura 2).

Todos os corpos de prova foram submetidos a limpeza ultra-sônica em álcool isopropílico por 5 minutos e autoclavados à temperatura de 130 a 140°C, por 20 minutos e submetidos a secagem por 1 hora⁴. Os corpos de prova foram acondicionados isoladamente em solução de NaCl a 0,9% em pH=6 e colocados à temperatura de 37°C \pm 2¹⁶. O ajuste entre os componentes do sistema de implantes foi realizado manualmente.

LIGA	CONTEÚDO			
	Au	Pt	Pd	Ag
Pallag M	X	-	27,4	58,5
Degulor M	70,0	4,4	X	13,5

X- conteúdo menor ou igual a 2%

** DEGUSSA S.A. – Divisão Dental Rua Arroio Chuí, 95 Guarulhos, São Paulo< Brasil – 07042-170



Análise das amostras

Após a remoção da solução, as amostras foram submetidas à análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a finalidade de observar as alterações superficiais e pela espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) para observação dos elementos químicos presentes na liga após os tempos de permanência na solução.

RESULTADOS

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com a finalidade de facilitar a análise das amostras, os resultados serão apresentados como

segue: Uniões 1, 2 e 3 nos Grupos I – prata-paládio, Subgrupos: I e II e Grupos II – ouro, Subgrupos: I e II.

Alterações superficiais com formação de cristais, sugestivas de oxidação foram observadas pelo MEV (Figuras 3 - 14).

Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

Com o EDX observou-se uma maior concentração de Na e Cl, quando a liga era de prata-paládio, mas as concentrações de oxigênio não foram significativas e também não houve a formação de óxidos sugestivos de oxidação (Figuras 15 e 18).

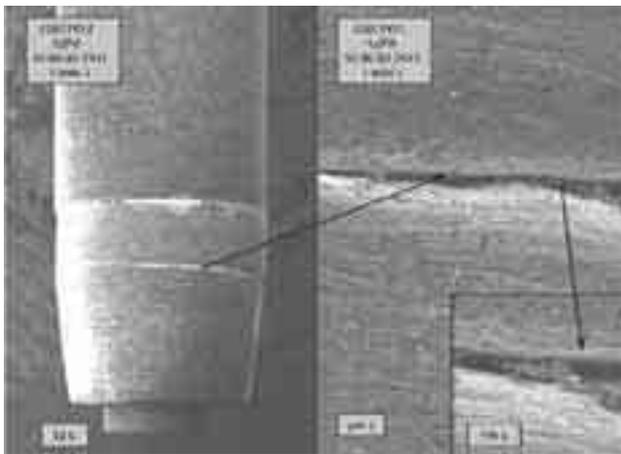


FIGURA 3 - União 1, Grupo I: prata-paládio, Subgrupo I: 336 horas.

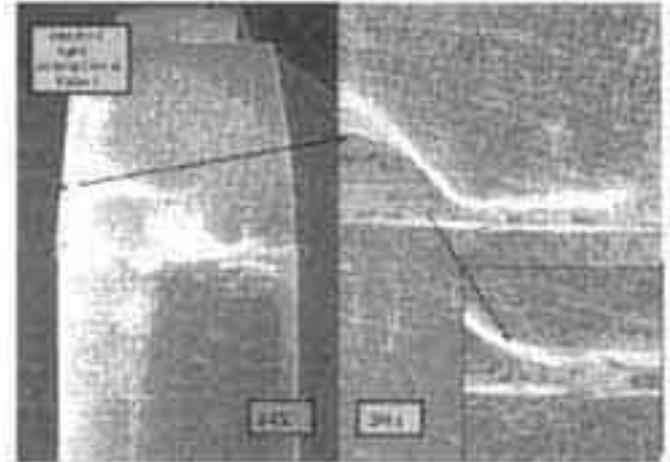


FIGURA 4 – União 1; Grupo I: prata-paládio; Subgrupo II: 1008 horas.

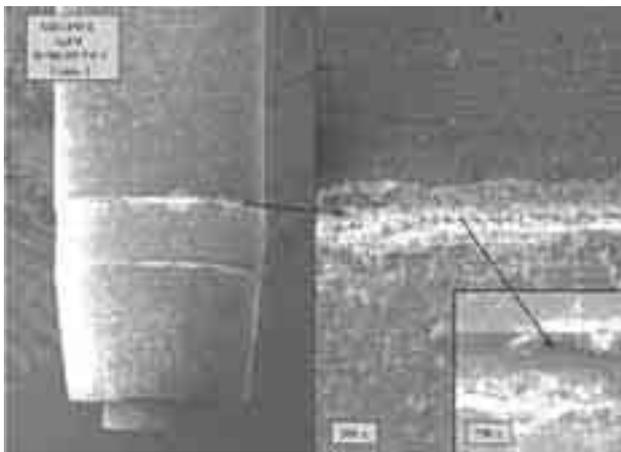


FIGURA 5 – União 2; Grupo I: prata-paládio; Subgrupo I: 306 horas.

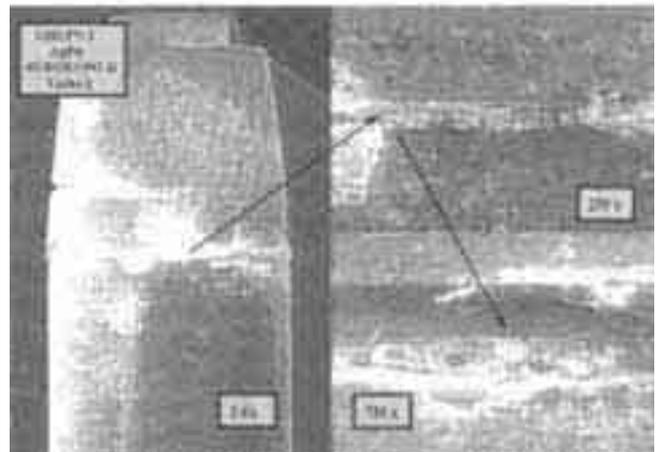


FIGURA 6– União 2, Grupo I: prata-paládio, Subgrupo II : 1008 horas.

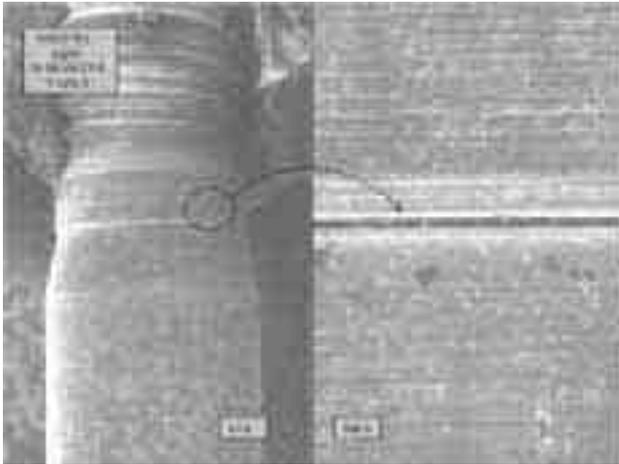


FIGURA 7 – União 3, Grupo I: prata-paládio, Subgrupo I : 336 horas.

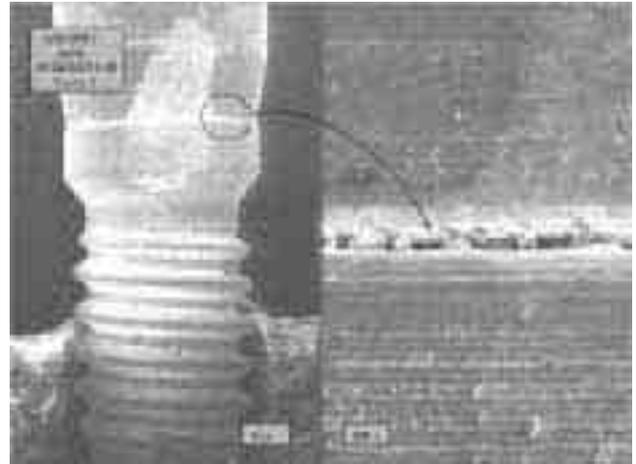


FIGURA 8 – União 3, Grupo I: prata-paládio, Subgrupo II : 1008 horas.

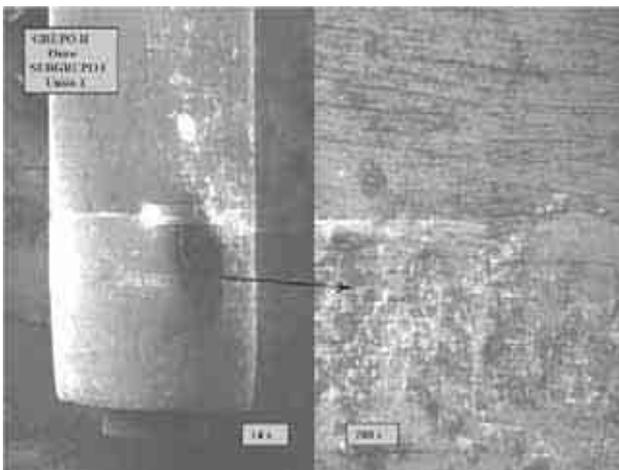


FIGURA 9 – União 1; Grupo II: ouro; Subgrupo I: 336 horas.

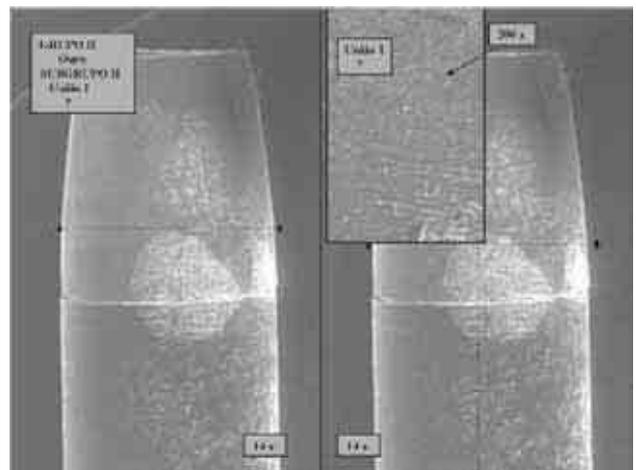


FIGURA 10 – União 1; Grupo II: ouro; Subgrupo II: 1008 horas.

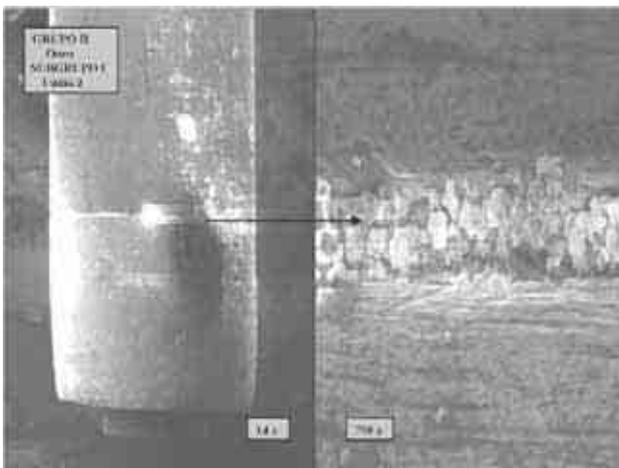


FIGURA 11 – União 2, Grupo II: ouro, Subgrupo I : 336 horas.

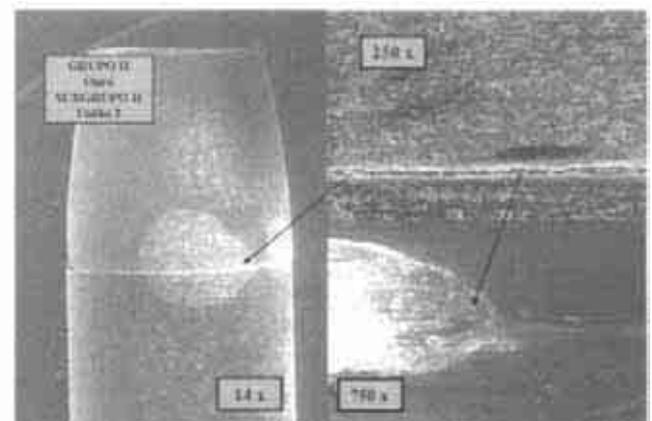


FIGURA 12 – União 2; Grupo II: ouro; Subgrupo II 1008 horas.



FIGURA 13 – União 3; Grupo II: ouro; Subgrupo I: 336 horas.

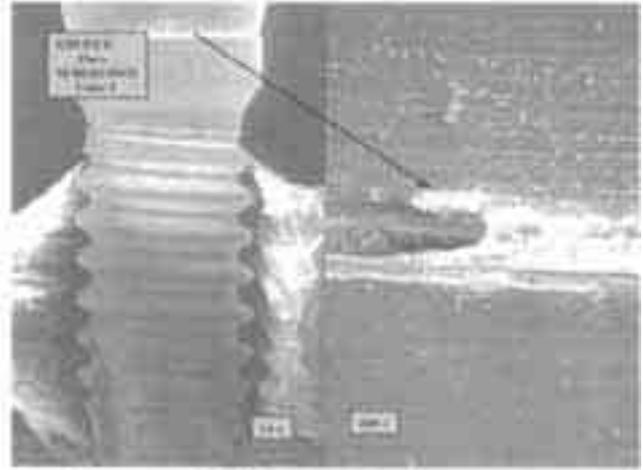


FIGURA 14 – União 3; Grupo II: ouro; Subgrupo II: 1008 horas.

CONCLUSÃO

Alterações superficiais com deposição de cristais, sugestivas de oxidação foram observadas pelo MEV devido provavelmente a diferenças entre as rugosidades superficiais dos materiais utilizados, o que possibilitaria a deposição preferencial dos cristais nestas regiões de maior rugosidade.

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) mostrou uma maior concentração de sódio (Na) e de cloro (Cl) quando a liga era de prata-paládio, mas as concentrações de oxigênio não foram significativas, não havendo também a formação de óxidos sugestivos de oxidação.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou a presença de uma fresta na união 1, cilindro de

ouro com a prata-paládio, o que não ocorreu quando o metal utilizado foi o ouro. Nas uniões 2 e 3 observou-se também a presença de frestas na ordem de alguns micrômetros.

Baseados nos resultados obtidos, concluímos haver a possibilidade da ocorrência de ataque corrosivo com o uso das ligas de prata – paládio, nos tempos acima referidos, o que sugere uma limitação para seu uso clínico.

Sugerimos que novos estudos sejam realizados com a finalidade de se observar as alterações superficiais dos materiais empregados e também a ocorrência da formação de óxidos sugestivas de oxidação nas amostras com tempos maiores de permanência na solução.

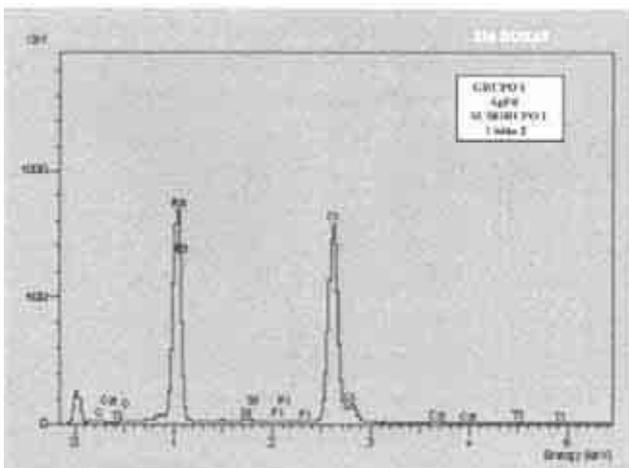


FIGURA 15 – EDX; União2; Grupo I: prata-paládio; Subgrupo I: 336 horas.

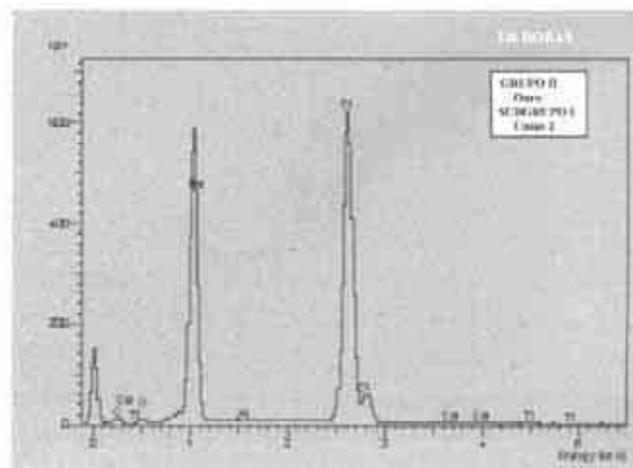


FIGURA 16 – EDX, União 2, Grupo II: ouro, Subgrupo I : 336 horas.

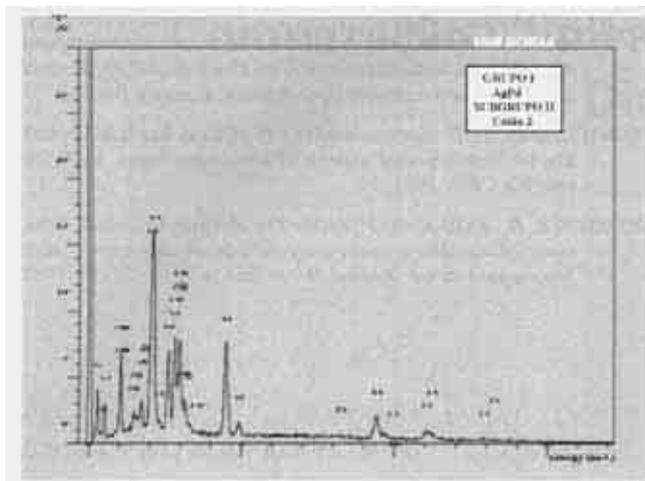


FIGURA 17 EDX, União 2, Grupo I: prata-paládio, Subgrupo II : 1008 horas.

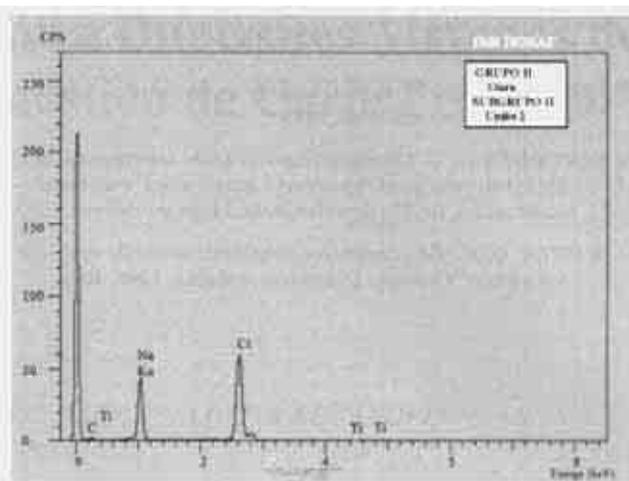


FIGURA 18 – EDX, União 2, Grupo II: ouro, Subgrupo II : 1008 horas.

AGRADECIMENTOS

NobelBiocare – São Paulo - Brasil - Nobel Industries, Sweden Centro Técnico Aeroespacial – CTA, São José dos Campos, São Paulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ADELL, R. et al. A 15 year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. *Int. J. Oral Surg.*, v. 6, p.387-416, 1981 apud ADELL, R. et al. A long-term follow up study of the osseointegrated implants in the treatment of totally edentulous jaws. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, v.5, p.347-59, 1990.
- 2 ALBREKTSSON, T. et al. The interface zone of organic implants in vivo: titanium implants bone. *Ann. Biomed. Eng.* v. 1, p.1, 1983.
- 3 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Annual book of ASTM standards. Nonferrous Metals product standard specification for unalloyed titanium for surgical implant applications. Philadelphia: ASTM, 1988.v.2, 3p.
- 4 BRÂNEMARK, P.I., ZARB, G.A., ALBREKTSSON, T. Próteses teji-do integradas: la osseointegración en la odontologia clínica. Trad. J. A. Gil. Berlin: Quintessenz, 1987. 350 p.
- 5 BRETT, C. M. A., BRETT, A. M. O. *Electrochemistry, principles, methods and applications*. 1994. New York: Oxford University Press.
- 6 BRICK, R. M., GORDON, R. B., PHILLIPS, A. *Reactive and refractory metals for high temperature service*. In: *Structure and properties of alloys*. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1965. chap. 14, p.382-406.
- 7 BUNDY, K. J. *Corrosion and other electrochemical aspects of biomaterials*. *Crit. Rev. Biomed. Eng.*, v.22, n.314, p. 139-251, 1994.
- 8 BYRNE, J. E., LOVASKO, J. H., LASKIN, D. M. *Corrosion of metal fracture fixation appliances*. *J. Oral. Surg.* v. 31, n.8, p.639, 1973.
- 9 DIETER, G.E. *Metalurgia mecânica*. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, Mc Graw-Hill Book, 1981.343p.
- 10 FONTANA, M.G. *Corrosion engineering*. 3. ed. New York: McGraw Hill, 1986.
- 11 GENTIL, V. *Corrosão*. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois., 1982.
- 12 KLAUBER, C., LENZ, L. J., HENRY, P. J. *Oxide thickness and surface contamination of six endosseous dental implants determined by electron spectroscopy for chemical analysis; a preliminary report*. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, v. 5, p. 264 – 71, 1990.
- 13 MANSFELD, F. *Corrosion mechanisms*. New York: Marcel Dekker Inc., 1987. p. 99-100.
- 14 McALARNEY, M.E., OSHIRO, M.A., McALARNEY, C.A. *Effects of titanium dioxide passive film crystal structure, thickness, and crystallinity on C3 adsorption*. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, v. 11, p. 73 – 80, 1996.
- 15 MELETIS, E., GIBBS, C., LIAN, K. *A new dynamic corrosion test for dental materials*. *Dent. Mater.*, v.5, p. 411, 1989.
- 16 OLEFJORD, I., HANSSON, S. *Surface analysis of four dental implant systems*. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, v. 8, p. 32 – 40, 1993.
- 17 PARIOMA, M.M. *Corrosão por fresta do titânio em soluções de cloreto de sódio a temperaturas intermediárias*. Porto Alegre, 1993. 133p.(Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 18 RAMIRES, I. *Estudo de corrosão em biomateriais*. Araraquara, 1998. 83p. *Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista*.
- 19 SCHLIEPHAKE, H. et al. *Metal release from titanium fixtures during placement in the mandible: an experimental study*. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants.*, v. 8, p. 502 – 11, 1993.
- 20 SPIEKERMANN, H. et al. *Colors atlas of dental medicine: implantology*. New York: Thieme, 1995.389p.
- 21 STEINEMANN, S.G. *Corrosion of titanium and titanium alloys for surgical implants*. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON TITANIUM, 5 s. l., s. d., v. 2, p.1373 - 9. *Proceedings... Alemanha: Gesf Material. Wunde*, 1985.v.2, p. 1373 – 9.

- 22 SZKLARSKA – SMIALOWSKA, Z. *Pitting corrosion of metals*. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1986. p.3.
- 23 UHLIG, H.H. REVIE, R.W. *Corrosion and corrosion control*. 3. ed. John Wiley and Sons, 1985.
- 24 VAN ORDEN, A . C. *Corrosive response of the interface tissue to 316L stainless steel, titanium – based alloy, and cobalt – based alloys*. In: *The dental implant*. Littleton: Editora, 1985.
- 25 WATZEK, G. E. (Ed.) *Endosseous implants: scientific and clinical aspects*. Chicago: Quintessence Books, 1996. 407p.
- 26 WEST, J. M. *Basic corrosion and oxidation*. Ellis Horwood, 1986. apud RAMIRES, I. *Estudo de corrosão em biomateriais*. Araraquara, 1998. 83p. *Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista*.
- 7 WILLIAMS, E. F. *Biocompatibility of clinical implants materials*. In: *Fundamental aspects of biocompatibility*. Boca Raton: Fla CRC, 1981. 2v.
- 28 ZITTER, H., PLENK, H. JUNIOR. *The electromechanical behaviour of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility*. *J. Biomed. Mater. Res.*, v.21, p. 881-96, 1987.