

## CARACTERIZAÇÃO DE IMPLANTES DENTÁRIOS DE TITÂNIO POR MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

Zamboni, C. B., Medeiros, J. A. G.,  
Camargo, S. P., Bressiani, A.H. A.,  
Genezini, F.A., \*Dalaqua, L. Jr.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / CNEN-S.P.

Universidade de Santo Amaro - UNISA / CCET - CCBS

\*Promon Engenharia, SP, Brasil

apresente

02

*Este trabalho propõe uma metodologia para análise qualitativa de implantes de titânio usando métodos espectroscópicos: espectroscopia  $\gamma$ , de alta resolução e espectroscopia de energia dispersiva de raios X. A descrição do método é apresentada juntamente com a análise de vários implantes de procedência distinta.*

*Palavras chave: titânio, espectroscopia gama, espectroscopia de energia dispersiva, impurezas.*

*This paper presents a methodology to investigate the titanium implants using spectroscopy methods: high resolution  $\gamma$ , X-ray spectroscopy and X-ray energy dispersive spectroscopy. Samples of titanium, from different origins, were analyzed.*

*Keywords: titanium, spectroscopy, gamma rays.*

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o Titânio tem sido utilizado como biomaterial devido às suas propriedades físicas e químicas [RATNER, 1987; STEINEMANN, 1994]. Uma das aplicações de relevância é seu uso odontológico em implantes dentários. Conseqüentemente o conhecimento qualitativo de sua pureza química é de fundamental importância.

A composição da superfície do implante é responsável pelo comportamento biológico deste junto ao organismo. A presença de contaminantes ( impurezas ) na superfície do implante pode causar a diminuição da osteointegração ou mesmo impedi-la completamente bem como levar a corrosão e outros efeitos deletérios. No que diz respeito à estrutura interna, os contaminantes podem gerar danos mecânicos (desgaste, trincas, bolhas, etc.) comprometendo a durabilidade do implante.

Este trabalho tem por finalidade avaliar a composição química superficial bem como a composição da região interna de implantes dentários de Titânio, utilizando análises atômicas e nucleares. Por meio da técnica de espectroscopia gama de alta resolução o implante de Ti é submetido a irradiação com nêutrons e os nuclídeos radioativos formados são identificados através de suas

propriedades nucleares. Utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, acoplada a microscópio eletrônico de varredura, é possível obter informações sobre as propriedades que envolvem a superfície do implante. A combinação das informações geradas por estas técnicas bem como a possibilidade de comparação entre os resultados constituem uma ferramenta de alta precisão para controle de qualidade de materiais diversos ( metais, óxidos, terras raras, etc ).

### MÉTODOS

#### Espectroscopia gama

Esta técnica baseia-se na irradiação do material em estudo com nêutrons produzidos em um reator nuclear dando origem a isótopos radioativos dos elementos presentes. Estes radionuclídeos formados podem ser identificados por meio da determinação da energia dos raios gama emitidos e da taxa de desintegração dos nuclídeos formados. A instrumentação nuclear utilizada consta de detectores semicondutores ( HPGe, Ge(Li), Si(Li) ) e/ou cintiladores ( NaI(Tl), CsI(Tl), Ne 102 ) e eletrônica para análise em energia, constituída de um amplificador ORTEC 671 com rejeição de empilhamento,

07737

um multicanal ADCAM ORTEC 918-A com interface para microcomputador PC, que permite visualizar os espectros para posterior análise de dados. O espectrômetro-gama é montado no interior de uma blindagem de ferro e chumbo visando minimizar a incidência da radiação de fundo do laboratório.

A aplicação desta técnica é adequada devido às características nucleares do Titânio serem favoráveis a ativação com nêutrons.

### Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X

Esta técnica permite identificar, a partir do Boro, os elementos químicos da camada superficial ou do interior, via seção transversal, do implante. A análise química qualitativa é feita por espectroscopia de energia dispersiva em áreas, ou em pequenas regiões pré selecionadas, estas correspondem normalmente às heterogeneidades ou segundas - fases. Este estudo permite observar se os elementos químicos presentes na superfície e no interior dos implantes são os mesmos, ou se há segregação ou contaminação superficial.

Em microscópios eletrônicos de varredura podem ser detectados dois tipos de sinal eletrônico: a partir de elétrons secundários e a partir de elétrons retroespalhados. As imagens formadas utilizando-se os dois tipos de elétrons possuem boa resolução, devido aos elétrons secundários, e fornecem informações sobre o número atômico dos elementos constituintes, proporcionadas pelos elétrons retroespalhados. As diferenças de tonalidade nas imagens fornecem indicações sobre diferenças composicionais, salientando as heterogeneidades do material.

### Procedimento Experimental e Resultados

Para a realização destas análises foram selecionados 13 cilindros de Titânio. Esta escolha levou em consideração as diferenças existentes no processo de fabricação dos implantes, isto é: procedência, dimensão, massa e microtextura. As amostras foram classificadas em cinco grupos sendo que cada grupo foi composto por, no mínimo, duas peças. Cada amostra de Ti foi irradiada por períodos de um minuto, uma hora e um dia, no reator IEA-R1 do IPEN. Como o elemento químico Titânio possui composição isotópica dada por: A=46 (8,2%), A=47 (7,4%), A=48 (73,7%), A=49 (5,4%) e A=50 (5,2%) [FIRESTONE, 1996], ao ser submetido a reações induzidas por nêutrons pode gerar diferentes nuclídeos radioativos. Da mesma forma outros elementos que

estejam presentes nas amostras também poderão gerar nuclídeos radioativos.

Os espectros gama foram obtidos com um detector de HPGe de 89 cm<sup>3</sup> e resolução de 1,83 keV na transição gama de 1332 keV do <sup>60</sup>Co. Todas as medidas foram realizadas em 4096 canais. Várias aquisições de dados de um minuto foram feitas dentro de um período de duas horas, para identificação dos elementos de meia vida curta. Da mesma forma, várias aquisições de uma hora foram feitas dentro de períodos de horas a dias, para identificação de elementos de meia-vida longa. Sistemáticamente, este procedimento foi repetido durante dois meses, gerando espectros-gama com alta estatística. O mesmo procedimento de aquisição foi realizado para obtenção e análise do espectro de fundo do laboratório.

Um exemplo de espectro-gama para duas amostras de grupos distintos, denominadas: A (grupo I) e B (grupo II), obtido em um minuto de contagem, para isótopos de meia-vida curta é apresentado na figura 1. Da mesma forma, na figura 2 é apresentado o espectro-gama das amostras A e B, obtido em duas horas de contagem, para isótopos de meia-vida longa. Particularmente, nestas figuras estão em destaque as regiões do espectro em energia das impurezas observadas.

A análise dos espectros diretos das transições-gama dos cilindros de Ti estudados por meio das reações nucleares induzidas por nêutrons, a saber: (n,γ), (n,p), (n,n'γ), (n,d), (n,n'p), (n,2n) e (n,nd), revelaram a presença de Ti, Na, Al, K, As e Mn em todas as amostras. A identificação em energia dos isótopos de meia-vida curta e longa é apresentada na tabela-1.

Tabela-1: Energia dos raios g e meia-vida dos isótopos identificados nas amostras de Ti.

Radioisótopo	Abundância Isotópica	Produção	Energias das transições gama
<sup>51</sup> Ti (5,8 min)	5,4	<sup>50</sup> Ti(n,γ) <sup>51</sup> Ti	320, 609, 929
<sup>46</sup> Sc (83,8d)	8,0	<sup>46</sup> Ti(n,p) <sup>46</sup> Sc	889, 1120
		<sup>47</sup> Ti(n,d) <sup>46</sup> Sc	
		<sup>48</sup> Ti(n,d) <sup>47</sup> Sc	159
<sup>47</sup> Sc (3,3 d)	73,8	<sup>48</sup> Ti(n,p) <sup>48</sup> Sc	983, 1037, 1312
<sup>48</sup> Sc (43,7 h)	73,8	<sup>50</sup> Ti(n,d) <sup>49</sup> Sc	1762
<sup>49</sup> Sc (57,3 min)	5,4	<sup>49</sup> Ti (n,p) <sup>49</sup> Sc	
		<sup>23</sup> Na(n,γ) <sup>24</sup> Na	1368
<sup>24</sup> Na (15h)	100	<sup>27</sup> Al (n,γ) <sup>28</sup> Al	1779
<sup>28</sup> Al (2,3 min)	100	<sup>30</sup> Si (n,γ) <sup>31</sup> Si	1266
<sup>31</sup> Si (2,6h)	3,1	<sup>37</sup> Cl(n,γ) <sup>38</sup> Cl	1642, 2167
<sup>38</sup> Cl (37min)	24,2	<sup>41</sup> K (n,γ) <sup>42</sup> K	1525
<sup>42</sup> K (12,2 h)	6,7		847, 1811, 2113
			559, 563, 657, 1212

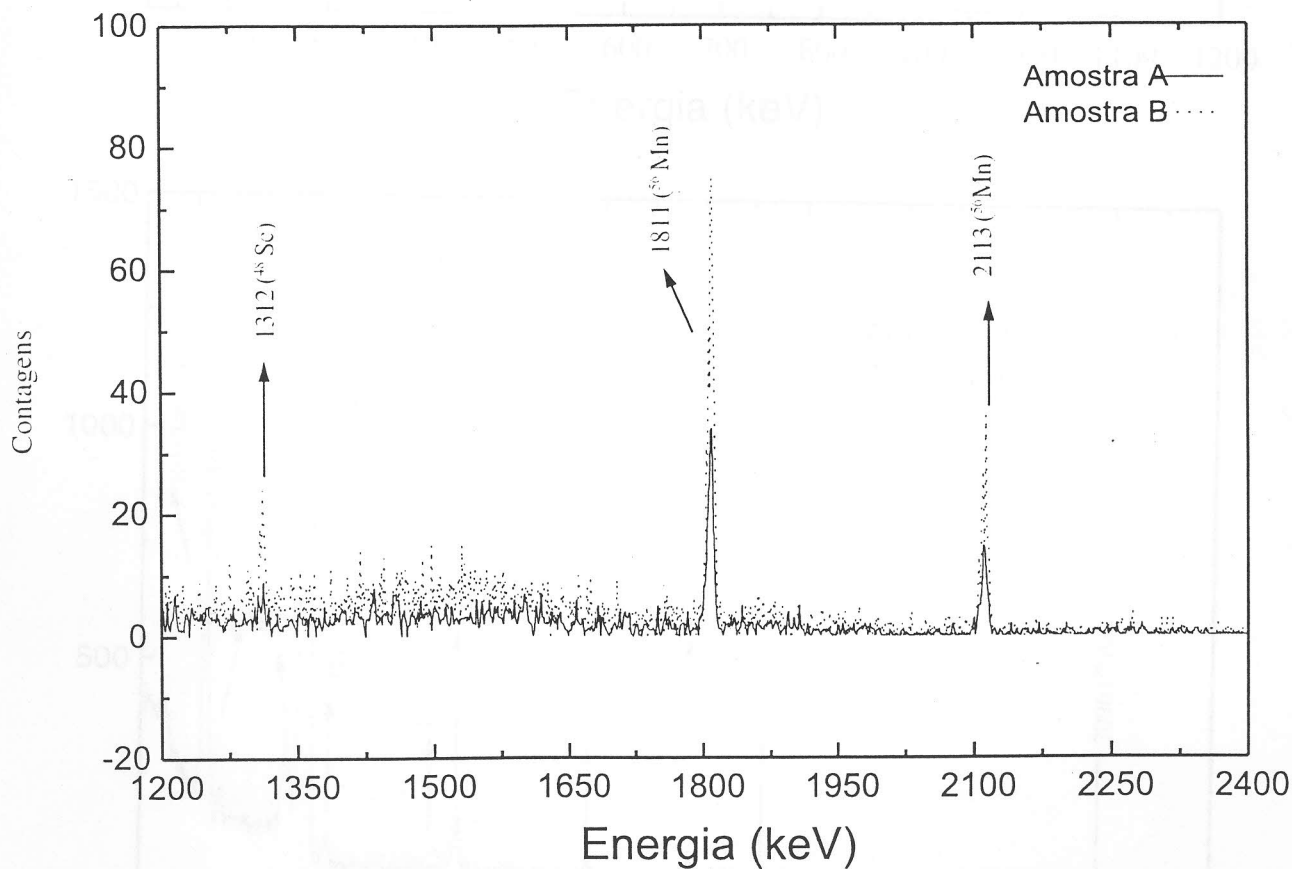
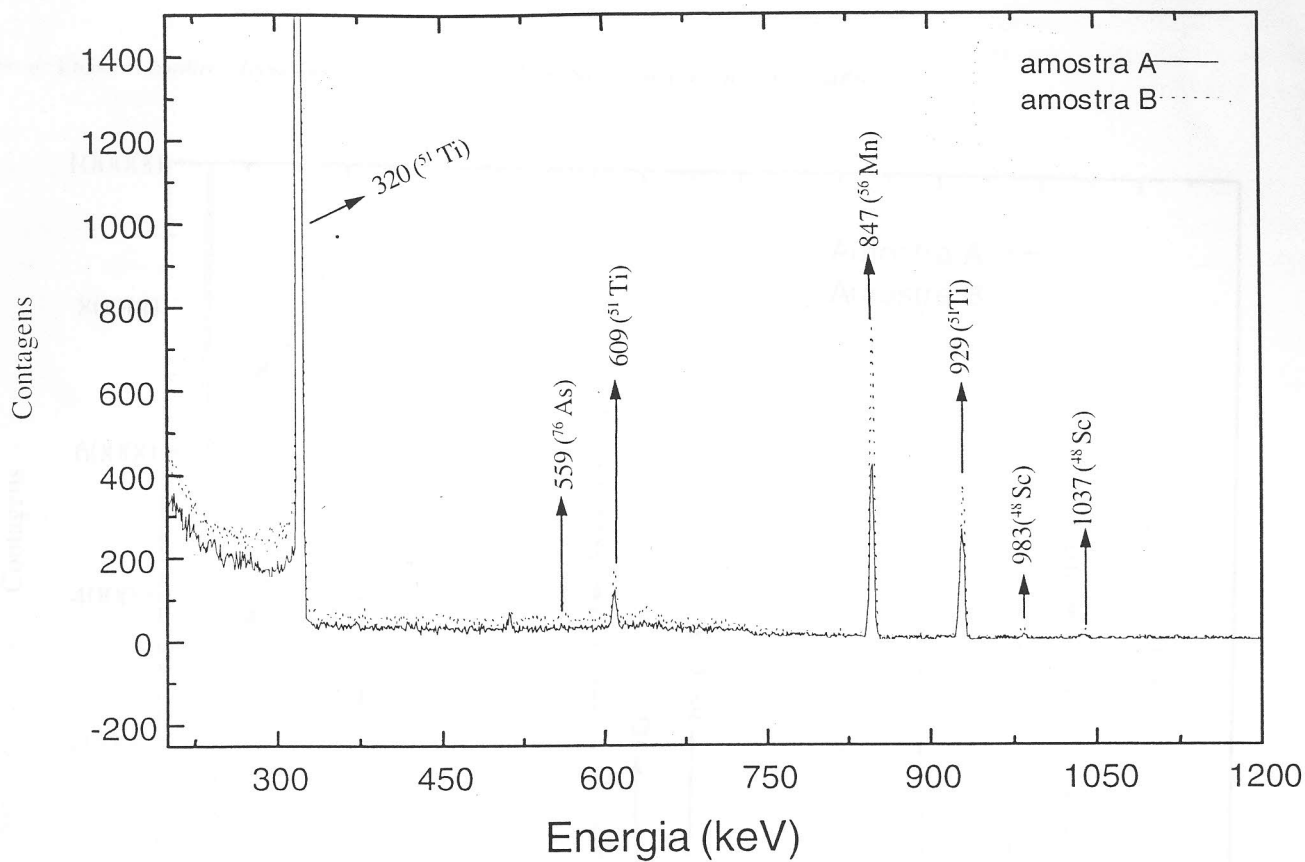


Figura.1. Espectro Direto das transições  $\gamma$  dos Isótopos de meia-vida curta para as amostras A e B.

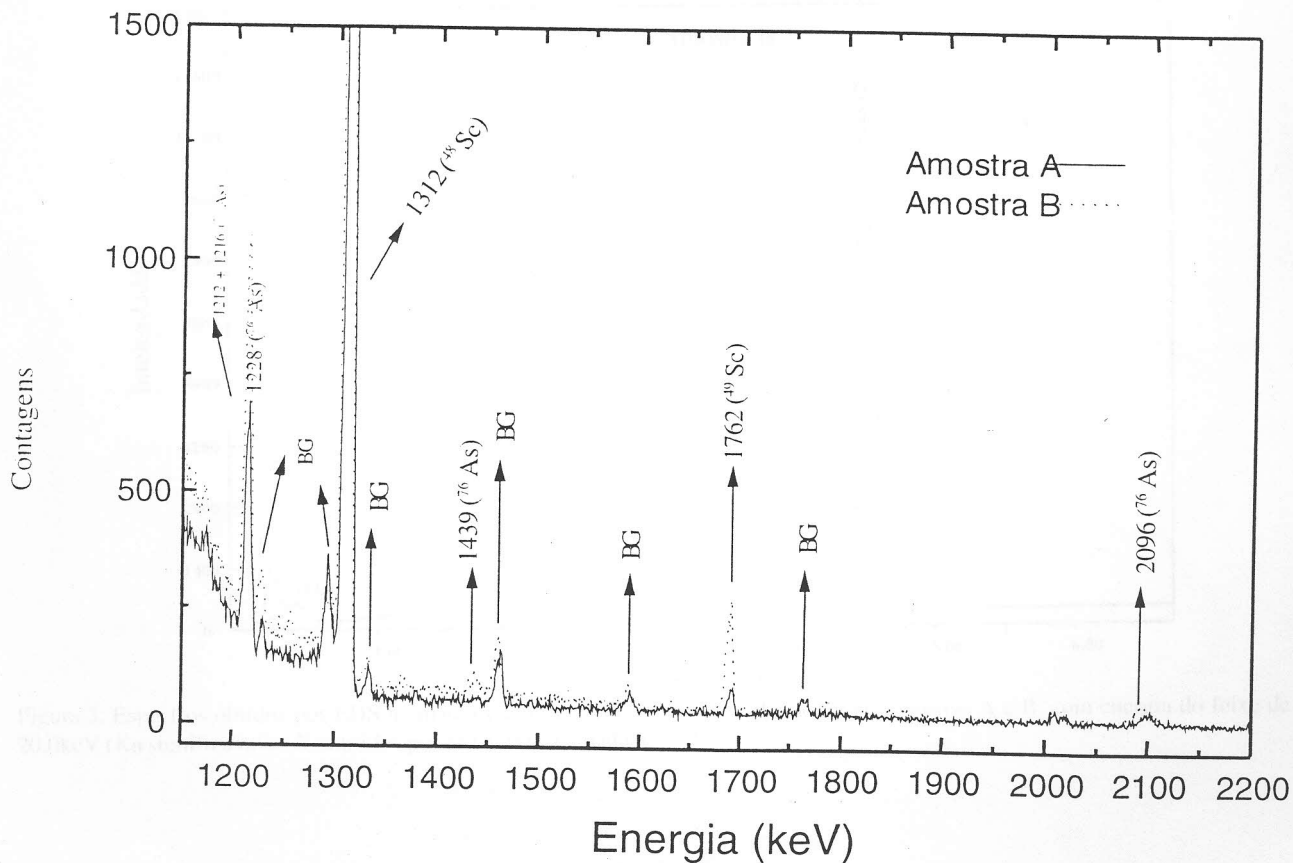
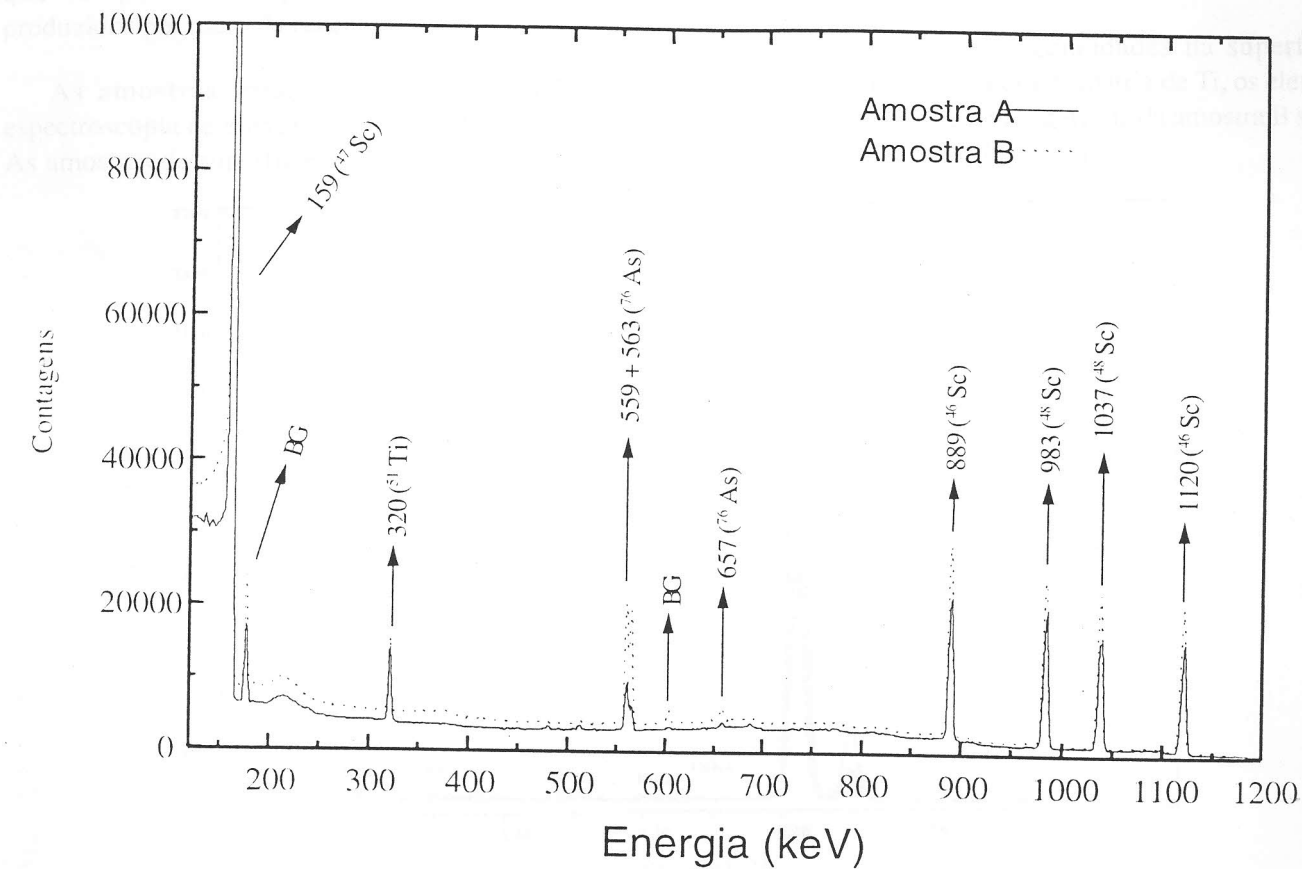


Figura.2. Espectro Direto das transições  $\gamma$  dos Isótopos de meia-vida longa para as amostras A e B (BG significa radiação de fundo).

A presença do isótopo de  $^{51}\text{Ti}$  bem como dos isótopos radioativos do Escândio ( $A=46, 47, 48$  e  $49$ ) caracterizam a matriz de Titânio. Os isótopos radioativos de Sódio, Alumínio, Silício, Cloro, Potássio, Manganês e de Arsênio, que compõem as impurezas identificadas, foram produzidos por meio da reação  $(n, \gamma)$ .

As amostras foram submetidas a análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) de raios-X. As amostras de superfície e de corte transversal foram

observadas utilizando-se misturas de elétrons secundários e retroespalhados para estudo de homogeneidade. Um exemplo dos espectros gerados (intensidade em função da energia do raio X emitido) é apresentado e discutido para as amostras A e B.

A análise de heterogeneidades na superfície da amostra A identifica, além da matriz de Ti, os elementos: C, O, Na, Al, Cl e K e na superfície da amostra B somente os elementos C e Si (figura 3).

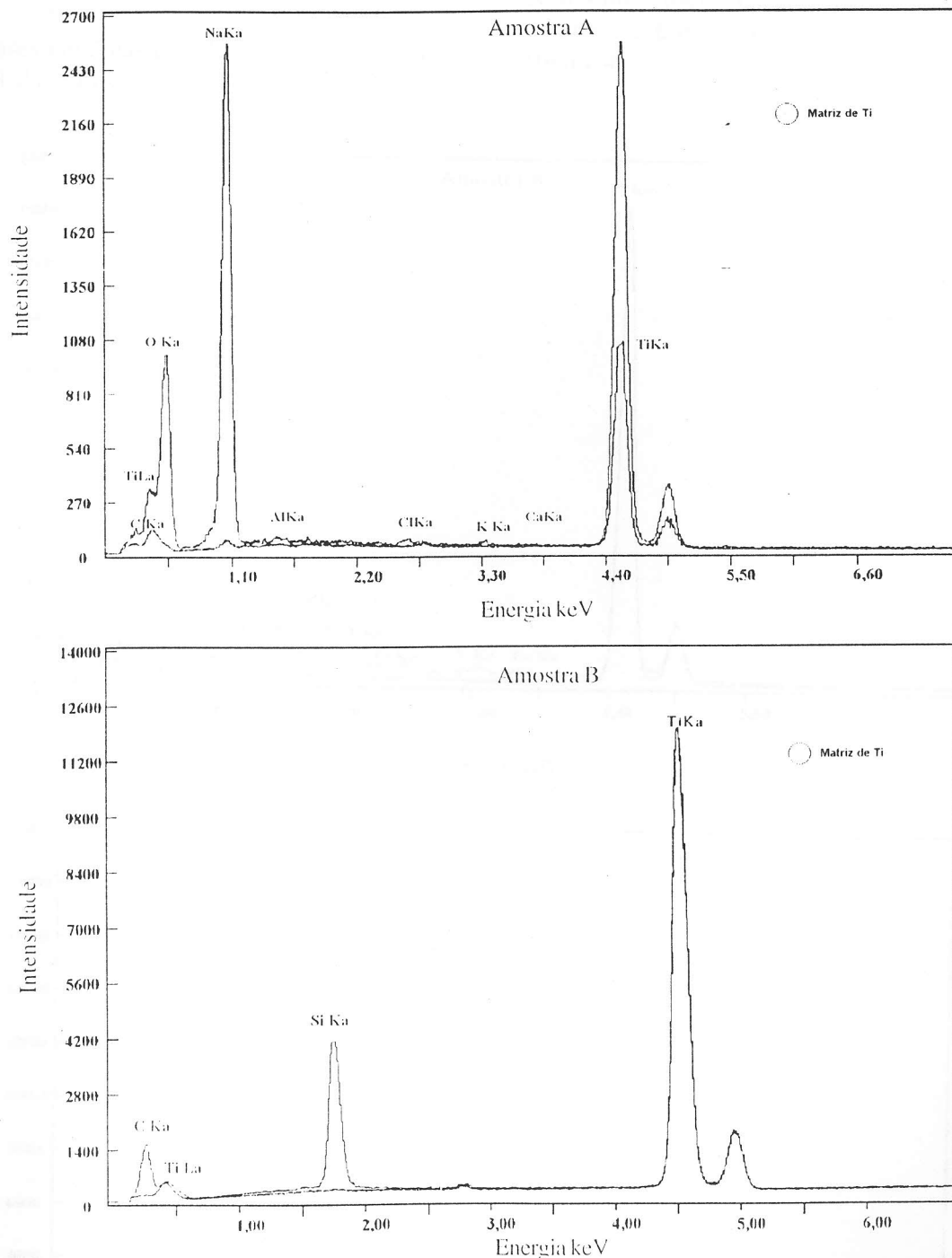


Figura.3. Espectros obtidos por EDS na matriz e em segundas - fases, na superfície das amostras A e B, com energia do feixe de elétrons de 20.0keV (Ka significa raios-X emitidos por elétrons da camada K<sub>i</sub>).

A alta concentração de Sódio na amostra A e Silício na amostra B indica que, apesar dos implantes serem submetidos a limpeza com detergente alcalinos e banhos ácidos, as impurezas de Na e Si, incorporadas durante a fabricação, não foram totalmente eliminadas.

As análises em áreas que dão a composição média do material das amostras A e B detectam apenas a

presença de Ti. Entretanto, quando a análise é realizada nas heterogeneidades observadas nas regiões internas, tem-se uma variação muito grande da composição, sendo identificados os elementos Carbono, Oxigênio, Sódio, Alumínio, Silício, Cloro, Potássio e Cálcio nas duas amostras e Enxofre e Fósforo somente na amostra A (figura 4).

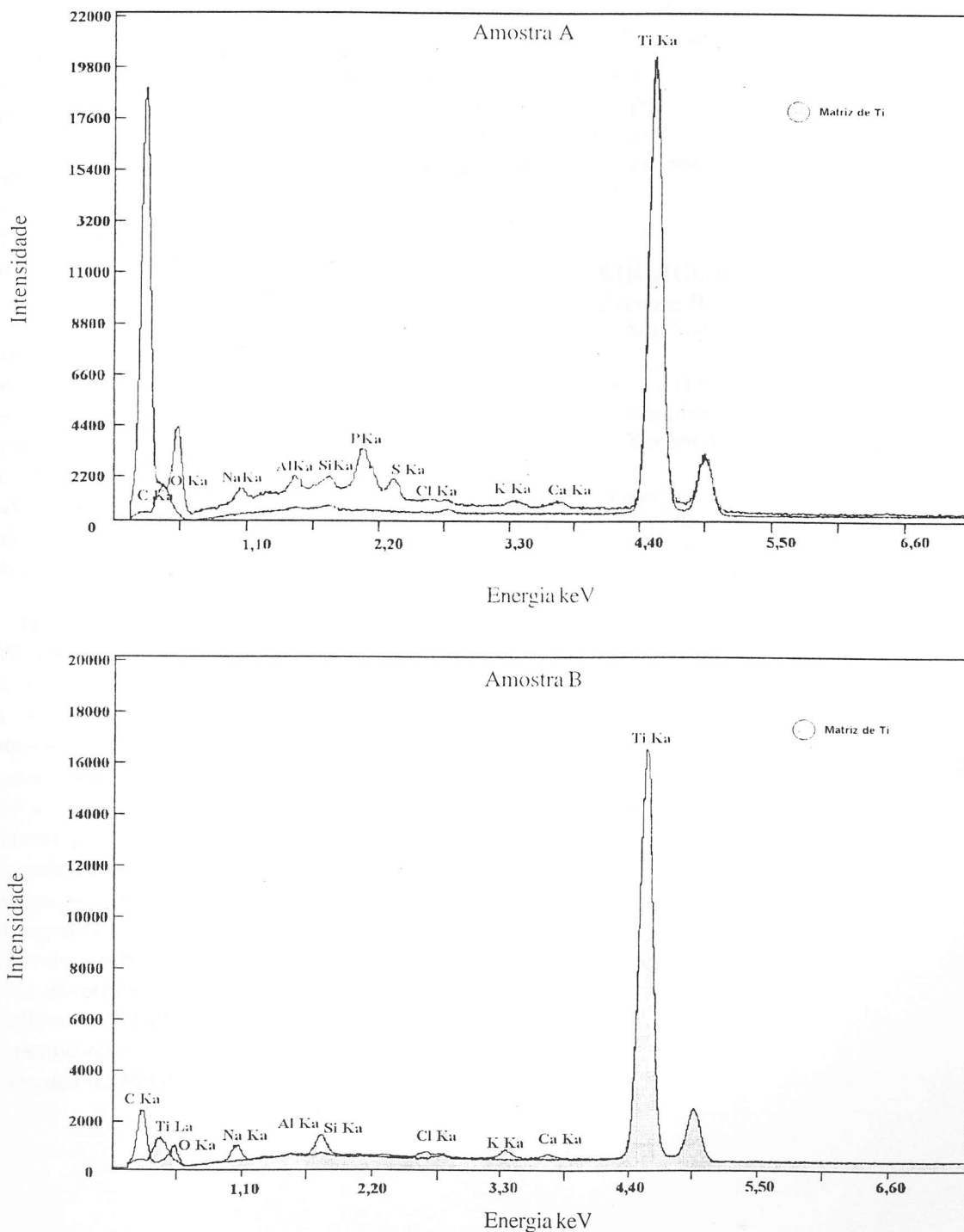


Figura.4. Espectros obtidos por EDS na matriz e em segundas - fases, corte transversal para as amostras A e B, com energia do feixe de elétrons de 15,0keV (Ka significa raios-X emitidos por elétrons da camada K<sub>α</sub>).

Pode-se concluir por estas análises que a superfície da amostra B apresenta menor número de contaminantes, entretanto, as composições químicas referentes as estruturas internas das amostras A e B apresentam basicamente os mesmos contaminantes.

## Discussão

As análises espectroscópicas realizadas identificam a presença de C, O, Na, Al, Si, Cl, K, Ca, Mn e As em todos os implantes analisados. Dada a espessura das amostras e a alta taxa de espalhamento Compton, os elementos químicos mais leves, Carbono e Oxigênio, só foram observados pela técnica de energia dispersiva de raios-X, bem como o elemento Fósforo pois é emissor beta puro. No caso do Enxofre, presente só em três amostras, sua determinação não foi possível, via espectroscopia-gama, pois a reação provável com nêutrons, a saber:  $^{34}\text{S}(n,\gamma)$  gera o nuclídeo radioativo de  $^{35}\text{S}$  que é emissor beta puro; no caso do nuclídeo radioativo  $^{37}\text{S}$  a baixa composição isotópica do  $^{36}\text{S}$  (0,02%) não favorece a produção via reação  $(n,\gamma)$ .

Como não foi possível identificar os elementos químicos As e Mn por meio da análise de energia de superfície estes elementos devem encontrar-se dispersos nas amostras e em concentrações inferiores a 0,1%. Esta hipótese é compatível com os dados obtidos por um recente estudo de ativação neutrônica, [Zamboni, 1999], onde as concentrações de Mn e As foram estimadas da ordem de 0,001% em peso dos elementos constituintes dos cilindros de Ti.

De acordo com estudos realizados anteriormente [STEINEMANN, 1994] as impurezas de C, Na, Si, S, Cl, e K, identificadas neste trabalho, podem ser incorporadas ao implante durante o processo de fabricação. Já a presença de O, Al, P e Ca podem ser provenientes do tratamento de superfície [LIMA, 1996], isto é, deposição de camadas de óxido de alumínio e hidroxiapatita, comumente empregados para melhorar a osseointegração dos implantes. Entretanto, nenhuma indicação a respeito de contaminação de Arsênio e Manganês é mencionada nestes trabalhos. Mesmo analisando o processo de limpeza, que envolve a lavagem com detergentes alcalinos seguido de banho ácido (sulfúrico, clorídrico nítrico e fluorídrico em misturas e concentrações diferentes) não é possível associar a presença de Mn e As nos implantes.

## Conclusão

Os resultados apresentados por este estudo mostram a viabilidade do método para caracterização de implantes de Ti, utilizando-se métodos nucleares em conjunto com métodos atômicos, podendo-se obter limite de detecção superior (da ordem de ppm) aos métodos atômicos convencionalmente utilizado (da ordem de 100ppm).

Devido a alta sensibilidade, obtida pela técnica nuclear, a rapidez e simplicidade das análises (atômicas e nucleares) esta metodologia tem sido empregada para analisar outros metais de uso odontológico como: amálgamas, brocas e fios ortodônticos e os resultados preliminares mostram-se satisfatórios.

Particularmente nas análises de implantes metálicos de Ti, realizadas no presente estudo, pode-se constatar a presença de Mn e As em todas as peças entretanto não foi possível esclarecer a procedência dos mesmos nem concluir se a contaminação é superficial, em função da baixa concentração.

## BIBLIOGRAFIA

- Firestone, R.B. and Shirley, V.S. - **Table of Isotopes, vol I**, 8<sup>o</sup> ed., New York, Wiley, 1996.
- Lima, J.H.C., Barbosa, E.P., Elias, C.N., *et al* - Tratamentos e caracterização de superfície dos implantes osseointegrados. **Revista Brasileira de Implantodontia**, 1: 21-5, 1996.
- Ratner, B. D., Johnston, A.B. and Lenk, T.J. - Biomaterial Surface. **J. of Biomaterial Mat. Res. : Applied Biomaterials**, vol. 21, A1, p.59-90, 1987.
- Steinemann, S., Schroeder, A.; Sutter, F. - As propriedades do Titânio, in: **Implantologia Dental, Panamericana**, 1994.
- Zamboni, C.B., Figueiredo, A.M.G., Carmargo, S.P, *et al* - Determination of toxic elements in titanium used in dental implants by nuclear techniques. Aceito: VII CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 15-18 August, Rio de Janeiro, 1999.