



ANODIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE IMPLANTES DENTÁRIOS DE TITÂNIO PARA APRIMORAMENTO DA OSTEOINTEGRAÇÃO

Wellington E. do Nascimento^{1*}, Ivan M. Baberge¹, Ricardo S. Signorelli¹, Cleiton L. F. de Assis², Carlos Alberto Picone³, Juno Gallego¹

1 - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista (UNESP). Avenida Brasil Centro, 56, Ilha Solteira, CEP 15385-000, SP.

wellington.elioenae@unesp.br

2 – Instituto Federal de São Paulo (IFSP) – Campus Votuporanga, Votuporanga, SP.

3 - Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP). Avenida Brasil Centro, 56, Ilha Solteira, CEP 15385-000, SP.

Resumo: As ligas de titânio são utilizadas na medicina e na odontologia devido à sua biocompatibilidade, o que favorece a fabricação de implantes cirúrgicos de fixação óssea. Esses implantes geralmente são fabricados por usinagem e passam por processos de tratamento superficial para gerar uma textura na peça. Este processo é necessário para promover a adesão celular na superfície dos implantes e melhorar a qualidade do procedimento cirúrgico. Sendo assim, o controle da microgeometria da superfície é limitado à subtração ácida, a qual requer controle para assegurar a qualidade do processo de fabricação e aplicação final do produto. Experiências clínicas têm demonstrado que o processo de biofixação dos implantes endósseos e a cinética de neoformação óssea pode ser modificada pela qualidade e morfologia da superfície dos implantes. O presente trabalho visa investigar o efeito do método eletroquímico na alteração da cor e rugosidade da superfície do implante dentário fabricado em titânio grau 4, promovendo a formação de pites de corrosão preferenciais para qualidade da osteointegração. O eletrólito aquoso adotado nos experimentos foi a base de ácido oxálico. As tensões aplicadas variaram de 20-40-60-80 e 100 volts. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. Os resultados indicaram uma variação na superfície das amostras, favorecidas pelo aumento da diferença de potencial aplicada. Com aplicação inicial de 20 volts, houveram formação de fino filme, uma camada de óxido na superfície do material. A anodização promovida criou uma proteção na superfície do implante, possibilitando maior qualidade para o processo de aderência de biomateriais ao osso.

Palavras-chave: Implantes odontológicos; Titânio grau 4; Anodização.

INTRODUÇÃO

Ao longo do tempo, estudos vem sido realizados para análise de diversos tipos de topografias modificadas da superfície dos implantes dentários fabricados em titânio grau 4 ASTM F67. Essas modificações têm sido eficazes ao longo de décadas, onde que a mudança adequada da rugosidade superficial pode apresentar melhores resultados em relação à força de ancoragem e travamento mecânico nos estágios iniciais da osseointegração dos implantes dentários⁽¹⁾.

Uma das modificações da superfície dos implantes encontrados na literatura é através do processo de anodização. As colorações obtidas no processo de anodização tem origem na interferência construtiva da luz refletida no ar/óxido externo e nas interfaces internas de óxido/metálico⁽²⁻³⁾. Há uma grande frequência do uso da anodização no titânio devido o processo colaborar com a melhora da biocompatibilidade e resistência a corrosão. Para o alcance desta

anodização, processos que utilizam corrente alternada (CA), tem sido aplicado com o objetivo de produzir camadas de oxido superficiais com espessuras que dependem do potencial aplicado e da duração do processo de anodização⁽⁴⁻⁶⁾. Ensaio de anodização com duração prolongada podem mudar drasticamente a morfologia e rugosidade do filme anódico em substratos a base de titânio. O objetivo desse artigo é analisar as modificações ocorridas na superfície das amostras de titânio grau 4 ASTM F67 após o processo de anodização com aplicação de valores diferentes de tensão alternada e também observar os resultados de rugosidade da superfície das amostras.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras para anodização

As amostras para anodização foram preparadas a partir de sobras de barras de titânio grau 4 ASTM F67, com diâmetro nominal 4,76mm e cuja composição química é mostrada na Tabela 1. Destas barras foram usinadas 30 peças para anodização medindo 50mm de comprimento com 4,50mm de diâmetro.

Tabela 1: Composição química do titânio grau 4 ASTM F67 (% peso)

C – 0,0100%	Ti – 99,4671%	H – 0,0029%
N – 0,0100%	Fe – 0,1700%	O – 0,3400%

Anodização das Amostras de Titânio F67 G4

Para o tratamento eletroquímico as amostras foram higienizadas com uma solução de desengraxante biodegradável, a base de D’Limoneno a 10% (v/v) com água deionizada, a 60°C por 30 minutos em ultrassom. Após isso, as amostras passaram por uma solução de HNO₃ a 30% (v/v) diluído com água deionizada a 60°C em ultrassom para remoção de pequenas rebarbas contidas no material, seguido de enxague e secagem por 1 hora. Para a anodização das amostras foi preparado como eletrólito uma solução aquosa de ácido oxálico (P.A. – A.C.S. Synth) a 10% (v/v) diluído em água deionizada utilizando um agitador magnético.

Para o fornecimento de corrente elétrica alternada (AC) foi utilizada um autotransformador variável (JNG TDGC2 – 0,5KVA) (3), sendo utilizados multímetros digitais (HIKARI HM – 1001) para a medição de tensão e corrente durante o tratamento. A Figura 1 mostra o arranjo experimental montado. A anodização foi realizada em uma célula eletroquímica feita em acrílico, na qual as amostras foram parcialmente imersas no eletrólito e aplicou-se tensão alternada com valores nominais 20, 40, 60, 80 e 100 volts AC durante diferentes tempos (10s, 1min e 5min).

Após os tratamentos a superfície das amostras foi analisada, fotografada com câmera digital com resolução de 12 megapixels, e a rugosidade medida com Rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-210.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação de corrente alternada durante a anodização causou alteração no aspecto da superfície das amostras. A observação das superfícies anodizadas permitiu constatar a formação de filmes com diferentes colorações nas amostras de titânio comercialmente puro F67 G4, resultantes da aplicação de diferentes tensões alternadas. As Figuras 2, 3 e 4 ilustram os aspectos das superfícies obtidas com a anodização após 10 segundos, 1 minuto e 5 minutos respectivamente.

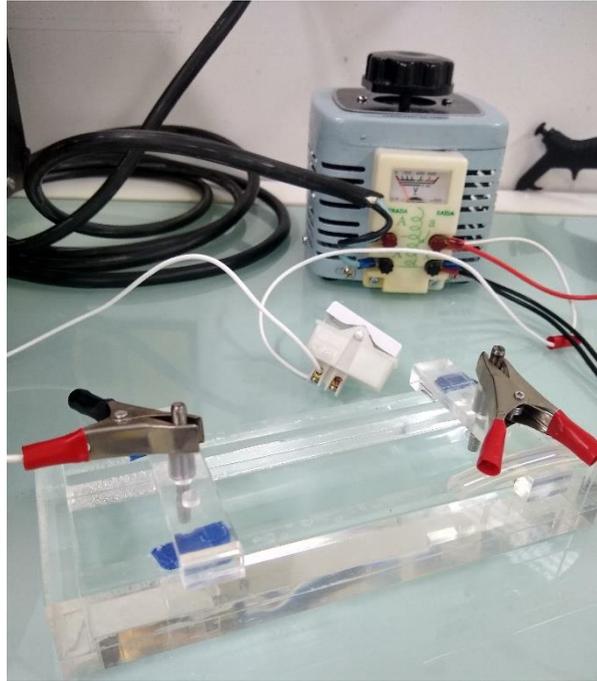


Figura 1: Amostras montadas na cuba eletroquímica usada nos ensaios, onde se vê ao fundo o variac usado para ajuste das tensões alternadas.

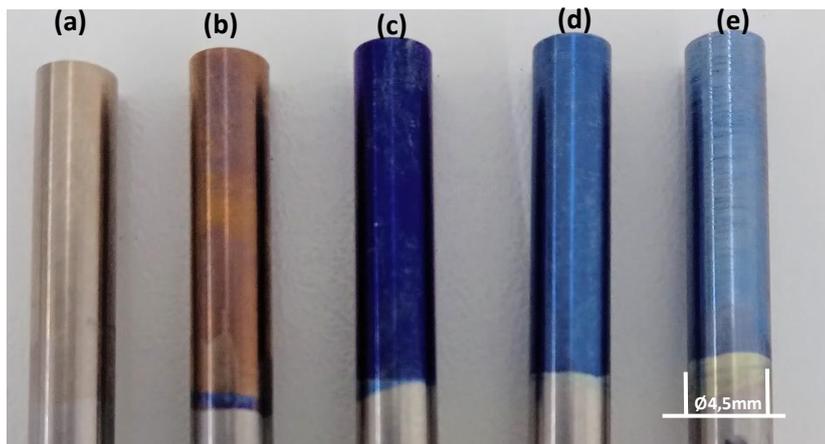


Figura 2 - Superfícies anodizadas por 10 segundos em diferentes tensões. (a) 20V, (b) 40V, (c) 60V, (d) 80V e (e) 100V

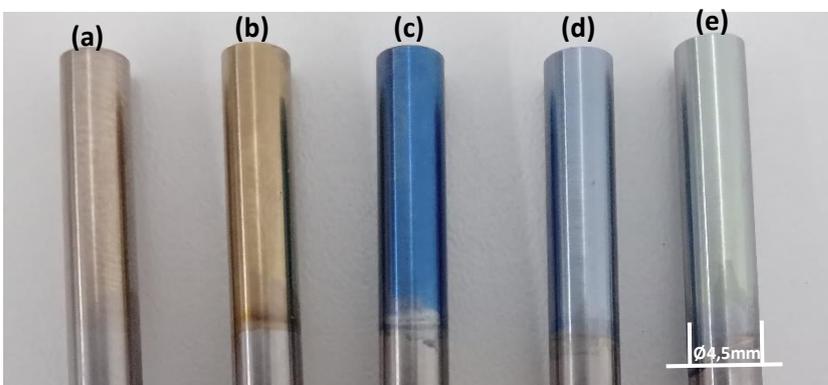


Figura 3: Superfícies anodizadas por 1 minuto em diferentes tensões. (a) 20V, (b) 40V, (c) 60V, (d) 80V e (e) 100V.

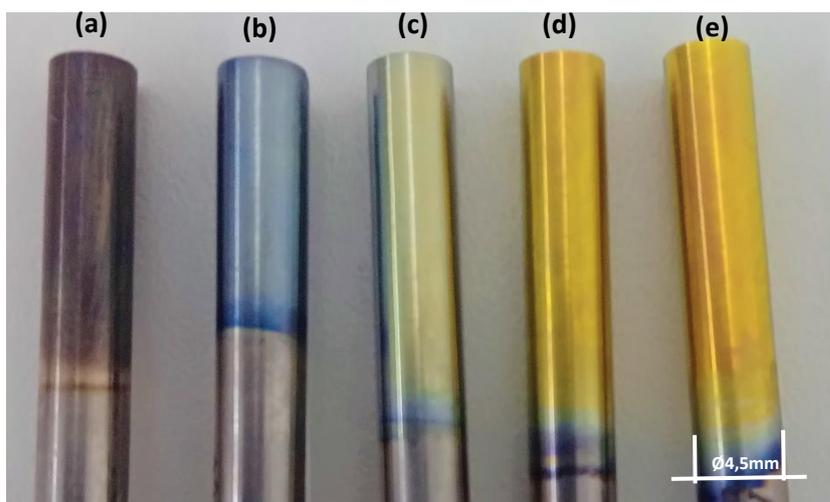


Figura 4: Superfícies anodizadas por 5 minutos em diferentes tensões. (a) 20V, (b) 40V, (c) 60V, (d) 80V e (e) 100V.

Nota-se que a coloração da superfície muda com o tempo de tratamento, mesmo que a tensão alternada aplicada durante a anodização tenha sido mantida constante. Como exemplo, a anodização com 100 volts durante 10 segundos produziu uma superfície azulada, que se transformou em amarelo-ouro após 5 minutos. Esta coloração está associada à formação de uma camada oxidada sobre as peças de titânio, a qual refrata a luz em diferentes comprimentos de onda dependendo da espessura da camada⁽⁷⁾. A formação da camada de óxido é influenciada pela composição do eletrólito e dos parâmetros eletrolíticos, posto que Karambakhsh e colegas⁽⁸⁾ observaram diferentes colorações em peças de titânio puro anodizadas em soluções de ácido sulfúrico.

Rugosidade das Amostras

A Tabela 2 apresenta as medidas de rugosidade média R_a obtidas após os tratamentos de anodização na solução de ácido oxálico, cuja correlação com a tensão e o tempo é mostrado na Figura 5. A análise estatística (ANOVA) mostrou que há diferenças significativas na rugosidade entre os 2 eletrodos usados em cada ensaio. Tal comportamento pode estar associado a mudanças no contato elétrico com a fonte de corrente alternada e/ou variações no nível/quantidade de eletrólito usado em cada ensaio.

A menor rugosidade média ($0,574\mu\text{m}$) foi observada na anodização do titânio em 40 volts durante 5 minutos, enquanto que a maior rugosidade média ($2,224\mu\text{m}$) foi produzida com 100 volts após 10 segundos. Estes valores estão em conformidade com a rugosidade típica dos implantes dentários. Le Guéhennec e colegas⁽⁹⁾ apontam que a superfície ideal do implante dentário deve ser coberta com cavidades hemisféricas com profundidade até $1,5\mu\text{m}$. A realização da análise de variância considerando 2 fatores (voltagem e tempo) possibilitou determinar o efeito das variáveis na anodização, cujo resultado é mostrado na Tabela 3. Verifica-se que a tensão (FactorA) e o tempo (FactorB) apresentam variações significativas com $\alpha=5\%$, bem como a interação entre estes fatores. A contribuição de cada fator foi estimada em 20,1% para a voltagem, 11,6% para o tempo e 32,9% para a interação voltagem-tempo, mostrando que o tratamento eletroquímico apresenta um comportamento bastante complexo. A comparação entre as voltagens médias, feita pelo teste de Tukey, confirmou igualdade entre os efeitos das tensões alternadas aplicadas exceto a 100 volts, sugerindo que as alterações na rugosidade causadas pelo uso de tensões menores são desprezíveis a um nível de significância de 5%. A rugosidade obtida

após 10 segundos é significativamente diferente daquelas obtidas em tempos maiores, mas não há diferença comparando-se os resultados após 1 minuto e 5 minutos.

Tabela 2: Medidas de rugosidade média R_a após anodização em diferentes tensões e tempos.

Tensão [V]	Tempo [min]	Ra [μm]						Análise estatística		
		CP1			CP2			Média	IC[0,05]	≠ CP1/CP2?
		1	2	3	1	2	3			
20	0,17	0,639	0,739	0,673	0,688	0,623	0,579	0,657	0,045	Não
	1	0,682	0,552	0,624	0,736	0,774	0,697	0,678	0,064	Não
	5	0,768	0,853	0,879	1,373	1,18	1,203	1,043	0,193	Sim
40	0,17	0,863	1,09	1,078	0,728	0,675	0,597	0,839	0,167	Sim
	1	1,117	1,22	1,203	0,532	0,553	0,566	0,865	0,278	Sim
	5	0,521	0,376	0,339	0,77	0,613	0,824	0,574	0,160	Sim
60	0,17	0,83	0,788	0,765	0,583	0,889	0,73	0,764	0,084	Não
	1	0,726	0,558	0,567	0,699	0,666	0,564	0,630	0,061	Não
	5	0,869	0,724	0,668	0,584	0,664	0,637	0,691	0,079	Não
80	0,17	0,938	0,845	0,745	1,196	0,983	0,776	0,914	0,133	Não
	1	0,574	0,595	0,55	0,684	0,634	0,604	0,607	0,038	Não
	5	0,58	0,663	0,583	0,793	0,59	0,584	0,632	0,068	Não
100	0,17	2,896	3,535	3,039	1,207	1,291	1,373	2,224	0,836	Sim
	1	0,714	0,743	0,652	0,84	0,686	0,941	0,763	0,087	Não
	5	1,162	0,92	1,029	0,598	0,592	0,756	0,843	0,187	Sim

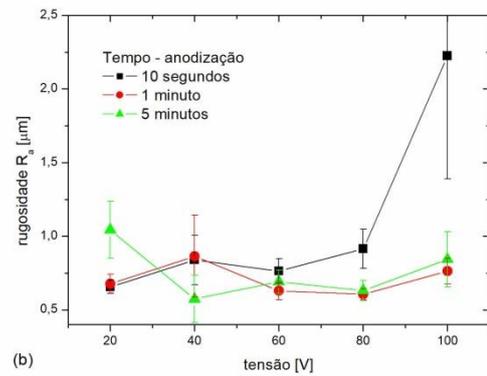
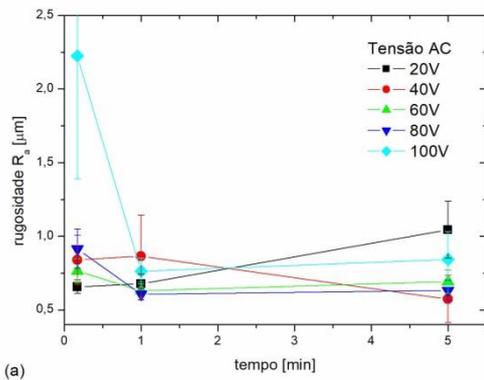


Figura 5: Variação da rugosidade média R_a com o tempo (a) e a tensão (b) aplicados na anodização das amostras de titânio.

Tabela 3: Significância da variação da rugosidade após anodização - ANOVA (2 fatores).

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
FactorA	4	4,22735	1,05684	10,61105	7,2285E-7
FactorB	2	2,44145	1,22072	12,25654	2,47909E-5
Interaction	8	6,93111	0,86639	8,69887	2,54097E-8
Model	14	13,59991	0,97142	9,75345	6,7063E-12
Error	75	7,46984	0,0996	--	--
Corrected Total	89	21,06974	--	--	--

CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos permitiram concluir que o uso de um eletrólito a base de ácido oxálico para anodização em corrente alternada foi eficaz para promover modificações superficiais em amostra de titânio grau 4 ASTM F67. Variações na tensão e na duração dos tratamentos levaram a formação de camadas oxidadas com diferentes cores e rugosidades. A interação entre a voltagem e o tempo de anodização mostrou ser complexa e estatisticamente significativa sobre a rugosidade, a qual foi encontrada em níveis promissores para promover a osteointegração do titânio como implante dentário.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a empresa Implalife Biotecnologia Ltda pela infraestrutura e materiais cedidos para a realização dos experimentos.

REFERÊNCIAS

1. WENNERBERG A, ALBREKTSSON T.; Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surfaces. *Int J Oral Maxillofac Implants* 2000;15:331-344.
2. WYSZECKI, G.; STYLES, W. S.; *Colour Science: Conceitos e Métodos, Dados Quantitativos e Fórmulas*; Wiley-Interscience: Nova York, 1982.
3. MASSAU, K.; *The Physics and Chemistry of Colours*: Wiley-Interscience: Nova York, 1983.
4. İZMİR M.; ERCAN B. (2019) Anodization of Titanium Alloys for Orthopedic Applications. *Front Chem Sci Eng* 13:28. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1759-y>
5. WADHWANI C., BRINDIS M.; KATTADIYIL MT, O'BRIEN R., CHUNG K-H (2018) Colorizing titanium-6aluminium-4vanadium Alloy Using Electrochemical Anodization: Developing a Color chart. *J Prosthetic Dent* 119:26. <http://doi.org/10.1016/j.prosdent.2017.02.010>
6. HRAPOVIC S.; LUAN BL.; D'AMOURS M.; VATANKHAH G.; JERKIEWICZ G. (2001) Morphology, Chemical Composition, and Electrochemical Characteristics of Colored Titanium Passive Layers. *Langmuir* 17:3051. <http://doi.org/10.1021/la001694s>
7. DELPLANCKE, J-L., DEGREGZ, M., FONTANA, A., WINAND, R.; Self-colour anodizing of titanium. *Surface Technology*, v. 16, pp. 153-162, 1982.
8. KARAMBAKHSH, A., AFSHAR, A., GHAHRAMANI, S., MALEKINEJAD, P.; Pure Commercial Titanium Color Anodizing and Corrosion Resistance. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 20(9), pp. 1690-1696, 2011.
9. L. LE GUÉHENNEC, A. SOUEIDAN, P. LAYROLLE, Y.; AMOURIQ. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental Materials*, v. 23, pp. 844-854, 2007.

TITANIUM ANODIZING FOR IMPROVEMENT OF OSSEOINTEGRATION

Abstract: Titanium alloys are used in medicine and dentistry due to excellent biocompatibility, which favors the manufacture of dental and surgical implants with strong osseointegration. The present work aims to investigate the effect of the anodizing treatment on the color and surface roughness of the pure titanium (ASTM F67, grade 4), used to dental implant, for promoting formation of corrosion pits that can improve osseointegration. Aqueous 10% oxalic acid electrolyte was applied on machined samples with 20-40-60-80 and 100 volts AC during 10s to 5min. The surface treatment has formed oxide-base layers with different colors and roughness between 0,574 μ m e 2,224 μ m, which theoretically could be properly for osseointegration of machined titanium dental implants.

Keywords: Dental implants; titanium; anodizing.