

EFFECTO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS POST-ALCALINOS SOBRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE TITANIO PARA IMPLANTES DENTALES CON DIFERENTES RECUBRIMIENTOS

Tatiana Ekkert, Adriana Lemos Barboza, Kyung W. Kang, Florencia Gatti
Carlos Llorente, Pablo Bilmes

Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF), Facultad de Ingeniería,
Universidad Nacional de La Plata, La Plata CP: 1900, Argentina.
Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires – CICIPBA
tatiana.ekkert@ing.unlp.edu.ar

1. Introducción

El titanio es ampliamente utilizado en odontología debido a sus excelentes características en cuanto a inercia química, resistencia mecánica con bajo módulo elástico, baja densidad y toxicidad, buena resistencia a la corrosión, fundamentalmente, por ser biocompatible y osteointegrable [1]. A nivel mundial, más de 1000 toneladas de titanio se implantan anualmente en seres humanos en forma de dispositivos biomédicos [2]. El titanio posee una elevada resistencia a la corrosión debido a la presencia de una fina capa de óxido de titanio de 2 a 7 nm de espesor [3,4].

Sin embargo, debido a la incapacidad de este material de inducir el crecimiento de hueso directamente desde su superficie, se llevan a cabo distintos tratamientos superficiales, dependiendo de la aplicación específica. El objetivo es desarrollar un recubrimiento bioactivo que aumente tanto la velocidad inicial de desarrollo óseo como el anclaje biológico de fijación del implante al hueso.

En los últimos tiempos se han desarrollado una gran variedad de tratamientos superficiales que se realizan mediante modificaciones físicas y/o químicas. Uno de los métodos más tradicionales es el blastinizado, donde se utilizan partículas de sílice y alúmina de distintos tamaños y formas [4]. Actualmente se han empezado a utilizar partículas biocompatibles de calcio y fósforo debido a que mejoran la interacción del implante con el tejido.

Dentro de los métodos más modernos, sobresalen aquellos que producen recubrimientos bioactivos como es el caso del anodizado por plasma químico (APQ) y los tratamientos termo químicos. El tratamiento de APQ [5], también conocido como proceso MAO (micro arc oxidation), genera un recubrimiento de tipo cerámico que posee una elevada microdureza, adhesión al metal base y de alta resistencia al desgaste [6]. Este proceso se basa en la ruptura dieléctrica de una capa de óxido aislante en la superficie de un ánodo metálico en contacto con un electrolito adecuado. Durante el proceso aparecen chispas en la superficie del ánodo y desprendimiento de gas en forma de burbujas. El recubrimiento obtenido, que se compone de elementos del ánodo metálico y del electrolito, es una capa de óxido de titanio con P y Ca, bioactiva, porosa, rugosa y firmemente adherida a la superficie. Estas características topográficas y composicionales dependen de los parámetros del tratamiento de APQ, de la composición del electrolito, densidad de corriente o voltaje aplicado y tiempo [7].

Por otro lado, dentro de los tratamientos termo químicos se destaca el tratamiento alcalino, que induce la formación de un hidrogel de titanato de sodio amorfo que favorece el crecimiento de apatita sobre la superficie del implante [8]. Además, cumple la función de transformar las superficies bioinertes a bioactivas logrando mejorar en tiempo y forma el proceso de osteointegración [8,9]. El gel de titanato de sodio que se forma durante el tratamiento alcalino, se puede estabilizar por medio de un tratamiento térmico, como una capa de titanato de sodio denso y parcialmente cristalizado [10,11], cuyo propósito es la mejora de la adhesión y bioactividad del recubrimiento en la superficie del implante. En el presente trabajo se analizaron los efectos que producen diferentes tratamientos térmicos posteriores al alcalino, sobre superficies de titanio cp con tratamiento superficial de

blastinizado y APQ (anodizado por plasma químico). Se evaluaron tres temperaturas de trabajo: 400, 600 y 800°C, con el fin de hallar una temperatura óptima de aplicación. Las superficies se caracterizaron mediante ensayos de ángulo de contacto, difracción de rayos x, SBF (simulated body fluid), adhesión y microscopia electrónica de barrido. Las muestras tratadas a 800°C revelaron una fase completamente cristalina, repercutiendo desfavorablemente en los resultados obtenidos en adhesión y en el crecimiento de la capa de apatita. Sin embargo, las muestras tratadas a 400 y 600°C revelaron una fase parcialmente cristalizada y desarrollaron una superficie bioactiva que indujo el crecimiento de apatita sobre las mismas.

2. Materiales y métodos

2.1 Preparación de muestras

El material de estudio consistió en probetas cilíndricas de Ti c.p ASTM Grado 4, con un diámetro de 9mm y una altura de 4mm. A partir de las mismas se establecieron dos condiciones de análisis: probetas blastinizadas con partículas de calcio y fósforo y, por otro lado, probetas blastinizadas con posterior anodizado por plasma químico (APQ) con un electrolito rico en Ca y P. Ambas condiciones de partida fueron sometidas a un tratamiento termoquímico que consistió en sumergir las muestras en una solución de NaOH 10 M durante 24 hs a una temperatura de 60°C. El objetivo del tratamiento fue formar un gel de titanato de sodio sobre las superficies de las muestras. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico, que consistió en exponer las probetas post tratamiento alcalino a las temperaturas de interés para densificar el gel y mejorar la adhesión al sustrato. Las probetas se colocaron en un crisol y se llevaron durante 1 hora al horno a 400, 600 y 800 °C.

2.2 Caracterización de superficies

- **Ensayo de adhesión:** Se realizaron tres indentaciones por muestra con una carga de 150 kg con el fin de evaluar la calidad y la resistencia adhesiva de la capa de titanato formada. Se utilizó un durómetro BSG DL 171 y un penetrador cónico de diamante con una punta de 200 µm de diámetro. A continuación, se observaron en el microscopio electrónico de barrido y la calidad de la adhesión del recubrimiento se comparó con la clasificación especificada por la norma VDI 3198[13].
- **Angulo de contacto:** Se realizó un ensayo de mojabilidad mediante la determinación del ángulo de contacto inicial por goniometría. Se utilizó agua como líquido de prueba, con un goniómetro ramé-hart Model 500 (ramé-hart instrument co.,USA).
- **Difracción de rayos X:** Los estudios de difracción se realizaron con un equipo de rayos x para polvos cristalinos marca Panalytical, modelo Empréan, con detector PixCel 3 de haz rasante con un ángulo de 1 ° en un rango de barrido de 15 a 70 ° con paso de 0,02° y 1 seg/paso. Se analizó el cambio de proporciones de fase amorfa a cristalina del recubrimiento a las distintas temperaturas de trabajo.
- **SBF:** El análisis de la respuesta biológica de las muestras se realizó mediante un ensayo de SBF (Simulated Body Fluid). El mismo consistió en sumergir las muestras en la solución preparada según norma ISO/FDIS 23317-2012 [14] durante 7 días a una temperatura de 37°C.
- **SEM-EDS:** Las superficies luego de la inmersión en SBF fueron observadas mediante microscopia electrónica de barrido FEI QUANTA 200 y analizadas por espectroscopia dispersiva en energías (EDS) para determinar la relación Ca/P. El voltaje utilizado durante el ensayo fue de 20 kV con un aumento de 100x.

En la tabla 1 se presenta la nomenclatura utilizada en este trabajo para los diferentes tratamientos.

Tabla1. Nomenclatura de probetas de estudio.

Nombre completo según tratamiento	Abreviatura
Blastinizado+TratamientoAlcalino+TratamientoTérmico a 400 °C	BNaOH-T400
Blastinizado+TratamientoAlcalino+TratamientoTérmico a 600 °C	BNaOH-T600
Blastinizado+TratamientoAlcalino+TratamientoTérmico a 800 °C	BNaOH-T800
Blastinizado+APQ+TratamientoAlcalino+TratamientoTérmico a 400 °C	BAPQNaOH-T400
Blastinizado+APQ+TratamientoAlcalino+TratamientoTérmico a 600 °C	BAPQNaOH-T600
Blastinizado+APQ+TratamientoAlcalino+TratamientoTérmico a 800 °C	BAPQNaOH-T800

3. Resultados

Mediante el ensayo de medición de ángulo de contacto se caracterizó la hidrofiliicidad de las superficies de las muestras tratadas termoquímicamente a 400, 600 y 800°C. Se realizaron tres mediciones por muestra. Las mismas presentaron bajos ángulos de contacto, entre 7 y 11°, revelando que todas son muy hidrofílicas.

La calidad y la resistencia adhesiva de la capa de titanato se evaluó mediante el ensayo de adhesión de acuerdo a lo especificado por la norma VDI 3198 [13]. Las indentaciones se observaron mediante microscopía electrónica de barrido y la calidad de adhesión del recubrimiento se comparó con la clasificación especificada por dicha norma.

Las muestras con APQ tratadas térmicamente a 400 y 600 °C desarrollaron una buena adhesión entre el sustrato y el metal, sin desprendimiento de la capa de APQ ni formación de fisuras sobre la superficie como se observa en la Figura 1 a-b.

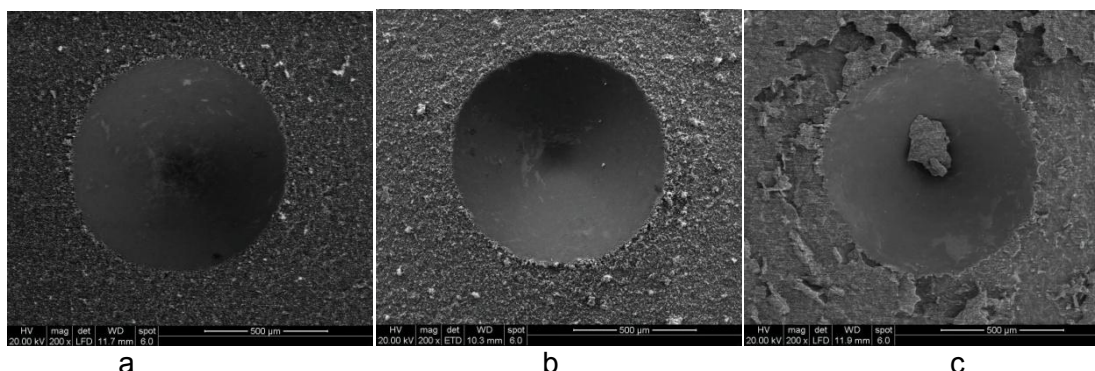


Figura 1. Imagen SEM del ensayo de adhesión de las muestras Blastinizado+APQ con tratamiento alcalino y térmico: a) 400°C, b) 600 °C y c) 800 °C.

Por otro lado, las muestras con APQ tratadas térmicamente a 800 °C presentaron una mala adhesión, en la figura 1c se puede observar un desprendimiento del recubrimiento del sustrato. Este resultado se sustenta con los datos obtenidos en los ensayos de difracción de rayos x realizados a las muestras tratadas a 800°C donde se observó una fase totalmente cristalina.

El ensayo de difracción de rayos x permitió identificar la evolución de la fase amorfa a cristalina de la capa de titanato de sodio luego del tratamiento térmico a distintas temperaturas. Los tratamientos térmicos entre 400 y 800°C aumentan la cristalinidad del recubrimiento. En la Figura 2 se pueden observar los difractogramas de muestras tratadas a 400, 600 y 800 °C respectivamente.

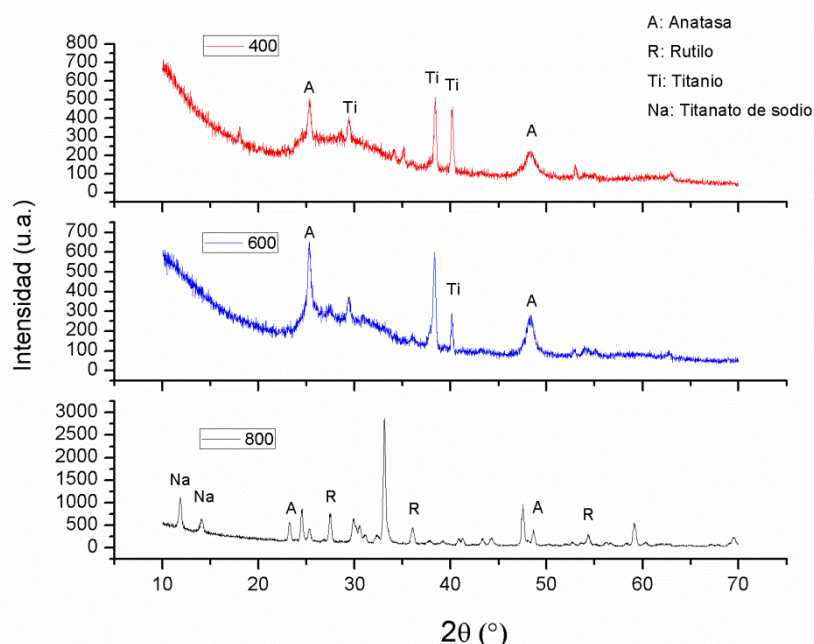


Figura 2. Difractogramas de las muestras con tratamiento térmico. Curva roja: 400°C, azul: 600°C, negra: 800°C.

El difractograma correspondiente a la muestra tratada térmicamente a 400°C, presenta una zona de curvatura amorfa con picos anchos y de baja intensidad. En la misma se identificaron picos compatibles con la presencia de fases cristalinas de titanio metálico como también de óxido de titanio correspondiente a la anatasa. La muestra tratada térmicamente a 600°C, también continúa revelando una fase amorfa de titanato de sodio. Se identificaron picos compatibles con la presencia de fases cristalinas de titanio metálico, al igual que de óxido de titanio correspondiente a la anatasa. Sin embargo, hay algunas diferencias entre los difractogramas de las muestras tratadas a 400°C Y 600°C. Se observa un aumento en la intensidad de los picos de óxido de titanio (anatasa) en la muestra tratada a 600°C y, a su vez, una disminución de los picos del titanio metálico. Además los picos son más angostos y de mayor intensidad, manifestando de esta manera una mayor cristalización, en cambio los picos de la curva roja (400°C) son más bien anchos.

Por último, el difractograma de la muestra tratada térmicamente a 800°C no presenta fase amorfa. Se identificaron picos compatibles con la presencia de fases cristalinas de anatasa y de rutilo. En este último difractograma aparecen los picos característicos del titanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) que cristalizó completamente.

Con el ensayo de inmersión en la solución de simulación de fluido humano (SBF) se evaluó la capacidad bioactiva de las muestras de formar capas cerámicas de fosfato de calcio sobre sus superficies. Estas fueron sumergidas durante 7 días a 37°C. Las probetas BNaOH-T400, BAPQNaOH-T400 como las de BNaOH-T600 y BAPQNaOH-T600 desarrollaron en sus superficies una capa cerámica de fosfato de calcio (figura 3). Dicho recubrimiento se caracterizó cualitativamente mediante espectrómetro dispersivo de energías (EDS) y se obtuvieron relaciones de Ca/P de 1,5 propios de una apatita ósea [12].

Por otro lado, las muestras BNaOH-T800 y BAPQNaOH-T800, luego del ensayo de inmersión en SBF, no presentaron ningún crecimiento de apatita sobre sus superficies. Este comportamiento de inhibir la capacidad de formación de apatita sobre la superficie de las muestras, podría estar asociado con el alto porcentaje de cristalización que presentan las mismas luego del tratamiento térmico a 800°C.

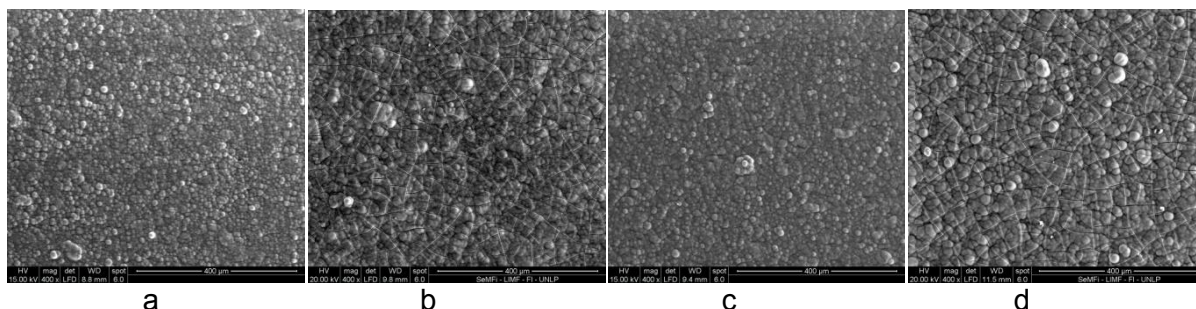


Figura 3. Imagen SEM de las muestras ensayadas en SBF: a) BAPQNaOH-T400, b) BNaOH-T400, c) BNaOH-T600 y d) BAPQNaOH-T600.

4. Discusión

El tratamiento térmico realizado a las temperaturas de 400, 600 y 800°C desarrolló, en todas las muestras, superficies muy hidrofílicas con valores de ángulo de contacto muy bajos, comprendidos entre los 7 y 11°. Las muestras tratadas térmicamente a 800°C revelaron mediante difracción de rayos x, una fase completamente cristalina. Este resultado repercutió en los ensayos de adhesión, donde se observó desprendimiento de la capa de titanato y formación de fisuras, representando una adherencia inaceptable entre el recubrimiento y sustrato. Por otro lado, a pesar de desarrollar una superficie muy hidrofílica, en el ensayo de SBF también se obtuvieron resultados negativos, ya que no se logró inducir el crecimiento de apatita sobre las superficies de las muestras tratadas. Las muestras tratadas a 400 y 600°C manifestaron características muy similares entre sí. El difractograma de la muestra tratada a 400°C reveló menor presencia de fase cristalina en comparación a la muestra tratada a 600°C. Estas diferencias se observaron en las dimensiones y la intensidad de los picos obtenidos en los difractogramas. Con respecto al ensayo de adhesión, ambas condiciones de temperatura respondieron favorablemente, representando una adherencia aceptable, sin desprendimientos del recubrimiento ni presencia de fisuras. Tras la inmersión de 7 días en SBF, las muestras desarrollaron superficies bioactivas que indujeron el crecimiento de apatita de un considerable espesor, ya que en los espectros realizados a altos voltajes de EDS (25kV) el porcentaje de titanio detectado es muy pequeño.

5. Conclusiones

Tras analizar los resultados se concluye que la temperatura de 800°C queda descartada como posible temperatura óptima de trabajo ya que al cristalizar completamente no desarrolló una superficie bioactiva y representó una adherencia inaceptable entre el recubrimiento y el sustrato.

Las temperaturas de trabajo de 400 y 600°C manifestaron características muy similares entre sí. Ambas desarrollaron superficies bioactivas que lograron nuclear la capa de fosfato de calcio y obtuvieron buena respuesta en cuanto a la adhesión del recubrimiento al sustrato. Para poder establecer una óptima condición de trabajo y seleccionar una sola temperatura, se deberá realizar un análisis cuantitativo, que consiste en medir el espesor de la capa cerámica de fosfato de calcio que se forma sobre una superficie y otra. Como también analizar la velocidad de nucleación de la capa de apatita en ambas condiciones. Del presente trabajo se concluye que las temperaturas de 400 y 600°C son temperaturas que desarrollaron superficies hidrofílicas, bioactivas y con buena adhesión.

6. Bibliografía

- [1] ADYA, N., ALAM, M., RAVINDRANHAT, T., MUBEEN, A., SALUJA, B., "Corrosion in titanium dental implants: literature review", The journal of Indian Prosthodontic Society, v. 5, pp. 126-131, Jul.2015.
- [2] ADDISON, O., DAVENPORT, A.J., NEWPORT, R.J., KALRA, S., MONIR, M., MOSSELMANS, J.F.W., PROOPS, D., MARTIN, R.A., "Do 'passive' medical titanium surfaces

- deteriorate in service in the absence of wear?”, *Journal of the Royal Society Interface*, v. 9, n. 76, pp. 3161-3164, Jul. 2012.
- [3] CARNEIRO-CAMPOS, L.E., FERNANDES, C.P., BALDUIÑO, A., LEITE, M.E., LEITAO, M., “The effect of titanium topography features on mesenchymal human stromal cells’ adhesion”, *Clinical Oral Implants Research*, v. 21, n. 2, pp. 250-254, Feb. 2010.
- [4] YAN GUO, C., MATINLINNA, J.P., TANG, A.T., “Effects of Surface Charges on Dental Implants: Past, Present, and Future”, *International Journal of Biomaterials*, v. 2012, pp. 1-5, Sep. 2012.
- [5] BRUSCHI, M., STEINMULLER-NETHL, D., GORIWODA, W., RASSE, M., “Composition and modifications of dental implant surfaces”, *Journal of oral implants*, v. 2015, pp.1-14, Dec.2014.
- [6] AGARWAL, A., TYAGI, A., AHUJA, A., KUMAR, N., DE, N., BHUTANI, H., “Corrosion aspect of dental implants-An overview and literature review”, *Open Journal of Stomatology*, v. 4, n. 2, pp. 56-60, Feb. 2014.
- [7] KRZĄKAŁA, A., KAZEK-KĘSIK, A., SIMKA, W., “Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys”, *RSC Advances*, v. 3, pp. 19725-19743, Aug. 2013.
- [8] LEMOS, A., CERLIANI, A., KANG, K., ECHARRI, J., LLORENTE, C., BILMES, P., SCARANO, N., BORASI, L., “Caracterización superficial y transversal de implantes dentales de titanio blastinizados y anodizados por plasma químico”. In: *Actas del XI Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica CIBIM 2013*, pp. 1108-1117, La Plata, Nov. 2013
- [9] KIM, H.M., MIYAJI, F., KOKUBO, T., NAKAMURA, T., “Effect of heat treatment on apatite-forming ability of Ti metal induced by alkali treatment”, *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, v. 8, n. 6, pp. 341-347, Jun. 1997.
- [10] CUESTA, J., ESTUPIÑAN, H.A., PEÑA B., D.Y., VÁSQUEZ Q., C., “Comportamiento electroquímico de recubrimientos Ca - P obtenidos mediante anodizado por plasma químico (APQ) tratados térmicamente”, *Scientia et Technica*, v. 1, n. 36, pp. 233-238, Sep. 2007.
- [11] APARICIO, C., PADRÓS, A., PLANELL, J.A., GIL, F.J., “Superficies de titanio en implantes dentales de carga inmediata”, *Biomecánica*, v. 14, n. 1, pp. 8-15, 2006.
- [12] ZHAO, G., XIA, L., ZHONG, B., WU, S., SONG, L., WEN, G., “Effect of alkali treatments on apatite formation of microarc-oxidized coating on titanium alloy surface”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 25, n. 4, pp. 1151-1157, Abr. 2015.
- [13] Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1991.
- [14] Implantsforsurgery - In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials, ISO 23317:2012.