

DESENVOLVIMENTO DE IMPLANTES DENTÁRIOS DE TITÂNIO USANDO TÉCNICAS DE METALURGIA DO PÓ

Pâmela Karina dos Santos Bomfim ⁽¹⁾, Ricardo Ciuccio ⁽²⁾, Mauricio David
Martins das Neves ⁽³⁾.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP);
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM)
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária- Butantã
05508-900-São Paulo-Brasil- Tel (055)113133 9220;
mdneves@ipen.br

(1) e (3) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP
(2) SIN IMPLANTES

RESUMO

O titânio é um material atrativo para aplicações odontológicas e biomédicas, em consequência de alta resistência a corrosão, excelente biocompatibilidade e elevada resistência mecânica combinada à baixa densidade. No entanto, a alta reatividade do metal líquido dificulta sua fusão e o processamento a temperaturas elevadas, então uma alternativa para obter componentes processados a menores temperaturas é o uso das técnicas de metalurgia do pó. As técnicas de metalurgia do pó podem ser usadas na fabricação de implantes com superfície porosa. A presença de uma superfície porosa é desejável, pois melhora a osteointegração. Neste trabalho propõe-se caracterizar o pó de titânio puro obtido no processo de hidratação-dehidratação, produzir amostras com porosidade adequada por técnicas de compactação uniaxial e sinterização a vácuo e avaliar o comportamento eletroquímico do sinterizado de titânio na solução de Hank. Os resultados obtidos em amostras com pó de titânio de formato angular, após compactação uniaxial a frio de 400 MPa e sinterização em vácuo a 1150 °C, possibilitaram a obtenção de porosidade, em torno de 17% na superfície do sinterizado. Na curva de polarização potenciodinâmica não revelaram um comportamento típico de metal passivado, porém, indicou baixa densidade de corrente que eleva à resistência a corrosão.

Palavras Chave: implantes de titânio, metalurgia do pó, porosidade e comportamento eletroquímico.

1. INTRODUÇÃO

Segundo RATNER ⁽¹⁾ biomaterial pode ser definido como um material que é produzido para estar em contato com sistemas biológicos, visando diagnosticar, tratar, aumentar e substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo. Um material para ser usado como implante ou prótese deve atender aos conceitos de biocompatibilidade e bifuncionalidade, alta resistência à corrosão e baixa densidade

com elevada resistência mecânica ^(2,3). O titânio e suas ligas atendem estes requisitos.

A área médica usa ligas de titânio em próteses ortopédicas, enquanto na fabricação de parafusos e pinos de implantes dentários utilizam o titânio puro, pois as solicitações mecânicas não são tão elevadas nestas aplicações ⁽³⁾. Alguns estudos ^(4,5) indicam que o elevado módulo de elasticidade do titânio de 120 GPa, em comparação ao do tecido ósseo, em torno do implante de 10 a 30 GPa pode acarretar na dificuldade de blindagem de tensões e deslocamento do implante ⁽⁵⁾, assim a diferença de rigidez é um fator determinante para falha do implante ⁽⁵⁾.

Para atenuar esta diferença de rigidez, componentes podem ser desenvolvidos com superfície porosa, que favorece a regeneração do tecido ósseo, além de permitir ancoragem biológica dos tecidos circundantes por meio do crescimento ósseo no seu interior. Adicionalmente, o módulo de elasticidade pode ser ajustado igualando ao osso trabecular, portanto, prevenindo a reabsorção óssea ^(5,6,7).

A técnica de metalurgia do pó vem sendo cada vez mais usada para confecção de implantes com poros interligados, permitindo o crescimento ósseo em seu interior, este fenômeno é denominado por “bone ingrowth” ^(5,6). Assim, favorece-se a osteointegração e o aumento da área interfacial entre o implante e o tecido ósseo aumentando à resistência a inércia ao movimento do implante no tecido ⁽⁸⁾.

A metalurgia do pó é um conjunto de técnicas usadas para produzir, caracterizar pós metálicos, além de consolidar por compactação e sinterização.

Características físicas do pó, tais como, morfologia e tamanho das partículas, distribuição granulométrica, densidade aparente, escoabilidade e ângulo de repouso devem ser conhecidas para auxiliar as etapas subsequentes de compactação e sinterização ⁽⁹⁾. A técnica de compactação uniaxial é uma forma de conformar em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial com punções rígidas. A sinterização é um processo térmico realizado a temperaturas inferiores ao ponto de fusão do metal majoritário. A força motriz para ocorrer a sinterização é obtida pela diminuição da energia livre do sistema, portanto à medida que o processo térmico vai evoluindo, ocorre à redução da área da superfície, o crescimento de pescoço entre as partículas e a densificação ⁽¹⁰⁾. Na sinterização de pós de titânio deve-se usar o alto vácuo, para diminuir a oxidação da superfície e facilitar a sinterização.

Os implantes dentários estão em contato com os fluidos corpóreos que possuem uma composição bastante complexa, em consequência da presença de

ânions de cloreto, bicarbonato e fosfato; cátions de sódio, potássio, cálcio e magnésio; compostos orgânicos, como soro albumina, fibronogênio e enzimas ⁽¹¹⁾. Esta solução fisiológica associada à presença de gases dissolvidos podem produzir células de aeração diferencial ⁽¹¹⁾, logo os fluídos corpóreos desenvolvem processos eletroquímicos. Portanto, avaliação das propriedades eletroquímicas é fundamental, e pode ser realizada pela técnica de polarização potenciodinâmica com uma solução simuladora do fluído corpóreo, como a Solução de Hank. Nesta técnica usa-se a variação de potencial do eletrodo de trabalho, que é a amostra em estudo e o monitoramento da corrente produzida em função do tempo ou potencial.

Segundo ANTUNES, OLIVEIRA & COSTA⁽¹²⁾ nas curvas de polarização potenciodinâmicas em amostras porosas não é observada uma região passiva grande e estável, em razão da maior área de superfície exposta no eletrólito. Os valores de densidade de corrente foram baixos no potencial de corrosão e observaram-se valores de potenciais típicos de reação de evolução de oxigênio ⁽¹²⁾.

O objetivo deste trabalho é caracterizar o pó de titânio puro, produzir amostras com porosidade adequada por técnicas de compactação uniaxial e sinterização a vácuo e avaliar o comportamento eletroquímico de sinterizados na solução de Hank.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química do pó de titânio foi determinada por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda e está mostrada na tab.1.

Tabela 1 - Composição química do pó de Ti obtida por fluorescência de raios X.

Composição	Ti	Fe	Cr	Ni	Ca	S	Cu
Teor (%)	99.80	0.08	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02

A distribuição granulométrica foi realizada segundo a norma ASTM E11⁽¹²⁾ e também, usando equipamento CILAS. A morfologia das partículas foi avaliada por microscópio eletrônico de varredura – Philips XL 30. Posteriormente determinaram-se: a densidade aparente do pó com base na ASTM B212-09 ⁽⁹⁾, ângulo de repouso (fricção entre as partículas do pó) ⁽⁹⁾ e a escoabilidade segundo ASTM B 213-03 ⁽⁹⁾. A curva de compressibilidade foi obtida conforme ASTM B331-10 ⁽⁹⁾.

As amostras foram compactadas em matriz cilíndrica de diâmetro 8,5 mm e altura 22 mm. Na sequência determinou-se a densidade a verde do compacto com base na relação massa/ volume das amostras. As amostras foram sinterizadas em

vácuo com pressão de 1×10^{-6} torr com taxa de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras permaneceram neste patamar por uma hora e durante o resfriamento ficaram sob vácuo até atingir a temperatura ambiente.

A caracterização das amostras sinterizadas foi realizada determinando-se a densidade geométrica e prosseguiu com o auxílio de microscopia óptica e difração de raios X. As amostras foram cortadas na seção transversal e preparadas por técnicas metalográficas. A limpeza das amostras foi realizada em solução de acetona no ultrassom por 5 minutos a fim de remover a água adsorvida nos poros. O ataque químico realizado com a solução 5 ml de HNO_3 , 10ml de HF e 85 ml H_2O . Na difração de raios X foi utilizado o comprimento de onda de $1,154 \times 10^{-10}$ gerado por tubo Cu K_α com intervalo de 30° até 100° para avaliação das fases presentes.

A avaliação das propriedades eletroquímicas foi realizada por técnica de polarização potenciodinâmica. A célula eletroquímica usada tinha três eletrodos e no interior da célula foi colocado 250 ml da solução de Hank, com composição mostrada na tab.2. A solução permaneceu na temperatura de $(37 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, portanto foi usado um banho termostático e um termômetro para controle de temperatura.

Tabela 2- Composição da solução de Hank.

Componentes	NaCl	KCl	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	KH_2PO_4	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$
Concentração (Mol/L)	0,1369	0,0054	0,0008	0,0013	0,0003	0,0004	0,0050

Fonte: Investigation of the Corrosion Behavior of Porous Titanium in Hanks' Solution.⁽¹²⁾

O ensaio de polarização foi iniciado após 5 minutos de imersão partindo de um potencial de -800 mV com taxa de varredura de 1 mV/s até atingir o potencial final de 3000 mV e obteve-se a curva de polarização potenciodinâmica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na fig.1a está indicada a distribuição granulométrica por peneiramento. A peneira com abertura de 325 # teve maior quantidade de massa retida e o tamanho médio de partícula estimado foi $45 \mu\text{m}$. Ao executar o ensaio com o equipamento CILAS verificou-se o tamanho médio de partícula de $45 \mu\text{m}$, conforme fig.1b.

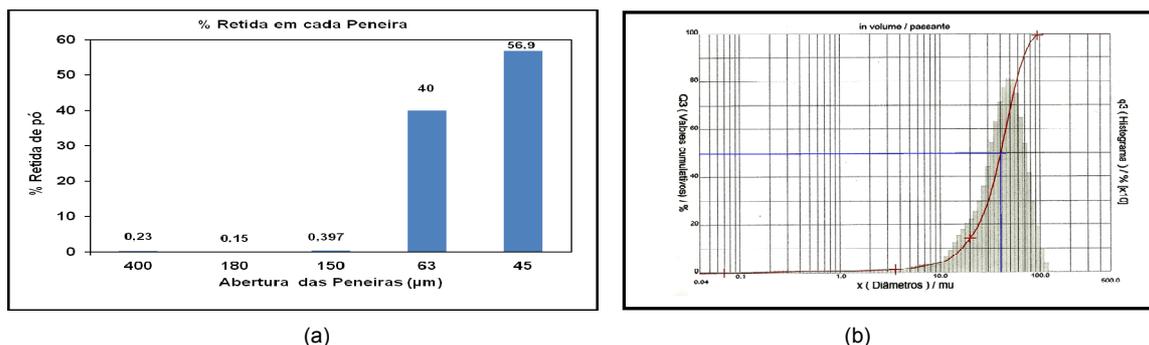


Figura 1: (a) % de massa retida em cada peneira e (b) distribuição granulométrica obtida pelo CILAS.

Na fig. 2a observa-se o formato irregular e a forma angular das partículas, enquanto na fig.2b verifica-se a superfície das partículas com porosidade e rugosidade decorrente do processo de hidratação-dehidratação.

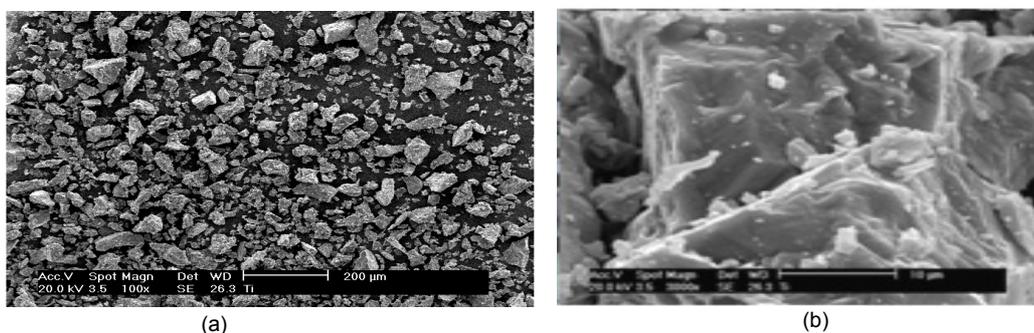


Figura 2-Imagem obtida por MEV pó de Ti - (a) formato e (b) superfície porosa e rugosa da partícula.

A densidade aparente do pó de titânio foi de $(1,31 \pm 0,07) \text{ g/cm}^3$. O valor do ângulo de repouso foi de $\psi = 42,7^\circ$ sendo equivalente ao valor teórico de $\psi = 42,6^\circ$, ou seja, esses valores são elevados em consequência da morfologia irregular das partículas. Portanto essas partículas têm elevado atrito uma entre si que dificulta a escoabilidade do pó. Presta ⁽¹³⁾ afirma que materiais particulados com ângulo superior a 40° apresentam dificuldade de preenchimento da matriz.

Determinou-se a curva de compressibilidade do pó. A partir deste resultado empregou-se a pressão uniaxial de 400 MPa para confecção de 10 amostras. A densidade a verde do compactado calculada foi de $(2,73 \pm 0,16) \text{ g/cm}^3$.

Após a sinterização obteve-se o valor médio da densidade do sinterizado de $(3,72 \pm 0,15) \text{ g/cm}^3$, esse valor representa em torno de 82,30 % da densidade teórica do titânio, ou seja, as amostras tinham em média 17,70 % de porosidade. Verificou-se que existem tamanhos distintos de poros na amostra, conforme fig. 3, que variaram de 1 a 30 microns. Estas medidas compreenderam cinco regiões aleatórias das amostras.

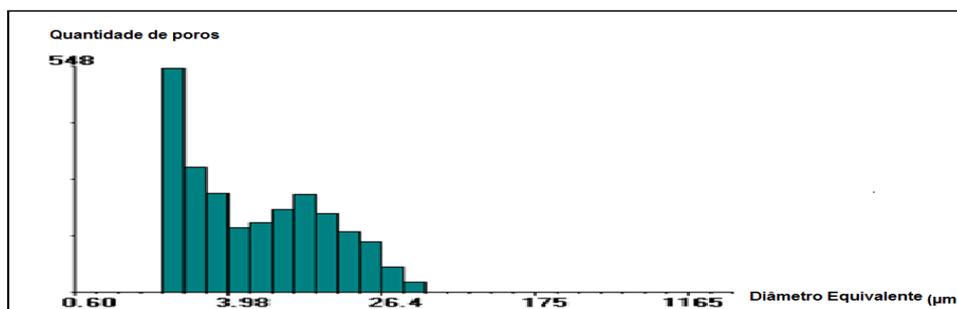


Figura 3-Gráfico da quantidade de poros versus diâmetro equivalente em microns.

Na Fig.4 observa-se um aumento do diâmetro dos poros do núcleo para a superfície, obtendo-se na superfície maior porosidade. Este aspecto é positivo, pois a maior porosidade favorece o crescimento ósseo na direção dos poros, ou seja, os poros são preenchidos com osso, favorecendo a osteointegração do implante e a condutividade dos fluídos orgânicos ⁽⁷⁾. Na análise por difração de raios X foi identificada a fase α e não foi observada a fase β , conforme previa na literatura ⁽²⁾.

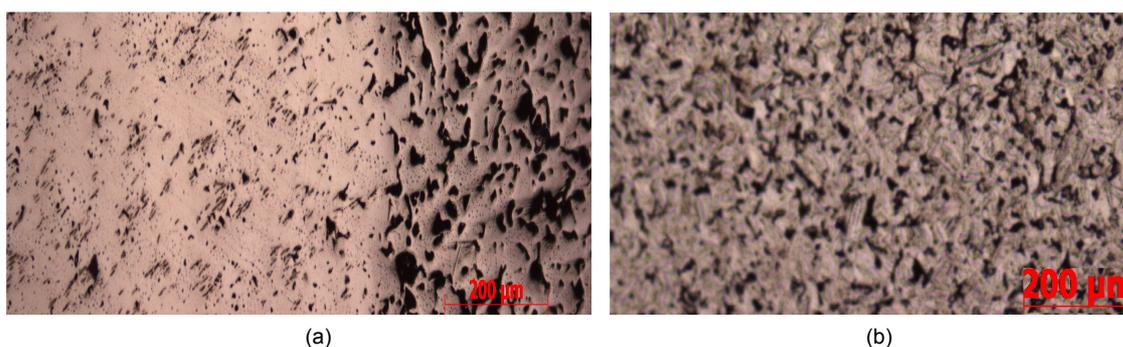


Figura 4-Imagem obtida por microscopia óptica. (a) diferença de porosidade, (b) microestrutura geral.

Na Fig.5 é apresentada a curva de polarização potenciodinâmica da amostra sinterizada com 79,8 % da densidade teórica. Esta curva não apresentou um comportamento típico de metal passivado ⁽¹²⁾. Observou-se que a curva não possui a uma região passiva definida, em razão da maior área da superfície exposta ocasionada pela porosidade. Verifica-se também que o aumento da densidade de corrente eleva-se continuamente com a sobretensão, o que pode ser atribuído ao aumento da espessura do óxido não ter sido suficiente para compensar a sobretensão. No entanto, a densidade de corrente foi em torno de 1200 eV obtida pela extrapolação da parte catódica até atingir o potencial de corrosão. Esse valor de densidade de corrente é baixo e típico de um metal passivado ⁽¹²⁾. Observa-se na faixa de 1200-1300 eV um aumento da densidade de corrente, que pode ser atribuído à reação de evolução de oxigênio ⁽¹²⁾.

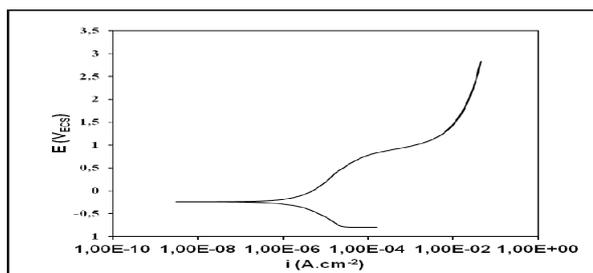


Figura 5 - Curva potenciodinâmica da amostra na solução de Hank após 5 minutos a (37°C ± 2).

4 .CONCLUSÕES

O pó de titânio apresentou partículas com tamanho médio de 45 µm e formato angular, portanto considerado uma desvantagem para escoabilidade e empacotamento do matriz. No entanto favoreceu o processo de compactação uniaxial, pois obteve 60,5 % da densidade teórica do Ti.

Na sinterização à vácuo a 1150 °C obteve-se a densidade média de (3,72±0,15) g/cm³, assim as amostras contraíram 33,05% em relação às compactadas. A porosidade obtida de 17,70 % é indicada para a ancoragem entre o implante e osso, que deve favorecer uma ligação estrutural e funcional.

A microestrutura obtida era composta pela fase α (matriz) e poros de tamanhos variados.

A amostra sinterizada com 79,8% apresentou um comportamento típico de metal passivado com baixo valor de densidade de corrente na solução de Hank.

As técnicas de metalurgia do pó podem ser alternativas eficientes e viáveis para produção de implantes dentários.

5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SHOEN, F.J.; LEMONS, L.E. **Biomaterials Science an introduction to materials in Medicine**. Academic Press, 1ed.;1996.
- [2] BRAGA, Neila; **Obtenção de Titânio Metálico com porosidade controlada por Metalurgia do pó**. IPEN, São Paulo; v.30, n.2, p.450-457, nov .2006.
- [3] M.R Baldan; N.G Ferreira; C.A.A. Cairo; F. Piorino Neto; **Aspectos relacionados à obtenção e à caracterização de titânio com porosidade tridimensional**. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.27, n.3, 119-124, sep.2008.
- [4] WANG, K. **The use of titanium for medical applications in the USA**. *Materials Science and Engineering A*, v.213, p. 134-137.1996.
- [5] GOIA, Tamyé Simone.; **Avaliação in Vitro e in Vivo de ligas Porosas de Ti-13Nb-13Zr obtidas por Metalurgia do pó**. 2008. 118 f. Tese de Mestrado em Ciências na área de TNM- Instituto de Pesquisas Nucleares. São Paulo. p. 17-19.

- [6] GOIA, T. S.; VIOLIN, B. K.; YOSHIMOTO, M; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A. H. **Osseointegration of titanium alloy macroporous implantes obtained by PM with addition of Gelatin.** *Advances in Science and Technology.* v.76, p.259-263, 2010.
- [7] LI, J.P.; LI, S.H.; BLITTERSWIJK, C. A. V.; GROOT, K. **A novel porous Ti6Al4V: characterization and cell attachment.** *J of Biom. Mat. Res.* v.73A, p.223, 2005.
- [8] NINOMI, M. **Mechanical properties of biomedical titanium alloys.** *Materials Science and Engineering A.* v 243. n 1-2 p. 231-236, 1998.
- [9] ASM METALS HANDBOOK; **Powder Metal Technologies and Applications.** Vol.7, 9° ed. P. 541-670, 1984.
- [10] GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science.** Princeton: Metal Powder Industry Federation, 1984.
- [11] ARAGON, P.J.; HULBERT, S.F. **Corrosion of Ti-6Al-4V in simulated body fluids and bovine plasma.** *Journal of Biomedical Mat. Res.*, v.6 p.155-164, 1972.
- [12] ANTUNES, R.A; OLIVEIRA, V.M; COSTA, I.; **Investigation of the Corrosion Behavior of Porous Titanium in Hank's Solution.** - *PTECH 2005.* p.1-6.
- [13] PRESTA L.N.; Alves, A.C.; Morgado, R.; **Tecnologia Farmacêutica,** Vol.1, 5ª ed, Porto Portugal, 1995.

DEVELOPMENT OF TITANIUM DENTAL IMPLANTS USING TECHNIQUES OF POWDER METALLURGY

ABSTRACT

Titanium is an attractive material for dental and biomedical applications, because of high corrosion resistance, excellent biocompatibility and high mechanical strength combined with low density. However, the high reactivity of the molten metal difficult its melt processing at elevated temperatures and then an alternative for components processed at lower temperatures is the use of techniques of powder metallurgy. The techniques of powder metallurgy can be used to manufacture porous implants. The presence of a porous surface is desirable because it improves the osteointegration increases the adhesion between the bone tissue and the implant, being favorable for transporting bodily fluid. This paper proposes to characterize the commercially pure titanium powder obtained in the process of hydride-dehydride, obtain samples with adequate porosity by uniaxial compression techniques and vacuum sintering and evaluate the corrosion behavior of sintered titanium in HanK's solution. The results showed that the titanium powder of angular shape after cold uniaxial compression of 400 MPa and sintered in vacuum at 1150 ° C, allowed obtaining samples with adequate surface porosity of around 17%. In potentiodynamic polarization curves revealed no typical behavior of passive metals but show low current density, that increasing corrosion resistance.

Keywords: titanium implants, powder metallurgy, porosity and electrochemical behavior.