

Gabriella Mercedes Peñarrieta Juanito

**ALTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE SISTEMAS DE
IMPLANTES DENTÁRIOS EM FLUORETO DE SÓDIO E
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-graduação em Odontologia da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Implantodontia.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo de Souza
Magini

Florianópolis
2014

Gabriella Mercedes Peñarrieta Juanito

**ALTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE SISTEMAS DE
IMPLANTES DENTÁRIOS EM FLUORETO DE SÓDIO E
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. O**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Odontologia Área de Concentração Implantodontia. E aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Odontologia.

Florianópolis, 26 de Maio de 2014.

Profa. Dra. Isabel Cristina Santos Almeida
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Ricardo de Souza Magini, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Júlio César Matias Souza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Almir Spinelli, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marta Elisa Rosso Dotto, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedicatoria

A Deus, aprendi a te dedicar cada uma das minhas ações, porque você as conhece verdadeiramente, as compreende, as valoriza na verdadeira e justa magnitude.

A meus Pais: **Luis e Mercedes**, por seu amor constante e incondicional, por serem um exemplo de vida, porque em cada coisa vocês me fazem falta.

A minha filha amada **Luisana**, por ser o motivo da minha mudança de vida, nunca será o mesmo, sempre será um desafio maior que espero um dia tu consigas devolver para a vida.

A minha irmã **Janita**, por ser minha gêmea de coração e mesmo na distância você consegue me transmitir inspiração.

A **Wagner** pelo seu carinho, apoio, compreensão e ajuda no desenvolvimento de esses passos acadêmicos e pessoais.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A Deus, em Florianópolis te conheci e desde então não é igual, obrigada por ser minha companhia permanente e meu conforto nos piores momentos.

A Luisana, desculpa por todas essas horas que tirei para te dedicar para o meu crescimento profissional, serão um dia compensadas, meu amor.

A minha família, obrigada, por cada uma das suas manifestações de amor, todos esses quilômetros não conseguiram tirar vocês de meu interior.

A Wagner pelo seu apoio em cada coisa, por sua compreensão, com certeza essas realizações teriam se concretizado sem sua ajuda.

Ao Professor Ricardo Magini por ter me brindado a oportunidade de formar parte desse sonho CEPID, porque com você aprendo a importância de analisar as coisas além do aparente, de analisar a importância da qualidade pessoal por cima da acadêmica, por ter me oferecido a oportunidade de realizar o Upgrade, acurtando assim meu afastamento de aqueles que tanto amo, obrigada.

Ao Professor Júlio César Matias Souza, por todo esse tempo oferecido para meu crescimento, por ter me brindado em cada momento orientação, apoio, guia, conhecimento e a oportunidade de formar parte da sua equipe. Esse trabalho não poderia ter sido realizado sem você, muito obrigada

A Felipe Dumes e Carol Morsch por que sei que todo aquele apoio que me ofereceram foi por sentimento de amizade, que para mim tem muito valor, obrigada.

Ao Professor Antônio Carlos Cardoso, por que com você aprendo o mais importante dessa fase da minha vida, por se preocupar por nós e por me ensinar que um verdadeiro mestre, não só ensina mas também compreende e sente o que sente o aluno, por sempre

ser sincero e prudente com suas palavras por que minha melhora pessoal e acadêmica em esse tempo e devido a você.

Ao Professor Cesar Benfatti, por sua compreensão e capacidade de inspiração, e mostrar que ser professor é uma paixão e não só uma transmissão, obrigada por me motivar mesmo sem saber.

Ao Professor Bianchini pelos seus conhecimentos compartilhados e sua compreensão.

A Miguel Noronha por seu apoio desinteressado, nos momentos em que pedi a sua ajuda, obrigada.

Aos membros da banca, Professor Ricardo de Souza Magini, Prof. Júlio César Matias Souza, Profa. Marta Elisa Rosso Dotto e Prof. Almir Spinelli por aceitar formar parte do processo desse trabalho.

Ao Professor Filipe Silva e Bruno Henriques pela oportunidade brindada para trabalhar com vocês no projeto do Doutorado.

A todos os alunos e colaboradores do CEPID- UFSC por todo aquilo que aprendo de vocês e suas palavras de apoio e motivação.

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-graduação em Odontologia, a coordenadora, os professores e funcionários, por me permitir fazer parte do programa, por toda sua ajuda e apoio.

A Professora Marta Elisa Rosso Dotto, pela sua ajuda e tempo, muito obrigada

Ao Programa de Física da UFSC, por permitir-me desenvolver esse trabalho e me proporcionar conhecimento.

Ao Professor Jairo Fontana pelo seu apoio no processo de análise químico do trabalho, muito obrigada.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa de estudos, sem esse apoio minha estadia em Brasil e meu crescimento profissional não seria possível.

A Brasil por me abrir as portas e me oferecer tantas oportunidades de crescimento pessoal e acadêmico, todo meu esforço e horas sem dormir espero possam retribuir.

É fácil conseguir as coisas quando você só tem essa responsabilidade.
Um verdadeiro desafio é conseguido nos piores momentos: quando tudo é escuro, quando até respirar é difícil, quando não se tem mais vontade de lutar, quando nada dá certo, quando finalmente se pensa em desistir.
E o dia que você consiga, significará que venceu a você mesmo. Esse dia terá a prova de que com ELE tudo se pode, e só realmente se tem quando se é.
(Anônimo, 2014)

RESUMO

Atualmente o titânio e suas ligas são os materiais mais utilizados na área da Implantodontia por apresentar adequadas propriedades mecânicas e biológicas. Entretanto, soluções terapêuticas utilizadas na clínica odontológica podem apresentar significativo efeito corrosivo sobre materiais à base de titânio. O objetivo deste estudo é avaliar a alteração da superfície e degradação de sistemas de implantes dentários após imersão em fluoreto de sódio e peróxido de hidrogênio.

Os sistemas de implantes foram embutidos em resina epóxica e seccionados ao longo eixo do implante. As amostras seccionadas foram lixadas, polidas e limpas. As áreas delimitadas das superfícies do pilar protético e implante foram analisadas por perfilometria óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em seguida, as áreas delimitadas de um grupo de amostras foram imersas em gel de fluoreto de sódio a 1,23 % (GF) por 15 min e outro grupo em Peróxido de Hidrogênio a 35% (GP) por 16 min. Os géis aplicados foram coletados e analisados por ICP-MS afim de detectar a concentração de íons metálicos liberados pelos sistemas de implantes. Após imersão e limpeza, as superfícies foram analisadas novamente por perfilometria e MEV. A análise por MEV revelou alteração topográfica dos sistemas após aplicação de ambas substancias, GF evidenciou aspecto de oxidação excessiva no implante com perda de material e corrosão intergranular no pilar protético. Resultados de ICP-MS revelam alta concentração de íons metálicos nos géis fluoretados coletados. Não foi detectada corrosão localizada por MEV dos sistemas após imersão em peróxido de hidrogênio. Entretanto, resultados de ICP-MS revelam íons liberados neste meio indicando uma corrosão com menor intensidade.

Palavras-chave: Titânio, Implantes dentários, Fluoretos, Peróxidos
Análise de superfície, Corrosão.

ABSTRACT

Currently, titanium and its alloys are the most widely used materials in the field of implantology due to appropriate mechanical and biological properties. However, therapeutic solutions used in dental practice can present significant corrosive effect on titanium based materials.

The objective of this study was to evaluate the surface changes of dental implant systems after immersion in sodium fluoride and hydrogen peroxide.

Methods: Dental implant systems were embedded in epoxy resin and cross-sectioned along the implant vertical axis. The sectioned samples were ground, polished and cleaned to perform optical profilometry and scanning electron microscopy (SEM) at selected areas. Those defined areas of a group of samples were immersed in 1.23% sodium fluoride gel (FG) for 16 min and another group in 35% hydrogen peroxide (PG) for 16 minutes. The applied gels were collected and analysed by ICP-MS in order to detect the concentration of metal ions released from the implant systems. After immersion and cleaning, surfaces were once again analysed by SEM and profilometry. SEM analysis revealed topographic changes in implant systems after immersion in both solution. FG implants showed an appearance of excessive oxidation with loss of material and abutment surfaces revealed intergranular corrosion. ICP-MS results revealed a high concentration of Ti, Al, V ions in fluoride gels after contact with the implant systems. Localized corrosion of implant systems could not be detected by SEM after immersion in hydrogen peroxide although the profilometry results have showed increase of roughness. Also, ICP-MS showed the release of metallic ions in hydrogen peroxide medium after contact with dental implants.

Keywords: Titanium Dental Implants. Fluoride. Peroxides. Analysis of surface. Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Prótese parcial fixa unitária suportada por sistema de implante dentário	20
Figura 2. Ilustração representando os mecanismos de corrosão e desgaste em simultâneo de superfícies de titânio.....	22

Figuras Artigo

Figura 1. (A) Fotografia da amostra ilustrando área definida para aplicação das soluções terapêuticas e análise (B). Áreas de análise em perfilometria para ambos os lados da amostra implante-pilar protético.....	31
---	----

Figura 2. Micrografias iniciais do sistema implante-pilar protético do tipo Cone Morse seccionado obtidas por microscopia electrónica de varredura.....	33
---	----

Figura 3. Micrografias obtidas após imersão em fluoreto 1,23% (Grupo GF).....	34
---	----

Figura 4. Micrografias obtidas após imersão em Peróxido de Hidrogênio 35% (Grupo GP).....	35
---	----

Figura 5. Valores de Rugosidade R_a para implante e pilar protético antes e após imersão em gel de fluoreto de sódio a 1,23%.....	36
---	----

Figura 6. Valores de Rugosidade R_a para implante e pilar protético antes e após imersão em gel de peróxido de hidrogénio a 35%.....	37
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1A: Análise Estatística dos resultados de rugosidade Ra para as superfícies do implante após imersão em gel fluoretado (1,23% de NaF).....	36
Tabela 1B: Análise Estatística dos resultados de rugosidade Ra para as superfícies do pilar protético GF (1,23% de NaF).....	37
Tabela 2A: Análise Estatística dos resultados de rugosidade Ra para as superfícies de implante antes e após imersão GP.....	38
Tabela 2B: Análise Estatística dos resultados de rugosidade Ra para as superfícies do pilar protético antes e após imersão GP.....	38
Tabela 3. Concentração de íons metálicos nas soluções de fluoreto de sódio.....	39
Tabela 4. Concentração de íons metálicos nas soluções de peróxido de hidrogênio.....	39
Tabela 5. Análise Estatística dos resultados de concentração de íons liberados entre grupos.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ti	Titânio
Al	Alumínio
V	Vanádio
Pt	Platino
Pd	Paladio
Ti c.p.	Titânio comercialmente puro
Ti-6Al-4V	Liga titânio alumínio vanádio
TiO ₂	Dióxido de Titânio
µm	Micrômetro
nm	Nanômetro
log	logaritmo
F-	Íon Fluoreto
HF	Ácido Fluorídrico
NaF	Fluoreto de sódio
pH	Atividade de íons hidrogênio
GF	Grupo a ser imerso com gel de Fluoreto de sódio 1,23%
GP	Grupo a ser imerso em gel de Peróxido de Hidrogenio a 35%
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ICP-MS- Acoplamento Indutivo	Espectrometria de Massas com fonte de Plasma de
<i>Ra</i>	Média aritmética entre as alturas dos picos e vales do perfil efetivo de rugosidade.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

1	CAPITULO I	18
1.1	INTRODUÇÃO	19
1.2	REVISÃO DA LITERATURA	20
	1.2.1. Titânio e sistemas de Implantes Dentários	20
	1.2.2. Degradação do titânio	21
	1.2.3. Liberação de íons e partículas metálicas aos tecidos	23
	1.2.4. Fluoretos e a corrosão de sistemas de implantes dentários	24
	1.2.5. Efeito de agentes clareadores sobre a corrosão de sistemas de implantes dentários	25
2	CAPITULO II	27
2.1	ARTIGO EM PORTUGUES	28
2.2	ARTIGO EM INGLES	47
3.	REFERÊNCIAS	66

CAPITULO I

1.1 INTRODUÇÃO

Na cavidade oral, a combinação de diferentes fatores como a presença de substâncias corrosivas e variações de pH promovem a degradação de estruturas, incluindo estruturas de titânio (CRUZ et al., 2011; SOUZA et al., 2010; JONES, 2001). A combinação destes fatores com o carregamento cíclico e desgaste oriundo do processo mastigatório pode aumentar significativamente as taxas de degradação de sistemas de reabilitação oral (LEWIS et al., 2005; BRUNETTE et al. 2001; PAPAKYRIACOU et al., 2000; LONG, RACK, 1998). Um dos problemas enfrentados na clínica odontológica é que soluções terapêuticas como fluor gel e agentes clareadores foram revelados recentemente como as principais substâncias responsáveis pelo processo corrosivo do titânio aplicado para sistemas de implantes dentários e infra-estruturas protéticas (SOUZA et al., 2010; OSHIDA et al., 2005; MABILLEAU et al., 2006; FAIS et al., 2013). Como consequência do processo de degradação, há a liberação de íons e partículas de Ti que podem ser depositados em tecidos circundantes e levados para a corrente sanguínea propiciando citotoxicidade entre outros efeitos adversos. (SJÖGREN, SLETTEN, 2000; BROGGINI et al., 2006). Além disso produtos de corrosão de sistemas de implantes são considerados como fatores de risco para o aparecimento de inflamações perimplantares (ALBREKTSSON et al., 2012; BROGGINI et al., 2006)

Devido a essa situação é importante clarificar o processo de degradação do titânio em soluções terapêuticas aplicadas atualmente e identificar as consequências deste processo aos pacientes que possuem reabilitações suportadas por implantes de titânio. Para incrementar informação nesse assunto, o objetivo do presente trabalho foi analisar alterações de superfícies e liberação de íons metálicos de sistemas de implantes em contato com duas substâncias terapêuticas frequentemente aplicadas em Odontologia: Fluoreto de Sódio ao 1,23%; e Peróxido de Hidrogênio a 35%.

Este trabalho de pesquisa foi desenvolvido nos Departamentos de Odontologia, Química e Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Brasil. O presente trabalho resulta em uma Dissertação de Mestrado dividida em dois Capítulos:

o Capítulo I apresenta uma Introdução geral incluindo uma Revisão da Literatura sobre os aspectos relacionados a titânio, sistemas de implantes

dentários, degradação, corrosão, liberação de íons, fluoretos e peróxidos em artigos publicados na base de dados Pubmed.

O Capítulo II apresenta um artigo elaborado para divulgação e publicação em revista internacional, especificando a Metodologia de trabalho, Resultados, Discussão e Conclusões obtidas a partir da pesquisa.

1.2 REVISÃO DA LITERATURA

1.2.1. Titânio e sistemas de implantes dentários

Dentre os biomateriais atualmente aplicados em Implantodontia, o Titânio comercialmente puro (Ti-CP) é o mais usado para fabricar implantes dentários propriamente ditos, enquanto as ligas de titânio (ex. Ti6Al4V) são mais utilizadas para fabricação dos pilares (*abutments*) e infraestruturas protéticas (ANUSAVICE, 2005). Uma prótese unitária suportada por sistema de implante dentário é apresentada na Figura 1.

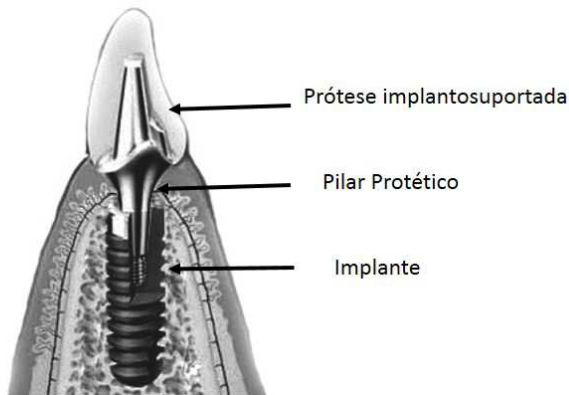


Figura 1. Prótese parcial fixa unitária suportada por sistema de implante dentário.

Adaptado de:

<http://profleonardoimplante.wordpress.com/2011/03/02/cone-morse/>

O Titânio e suas ligas possuem um significativo desempenho clínico, devido às suas propriedades físico-químico-mecânicas, tais como baixa densidade (aprox. 4,5 g/cm³), baixo módulo de elasticidade (110-140 Gpa), alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade (NIINOMI, 1998; CRUZ et al., 2011). Ligas de titânio têm mostrado integração e adaptação com o osso e tecidos moles adjacentes. No entanto, existe a preocupação de que as ligas de titânio possam liberar quantidades significativas de elementos de liga, como alumínio (Al) e vanádio (V) prejudicando o processo de osseointegração e promovendo desde efeitos citotóxicos como um potencial mutagênico e carcinogênico devido a presença de vanádio. Na verdade, a resistência à corrosão e a biocompatibilidade do titânio e suas ligas são resultantes da composição e estrutura do filme de óxidos de titânio na superfície. Presença da película protetora (filme passivo e compacto) de óxido de titânio (BRANEMARK et al., 1987; CRUZ et al, 2011; SOUZA et al, 2012). O filme de óxido de titânio sobre Ti-CP apresenta-se como uma fina camada compacta instável, com espessura variável em 10-20 nm sob condições ambientais. Esta camada também é chamada de filme passivo à medida em que apresente baixa reatividade química com o meio. E muitas vezes, chamada de película protetora por evitar ou diminuir a corrosão do material de titânio (CRUZ et al., 2011; LANDOLT et al., 2006).

1.2.2. Degradação do titânio

A degradação do titânio e suas ligas aplicadas para sistemas de reabilitação oral e implantes dentários depende principalmente das condições do meio oral (BHATTARAI et al., 2008; CRUZ et al., 2011). Estas condições envolvem pH ambiental ácido, presença de substâncias reativas ao titânio e afeito adicional de solicitações mecânicas oriundas da mastigação. Um ambiente fisiológico corrosivo em combinação com cargas cíclicas (fadiga) e desgaste em superfícies de infraestruturas protéticas e conexões de sistemas de implante dentários podem aumentar significativamente as taxas de corrosão e, conseqüentemente, a degradação dos materiais (LANDOLT et al., 2006; SOUZA et al., 2012; LEWIS et al., 2005; BRUNETTE et al. 2001; PAPAKYRIACOU et al., 2000; LONG, RACK, 1998). A degradação da camada protetora torna o titânio vulnerável a uma acelerada degradação química e mecânica (SOUZA et al., 2012).

Em um estudo pioneiro, são revelados os fenômenos de degradação do titânio conforme ilustrado na Figura 2.

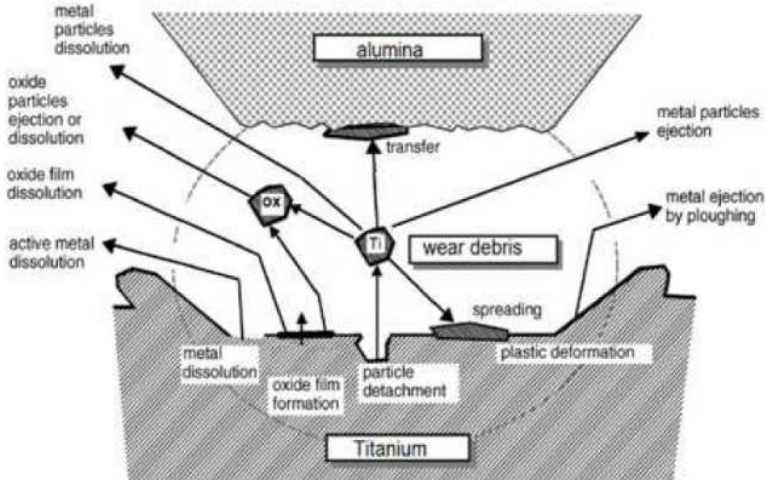


Figura 2. Ilustração representando os mecanismos de corrosão e desgaste em simultâneo de superfícies de titânio (Adaptado de LANDOLT et al., 2006).

Aspectos mecânicos como forças aplicadas, a geometria de contato e tipo podem determinar a taxa de corrosão para um determinado ambiente de metal (LANDOLT, 2006). Finalmente, a corrosão de um material depende da composição química, pH, temperatura, presença de espécies oxidantes no estado gasoso ou meio líquido (LANDOLT, 2006).

Vale enfatizar que áreas retentivas (ex. *microgaps*) em conexões de sistemas de implantes e protéticos podem acumular substâncias corrosivas submetendo o material a este meio corrosivo por longo tempo (CRUZ et al., 2011; SOUZA et al, 2012; JONES, 2001) Neste sentido, substâncias ácidas com alto potencial corrosivo como fluoretos em alta concentração e peróxidos de hidrogênio ou carbamida podem penetrar nas áreas retentivas e promover esta degradação.

1.2.3. Liberação de íons e partículas metálicas ao meio

Apesar do titânio apresentar alta resistência à corrosão, há interação química com o tecido vivo resultando em uma liberação de pequenas quantidades de produtos de corrosão como íons e partículas, em longo período de tempo. Íons e partículas metálicas são depositados em tecidos circundantes e levados para a corrente sanguínea propiciando citotoxicidade entre outros efeitos adversos. Clinicamente, a liberação de íons de Ti no corpo, proveniente da corrosão e desgaste, levanta a possibilidade de danos fortemente irreversíveis em virtude da citotoxicidade (BROGGINI et al., 2006; MJOBERG et al., 1997; KARRHOLM et al., 1998; JACOBS, GILBERT, URBAN, 1998).

Partículas metálicas foram encontradas nos tecidos periféricos ao implante e em órgãos e tecidos mais afastados como fígado, rins, linfonodos, tecidos neuronais entre outros (SJÖGREN, SLETTEN, 2000; KARRHOLM et al., 1998; LIU, XU, LI, 2013). Quantidades elevadas de partículas de Ti também foram encontradas no tecido ósseo circundante de implantes de titânio sugerindo-se que grande parte do metal pode ter sido liberado devido ao desgaste do material (LIU et al., 2013; SJÖGREN et al., 2000). Íons e partículas de Ti apresentam uma insolubilidade em meio fisiológico e alta associação celular representado pelo alto nível de armazenamento e baixo nível de excreção na urina (URBAN et al., 2000). Já, o alumínio e vanádio, são muito mais solúveis, mas quando não excretados apresentam-se mais citotóxicos (BROWN, 1994). A exposição prolongada a esses íons metálicos liberados pode afetar adversamente os monócitos humanos e as células da mucosa bucal. Ligas contendo alumínio e vanádio induziram a processos de corrosão mais elevados gerando maior perda de osso marginal em torno dos implantes e presença de macrófagos em tecidos perimplantares como resultado do processo inflamatório (GOODMAN, 2007). Este processo resulta em alteração da superfície metálica e maior acúmulo de biofilme incrementando o risco de insucesso do tratamento reabilitador com implantes, (CHATURVEDI, 2009) encontrando também grandes quantidades de mediadores inflamatórios implicados na reabsorção óssea e doença perimplantar (SJÖGREN, SLETTEN, 2000; BROGGINI et al., 2006)

1.2.4. Fluoretos e a corrosão de sistemas de implantes dentários

Nos últimos anos, houve um aumento na utilização de géis dentais e colutórios contendo fluoretos para a prevenção de cáries e como tratamento auxiliar na hipersensibilidade dentária. Sendo que os fluoretos afetam negativamente a resistência à corrosão do titânio e suas ligas. (SOUZA et al., 2012; MAYOUF et al., 2004). Concentrações elevadas de fluoreto numa solução aquosa podem promover uma associação entre flúor e hidrogênio para formar o ácido fluorídrico (HF), que é corrosivo para vários materiais inclusive o titânio. Apesar do HF ser considerado como um ácido fraco, a forte reatividade dos íons HF é extremamente agressiva aos materiais metálicos, cerâmicas vítreas e tecidos vivos. Segundo alguns estudos, a resistência à corrosão do Ti e suas ligas depende da concentração de flúor e do pH da solução em contato. A possibilidade de corrosão está prevista com precisão pela relação entre baixo pH e concentração de flúor apresentada na seguinte equação. (NAGAKAWA et al., 1999)

$$\text{pH} = 1.49 \log(\text{F}) + 0.422 \text{ (experimento de polarização anódica)}$$

$$\text{pH} = 1.51 \log(\text{F}) + 0.237 \text{ (experimento de imersão)}$$

Donde se explica que existe um limite linear entre fluoretos corrosivos e não corrosivos (NAGAKAWA et al., 1999; NAGAKAWA, MATSUYA, UDOH, 2001)

Em condições ácidas, uma concentração de HF acima de 30 ppm mostrou efeito destrutivo sobre película protetora de óxido de titânio (NAGAKAWA et al., 1999). A presença de íons flúor a 2% em solução neutra mostrou não impedir a formação de uma camada protetora em condições *in vitro*, mas pode influenciar a perda de algumas propriedades dos filmes de óxido. Em meio ácido, sugere-se que a corrosão localizada ocorre mesmo em baixas concentrações de flúor (NAGAKAWA et al., 1999). Estudo revela também que a resistência à corrosão de Ti e suas ligas não só depende das condições ambientais mas também é afetada pelas propriedades do filme passivo (NAGAKAWA et al., 2002).

Também foi relatado que a presença de íons flúor no ambiente promove corrosão originando microfraturas na superfície do titânio. (SPURRIER, SCULLY, 1972; AITCHISON, COX, 1972; KONONEN, LAVONIUS, KIVILAHTI, 1995). Um estudo demonstrou que a adição de uma pequena quantidade de Platino (Pt) ou Paládio (Pd) ao Ti para

criar uma liga mostrou-se muito eficaz para melhorar a resistência à corrosão de titânio em soluções de várias concentrações de NaF até 2%. Os pesquisadores posteriormente avaliaram o efeito do NaF 0,2% (905 ppm) com medição de polarização anódica e o potencial de corrosão de Ti misturado com 0,1-2 % em peso de Pt ou Pd colocado em saliva artificial com baixa concentração de oxigênio e mostraram que ainda nessa situação não revelou corrosão localizada (NAGAKAWA et al., 2005).

Devido à difusão de íons Flúor, através da matriz extracelular em biofilmes, fluoretos também podem atingir tecidos orais e outras micro áreas no biofilme (EKSTRAND, OLIVEBY, 1999; WATSON et al, 2005). Assim, cuidados devem ser tomados em longos tratamentos com flúor ou contendo produtos ou materiais restauradores liberadores de flúor quando há uma prótese implantosuportadas em cavidade oral (CHATURVEDI, 2009).

1.2.5. Efeito de agentes clareadores sobre a corrosão de sistemas de implantes dentários

Os peróxidos de hidrogênio e carbamida são substâncias geralmente usadas na odontologia como agentes clareadores. As suas concentrações variam entre 1,5 e 35% dependendo do uso, sendo de uso doméstico (sob orientação profissional) ou no consultório odontológico. O peróxido de carbamida é mais amplamente usado em casa, onde o paciente tem controle da aplicação tópica seguindo indicações profissionais. No consultório odontológico, são utilizados agentes clareadores de maior concentração sendo comumente usados peróxidos de hidrogênio a 35%. Para essa aplicação, costuma-se utilizar barreiras gengivais para impedir a invasão do agente clareador em outras áreas e causar danos em tecidos moles circundantes, porem a barreira gengival não é completamente hermética (KEDICI ET AL., 1998; AL-SALEHI et al., 2006).

Agentes clareadores podem atingir superfícies restauradoras, protéticas e de sistemas de implantes caso estejam presentes durante a terapia clareadora. Nos sistemas implanto-suportados, áreas de terminações gengivais de infraestruturas e próteses assim como superfícies do pilar e áreas de conexão pilar-implante podem entrar em contato com estas substâncias. Materiais com menor resistência a corrosão expostos a este meio serão mais susceptíveis a degradação e

liberação de produtos citotóxicos ao meio circundante (OSHIDA et al, 2005).

O mecanismo potencial desta ação é a capacidade irreversível de dissociação de peróxidos de carbamida e hidrogênio na presença de temperaturas elevadas e de luz similar ao que acontece na cavidade oral, permitindo que os agentes clareadores possam se tornar mais ativos e reagir com a superfície de forma mais eficaz. No caso do Ti, este aumento da atividade promove a destruição da camada de óxido de titânio e a liberação de íons, evidenciando alterações topográficas com aumento da rugosidade e perda de material, ou seja, degradação (CHATURVEDI, 2009). Estudo realizado em discos de Ti imersos em saliva artificial revelou maiores valores de rugosidade quando imersos em 35 % de peróxido de hidrogênio quando comparados com grupos imersos em peróxido de carbamida 16 % e em refrigerante (FAVERANI et al.,2013). Estudos não mostraram diferença de corrosão entre titânio comercialmente puro (CP-Ti) e Ti-6Al-4V, especialmente no que se refere à corrosão de amostras submetidas a agentes ácidos. No entanto outra pesquisa mostrou maiores alterações topográficas no Ti-CP em comparação com Ti-6Al-4V (FAVERANI et al.,2013) Portanto, ainda não está claro se a liga de Ti-6Al-4V é mais resistente aos peróxidos. Embora os tratamentos de flúor e de clareamento são indicados para os pacientes, está provado que estes tratamentos são contraindicados para materiais metálicos dentários. (OSHIDA et al., 2005).

CAPITULO II

2.1 ARTIGO EM PORTUGUÊS

ALTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE SISTEMAS DE IMPLANTES DENTÁRIOS EM FLUORETO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. UM ESTUDO *IN VITRO*

Gabriella M. Peñarrieta Juanito^{a*}, Carolina S. Morsch^a, Juan F. Dumes Montero^a, Bruno Henriques^b, Marta E. R. Dotto^c, Ricardo S. Magini^a, Júlio C. M. Souza^a

^aDepartamento de Odontologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

^bDepartamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal

^cDepartamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

* *Corresponding author.* Tel.: 55 48 99179419.

E-mail address: gabriella.mpj@posgrad.ufsc.br. (G. M. Peñarrieta J).

Resumo

Objetivo: O objetivo deste estudo foi avaliar a alteração da superfície e degradação de sistemas de implantes após imersão em fluoretos e peróxido de hidrogênio.

Métodos: Os sistemas de implantes foram embutidos em resina epóxica e seccionados ao longo eixo do implante. As amostras seccionadas foram lixadas e polidas. Após limpeza sob ultrassom, áreas delimitadas das superfícies do pilar protético e implante foram analisadas por perfilometria óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em seguida, as áreas delimitadas de um grupo de amostras foram imersas em gel de fluoreto de sódio a 1,23 % (GF) por 15 min e outro grupo em Peróxido de Hidrogênio a 35% (GP) por 16 min. Após imersão e limpeza, as superfícies foram analisadas novamente por perfilometria e MEV. Os géis aplicados foram coletados e analisados por ICP-MS afim de detectar a concentração de íons metálicos liberados pelos sistemas de implantes. A análise por MEV revelou alteração topográfica dos sistemas após imersão em fluoreto, com aspecto de oxidação excessiva no implante com perda de material e corrosão intergranular no pilar protético. Resultados de ICP-MS revelam alta concentração de íons

metálicos nos géis fluoretados coletados. Não foi detectada corrosão localizada por MEV dos sistemas após imersão em peróxido de hidrogênio. Entretanto, resultados de ICP-MS revelam íons liberados neste meio indicando uma corrosão com menor intensidade.

1. Introdução

O Titânio (Ti) e suas ligas são materiais comumente usados na fabricação de implantes dentários e próteses implantossuportadas por possuir alto desempenho clínico, devido a propriedades como baixa densidade, baixo módulo de elasticidade, alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão e consequente biocompatibilidade^{1, 2}. A resistência à corrosão do titânio depende da composição e condições do meio, incluindo temperatura, pH e concentração de íons reativos. Sendo assim, o titânio apresenta alta resistência à corrosão em solução fisiológica comparada a diversos materiais metálicos.³ Na cavidade oral, a combinação entre um meio corrosivo e cargas mastigatórias resultam em fadiga e desgaste que pode aumentar significativamente as taxas de corrosão.^{4,5,6,7}

No entanto, o titânio e suas ligas podem corroer em contato com agentes fluoretados e peróxido de hidrogênio associados ainda a um baixo valor de pH e se degradar. A degradação do titânio promove a liberação de íons que são depositados em tecidos circundantes e levados para a corrente sanguínea propiciando citotoxicidade entre outros efeitos adversos.^{8,9}

O titânio quando em contato com ar, forma uma fina camada passiva de (2-20nm) de óxidos de titânio principalmente TiO_2 ^{10,11,12}, responsável pela alta resistência à corrosão, biocompatibilidade e osseointegração¹³. Entretanto, essa camada pode ser destruída devido a reatividade com substâncias ácidas como o ácido fluorídrico (HF) formado pela dissociação do íon F e ligação a íons H¹⁴. O peróxido de hidrogênio a 35% é o agente clareador mais utilizado no consultório dental, para sua aplicação costuma-se utilizar barreiras gengivais para impedir a invasão do agente clareador em outras áreas porém a barreira gengival não é completamente hermética podendo causar danos em tecidos circundantes.^{15,16} Pacientes com implantes osseointegrados e infraestruturas de titânio correm o risco de que o agente clareador entre em contato com a superfície do pilar protético, plataforma do implante exposta levando a alterações na microestrutura e efeitos adversos

próprios da corrosão.^{17,18,19} Considerados como fatores de risco para o aparecimento de inflamações perimplantares e diminuição da longevidade de próteses implantosuportadas.^{20,21}

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência do fluoreto de sódio 1,23% e peróxido de hidrogênio 35% sobre alterações topográficas e liberação de íons em sistemas de implantes dentários.

2. Materiais e Métodos

2.1 Preparo das amostras

Sistemas de implantes do tipo Cone Morse Titamax CM (Neodent®, Curitiba, Brasil) foram utilizados neste estudo. Os pilares protéticos do implante do tipo parafuso passante foram torqueados a 15 Ncm nos respectivos implantes utilizando um torquímetro digital Lutron (Lutron, TQ8800, Taiwan). Em seguida, os sistemas foram embutidos em resina acrílica (Technovit 7200 VLC, Kulzer, Wehrheim, Alemanha) e seccionadas longitudinalmente ao longo eixo do implante usando uma máquina de corte de precisão (Isomet 1000). As amostras seccionadas foram lixadas com lixas de carbetto de silício entre 400 e 2400 Mesh e, posteriormente, polidas com soluções de alumina com partículas de 1 a 0,03 µm. A limpeza das superfícies foi realizada sucessivamente durante lixamento e após polimento sob imersão em álcool isopropílico absoluto por 15 minutos e 10 min em água destilada sob ultrassom.

Este tipo de secção permitiu a análise microscópica ao longo das conexões entre pilar protético e implante dentário. Após preparação, as amostras foram distribuídas em dois grupos: 1) GF: Três amostras para imersão em Fluoreto de Sódio a 1,23% com pH de 4 (Iodontosul); 2) GP: Três amostras para imersão em Peróxido de Hidrogênio a 35% pH de 7 (Whiteness HP).

Para todas as amostras, uma área foi selecionada (0.8 x 0.8mm) ao nível da zona crítica pilar e implante considerando a interação das substâncias clinicamente. (Fig. 1)

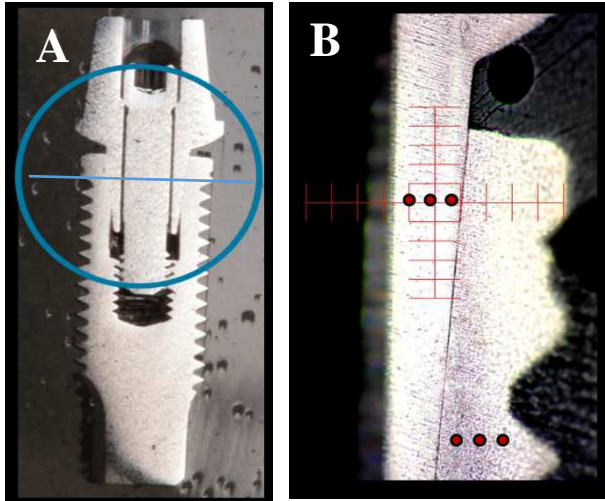


FIGURA 1. (A) Fotografia da amostra ilustrando área definida para aplicação das soluções terapêuticas e análise (B). Áreas de análise em perfilometria para ambos os lados da amostra implante-pilar protético (Imagem obtida do Programa Vision 64, DektakXT, Alemanha, durante análise)

Dentro da zona crítica, diferentes áreas foram analisadas por MEV e perfilometria no implante e no pilar protético. (Fig. 1B)

As soluções foram aplicadas de acordo com as especificações e tempos clínicos indicados pelos fabricantes.

Para o grupo GF a área selecionada recebeu 4 aplicações de 4 min com lavagem das amostras entre cada aplicação; para o GP a mistura de peróxido e espessante aplicou-se na área selecionada por 15 minutos e lavagem. A limpeza da superfície de todas amostras foi realizada sob em banho de ultrassom sob imersão em álcool isopropílico absoluto por 15 minutos e 10 min em água destilada.

2.2. Análise topográfica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Antes e após imersão nos géis de fluoreto e peróxido de hidrogênio, as amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (JEOL-JSM, modelo T-330 A), acoplado a um

espectrofotômetro de energia dispersiva (EDS). Diferentes áreas na zona crítica puderem ser inspecionadas para obtenção de micrografias em aumentos de 30 a 4000 X em modo de elétrons secundários (SE) e retro espalhados (BSE) a 10 kV.

2.3. Análise topográfica por Perfilometria

A rugosidade de diferentes áreas do pilar protético e do implante dentário foi analisada por perfilometria óptica (DektakXT Profilometer) em seis áreas diferentes no implante e seis no pilar protético para todas as amostras GF, GP ($n = 18$) (Fig. 2). O comprimento de análise foi de 2 mm, cut off de 0,25 mm e velocidade de 30 segundos, antes e após imersão. Os valores de rugosidade foram obtidos considerando os parâmetros: *Ra* que consiste na média aritmética entre as alturas dos picos e vales do perfil efetivo de rugosidade.

2.4. Espectrometria de Massas com fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo (ICP-MS)

Após o tempo de imersão das amostras, os géis à base de fluoreto (2 ml.) e peróxido de hidrogênio (0,5 ml) foram coletados para armazenamento em frascos estéreis devidamente identificados sob temperatura de 4° C. A concentração de íons metálicos nas soluções foram analisadas utilizando um Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, ICP-MS (Perkin Elmer, modelo NexION 300D, Shelton, USA). As amostras foram digeridas em vasos fechados com a adição de 1 mL de HNO₃ bi-destilado com assistência de microondas. Diluição adequada foi feita para a determinação dos metais.

2.5. Análise Estatística

Os resultados foram analisados estatisticamente através da análise teste t de Student, com nível de significância de $p < 0,05$ no programa estatístico SPSS 17.0.

3. Resultados

3.1. Análise morfológica da superfícies

As micrografias obtidas por MEV dos sistemas de implante-pilar protético, as áreas seccionadas apresentaram trilhos (riscos) de desgaste provenientes da preparação das amostras por lixamento e polimento após secção longitudinal. (Fig. 2)

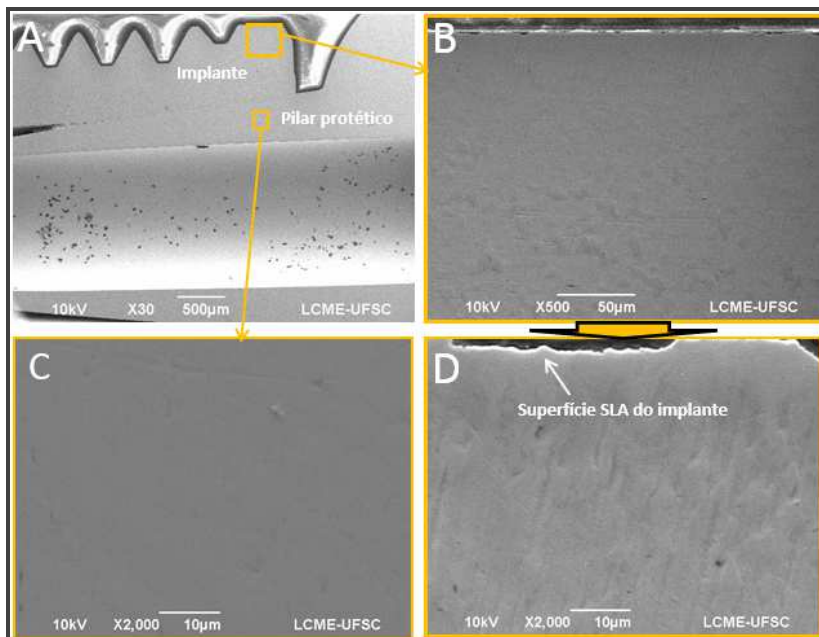


Figura 2. Micrografias iniciais obtidas por microscopia electrónica de varredura obtidas em modo elétrons secundários (SE) a 10 kV. Micrografia do sistema implante-pilar protético do tipo Cone Morse seccionado (A). Micrografias de zonas correspondentes ao implante (B, D) e pilar protético (C).

Foram detectadas alterações na superfície das amostras após a imersão em gel de Fluoreto de Sódio a 1,23%. Características de oxidação da superfície e perda de material por corrosão podem ser observadas nas micrografias apresentadas na Figura 3.

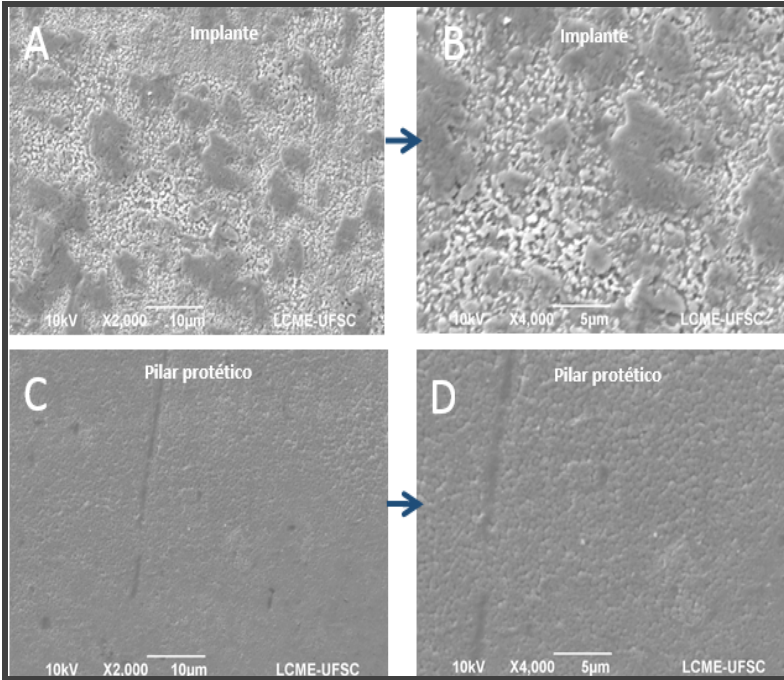


Figura 3. Micrografias obtidas após imersão em fluoreto 1,23% (Grupo GF). Micrografias do Implante seccionado (A, B) revelando topografia alterada. Características de oxidação da superfície e perda de material por corrosão. Micrografias do pilar protético seccionado (C, D) com alteração da superfície por corrosão intergranular.

As micrografias obtidas por MEV das superfícies após imersão em Peróxido de Hidrogênio a 35% não apresentaram características claras de corrosão localizada, mas se evidenciou alteração da superfície (Fig. 4).

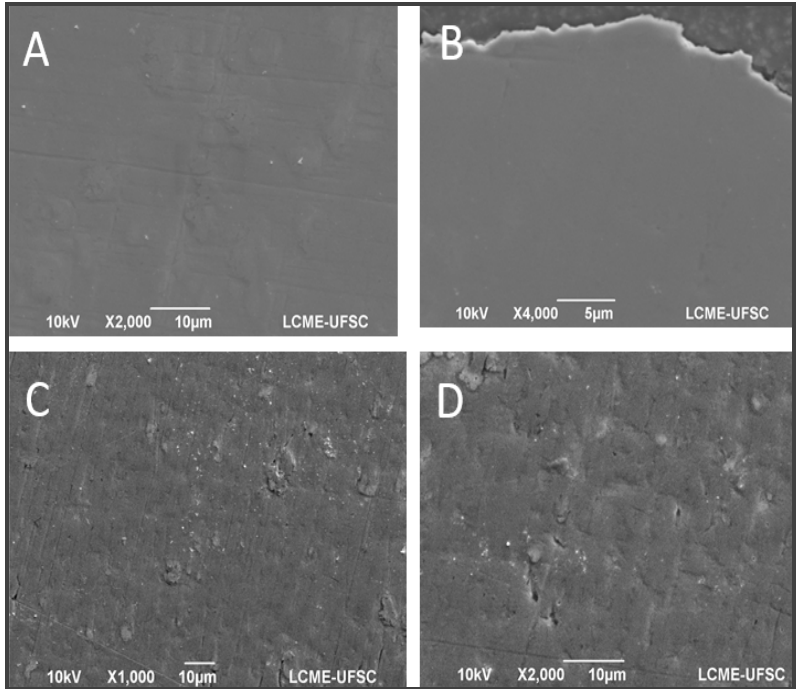


Figura 4. Micrografias obtidas após imersão em Peróxido de Hidrogênio 35% (Grupo GP). (A e B) Micrografias do Implante seccionado (A, B) e pilar protético (C e D).

3.2. Análise da Rugosidade média das superfícies

Os valores de rugosidade (parâmetro Ra) antes e após imersão em fluoreto de sódio a 1,23% são apresentados na Figura 5.

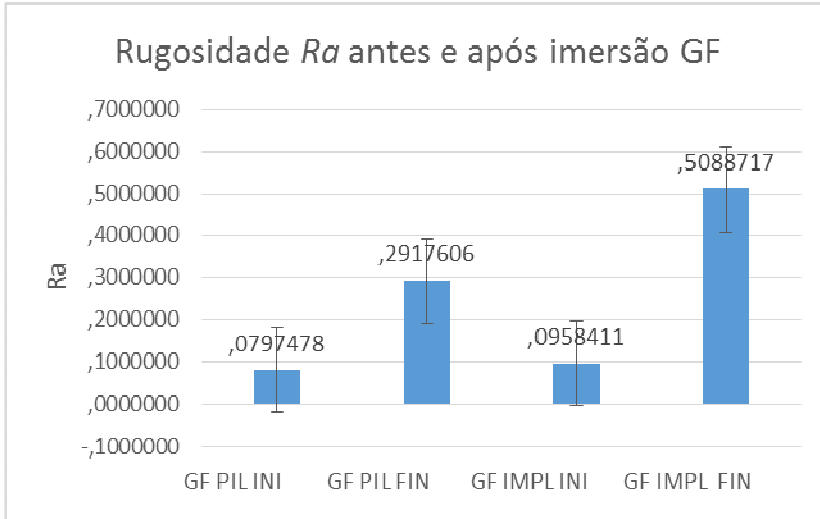


Figura 5. Valores de Rugosidade R_a para implante e pilar protético antes e após imersão em gel de fluoreto de sódio a 1,23%.

Antes da imersão em meio fluoretado, os valores de rugosidade média para a superfície do implante e pilar protético são diferentes devido ao processo de lixamento e polimento para este tipo de amostra. No entanto, os resultados revelaram um aumento da rugosidade para a superfície do implante (Tab. 1A) e pilar protético (Tab. B) após imersão em gel de fluoreto de sódio a 1,23%.

Tabela 1A: Análise Estatística dos resultados de rugosidade R_a para as superfícies do implante após imersão em gel fluoretado (1,23% de NaF)

	GRUPO	N	Media	Desvio	
				Padrão	p
GF Implante	Inicial	18	,0958411	,02415603	,000
	Final	18	,5088717	,09732138	,000

Tabela 1B: Análise Estatística dos resultados de rugosidade Ra para as superfícies do pilar protético GF (1,23% de NaF)

	GRUPO	N	Media	Desvio Padrão	p
GF pilar	Inicial	18	,0797478	,02223743	,000
	Final	18	,2917606	,09003507	,000

Para o grupo peróxido os valores de rugosidade média (*Ra*) antes e após imersão em peróxido de hidrogênio são apresentados na Figura 6.

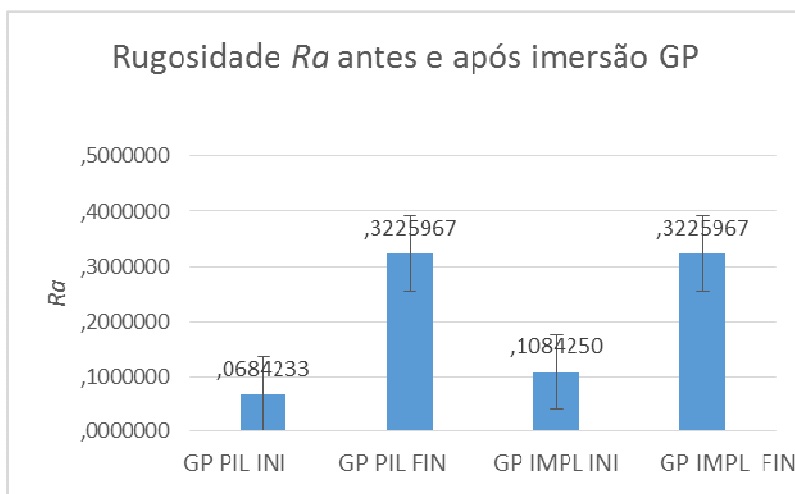


Figura 6. Valores de Rugosidade Ra para implante e pilar protético antes e após imersão em gel de peróxido de hidrogênio a 35%.

Os resultados revelaram um aumento da rugosidade para a superfície do implante (Tab. 2A) e pilar protético (Tab. 2B) após imersão em gel de fluoreto de sódio a 1,23%.

Tabela 2A: Análise Estatística dos resultados de rugosidade Ra para as superfícies de implante antes e após imersão GP

	GRUPO	N	Media	Desvio Padrão	p
GP Implante	Inicial	18	,1084250	,02295091	,000
	Final	18	,3225967	,07261194	,000

Tabela 2B: Análise Estatística dos resultados de rugosidade Ra para as superfícies do pilar protético antes e após imersão GP

	GRUPO	N	Mean	Std. Deviation	p
GP pilar	Inicial	18	,0684233	,02236720	,000
	Final	18	,3225967	,07261194	,000

3.3. Análise da liberação de íons por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado ICP-MS. (ICP-MS)

Os resultados da análise por ICP-MS revelaram uma elevada quantidade de íons metálicos de Ti, Al e V liberados na solução de fluoreto de Sódio 1,23% (GF). Tal resultado confirma o processo de degradação do sistema de implante. (Tab. 3)

Tabela 3. Concentração de íons metálicos nas soluções de fluoreto de sódio

Metais	Amostra GF1 ($\mu\text{g/mL}$)	Amostra GF2 ($\mu\text{g/mL}$)	Amostra GF3 ($\mu\text{g/mL}$)
Al	$3,97 \pm 0,17$	$2,53 \pm 0,16$	$1,57 \pm 0,04$
Ti	$11,00 \pm 0,06$	$11,86 \pm 0,08$	$11,71 \pm 0,04$
V	$0,04 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$

O grupo imerso em solução de peróxido de hidrogênio também evidenciou concentrações de íons metálicos abaixo dos valores para o grupo GF. (Tab 4)

Tabela 4. Concentração de íons metálicos nas soluções de peróxido de hidrogênio.

Metais	Amostra GP1 ($\mu\text{g/mL}$)	Amostra GP2 ($\mu\text{g/mL}$)	Amostra GP3 ($\mu\text{g/mL}$)
Al	$0,31 \pm 0,08$	$0,47 \pm 0,07$	$1,11 \pm 0,01$
Ti	$0,53 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,03$
V	$0,04 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$

A análise estatística evidencio diferencia estatística significativa entre os grupos para a concentração de íons Alumínio e Titânio, mas não teve diferencie entre grupos para os íon de Vanádio (Tab 5)

Tabela 5. Análise Estatística dos resultados de concentração de íons liberados entre grupos.

	Grupo	N	Mean	Std. Deviation	p
Al	GF	3	2,6900	1,20797	,049
	GP	3	,6300	,42332	
Ti	GF	3	11,52	,459	,000
	GP	3	1,00	,411	
V	GF	3	,0500	,02646	,725
	GP	3	,0567	,01528	

4. Discussão

Neste estudo, os resultados obtidos pela associação entre perfilometria, MEV e ICP-MS evidenciaram alteração da superfície de sistemas de implante em contato por 16 min em fluoreto de sódio 1,23% e 15 min em Peróxido de hidrogênio a 35% na sua apresentação comercial, considerando o protocolo de aplicação utilizado na clínica odontológica.

Considerando os resultados obtidos por MEV neste estudo, foi possível detectar características de oxidação e perda de material na superfície do implante de Ti CP. e aspectos de corrosão intergranular no pilar protético de Ti6Al4V após imersão por 16 min em 1,23% de fluoreto de sódio com pH 4. Corroborando com os resultados encontrados no presente estudo, o estudo de Nakagawa *et al.* (1999) revelou corrosão localizada em fluoretos em concentrações de 0.02 a 2.0% NaF em pH de 3 a 7 após testes de corrosão com o uso da polarização potenciodinâmica. Este estudo também revelou uma diminuição da resistência à corrosão do titânio em baixas concentrações de flúor sendo afetada pela associação com a diminuição do pH. Estes dados tem estimulados diversos outros estudos para clarificar o efeito de substâncias terapêuticas fluoretadas sobre superfícies de estruturas de titânio para reabilitação oral. ^{25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35} No estudo de Reclaru e Meyer em 1998 em que foi testado o Ti c.p. após imersão de 24 h em fluoretos 0,1% e com diversos pH (6,15 a 3,0), foi encontrada corrosão localizada por MEV em pH inferior a 3,5 em imersão de 24 horas. No estudo de Sartori *et al.* (2009), os resultados da análise por MEV de superfícies de titânio não revelaram corrosão localizada após imersão em concentração de NaF (0,15 %) por 184 h.

Agentes terapêuticos clareadores à base de Peróxido de Carbamida e Hidrogênio também tem revelado afetar a resistência à corrosão do titânio. ^{16,17,18,19}

Neste estudo o peróxido de hidrogênio a 35% alterou a superfície dos sistemas de implante em um pH neutro na aplicação clínica, já que aplicado isoladamente apresenta um pH de 3, mas quando misturado com o espessante o pH se torna neutro pH7, entretanto após a imersão em peróxido realizou-se o estímulo de fotopolimerização, da maneira que é aplicado clinicamente. No nosso estudo as micrografias obtidas no MEV não evidenciaram sinais de corrosão localizada fortemente a alteração propiciada pelo peróxido, porem os dados de rugosidade

evidenciaram diferença estatística significativa no aumento da rugosidade média (Ra) quando comparado com sua rugosidade inicial.

No estudo de Mabileau *et al.* (2005), foram analisadas a rugosidade (parâmetro Ra) e topografia por AFM, (Ra) e MEV de amostras de titânio após imersão em Fluoretos, Peróxidos e ácido láctico com pH de 4,5 em todos os grupos. Os resultados revelaram alteração de superfície de Ti e que em relação a imersão em peróxidos as amostras apresentaram sinais de corrosão pitting, sem diferença entre o uso de peróxido a 0,1% e 10%. No estudo realizado por Faverani *et al.*, (2013), soluções de Refrigerante e peróxidos diluídos em saliva artificial avaliados por MEV foram aplicadas sobre discos de Ti e Ti6Al4V. Os resultados revelaram alterações significantes na superfície de titânio que pode afetar a longevidade dos implante.

É importante manifestar que a maioria de estudos utilizam soluções diluídas em saliva artificial de Fusayama-Meyer's com pH de 5, para simular o ambiente oral em termos de comportamento corrosivo e maior tempo de exposição ao flúor na aplicação de testes de resistência a corrosão tais como OCP, polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica.. A partir destas técnicas, podem ser testadas diferentes situações corrosivas variando pH, temperatura ou composição do meio e de maneira controlada.

Dados da literatura têm revelado a liberação de íons de Ti- Al- e V- s causados pela dissolução do filme passivo em processos de corrosão. A presença de íons metálicos tem sido associada a respostas biológicas prejudiciais.^{20,36,37,38,39}

Manaranche *et al.* (2007) classificaram a corrosão química de materiais metálicos em três classes com base na liberação de íons: Classe I) 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ por semana; Classe II) 10-100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ por semana ou menos; Classe III) 100-1000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ por semana. Com base nesse estudo, materiais associados a condições ambientais que estejam classificados na classe III podem estimular uma resposta biológica adversa em pacientes devido à alta concentração de íons. A esse respeito, o titânio c.p. e da liga Ti6Al4V poderia induzir reações biológicas adversas quando em contato com soluções corrosivas.

No presente estudo, as soluções analisadas após contato com os sistemas de titânio apresentaram a presença de íons de Ti, Al e V. Concentrações mais elevadas de Ti, Al e V foram encontradas no grupo GF, sendo o elemento Ti o mais liberado, 11 $\mu\text{g}/\text{ml}$, equivalente a 110 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ em 16 min, enquadrando-se na Classe III do estudo citado anteriormente sendo de importância realizar mais estudos ao respeito.

5. Conclusões

O presente estudo avaliou a alteração superficial de sistemas de implantes em contato com Fluoreto de Sódio 1,23% e Peróxido de Hidrogênio a 35%. Dentro da limitação de um estudo *in vitro*, esta metodologia consegue controlar fatores externos associados ao processo de alteração de superfície de titânio para encontrar o efeito direto das substâncias potencialmente corrosivas.

Pode-se concluir que ambas as substâncias causaram alteração de superfície nos sistemas de implantes dentários, sendo mais intensa após imersão em gel de fluoreto a 1,23%. As alterações causadas por fluoreto de sódio foram detectadas por microscopia eletrônica de varredura como corrosão localizada do implante e pilar protético. Uma concentração de íons de Ti, Al, V foram encontradas nas soluções à base de fluoreto quando comparado ao peróxido de hidrogênio após contato com os sistemas de implantes. Apesar de não ser claramente detectada por microscopia eletrônica, a alteração da superfície causada pelo Peroxido de Hidrogênio a 35 % foi também significativa, considerando os valores de rugosidade média quando comparados aos valores de rugosidade da superfície antes da imersão. Porém, esta alteração não foi tão intensa como a gerada pelo fluoreto conforme indicaram os resultados de concentração de íons liberados.

Devido as consequências geradas pelo processo de degradação dos materiais metálicos que compõem o sistema de implantes, os profissionais devem estar atentos para tal efeito destas substâncias corrosivas em casos onde possa haver o contato com estruturas de titânio em cavidade oral.

REFERÊNCIAS

1. Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater Sci Eng A*, 243 231–236. (1998)
2. Cruz, AH ; Souza, J.C.M. ; Henriques, M ; ROCHA, L. A. . Tribocorrosion and Bio-Tribocorrosion in the oral environment: The case of dental implants. *Biomedical tribology*. Stanford: Nova Science Publishers, 2011, v. 1, p. 1-33.

3. Bhattarai SR, Khalil KA, Dewidar M, Hwang PH, Yi HK, Kim HY (2008). Novel production method and in-vitro cell compatibility of porous Ti-6Al-4V alloy disk for hard tissue engineering. *J Biomed Mater Res A* 86:289-299.
4. Long M, Rack HJ (1998). Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials* 19:1621-1639.
5. Papakyriacou M, Mayer H, Pypen C, Plenk H, Stanzl-Tschegg S (2000). Effects of surface treatments on high cycle corrosion fatigue of metallic implant materials. *Int J Fatigue* 22:873-886
6. Brunette D, Tengvall P, Textor M, Thomsen P (2001). Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications. 1st ed. Berlin: Springer
7. Lewis AC, Kilburn MR, Papageorgiou I, Allen GC, Case CP (2005). Effect of synovial fluid, phosphate-buffered saline solution, and water on the dissolution and corrosion properties of CoCrMo alloys as used in orthopedic implants. *J Biomed Mater Res A* 73:456-467.
8. Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K. Effect of fluoride and dissolved oxygen concentrations on the corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys. *Dent Mater J* 2002;21:83–92.
9. Sjögren, LDS, Sletten, Jon E. Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by Millipore filter, agar overlay, and MTT tests. Scandinavian Institute of Dental Materials, Haslum, Norway, 2000
10. Esposito M, Lausmaa J, Hirsch JM, Thomsen P. Surface analysis of failed oral titanium implants. *J Biomed Mater Res* 1999;48:559–68.
11. Mayouf, Al-Swayih A., Al-Mobarak N., Al-Jabab A., Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media, *Materials Chemistry and Physics*. 86 (2004) 320-329.
12. TOUMELIN-CHEMLA et al., 1996 sartori
13. Pan J, Leygraf C, Thierry D, Ektessabi AM. Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO₂ Wlms deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering. *J Biomed Mater Res* 1997;35:309–18.
14. Nakagawa M., Matsuya S., Shiraiishi T., Ohta M., Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium

for dental use, *Journal of Dental Research*. 78 (1999) 1568-1572.

15. Al-Salehi SK, Hatton PV, Miller CA, McLeod C, Joiner A. The effect of carbamide peroxide treatment on metal ion release from dental amalgam. *Dental Mater* 2006;22:948–953.
16. Kedici SP, Aksut AA, Kilicarslan MA, Bayramoglu G, Gokdemir K. Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. *J Oral Rehabil* 1998;25:800–808.
17. Chaturvedi TP. An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys). *Indian J Dent Res* 2009;20: 91–98.
18. Faverani LP, Barão VA, Ramalho-Ferreira G, Ferreira MB, Garcia-Júnior IR, Assunção WG. Effect of bleaching agents and soft drink on titanium surface topography. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2013 May 10. doi: 10.1002/jbm.b.32949.
19. Oshida Y, Sellers CB, Mirza K, Farzin-Nia F. 2005. Corrosion of dental metallic materials by dental treatment agents. *Materials Science and Engineering*, 25: 243-348.
20. Broggin N, McManus LM, Hermann JS, Medina R, Schenk RK, Buser D, Cochran DL. (2006). Peri-implant Inflammation Defined by the Implant-Abutment Interface. *J Dent Res*, 85: 473-478.
21. Tomas Albrektsson, MD, PhD, ODhc, RCPSG; Daniel Buser, DDS, DMD;† Stephen T. Chen, MDSc, PhD; David Cochran, DDS, PhD, Dr hc; Hugo DeBruyn, DDS, MSc, PhD; Torsten Jemt, DDS, PhD; Sreenivas Koka, DDS, PhD; Myron Nevins, DDS; Lars Sennerby, DDS, PhD; Massimo Simion, MD, DDS; Thomas D. Taylor, DDS, MSD, FACP; Ann Wennerberg, DDS, PhD (2012) Statements from the Estepona Consensus Meeting on Peri-implantitis, February 2–4, 2012
22. Fais L, Carmello J, Spolidorio D, Adabo G, Streptococcus Mutans Adhesion to Titanium After Brushing with Fluoride and Fluoride-Free Toothpaste Simulating 10 Years of Use; *Int J Oral Maxillofac Implants*. 2013 Mar-Apr;28(2):463-9. doi: 10.11607/jomi.2452.
23. Souza JCM, Barbosa SL, Ariza E, Celis J-P, Rocha LA. Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides. *Wear*. 2012 292: 82-88

24. Correa C , Rico J, Belon R, Sartori R, Vaz LG. Fatigue and Fluoride Corrosion in *Streptococcus mutans* Adherence to Titanium-Based Implant/Component Surfaces. Journal of Prosthodontics, 2009
25. Aziz-Kerrzo, M.; Conroy, R. G.; Fenelon, A. M.; Farrell, S. T.; Breslin, C. B. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. Biomaterials, Guildford, v. 22, n. 12, p. 1531-1539, June 2001.
26. Huang HH. Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy. Biomaterials 2003;24: 275–282.
27. Esposito M, Lausmaa J, Hirsch JM, Thomsen P. Surface analysis of failed oral titanium implants. J Biomed Mater Res 1999;48:559–68.
28. Mabillean G, Bourdon S, Joly-Guillou M, Filmon R, Baslé M, Chappard D, Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium, Acta Biomaterialia. 2 121-129, (2006)
29. STRIETZEL, R.; HÖSCH, A.; KALBFLEISCH, H.; BUCH, D. In vitro corrosion of titanium. Biomaterials, Guildford, v. 19, n. 16, p. 1495-1499, Aug. 1998.
30. KOIKE, M.; FUJII, H. The corrosion resistance of pure titanium in organic acids. Biomaterials, Guildford, v. 22, n. 21, p. 2931-2936, Nov. 2001.
31. KANEKO, K.; YOKOYAMA, K.; MORIYAMA, K.; ASAOKA, K.; SAKAI, J.; NAGUMO, M. Delayed fracture of beta titanium orthodontic wire in Fluoride aqueous solutions. Biomaterials, Guildford, v. 24, n. 12, p. 2113-2120, May
32. SCHIFF, N.; GROSGOGÉAT, B.; LISSAC, M.; DALARD, F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. Biomaterials, Guildford, v. 23, n. 9, p. 1995-2002, May 2002.
33. Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T, Ohta M. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. J Dent Res 1999;78:1568–72.
34. TAKEMOTO, S.; HATTORI, M.; YOSHINARI, M.; KAWADA, E.; ODA, Y. Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin. Biomaterials, Guildford, v. 26, n. 8, p. 829-837, Mar. 2005

35. Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K. Corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys in fluoride-containing solutions. *Dent Mater J* 2001;20:305-14.
36. Mjoberg B, Hellquist E, Mallmin H, Lindh U. Aluminum, Alzheimer's disease and bone fragility. *Acta Orthop Scand* 1997;68: 511–514.
37. Karrholm J, Frech W, Nivbrant B, Malchau H, Snorrason F, Herberts P. Fixation and metal release from the Tifit femoral stem prosthesis: 5-year follow-up of 64 cases. *Acta Orthop Scand* 1998;69:369–378.
38. Jacobs JJ, Gilbert JL, Urban RM. Corrosion of metal orthopaedic implants. *J Bone Joint Surg Am* 1998;80:268–282.
39. Sjögren, LDS, Sletten, Jon E. Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by Millipore filter, agar overlay, and MTT tests. Scandinavian Institute of Dental Materials, Haslum, Norway, 2000
40. Manaranche C, Hornberger H. (2007). A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. *Dental Materials*, 23: 1428-1437.

2.2. ARTIGO EM INGLÊS

SURFACE CHANGES ON DENTAL IMPLANT SYSTEMS IN SODIUM FLUORIDE AND HYDROGEN PEROXIDE. AN IN VITRO STUDY

Gabriella M. Peñarrieta Juanito^{a*}, Carolina S. Morsch^a, Juan F. Dumes Montero^a, Bruno Henriques^b, Marta E.R. Dotto^c, Ricardo S. Magini^a, Júlio C. M. Souza^a

a Departamento de Odontologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

b Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal

c Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

* *Corresponding author.* Tel.: 55 48 99179419.

E-mail address: gabriella.mpj.@posgrad.ufsc.br. (G. M. Peñarrieta J).

Abstract

Objective: The main aim of this study was to evaluate surface changes and degradation of dental implant systems after immersion in sodium fluoride and hydrogen peroxide.

Methods: Dental implant systems were embedded in epoxy resin and cross-sectioned along the implant vertical axis. The sectioned samples were ground and polished. After cleaning under ultrasonic bath, selected areas of the abutment and implant surfaces were analysed by optical profilometry and scanning electron microscopy (SEM). Those defined areas of a group of samples were immersed in 1.23% sodium fluoride gel (FG) for 16 minutes and another group in 35% hydrogen peroxide (PG) for 16 minutes. After immersion and cleaning, surfaces were once again analysed by SEM and profilometry. The applied gels were collected and analysed by ICP-MS in order to detect the concentration of metallic ions released from the implant systems. SEM analysis revealed topographic changes in implant systems after immersion in

fluoride. FG implants showed an appearance of excessive oxidation with loss of material and abutment surfaces revealed intergranular corrosion. ICP-MS results revealed a high concentration of Ti, Al, V ions in fluoride gels after contact with the implant systems. Localized corrosion of implant systems could not be detected by SEM after immersion in hydrogen peroxide although the profilometry results have showed increase of roughness. Also, ICP-MS showed the release of metallic ions in hydrogen peroxide medium after contact with dental implants.

1. Introduction

Titanium (Ti) and its alloys are materials commonly used in the manufacture of dental implants and implant-supported prosthesis due to their properties such as low density, low elasticity modulus, high mechanical strength, high resistance to corrosion and consequent biocompatibility¹. Such properties are responsible for high clinical performance of titanium-based structures. The corrosion resistance of titanium depends on composition and environmental conditions, including temperature, pH and concentration of reactive ions. Therefore, titanium reveals high resistance to corrosion in saline solution compared to different metal materials.³ In the oral cavity, the combination of a corrosive environment and masticatory loads result in fatigue and wear that can significantly increase corrosion rates.^{4,5,6,7} For instance, titanium and its alloys can corrode in contact with fluoride agents and hydrogen peroxide also associated with a low pH. The degradation of titanium promotes the release of ions which are deposited on surrounding human tissues and carried into the bloodstream providing cytotoxicity among other adverse effects.^{19 20}

Titanium forms a thin passive layer (2-20nm) mainly composed of TiO₂ when in contact with air^{8,9,10}, responsible for its high corrosion resistance, biocompatibility and osteointegration¹¹. However, this layer can be destroyed due to its reactivity with acidic substances such as hydrofluoric acid (HF) formed by dissociation of the F⁻ binding to H⁺¹². Regarding whitening agents, hydrogen peroxide 35% is the most used bleaching agent in dental practice. On clinical application, gingival barriers are normally used to prevent the contact between the bleaching agent and undesirable surrounding areas. However, the gingival barrier

is not an effective sealer that can allow damage of surrounding tissues by hydrogen peroxide.^{3,14}

Considering those literature data, substances based on hydrogen peroxide and fluorides at high concentrations shows a negative effect on the corrosion resistance of titanium-based dental implants and infrastructures. As a result, corrosion and material loss of exposed titanium-based surfaces lead to topographic changes and adverse effects to human tissues.^{15,16,17} Additionally, the presence of wear debris and ion from degradation process can induce peri-implant inflammation that can decrease the long-term success of implant-supported prostheses. The main aim of this study was to evaluate the influence of 1.23% sodium fluoride 1.23% and hydrogen peroxide 35% on topographical changes and the release of metallic ions from dental implant systems.

2. Material and Methods

2.1 Sample preparation

Morse taper implant systems (Titamax CM, Neodent®, Curitiba, Brazil) were used in this study. Abutments were torqued at 15 Ncm on their respective implants using a Lutron digital torquemeter (Lutron TQ8800, Taiwan).

Then, the abutment-implant assemblies were embedded in acrylic resin (Technovit 7200 VLC, Kulzer, Wehrheim, Germany) and cross-sectioned along the vertical axis of the implant using a precise cutting machine (Isomet 1000). The cross-sectioned samples were wet ground down to 2400 Mesh silicon carbide sandpapers followed by polishing with alumina particles (1 and 0.03 µm at diameter). After that, the samples were ultrasonically cleaned in isopropyl alcohol for 10 min, and then in distilled water for 5 min. The cross-section method allowed the analysis along the abutment-implant connection by microscopy and profilometry. After preparation, samples were divided into two groups: 1) FG: samples immersed in sodium fluoride 1.23% at pH 4 (DFL) for 16 min; 2) PG: samples immersed in hydrogen peroxide 35% at pH 7 (Whiteness HP) for 16 min. For all the samples, an area was selected (0.8 x 0.8mm) at the level of the critical abutment-implant zone considering the interaction of substances in the oral cavity (Figure 1A).

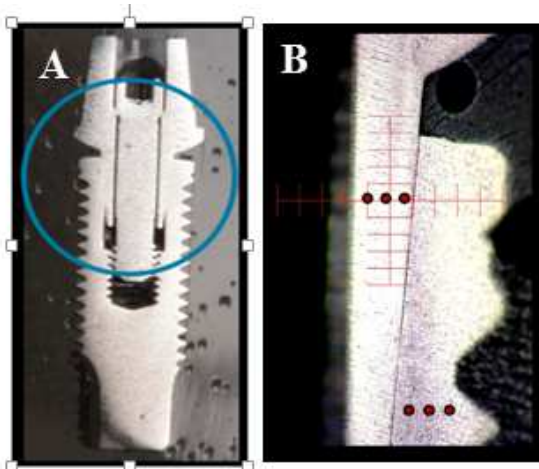


FIGURE 1. (A) Optical micrographs of the selected area for immersion and analysis. (B) Areas for optical profilometric analyses.

Within the critical zone indicated in Fig. 1A, different areas of the implant and the abutment were analysed by SEM and optical profilometry.

The solutions were applied according to the manufacturer's recommendations. On FG group, the selected areas were immersed in fluoride peroxide 1.23% at four periods of 4 min (16 min) with water cleaning of the samples between each application. On PG, the selected areas were immersed in hydrogen peroxide 35% for 16 min. The samples were ultrasonically cleaned in isopropyl alcohol for 10 min, and then in distilled water for 5 min.

2.2. Topographic analysis by Scanning Electron Microscopy (SEM)

Before and after immersion in fluoride and hydrogen peroxide gels, the samples were analyzed by Scanning Electron Microscopy (JEOL-JSM, model T-330 A) coupled to an energy dispersive spectrophotometer (EDS). Different areas in the critical zone were inspected to obtain

micrographs at magnification ranging from of 30 to 4000 X at secondary electrons (SE) and backscattered (BSE) mode at 10 kV.

2.3. Topographic analysis by optical profilometry

The roughness of the abutment and the dental implant was analysed using optical profilometry (DektakXT Profilometer) at three six different areas within the critical zone in all samples ($n = 18$), (Fig. 2). For optical profilometry, the following parameters were considered: length measurement at 2 mm, cut off at 0.25 mm and speed of 30 s before and after immersion. The roughness values were obtained regarding Ra roughness parameter that consists in the arithmetic mean value between the peak and valley height values in the effective roughness profile.

2.4. Mass Spectrometry with source of Inductive Coupled Plasma (ICP-MS)

After immersion time of the samples, fluoride (2 ml.) and hydrogen peroxide (0.5 ml) were collected and stored in sterile recipients under 4 ° C. The concentration of metallic ions in the solutions were analysed using a Mass Spectrometry with Inductive Coupled Plasma, ICP-MS (Perkin Elmer NexION 300D, Shelton, USA). The samples were digested in closed recipients with the addition of 1 ml of bi-distilled HNO₃ by microwave method. Appropriate dilution was performed for the ICP-MS analysis.

2.5. Statistical Analysis

Results were statistically analysed by analysis *t*-student test, at a significance level of $p < 0.05$ by using the SPSS 17.0 software.

3. Results

3.1. Morphological analysis of the cross-sectioned areas

Micrographs of cross-sectioned areas obtained by SEM revealed the scratches from sample preparation by grinding and polishing (Fig 2AB).

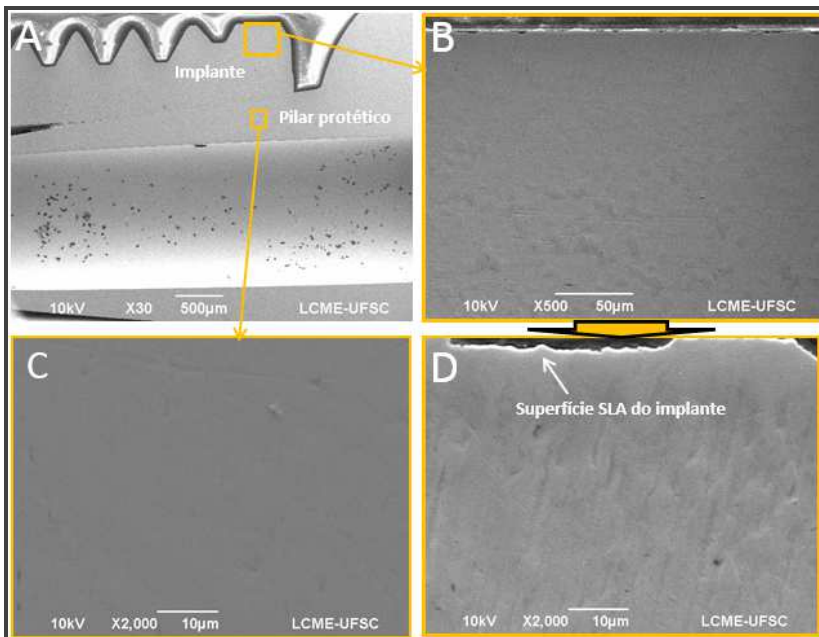


Figure 2. (A) Micrograph of cross-sectioned Morse taper implant-abutment assembly. Micrographs corresponding to the implant (B, D) and abutment (C) areas. Micrographs obtained by scanning electron microscopy (SEM) obtained on secondary electron mode (SE) at 10 kV before immersion in the solutions.

Surface changes were detected on the surface of the samples after the immersion in sodium fluoride gel 1.23% (Fig. 3). Morphological aspects like surface oxidation and material loss due to corrosion were noticed on the micrographs, as shown in Figure 3.

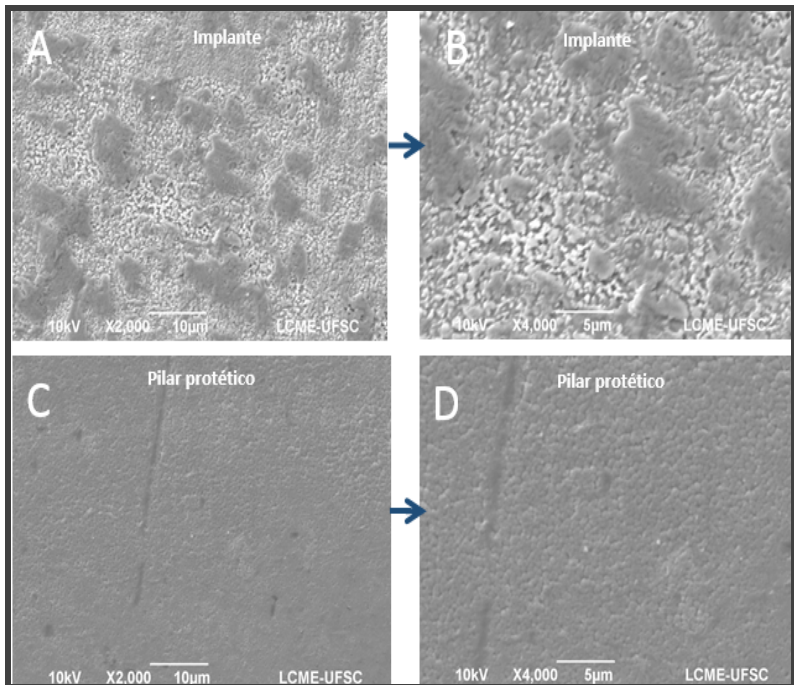


Figure 3. Micrographs obtained after immersion in fluorides (FG Group). (A and B) Micrographs of the cross-sectioned implant showed altered topography. Morphological characteristics of surface oxidation and material loss due to corrosion. (C and D) Micrographs of the cross-sectioned abutment with alteration of the surface by intergranular corrosion

There was not possible detect surely surface changes of implant or even abutments after immersion in Hydrogen Peroxide 35% (Fig. 4).

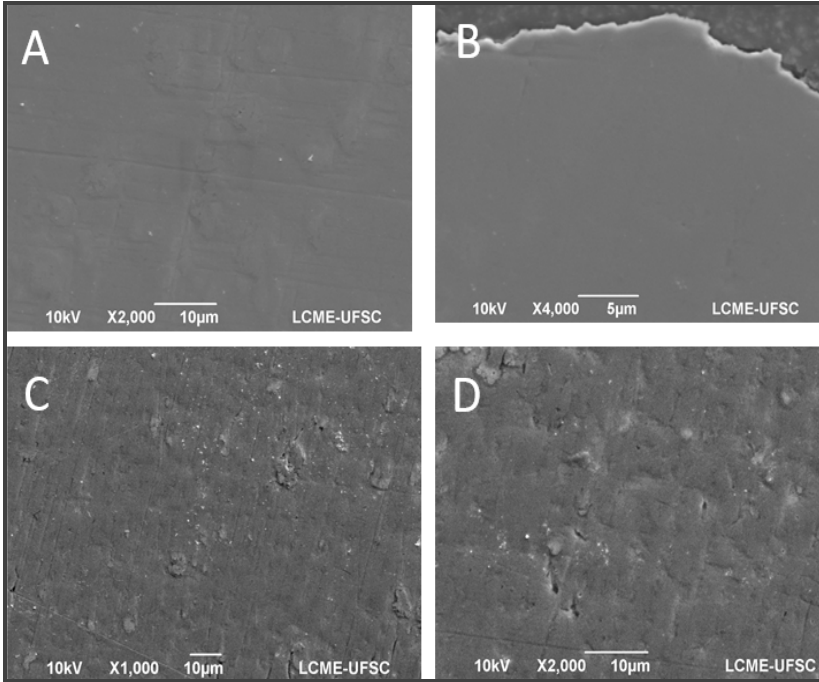


Figure 4. Micrographs after immersion in Hydrogen Peroxide 35% (GP group). (A and B) Implant sectional micrographs (A, B) and abutment (C and D).

1.2. Roughness analysis by optical profilometry

The mean values of Ra roughness for implant and abutment before and after immersion in sodium fluoride 1,23% are shown in Figure 5 and 6.

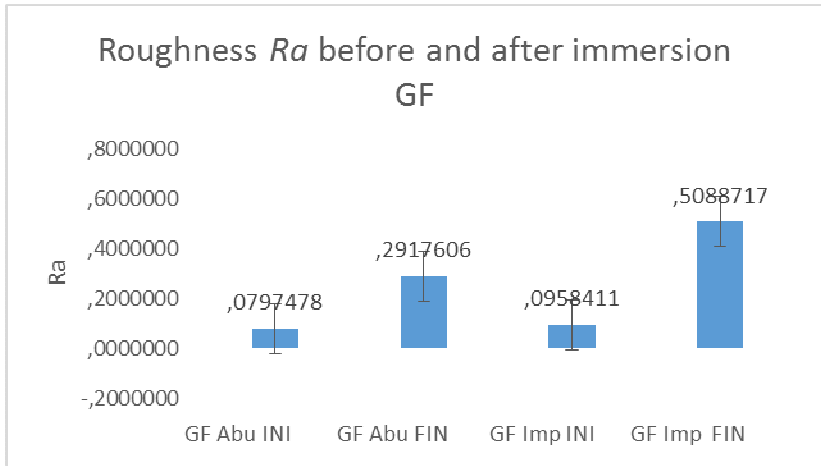


Figure 5. *Ra* Roughness mean values for implant and abutment, before and after immersion in sodium fluoride 1,23%.

Before immersion in fluoride medium, the mean values of *Ra* roughness for implant and abutment are different due to the grinding and polishing on this kind of sample preparation. However, the results revealed an increase of *Ra* roughness for both implant (Table 1A) and abutment (Table 1B) after immersion in sodium fluoride 1.23%.

Table 1A: Statistical analysis of the results of *Ra* roughness for implant (IMP) areas after immersion in fluoride gel (1.23% NaF).

	GROUP	N	Mean	Std. Deviation	p
GF Implant	Before	18	,0958411	,02415603	,000
	After	18	,5088717	,09732138	,000

Table 1B: Statistical analysis of the results of *Ra* roughness for abutment after immersion in fluoride gel (1.23% NaF)

	GROUP	N	Mean	Std. Deviation	p
GF Abutment	Before	18	,0797478	,02223743	,000
	After	18	,2917606	,09003507	,000

For peroxide group (PG), the mean values of *Ra* roughness before and after immersion in hydrogen peroxide are shown in Figure 6.

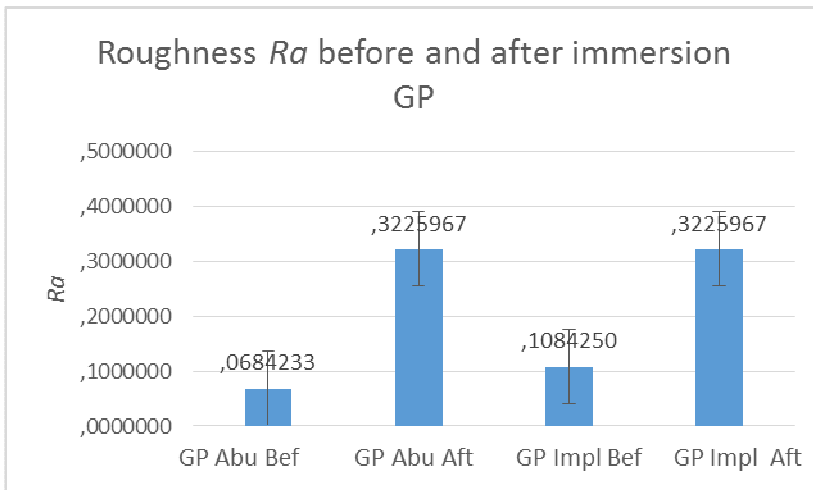


Figure 6. Mean values of *Ra* roughness for implant and abutment before and after immersion in hydrogen peroxide 35%.

Table 2A : Statistical analysis of the results of Ra roughness for implant surfaces before and after immersion in hydrogen peroxide.

	GROUP	N	Mean	Std. Deviation	p
GP Implant	Before	18	,1084250	,02295091	,000
	After	18	,3225967	,07261194	,000

Table 2B : Statistical analysis of the results of Ra roughness for the abutment surfaces before and after immersion in hydrogen peroxide.

	GROUP	N	Mean	Std. Deviation	p
GP Abutment	Before	18	,0684233	,02236720	,000
	After	18	,3225967	,07261194	,000

3.3. Analysis of ion release by Mass Spectrometry with Inductively Coupled Plasma ICP - MS . (ICP - MS)

The results of the ICP – MS analyses revealed a high content of metallic ions of Ti, Al and V released into the solution of sodium fluoride 1.23 % (FG). This result confirms the degradation process of the delivery system. (Table 3)

Table 3. Metallic ions contents in the solutions of sodium fluoride.

Metals	GF1 ($\mu\text{g/mL}$)	GF2 ($\mu\text{g/mL}$)	GF3 ($\mu\text{g/mL}$)
Al	$3,97 \pm 0,17$	$2,53 \pm 0,16$	$1,57 \pm 0,04$
Ti	$11,00 \pm 0,06$	$11,86 \pm 0,08$	$11,71 \pm 0,04$
V	$0,04 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$

The group immersed in a solution of hydrogen peroxide showed concentrations of metallic ions below the values for the FG group. (Tab. 4)

Table 4. Metallic ion contents in the solutions of hydrogen peroxide.

Metals	GP1 ($\mu\text{g/mL}$)	GP2 ($\mu\text{g/mL}$)	GP3 ($\mu\text{g/mL}$)
Al	$0,31 \pm 0,08$	$0,47 \pm 0,07$	$1,11 \pm 0,01$
Ti	$0,53 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,03$
V	$0,04 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$

Statistical analysis evidencio differentiates statistically significant between the groups for the concentration of ions Aluminum and Titanium, but did not differentiate between groups for ion Vanadium (Tab 5)

Table 5. Statistical analysis of the results of concentration of ions released between groups

	Grupo	N	Mean	Std. Deviation	p
Al	GF	3	2,6900	1,20797	,049
	GP	3	,6300	,42332	
Ti	GF	3	11,52	,459	,000
	GP	3	1,00	,411	
V	GF	3	,0500	,02646	,725
	GP	3	,0567	,01528	

4. Discussion

In this study, results obtained by the association between profilometry, SEM and ICP-MS techniques were useful to show alteration of the dental implant systems surface in contact with sodium fluoride 1.23% or hydrogen peroxide 35% for 16 min considering the application protocol used in dental practice. Considering the results obtained in this study by SEM, it was possible to detect morphological aspects of excessive oxidation and material loss on implant surface and aspects of intergranular corrosion on abutment after immersion for 16 min in 1.23 % sodium fluoride 1.23% at pH 4. Corroborating with the findings of the present study, the results in a previous study of Nakagawa *et al.* (1999) revealed localized corrosion in fluorides at concentrations of 0.02 to 2.0 % NaF at pH 3 to 7 after corrosion tests using potentiodynamic polarization. That study also revealed a decrease in corrosion resistance of titanium at lower concentration of fluoride being affected by the association with the decrease of pH. Such data have stimulated several other studies to clarify the effect of therapeutic substances fluoride on surfaces of titanium structures for oral rehabilitation.²⁵³⁵

The study of Reclaru and Meyer (1998) showed the corrosion behavior of e CP Ti after immersion for 24 h in 0.1 % at pH ranging from 6.15 down to 3.0. Localized corrosion was detected by SEM after immersion at pH below 3.5 for 24 hours. In the study by Sartori *et al.* (2009), the results of SEM analysis of titanium surfaces showed no pitting corrosion after immersion in NaF 0.15 % for 184 h.

Therapeutic bleaching agents based on carbamide or hydrogen peroxide has also been shown to affect the corrosion resistance of titanium.^{16,17,18,19}

In the present study, hydrogen peroxide 35% at pH 7 was applied onto the implant system surface. On SEM analysis, no signs of localized corrosion could be noticed on dental implant systems although roughness results showed a statistically significant increase in the mean value of *Ra* roughness) when compared with their initial roughness (before immersion).

In the study of Mabileau *et al.* (2005), *Ra* roughness and topography of titanium samples immersed in fluorides, peroxides and lactic acid were analyzed by AFM associated with SEM analyses. The results showed changes of titanium surfaces in hydrogen peroxide 0.1-10% . In the

study performed by Faverani *et al.* (2013), titanium and Ti6Al4V surfaces were evaluated by SEM after immersion in solutions based on Soda and peroxide diluted in artificial saliva evaluated. The results revealed significant changes on the titanium surface that can affect the long-term success of the implant.

In literature, most studies use fluorides diluted in Fusayama's artificial saliva solutions at pH 5, to simulate the oral environment in terms of corrosion behavior and longer possibility of contact with fluoride-based substances in oral cavity. Corrosion measurement techniques can be used for those corrosion tests such as open circuit potential, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy.

In the present study, the solutions analyzed after contact with dental implant systems showed the presence of titanium Ti , Al and V ions with the highest contents found in the group FG. Literature data have revealed the release of Al- and V-ions caused by passive film dissolution, though those alloying elements confer good mechanical properties to Ti-alloys (Niinomi, 2003). Manaranche *et al.* (2007) classified the chemical corrosion of metallic materials in three classes based on the ion release: Class I) 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ week or less; Class II) 10-100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ week or less; Class III) 100-1000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ week (Manaranche, Hornberger, 2007). Based on that study, alloys of class III could stimulate an adverse biological response in patients due the high release of ions. In that respect, CP titanium and Ti6Al4V alloy could induce adverse biological reactions when in contact with high fluoride concentrations (Niinomi, 2003; Manaranche, Hornberger, 2007, Wang *et al.*, 2007).

5. Conclusions

This study evaluated the surface modification of implant systems in contact with Sodium Fluoride 1.23 % or hydrogen peroxide 35 %. Within the limitations of an *in vitro* study, this methodology could control different factors associated with the change of titanium surface process to find a direct effect of potentially corrosive substances.

It can be concluded that both substances promoted changes in the surface of dental implant systems being more severe after immersion in sodium fluoride 1,23% gel. The changes caused by sodium fluoride

were detected by scanning electron microscopy as localized corrosion of the implant and abutment. A higher content of ions of Ti, Al, V were found in solutions containing fluoride when compared to hydrogen peroxide after contact with the implant systems. Although not clearly detected by scanning electron microscopy, the surface change caused by hydrogen peroxide 35 % was also significant, considering the *Ra* roughness mean values . However, this change was not as severe as that generated by fluoride as indicated by the results of content of ions released into the corrosive medium.

Considering the consequences generated by the degradation of titanium-based structures in the oral cavity, professionals should be alert to the composition of fluoride and hydrogen peroxide solutions applied in clinical practice.

REFERENCES

1. Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater Sci Eng A*, 243 231–236. (1998)
2. Cruz, AH ; Souza, J.C.M. ; Henriques, M ; ROCHA, L. A. . Tribocorrosion and Bio-Tribocorrosion in the oral environment: The case of dental implants. *Biomedical tribology*. Stanford: Nova Science Publishers, 2011, v. 1, p. 1-33.
3. Bhattarai SR, Khalil KA, Dewidar M, Hwang PH, Yi HK, Kim HY (2008). Novel production method and in-vitro cell compatibility of porous Ti-6Al-4V alloy disk for hard tissue engineering. *J Biomed Mater Res A* 86:289-299.
4. Long M, Rack HJ (1998). Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials* 19:1621-1639.
5. Papakyriacou M, Mayer H, Pypen C, Plenk H, Stanzl-Tschegg S (2000). Effects of surface treatments on high cycle corrosion fatigue of metallic implant materials. *Int J Fatigue* 22:873-886
6. Brunette D, Tengvall P, Textor M, Thomsen P (2001). *Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications*. 1st ed. Berlin: Springer
7. Lewis AC, Kilburn MR, Papageorgiou I, Allen GC, Case CP (2005). Effect of synovial fluid, phosphate-buffered saline solution, and water on the dissolution and corrosion properties

- of CoCrMo alloys as used in orthopedic implants. *J Biomed Mater Res A* 73:456-467.
8. Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K. Effect of fluoride and dissolved oxygen concentrations on the corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys. *Dent Mater J* 2002;21:83–92.
 9. Sjögren, LDS, Sletten, Jon E. Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by Millipore filter, agar overlay, and MTT tests. Scandinavian Institute of Dental Materials, Haslum, Norway, 2000
 10. Esposito M, Lausmaa J, Hirsch JM, Thomsen P. Surface analysis of failed oral titanium implants. *J Biomed Mater Res* 1999;48:559–68.
 11. Mayouf, Al-Swayih A., Al-Mobarak N., Al-Jabab A., Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media, *Materials Chemistry and Physics*. 86 (2004) 320-329.
 12. TOUMELIN-CHEMLA et al., 1996 sartori
 13. Pan J, Leygraf C, Thierry D, Ektessabi AM. Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO₂ Wlms deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering. *J Biomed Mater Res* 1997;35:309–18.
 14. Nakagawa M., Matsuya S., Shiraishi T., Ohta M., Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use, *Journal of Dental Research*. 78 (1999) 1568-1572.
 15. Al-Salehi SK, Hatton PV, Miller CA, McLeod C, Joiner A. The effect of carbamide peroxide treatment on metal ion release from dental amalgam. *Dental Mater* 2006;22:948–953.
 16. Kedici SP, Aksut AA, Kilicarslan MA, Bayramoglu G, Gokdemir K. Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. *J Oral Rehabil* 1998;25:800–808.
 17. Chaturvedi TP. An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys). *Indian J Dent Res* 2009;20: 91–98.
 18. Faverani LP, Barão VA, Ramalho-Ferreira G, Ferreira MB, Garcia-Júnior IR, Assunção WG. Effect of bleaching agents and soft drink on titanium surface topography. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2013 May 10. doi: 10.1002/jbm.b.32949.

19. Oshida Y, Sellers CB, Mirza K, Farzin-Nia F. 2005. Corrosion of dental metallic materials by dental treatment agents. *Materials Science and Engineering*, 25: 243-348.
20. Broggini N, McManus LM, Hermann JS, Medina R, Schenk RK, Buser D, Cochran DL. (2006). Peri-implant Inflammation Defined by the Implant-Abutment Interface. *J Dent Res*, 85: 473-478.
21. Tomas Albrektsson, MD, PhD, ODhc, RCPSG; Daniel Buser, DDS, DMD;† Stephen T. Chen, MDSc, PhD; David Cochran, DDS, PhD, Dr hc; Hugo DeBruyn, DDS, MSc, PhD; Torsten Jemt, DDS, PhD; Sreenivas Koka, DDS, PhD; Myron Nevins, DDS; Lars Sennerby, DDS, PhD; Massimo Simion, MD, DDS; Thomas D. Taylor, DDS, MSD, FACP; Ann Wennerberg, DDS, PhD (2012) Statements from the Estepona Consensus Meeting on Peri-implantitis, February 2–4, 2012
22. Fais L, Carmello J, Spolidorio D, Adabo G, Streptococcus Mutans Adhesion to Titanium After Brushing with Fluoride and Fluoride-Free Toothpaste Simulating 10 Years of Use; *Int J Oral Maxillofac Implants*. 2013 Mar-Apr;28(2):463-9. doi: 10.11607/jomi.2452.
23. Souza JCM, Barbosa SL, Ariza E, Celis J-P, Rocha LA. Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides. *Wear*. 2012 292: 82-88
24. Correa C , Rico J, Belon R, Sartori R, Vaz LG. Fatigue and Fluoride Corrosion in *Streptococcus mutans* Adherence to Titanium-Based Implant/Component Surfaces. *Journal of Prosthodontics*, 2009
25. Aziz-Kerrzo, M.; Conroy, R. G.; Fenelon, A. M.; Farrell, S. T.; Breslin, C. B. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. *Biomaterials*, Guildford, v. 22, n. 12, p. 1531-1539, June 2001.
26. Huang HH. Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy. *Biomaterials* 2003;24: 275–282.
27. Esposito M, Lausmaa J, Hirsch JM, Thomsen P. Surface analysis of failed oral titanium implants. *J Biomed Mater Res* 1999;48:559–68.
28. Mabileau G, Bourdon S, Joly-Guillou M, Filmon R, Baslé M, Chappard D, Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic

- acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium, *Acta Biomaterialia*. 2 121-129, (2006)
29. STRIETZEL, R.; HÖSCH, A.; KALBFLEISCH, H.; BUCH, D. In vitro corrosion of titanium. *Biomaterials*, Guildford, v. 19, n. 16, p. 1495-1499, Aug. 1998.
 30. KOIKE, M.; FUJII, H. The corrosion resistance of pure titanium in organic acids. *Biomaterials*, Guildford, v. 22, n. 21, p. 2931-2936, Nov. 2001.
 31. KANEKO, K.; YOKOYAMA, K.; MORIYAMA, K.; ASAOKA, K.; SAKAI, J.; NAGUMO, M. Delayed fracture of beta titanium orthodontic wire in Fluoride aqueous solutions. *Biomaterials*, Guildford, v. 24, n. 12, p. 2113-2120, May
 32. SCHIFF, N.; GROSGOGEAT, B.; LISSAC, M.; DALARD, F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials*, Guildford, v. 23, n. 9, p. 1995-2002, May 2002.
 33. Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T, Ohta M. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. *J Dent Res* 1999;78:1568–72.
 34. TAKEMOTO, S.; HATTORI, M.; YOSHINARI, M.; KAWADA, E.; ODA, Y. Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin. *Biomaterials*, Guildford, v. 26, n. 8, p. 829-837, Mar. 2005
 35. Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K. Corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys in fluoride-containing solutions. *Dent Mater J* 2001;20:30514.
 36. Mjoberg B, Hellquist E, Mallmin H, Lindh U. Aluminum, Alzheimer's disease and bone fragility. *Acta Orthop Scand* 1997;68: 511–514.
 37. Karrholm J, Frech W, Nivbrant B, Malchau H, Snorrason F, Herberts P. Fixation and metal release from the Tifit femoral stem prosthesis: 5-year follow-up of 64 cases. *Acta Orthop Scand* 1998;69:369–378.
 38. Jacobs JJ, Gilbert JL, Urban RM. Corrosion of metal orthopaedic implants. *J Bone Joint Surg Am* 1998;80:268–282.
 39. Sjögren, LDS, Sletten, Jon E. Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by Millipore filter, agar overlay, and MTT tests. *Scandinavian Institute of Dental Materials*, Haslum, Norway, 2000

40. Manaranche C, Hornberger H. (2007). A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. *Dental Materials*, 23: 1428-1437.

4. REFERÊNCIAS

Aitchison I, Cox B. Interpretation of fractographs of SCC in hexagonal metals. *Corrosion* 1972;28:83–7.

Albrektsson, T; Buser, D; Chen, S, T; Cochran, D; DeBruyn, H; Jemt, T; Koka, S; Nevins, M; Sennerby, L; Simion, M; Taylor, T; Wennerberg, A(2012) Statements from the Estepona Consensus Meeting on Peri-implantitis, February 2–4, 2012. *Clinical Implant Dentistry and Related Research*, Volume 14, Number 6, 2012

Al-Salehi SK, Hatton PV, Miller CA, McLeod C, Joiner A. The effect of carbamide peroxide treatment on metal ion release from dental amalgam. *Dental Mater* 2006;22:948–953

Bhattacharai SR, Khalil KA, Dewidar M, Hwang PH, Yi HK, Kim HY (2008). Novel production method and in-vitro cell compatibility of porous Ti-6Al-4V alloy disk for hard tissue engineering. *J Biomed Mater Res A* 86:289-299

Branemark PI, Zarb GA and Albrektsson. (1987). *Tissue Integrated Prostheses: Osseointegration in Clinical Dentistry*. Chicago, Quintessence Publishing Co .

Broggini N, McManus LM, Hermann JS, Medina R, Schenk RK, Buser D, Cochran DL. (2006). Peri-implant Inflammation Defined by the Implant-Abutment Interface. *J Dent Res*, 85: 473-478.

Brown SA. Cellular uptake of titanium and vanadium from addition of salts or fretting corrosion in vitro. *J Biomed Mater Res* 1994; 26: 241-246

Chaturvedi TP. An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys). *Indian J Dent Res* 2009;20: 91–98

Brunette D, Tengvall P, Textor M, Thomsen P (2001). *Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications*. 1st ed. Berlin: Springer
Cruz, AH ; Souza, J.C.M. ; Henriques, M ; ROCHA, L. A. . Tribocorrosion and Bio-Tribocorrosion in the oral environment: The

case of dental implants. *Biomedical tribology*. Stanford: Nova Science Publishers, 2011, v. 1, p. 1-33.

Dissemination of Wear Particles to the Liver, Spleen, and Abdominal Lymph Nodes of Patients with Hip or Knee Replacement. *J Bone Joint Surg Am*, 82: 457.

Ekstrand J, Oliveby A. Fluoride in the oral environment. *Acta Odontol Scand*. 1999 Dec;57(6):330-3.

Fais L, Carmello J, Spolidorio D, Adabo G, Streptococcus Mutans Adhesion to Titanium After Brushing with Fluoride and Fluoride-Free Toothpaste Simulating 10 Years of Use; *Int J Oral Maxillofac Implants*. 2013 Mar-Apr;28(2):463-9. doi: 10.11607/jomi.2452.

Faverani LP, Barão VA, Ramalho-Ferreira G, Ferreira MB, Garcia-Júnior IR, Assunção WG. Effect of bleaching agents and soft drink on titanium surface topography. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2013 May 10. doi: 10.1002/jbm.b.32949.

Goodman, S. B. (2007). Wear particles, periprosthetic osteolysis and the immune system. *Biomaterials*, 28: 5044–5048.

Jacobs JJ, Gilbert JL, Urban RM. Corrosion of metal orthopaedic implants. *J Bone Joint Surg Am* 1998;80:268–282.

Jones F, Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials, *Surface Science Reports*. 42 (2001) 75-205.

Karrholm J, Frech W, Nivbrant B, Malchau H, Snorrason F, Herberts P. Fixation and metal release from the Tifit femoral stem prosthesis: 5-year follow-up of 64 cases. *Acta Orthop Scand* 1998;69:369–378

Kedici SP, Aksut AA, Kilicarslan MA, Bayramoglu G, Gokdemir K. Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. *J Oral Rehabil* 1998;25:800–808.

Kononen MHO, Lavonius ET, Kivilahti K. SEM observations on stress corrosion cracking of commercially pure titanium in a topical fluoride solution. *Dent Mater* 1995;11:269–72.

Landolt, D. (2006). Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion systems. *J Phys D: Appl Phys*, 39: 3121–3127

Lewis AC, Kilburn MR, Papageorgiou I, Allen GC, Case CP (2005). Effect of synovial fluid, phosphate-buffered saline solution, and water on the dissolution and corrosion properties of CoCrMo alloys as used in orthopedic implants. *J Biomed Mater Res A* 73:456-467.

Liu Y, Xu Z, Li X. Cytotoxicity of titanium dioxide nanoparticles in rat neuroglia cells. *Brain Inj*. 2013;27(7-8):934-9. doi: 10.3109/02699052.2013.793401

Long M, Rack HJ (1998). Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials* 19:1621-1639.

Mabilleau G, Bourdon S, Joly-Guillou M, Filmon R, Baslé M, Chappard D, Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium, *Acta Biomaterialia*. 2 121-129, (2006)

Mayouf, Al-Swayih A., Al-Mobarak N., Al-Jabab A., Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media, *Materials Chemistry and Physics*. 86 (2004) 320-329

Mjoberg B, Hellquist E, Mallmin H, Lindh U. Aluminum, Alzheimer's disease and bone fragility. *Acta Orthop Scand* 1997;68: 511–514.

Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T, Ohta M. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. *J Dent Res* 1999;78:1568–72

Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K. Corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys in fluoride-containing solutions. *Dent Mater J* 2001;20:30514.

Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K. Effect of fluoride and dissolved oxygen concentrations on the corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys. *Dent Mater J* 2002;21:83–92.

Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K. The effect of Pt and Pd alloying additions on the corrosion behavior of titanium in fluoride-containing environments, *Biomaterials* 26 (2005) 2239–2246

Niinomi, M.. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater Sci Eng A*, 243 231–236. (1998)

Oshida Y, Sellers CB, Mirza K, Farzin-Nia F. 2005. Corrosion of dental metallic materials by dental treatment agents. *Materials Science and Engineering*, 25: 243-348.

Papakyriacou M, Mayer H, Pypen C, Plenk H, Stanzl-Tschegg S (2000). Effects of surface treatments on high cycle corrosion fatigue of metallic implant materials. *Int J Fatigue* 22:873-886

Sjögren, LDS, Sletten, Jon E. Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by Millipore filter, agar overlay, and MTT tests. *Scandinavian Institute of Dental Materials*, Haslum, Norway, 2000

Souza JCM, Barbosa SL, Ariza E, Celis J-P, Rocha LA. Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides. *Wear*. 2012 292: 82-88

Souza JCM, Henriques M, Oliveira R, Teughels W, Celis JP, Rocha LA. Do oral biofilms influence the wear and corrosion behavior of titanium? *Biofouling*. 2010; 26(4): 471-478.

Spurrier J, Scully JC. Fractographic aspects of the stress corrosion cracking of titanium in a methanol/HCl mixture. *Corrosion* 1972;28:453–63

Urban RM, Jacobs JJ, Tomlinson MJ, Gavrilovic J, Black J, Peoc'h M. (2000).

Watson PS, Pontefract HA, Devine DA, Shore RC, Nattress BR. (2005). Penetration of Fluoride into Natural Plaque Biofilms. *J Dent Res*, 84: 451-455.

