

VITI DA IMPIANTO

COMPOSIZIONE SUPERFICIALE

VALUTAZIONE MEDIANTE XPS

Il successo di un impianto è, in buona misura, legato alla complessa serie di eventi che avvengono all'interfaccia tra la superficie dell'impianto stesso ed il tessuto osseo (4, 7). In effetti il titanio deve il proprio dominio incontrastato come materiale da impianto alle caratteristiche chimiche della sua superficie che, come diffusamente descritto da Branemark e Coll. (5), consente una connessione funzionale con il tessuto osseo. Poiché la composizione e le caratteristiche chimiche della superficie delle viti giocano un ruolo fondamentale in implantologia, un intenso sforzo di ricerca è stato dedicato allo studio ed alla caratterizzazione delle proprietà superficiali dei materiali da impianto (3, 11). È stato osservato che la contami-

M. Bellanda
***M. Morra**
***C. Cassinelli**

Libero professionista
Alessandria
* Nobil BioRicerche
Villafranca d'Asti

nazione superficiale indotta dalla sterilizzazione altera il comportamento delle cellule su superfici di titanio (8). Il grado di contaminazione da molecole organiche influenza sicuramente i fenomeni bioadesivi (2).

Alla luce delle precedenti considerazioni sul consolidato effetto del grado di pulizia o contamina-

zione superficiale sull'interazione tra materiali e tessuti biologici, è lecito domandarsi quale sia la qualità superficiale dei materiali presenti sul mercato. Infatti, il processo di produzione prevede il contatto della superficie di titanio con utensili, con i loro lubrificanti, l'esposizione ad aria più o meno pulita, le fasi di lavaggio e sgrassaggio, la sterilizzazione. In ognuna di queste fasi la superficie viene a contatto con composti chimici che ne influenzano la composizione. In sostanza, mentre il materiale di partenza è praticamente identico per tutti i prodotti offerti sul mercato, le caratteristiche delle superfici possono essere completamente differenti.

La composizione chimica della superficie di una vite da impianta-

TABELLA I - COMPOSIZIONE SUPERFICIALE (% ATOMICO) DEGLI 8 CAMPIONI ANALIZZATI

Campione	Ti	O	C	Si	Cl	Ca	Mg	Na	N	F	P	S	Zn	Pb
1	4,7	24,6	66,5	0,8	0,1	1,8		0,2	1,0			0,2		0,2
2	7,6	29,5	51,1	1,9	0,8	0,2		0,5	2,2	5,5		0,6		0,1
3	11,4	37,1	46,7	1,9	0,1	1,5		0,4	0,7				0,2	
4	13,1	46,2	33,8	0,7	0,3	0,1	0,6		3,2		2,0			
5	1,4	18,2	76,5	0,6	0,3	0,6	0,2		2,1		0,1			
6	12,3	39,4	41,9	2,1	0,2	0,2	0,2		1,7	1,6	0,3			0,1
7	8,5	30,5	54,9	0,5	0,1	0,3	1,0	0,2	2,9		1,0			0,1
8	1,6	20,6	73,2	3,0	0,1	0,2	0,2	0,2	0,6	0,1	0,2			

to è una variabile importante, che può discriminare tra prodotto e prodotto ed influenzare l'esito applicativo.

In questo lavoro abbiamo valutato mediante Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X la composizione superficiale di 8 diverse viti da impianto presenti sul mercato

I campioni esaminati rappresentano un'ampia fetta (per diffusione e gamma di prezzo) dell'attuale offerta di materiali per implantologia.

La valutazione delle caratteristiche chimico-fisiche delle superfici dei materiali è una disciplina complessa, che si avvale di tecniche di indagine estremamente sofisticate (6).

Tra queste, la Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X (comunemente abbreviata XPS) è probabilmente la tecnica d'elezione. Senza voler entrare nei dettagli, l'XPS prevede il bombardamento del campione da analizzare con raggi X, in una camera da ultra-alto-vuoto. Come conseguenza dell'irraggiamento il campione emette elettroni, la cui intensità ed energia, correlate rispettivamente alla quantità e qualità degli elementi presenti nel campione, vengono misurate. L'aspetto interessante, ai fini dell'analisi superficiale, è che solo gli elettroni presenti nei primi strati atomici del materiale (circa 5 nm, nel caso dei metalli), riescono ad "uscire" dal campione e raggiungere l'analizzatore di elettroni. Per questo motivo il segnale misurato proviene solamente dalla superficie e ci consente di ottenere l'analisi quantitativa e qualitativa della porzione di materiale (la superficie, appunto) che entrerà direttamente a contatto con l'ambiente circostante.

1. MATERIALI E METODI

L'analisi della composizione chimica dei campioni è stata eseguita con uno strumento Perkin Elmer PHI 5500 ESCA System. Esso è dotato di una sorgente di raggi X monocromatica (anodo di Al), mantenuto a 14 kV con potenza di 200 W. Il diametro della zona analizzata è di circa 400 µm, la profondità analizzata è circa 5 nm.

La pressione all'interno della camera di analisi è stata mantenuta a circa 10^{-8} Pa.

I campioni sono stati estratti dalle confezioni sigillate e sterili ed immediatamente introdotti nella camera di analisi. Per ogni campione sono state esaminate sia la zona filettata sia quella non filettata: in ciascuna zona sono stati esaminati tre punti diversi, senza apprezzare significative differenze. I dati di composizione riportati rappresentano la media dei valori ottenuti.

2. RISULTATI

La composizione superficiale degli 8 campioni analizzati, come ottenuta dall'analisi XPS, è riportata nella tabella I. La prima osservazione è l'alto numero di elementi trovati sulla superficie delle viti in titanio. Un secondo aspetto immediatamente evidente è che la quantità di Ti effettivamente presente sulle superfici non supera, nel migliore dei casi, il 13,1%. Questa considerazione indica chiaramente la differenza tra il concetto teorico ed astratto di "superficie" di un materiale (che si tende ad immaginare come avente la stessa composizione del "corpo" del materiale) e quel-

lo che la superficie effettivamente è (10).

Passando ad un'analisi più dettagliata, le prime tre colonne della tabella riportano gli elementi che sarebbe naturale trovare nell'analisi superficiale di titanio: titanio stesso, ossigeno e carbonio. La presenza di ossigeno riflette la formazione, in superficie, di ossido di titanio. Come noto, il titanio metallico è troppo reattivo per resistere al contatto con l'ossigeno atmosferico, e la sua superficie viene rapidamente ricoperta da uno strato di ossido (alla cui formazione contribuisce anche il processo di passivazione cui, di solito, sono sottoposti gli oggetti in titanio). Il carbonio è comunemente osservato, in analisi XPS, sulla superficie dei metalli. Esso deriva dalla deposizione, sulla superficie stessa, di composti carboniosi comunemente presenti nell'atmosfera (anidride carbonica, idrocarburi). Bisogna però notare che se una percentuale di carbonio del 30-40% è "fisiologica", i dati evidenziano molto spesso dei valori al di fuori della norma. Ad esempio, nel campione 1 la percentuale di carbonio supera il 60%, nei campioni 5 ed 8 addirittura il 70%. Al contempo, la percentuale di titanio presente sulla superficie scende, nei due ultimi casi (5 e 8), a poco più dell'1%. Valori elevati di carbonio sono la migliore indicazione che il campione è "sporco". Infatti la presenza di una quantità eccessiva di carbonio indica che la superficie è ricoperta da grassi usati nella lavorazione, grasso delle mani, molecole organiche in genere. La quantità di contaminazione organica presente sulla superficie dei campioni può essere efficacemente indicata dall'osservazione del rap-

porto carbonio/titanio, riportato nella figura 1. Ovviamente, il grado di contaminazione superficiale cresce all'aumentare del rapporto. Come si può osservare, il grado di contaminazione superficiale organica varia enormemente nell'ambito dei campioni analizzati.

Dal punto di vista applicativo, il tessuto osseo a contatto con gli impianti, ad esempio, 4 (che contiene il 13% circa di titanio) ed 8 (che ne contiene solo poco più dell'1%) si troverà di fronte a due materiali completamente differenti.

Le colonne successive rivelano la

presenza di piccole quantità di elementi quali silicio, cloro, calcio, magnesio, sodio ed azoto che sono comunemente osservati sulla superficie di titanio e che possono essere considerati contaminanti "naturali" (9).

La loro presenza, nelle basse concentrazioni osservate, rientra nella norma. La concentrazione di azoto, piuttosto variabile, risente sicuramente dei diversi processi di passivazione (che comprendono bagni in acido nitrico) utilizzati. Verosimilmente imputabili ai processi di passivazione sono anche fluoro (acido fluoridrico, campioni 2, 6 e 8) e fosfo-

ro (acido fosforico, campioni 4, 5, 6, 7, 8).

Nelle tre ultime colonne sono evidenziati elementi inattesi: zolfo, zinco e piombo. La spiegazione più probabile della loro presenza è la contaminazione delle superfici delle viti da parte dei solventi utilizzati nei lavaggi o degli utensili con cui le viti stesse sono state realizzate. Al di là della spiegazione specifica, la presenza di metalli pesanti, seppure in quantità molto bassa, sulla superficie di un materiale destinato ad entrare in contatto permanente con tessuto biologico, risulta sicuramente sorprendente.

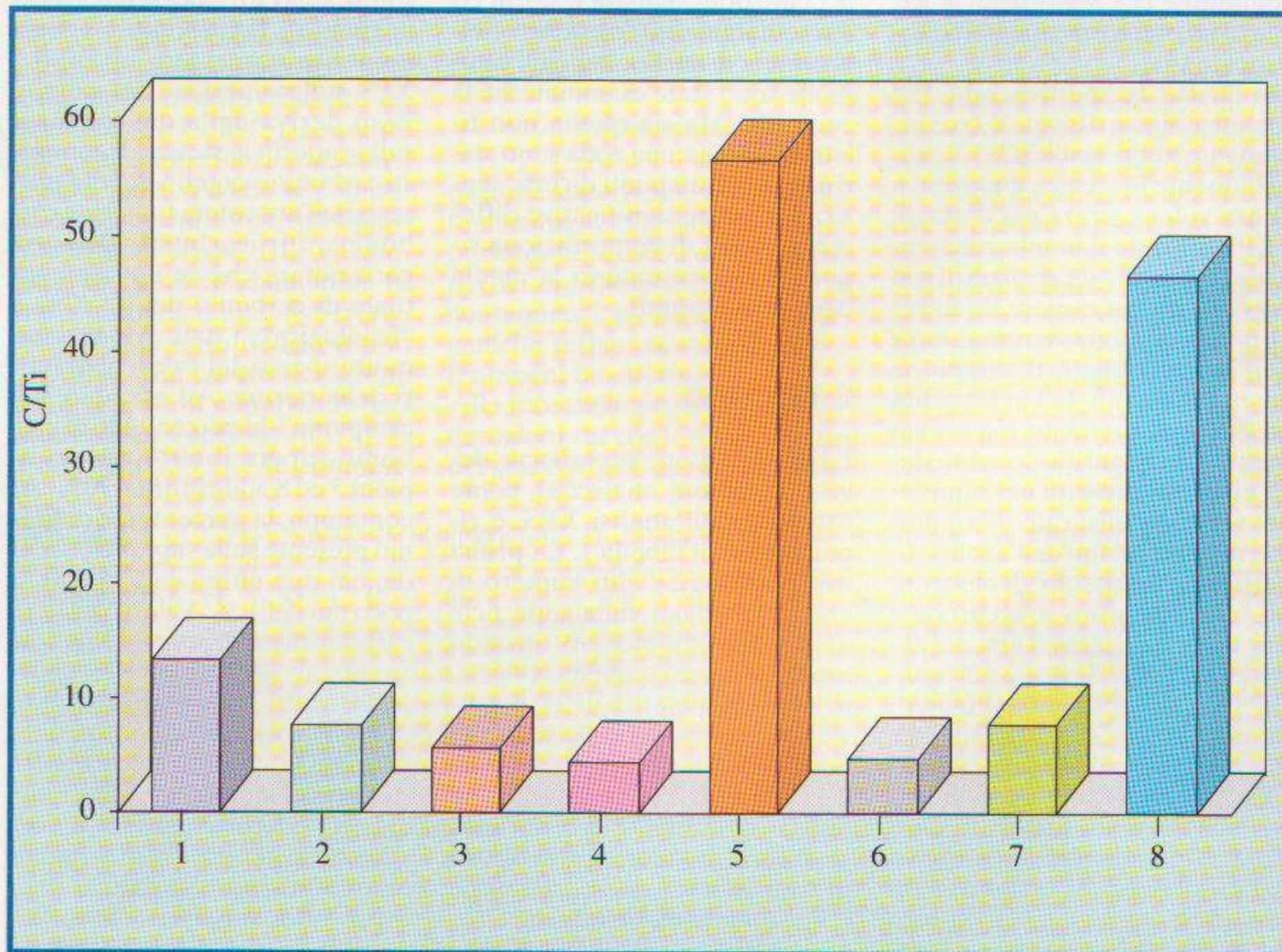


Fig. 1 - Rapporto carbonio/titanio osservato sui campioni analizzati

3. CONCLUSIONI

L'applicazione di una tecnica specifica come l'XPS allo studio di alcuni esemplari di viti in titanio presenti sul mercato permette, per quanto concerne la composizione superficiale, di trarre le seguenti conclusioni:

1) la superficie apparentemente uguale degli 8 prodotti porta, in realtà, l'impronta delle varie fasi che hanno reso possibile il passaggio da un pezzo di titanio ad una vite disegnata per svolgere un compito specifico e complesso. Le informazioni contenute in questa impronta sono così precise che nessuna delle 8 superfici analizzate, pur accomunate dalla stessa definizione "superfici di titanio", è uguale all'altra.

2) I campioni analizzati evidenziano un diverso grado di contaminazione organica (fig. 1). Nel caso dei campioni 5 ed 8 la percentuale di carbonio presente sulla superficie è così elevata che il titanio si riduce a poco più dell'1%.

3) La presenza di azoto, fluoro e fosforo indica probabilmente le diverse strategie utilizzate per il processo di passivazione.

4) Accanto ad elementi comunemente osservati, come impurità, sulle superfici di titanio sono presenti elementi inattesi. In particolare, i campioni 1, 2, 6 e 7 presentano tracce di piombo in superficie.

5) Alla luce delle precedenti considerazioni, il campione 4 è il più pulito. Infatti esso presenta il va-

lore più basso del rapporto C/Ti e non contiene altri elementi oltre a quelli normalmente presenti sulla superficie di titanio.

RIASSUNTO

La composizione superficiale di 8 viti da impianto presenti in commercio è stata valutata mediante Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X (XPS), una tecnica di analisi superficiale che consente di ottenere la composizione qualitativa e quantitativa degli strati atomici più esterni dei materiali. I risultati indicano che le viti analizzate sono caratterizzate da composizioni superficiali estremamente diverse, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo. A seconda dei trattamenti di pulizia usati, i campioni evidenziano un diverso grado di contaminazione da composti carboniosi, mentre il trattamento di passivazione utilizzato è chiaramente riflesso nella presenza di elementi quali fluoro, azoto o fosforo. In alcuni campioni sono stati trovati elementi inattesi, quali zinco e piombo.

SUMMARY

The surface composition of 8 different, commercially available, titanium fixtures was evaluated by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), a surface-sensitive technique that allows to obtain the qualitative and quantitative composition of the topmost atomic layers of materials. Results show that the tested fixtures are characterized by widely different surface compositions, both from the point of view of the kind and from the point of view of the amount of the chemical elements detected. Depending on the details of the cleaning routine used, samples show different degrees of surface contamination from ubiquitous organic, carbon-containing compounds, while the passivation treatment used is clearly reflected in the presence of elements such as fluorine, nitrogen or phosphorus. Unexpected elements such as zinc and lead were detected on some of the samples.

Parole chiave

Viti da impianto

Titanio

Composizione superficiale

BIBLIOGRAFIA

1. ALBREKTSSON T.: The Response of Bone to Titanium Implants. CRC Crit. Rev. Biocompat. Vol. 1: 53-84, 1984.
2. BAIER R.E., MEYER A.E., NATIELLA J.R., NATIELLA R.R., CARTER J.M.: Surface properties determine bioadhesive outcomes: methods and results. J. Biomed. Mater. Res. 18: 337-355, 1984.
3. BAIER R.E., MEYER A.E.: Implant Surface Preparation. Int. J. Oral Maxillofac. Implants 3: 9-20, 1988.
4. BALDONI M., ZANESI M., ARIELLO F., FAVALLI P.: Analisi dell'interfaccia osso-titanio. Odontostomatologia 5: 675-680, 1995.
5. BRANEMARK P.I.: Osseointegration and its experimental background. J. Prosthet. Dent. 57: 597-607, 1987.
6. GARBASSI F., MORRA M., OCCHIELLO E.: Polymer surfaces. From physics to technology. Cap. 3, Wiley, Chichester, 1994.
7. KASEMO B., LAUSMAA J.: Surface science aspects on inorganic biomaterials. CRC Crit. Rev. Biocompat. Vol. 2: 335-380, 1986.
8. KELLER J.C., DRAUGHN A., WIGHTMAN J.P., DOUGHERTY W.J., MELETIOU S.D.: Characterization of sterilized CP titanium implant surfaces. Int. J. Oral Maxillofac. Implants 5: 360-367, 1990.
9. LAUSMAA J., KASEMO B.: Surface spectroscopic characterization of titanium dental implant materials. Trans. 11th Annu. Meet. Soc. Biomater. 8: 12, 1985.
10. MORRA M., CASSINELLI C.: Il plasma freddo nel trattamento delle superfici. Le Scienze 315: 24-30, 1994.
11. WILLIAMS J.M., BUCHANAN R.A.: Ion implantation of surgical Ti-6Al-4V Alloy. Mater. Sci. Eng. 69: 237-242, 1985.

Nell'elenco dei campioni esaminati sono presenti i prodotti di: Nobelpharma, 3i, Swede-Vent, Imtec, Krugg, Implant Support, Interdental e di un produttore anonimo.