



ARAŞTIRMA / RESEARCH

Titanyum Dioksit Kaplama İşlemi İle Ortodontik Braketlere Antibakteriyel Özellik Kazandırılması – Pilot Çalışma

An Attempt to Acquire Antibacterial Features for Orthodontic Brackets by Titanium Dioxide Coating – A Pilot Study



Dr. Hakan BULUT
Prof.Dr. Erdal IŞIKSAL

Ege Üniv. Dişhek. Fak. Orto-
donti A. D., İzmir / Ege Univ.
Faculty of Dentistry, Dept. of
Orthodontics,
İzmir, Turkey

Yazışma adresi:
Corresponding Author:
Dr. Hakan Bulut
Ege Üniversitesi,
Diş Hekimliği Fakültesi
Ortodonti Anabilim Dalı
35100 Bornova-İzmir
Tel: +90 232 388 0326
Faks: +90 232 388 0325
E-posta: hakan.bulut@ege.edu.tr

ÖZET

Amaç: Bu çalışmada ortodontik tedavi süresince antibakteriyel özelliğinden faydalanmak ve patojenik oral mikroflorayı UV-uygulamaları ile en az düzeye indirmek amacıyla ortodontik braketlerin sol-jel dip-coating metodu kullanılarak TiO₂ ile kaplanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. **Gereçler ve Yöntem:** İki farklı deneysel solüsyon kullanılarak sol-jel dip-coating metodu ile braketlerin TiO₂ kaplanabilirliği araştırılmış, paslanmaz çelik ve titanyum braketler için elde edilen ilk olumlu bulgular taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile sunulmuştur. **Bulgular:** Birinci kaplama çözeltisi ile gerçekleştirilen kaplama işleminde her iki çekme hızında ve her iki braket tipinde de büyük ölçüde çatlama ve yüzeyden ayrılmalar tespit edilirken, ikinci çözelti ile yapılan kaplama işleminde ise, çekme hızına bağlı olarak çatlama ve yüzeyden ayrılmaların büyük ölçüde azaldığı görülmüştür. Yavaş bir daldırma/çekme hızında her iki braket tipinde de bu film-kaplama antimikrobiyal deney aşamalarına geçilebilecek kadar başarılı bulunmuştur. **Sonuç:** TiO₂ kaplama yöntemi ortodontik braketlere antibakteriyel özellik kazandırılması açısından gelecek vadeden bir uygulama olarak gözükmetedir. (*Türk Ortodonti Dergisi 2010;23:164-173*)

Anahtar Kelimeler: Titanyum dioksit, Braket, Sol-jel, Dip-coating, UV, Antibakteriyel etki.

Gönderim Tarihi: 13.09.2009
Kabul Tarihi: 27.10.2009

SUMMARY

Aim: The aim of this study was to evaluate the ability to coat the orthodontic brackets with TiO₂ by the way of sol-gel dip-coating method for providing a reduction in pathogenic oral microflora during the treatment period with UV-applications. **Materials and Methods:** The brackets were coated with two experimental solutions of TiO₂ using the sol-gel dip-coating method. Preliminary results on stainless steel and titanium brackets are presented with scanning electron microscope (SEM) images. **Results:** Deep cracking and splitting of the coating was observed in both types of bracket samples coated with the first solution in both dipping rates. But, the coating layer was found to be continuous with the second solution. A slow dipping-speed in combination with the second solution was considered as successful to be further tested. **Conclusion:** TiO₂ coating method seems to be a promising process to gain antimicrobial properties of orthodontic brackets. (*Turkish J Orthod 2010;23:164-173*)

Key Words: Titanium dioxide, Bracket, Sol-gel process, UV, Antibacterial effect

Date Submitted: 13.09.2009
Date Accepted: 27.10.2009



GİRİŞ

Sabit ortodontik tedavi için mekanik düzeneklerin tasarımı ve uygulanmasındaki zorlukların yanı sıra, tedavi boyunca ağız içindeki sert ve yumuşak dokuların sağlıklı bir şekilde korunması ayrı bir dikkat ve özen gerektirmektedir. Tedavi süresi yılları gerektiren anomalilerde ise bu faktör ayrı bir önem kazanmaktadır. Ağız içinde kullanılan braketler ve ayrıca adeziv artıkları, yüzeylerinde ve çevrelerinde normalden daha fazla bakteriyel plak birikimine neden olmaktadır. Bunun neticesinde gingival iritasyonlar ve minde "beyaz leke" diye adlandırılan demineralizasyon alanları oluşabilmektedir (1-3). Daha ileri aşamalarda karyojenik kavitasyonlar ortaya çıkmaktadır (4-6). Bakteriyel plağın etkisini ortadan kaldırmak üzere literatürde farklı yöntemler tarif edilmiştir. Braketli dişlerin kompozit (sealant) ile kaplanması (7), polimerik-kaplama ve flor, klorheksidin içerikli verniklerin kullanımı (8), florlu kompozitler (9), florlu cam iyonomer simanlar (10), ozon gazı tatbiki (11,12) ve diş hekimliğinde yeni bir çığır açacağı düşünülen MDPB (methacryloyloxydodecylpyridinium bromide) içerikli antibakteriyel kompozitler (13-17) bunlardan bazılarıdır.

Sanayide yüzeylerin kir ve bakterilerden temizlenmesi ve temiz tutulması için günümüzde üç farklı uygulamanın adı geçmektedir. Bunlar; "easy clean", "lotus effect" ve "photocatalytic effect" tir. İlk iki yöntem, yüzey enerjisini kullanarak, kohezyon ve adezyon kuvvetleri arasındaki ilişki sayesinde katı zeminlerin yüzeylerinin kendi kendini temizlemesine yönelik iken, fotokatalitik etki aynı zamanda kimyasal reaksiyonlar ile bir ortamda veya bir yüzey üzerinde, bakteriler dahil, organik yapıları değişime uğratarak onlardan arınma sağlayabilmektedir. Fotokataliz'in esası, katalitik bir ajanın (katalizör) varlığında fotoreaksiyonun hızlandırılmasına dayanır. Daha ayrıntılı tanımlanacak olursa, katalizör, baz veya uyarılmış haldeki substrat ile etkileşime girerek ve/veya birincil bir ürün meydana getirerek fotoreaksiyonu hızlandırmaktadır. Katalizör substratın kimyasal transformasyonuna katılır ve hızlandırır, ancak, kendisi her katalitik siklusun sonunda değişime uğramadan reaksiyondan ayrılır. Fotokatalitik reaksiyonlarda enerji depolanmaz, daha ziyade, fotonlar yardımıyla ağır cereyan eden bir

INTRODUCTION

Besides the difficulties in planning mechanical concepts and applications for fixed orthodontic treatment, it is essential to maintain health of intraoral hard and soft tissue during the period of treatment. This factor remains a significant problem mainly in anomalies for which the treatment time extends for years. The existence of brackets in the oral cavity and any exceeded resin flash does predispose to greater plaque accumulation with the risk of periodontal disease and demineralization of the surrounding enamel initially described as "white spots" (1-3), and during treatment it is considered to be the main etiological factor in caries development (4-6). In the literature various methods were suggested to prevent harmful effects caused by bacterial plaque such as applying a light-cured unfilled resin (sealant) to the labial surface of teeth with previously placed orthodontic appliances (7), fluoride varnishes, chlorhexidine-coating varnishes, polymeric-coatings (8), fluoride added composites (9), fluoride releasing glass ionomer cements (10), ozone gas therapy (11,12) and MDPB-containing (methacryloyloxydodecylpyridinium bromide) antibacterial composites considered to open up a new era in dentistry (13-17).

Recently, industry benefits from three processes to obtain clean and bacteria-free surfaces namely "easy clean", "lotus effect" and "photocatalytic effect". First two methods are based on the adhesion and cohesion forces of surface energy to maintain an event of self-cleaning of solid surfaces. As for photocatalytic effect chemical reactions provide purification in an environment or on a surface area through altering the organic structures, also bacteria. The definition of photocatalysis is basically the acceleration of a photoreaction by the presence of a catalyst. A more in depth approach would include that the catalyst may accelerate the photoreaction by interaction with the substrate in its ground or excited state and/or with a primary photoproduct, depending upon the mechanism of the photoreaction. Catalysis by definition, implicates a catalytic entity that participates and accelera-



reaksiyon hızlandırılmış olur. Bu nedenle fotoreaksiyonu başlatmak için enerji kaynağı olarak UV ışınlar kullanılmaktadır. Fotokatalizörlerin birçok tipi mevcuttur. Bazıları az miktarda substrat ile etkileşirken, bazıları da aynı anda birçok substrata etki edebilmektedir (18).

Bu çalışmanın amacı, UV ışınlarının etkisi ile fotokatalitik oksidasyon (FKO) reaksiyonu gösterebilen TiO_2 'i bir film kaplama şeklinde metal ortodontik braketlerin yüzeyine uygulamaktır.

GEREÇLER ve YÖNTEM

Bu pilot çalışmada 20'si paslanmaz çelik (Forestadent®, Bernhard Förster GmbH, Almanya) ve 20'si saf titanyum (Dentarium®, J.P. Winkelstroeter KG, Almanya) olmak üzere toplam 40 adet metal braket sol-jel tekniği (19,20) kullanılarak kaplandı. Kaplama işlemleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Araştırma Merkezi Laboratuvarları'nda gerçekleştirildi. İlk önce, sol-jel tekniği ile dip-coating işleminde deneysel amaçla kullanılacak olan iki farklı TiO_2 çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiler kaplama yönteminde ayrı ayrı kullanılarak, her bir braket cinsinden 10 adedi ilk çözelti ile, kalan 10 adedi ikinci çözelti ile kaplandı. Daldırma hızının kaplama üzerine etkisini test etmek amacı ile her bir çözeltide braketlerin 5 tanesi hızlı, kalan 5 tanesi ise yavaş olarak daldırma/çekme işlemine tabi tutuldu. Daha sonra TiO_2 -film ile kaplanmış olan braketler SEM altında karşılaştırıldı ve başarı oranları kalitatif olarak değerlendirildi.

Sol-Jel Çözeltilerinin Hazırlanması ve Braketlerin Dip-Coating Yöntemi ile Kaplanması

Birinci kaplama çözeltisinin hazırlanışı:

Saf TiO_2 kaplama elde etmek amacıyla TP çözeltisi kullanılmıştır. 0.05 mol tetraisopropylorthotitanate [$Ti(OPri)_4$], azot atmosferi altında 42 g 2-proponol üzerine ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde kapalı bir kaptaki 10 dakika karıştırıldı. Bu karıştırma işlemi devam ederken, ayrı bir beherde, 42 g 2-proponol üzerine 0.1 mol su ve katalizör görevi göreceği olan 2 damla nitrik asit (HNO_3) ilave edilerek, bu çözelti de manyetik karıştırıcı üzerinde 10 dakika karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda, içerisinde $Ti(OPri)_4$ bulunan çözeltinin üzerine, su içeren

tes the chemical transformation of a substrate, itself remaining unaltered at the end of each catalytic cycle. In photocatalysis, no energy is stored; there is merely an acceleration of a slow event by a photon-assisted process under ultraviolet light exposition. There are many types of catalysts, some act on very few substrates while some act on many substrates (18).

The aim of this study is to apply TiO_2 as a type of a film-coating to the surface of metallic orthodontic brackets, which should present photocatalytic oxidation (PCO) when exposed to UV lights, for providing them antibacterial features.

MATERIALS and METHODS

In this pilot study, 20 stainless steel (Forestadent®, Bernhard Förster GmbH, Germany) and 20 pure titanium (Dentarium®, J.P. Winkelstroeter KG, Germany) brackets were coated with the sol-gel method (19,20). The coating process was carried out in the laboratories of the Materials Research Center in Izmir, Turkey, High Technology Institute. Initially, two different TiO_2 solutions were prepared for the sol-gel method and utilized successively in the experimental dip-coating process. 10 brackets of each type were coated with the first solution while the remaining 10 were coated with the second one. To estimate the impact of the dipping and removal rate on the film quality, 5 brackets were drawn fast in each solution and 5 slowly. Film-coated brackets were then examined by SEM evaluation and assessed qualitatively for.

Preparation of the Sol-Gel Solutions and Dip-Coating of Brackets

Preparation of the first dip-coating solution:

A TP solution was used to achieve a pure TiO_2 coating. 0.05 mol of tetraisopropylorthotitanate [$Ti(OPri)_4$] was stirred for 10 minutes in a covered container under nitrogen atmosphere by adding 42 g 2-proponol. While stirring was going on, an additional solution was stirred for 10 minutes by adding 1-2 drops of nitric acid (HNO_3) as catalyst



ikinci çözelti manyetik karıştırıcı üzerinde yavaş, yavaş ilave edildi. Çözelti 30 dakika kadar karıştırıldıktan sonra kaplamaya hazır hale geldi. Ancak, kullanılmadan önce bir soğutucuda (+4) °C'de 24 saat dinlendirildi.

İkinci kaplama çözeltisinin hazırlanışı:

Bu karışım, % 30'luk glymo ve % 70'lik Ti(OPri)₄ içeren bir TG çözeltisidir. Çözeltinin hazırlanmasında, kapalı bir kap içerisinde 1 mol glymo, 4 mol 2-proponol ve 4 mol deiyonize su ile manyetik karıştırıcı üzerinde 10 dakika karıştırıldı. Bu süre sonunda, azot atmosferi altında 3 mol Ti(OPri)₄ karışmakta olan çözeltinin üzerine damla, damla ilave edildi. Ti(OPri)₄ ilavesi sırasında şiddetli ısınma meydana geldi. Bu çözelti oda sıcaklığında 2 saat daha aralıksız karıştırılmaya devam edildi. İstenilen yoğunlukta hazırlanmış olan çözelti kullanılmadan önce soğutucuda (+4) °C'de 24 saat dinlendirildi.

Paslanmaz çelik ve titanyum braketlerin kaplanması:

Mekanik retansiyonu arttırmak amacıyla TiO₂ ile kaplanma öncesi braketlerin yüzeyleri önce 5 saniye süre ile ortalama 3cm'lik bir mesafeden kumlamaya (alüminyumoksit, 90 µm) maruz bırakıldı. Braketler hava/su spreyi ile temizlendikten sonra bir ultrasonik yıkama cihazında (WV-120 FinnSonic, ultrasonik temizleyici, FinnSonic Industrial Cleaning Systems, Finlandiya) detaylı yıkama işleminden geçirildi. Braketlerin yıkama işlemi beş ayrı aşamadan oluşmaktadır. 1. aşamada konsantrasyonu %7 olan ve sodyum hidrokosit içeren bazik bir çözelti, 2. aşamada deiyoni-

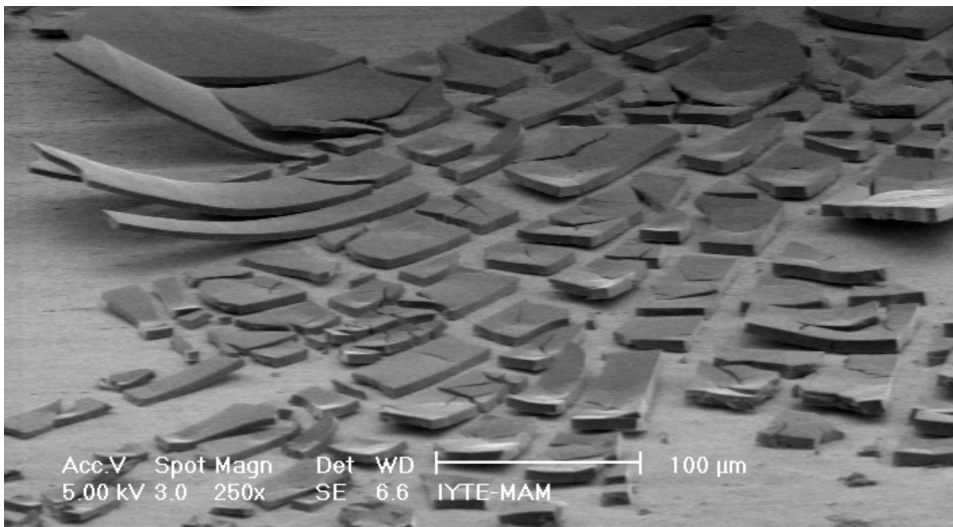
on 42 g 2-proponol and 0.1 mol deionized water. At last, both of solutions were gradually mixed together on a magnetic stirring apparatus for 30 minutes. This solution was aged in a refrigerator (+4 °C) at least for 24 hours before use.

Preparation of the second dip-coating solution:

This solution is named as a TG solution consisting of 30 % glymo and 70 % Ti(OPri)₄ and was prepared by stirring 1 mol of glymo, 4 mol of 2-proponol and 4 mol of deionized water in a covered container for 10 minutes. Immediately thereafter, 3 mol of Ti(OPri)₄ was added drop by drop to the stirred solution under nitrogen atmosphere. During this procedure intensive warming was observed. The mixed solution was continuously stirred at room temperature for a further 2 hours. After mixing, it was aged in a refrigerator for 24 hours at (+4) °C.

Dip-coating of stainless steel and titanium brackets

To enhance the mechanical gripping between TiO₂-film and the bracket surface all brackets were first air abraded for 5 seconds with aluminiumoxide powder (90 µm) from a distance of approximately 3 cm and sprayed with an air-water syringe. Then, they were thoroughly cleaned in an ultrasonic apparatus (WV-120 FinnSonic, ultrasonic cleaner, FinnSonic Industrial Cleaning Systems, Finland) in five separate solutions before coating process



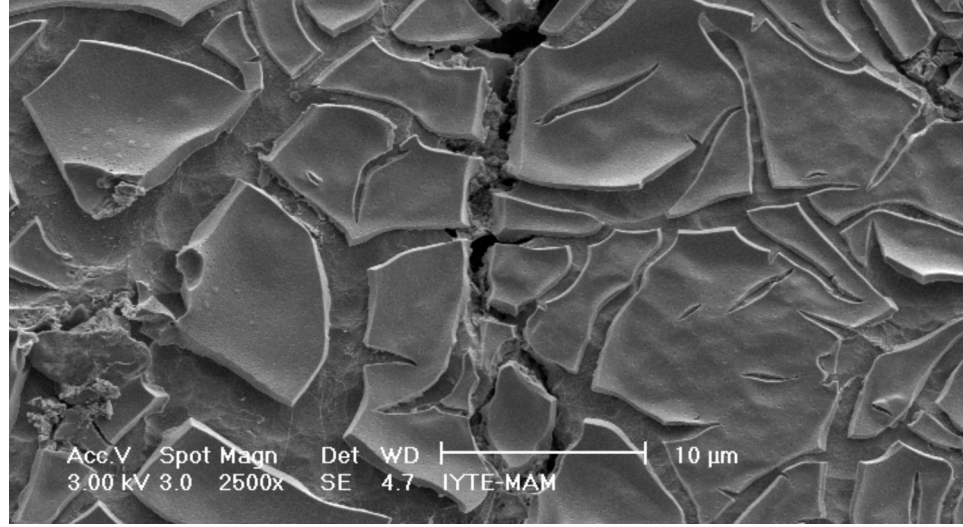
Şekil 1. Birinci TiO₂ çözeltisinde hızlı dip-coating işlemi ile kaplanmış bir paslanmaz çelik braket yüzeyinin SEM görüntüsü. Kaplamada çatlamlar ve yüzeyden pul pul ayrılmalar mevcut.

Figure 1. SEM micrograph of a stainless steel bracket surface coated with the first TiO₂ solution at high dipping rate. Coating exhibits cracks, splitting and peeling.



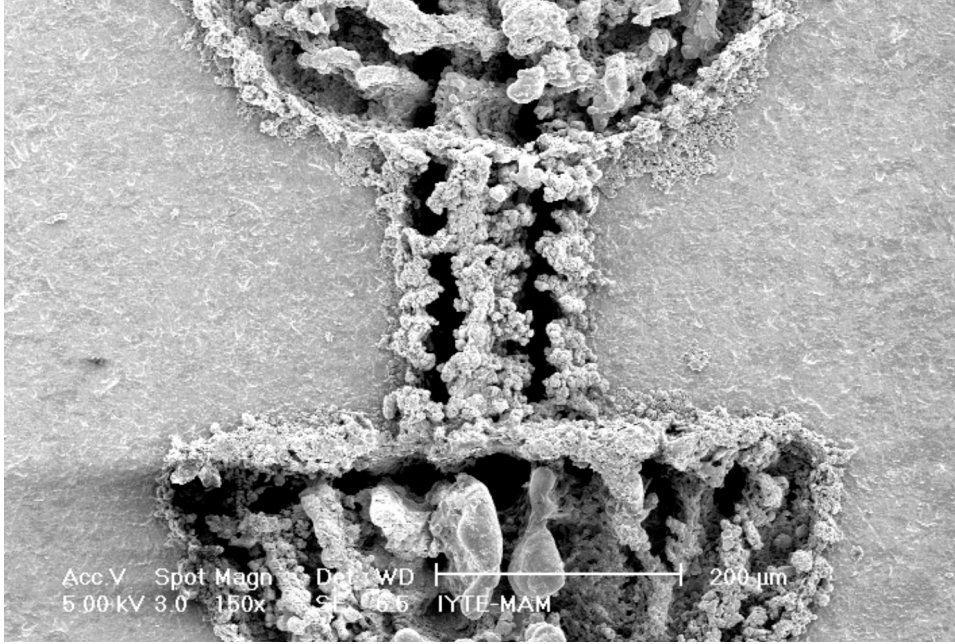
Şekil 2. Birinci TiO₂ çözeltisinde ve hızlı dip-coating işlemi ile kaplanmış bir titanium braket yüzeyinin SEM görüntüsü. Kaplamada çelik braketekine benzer bir fiziksel görünüm mevcut.

Figure 2. SEM micrograph of a titanium bracket surface coated with the first TiO₂ solution at high dipping rate. Coating exhibits similar physical appearance as by steel bracket.



ze su, 3. aşamada konsantrasyonu %3 olan ve fosforik asit içeren bir çözelti, 4. aşamada tekrar deiyonize su ile yıkama ve 5. aşamada ise alkol ile son durulama işlemi yapıldı. Yıkamış braketlerin kurutma işlemi ise maksimum 120 °C'ye çıkabilen kurutma cihazında (CRD-90 FinnSonic, sıcak hava kurutma cihazı, FinnSonic Industrial Cleaning Systems, Finlandiya) 100 °C'de yapıldı. Yıkama işlemi sonunda braket yüzeyleri aktive olarak kaplanmaya uygun hale geldi. Braketler kaplama işlemini gerçekleştirecek olan dip-coater cihazının (Chemat Dipmaster 201, Chemat Technology Inc., Northridge, Kaliforniya, ABD) çelik kafesli üst bölümüne yerleştirildi. Dip-coater'ın alt bölümüne ise daha önceden sol-jel tekniğinde kullanılan ve TiO₂ kaplama elde etmek amacı ile hazırlanmış iki çözeltiden bir tanesi yerleştirildi. Braketlerin kaplanması, hazırlanan çözeltilere daldırma yöntemi kullanılarak yapıldı. Kaplama cihazının maksimum daldırma/çekme hızı 12 inç/dak ve maksimum kurutma sıcaklığı 100 °C'dir. Kaplama işlemi yukarıda tanımlanan iki farklı çözelti ve 12 inç/dak ile 6 inç/dak olarak iki farklı daldırma/çekme hızında gerçekleştirildi. Çözeltiden çıkan örnekler oda sıcaklığında kuruduktan sonra, braket kanatları yukarıya bakacak şekilde etüve yerleştirilerek 200 °C'de 30 dakika boyunca kurutuldu. Sıcaklık 30 °C'den 200 °C'ye kademeli olarak artırıldı ve aynı hızda tekrar 30 °C'ye kadar soğutuldu. Bu işlemler, braketin üzerindeki film kalınlığını arttırmak amacıyla 3'er kez tekrarlandı. Son olarak, TiO₂'in kristal yapısını değiştirecek olan ana reaksiyonu başlatmak için örnekler ısı işlem uygulandı. Bu

started. 1. An alkaline solution of 7 % sodium hydroxide, 2. deionized water, 3. an acidic solution of 3 % phosphoric acid, 4. deionized water and 5. rinsing with alcohol. Cleaned brackets were dried at 100 °C in an apparatus (CRD-90 FinnSonic, hot-air circulating dryer, FinnSonic Industrial Cleaning Systems, Finland) that has a maximum heating capability of 120 °C. Bracket surfaces were activated after the cleaning procedure and brackets then were placed inside a steel cage in the upper part of a dip-coating apparatus (Chemat Dipmaster 201, Chemat Technology Inc., Northridge, California, USA), whereas, one of the previous prepared TiO₂ coating solutions were placed into the lower part of the apparatus. Coating was processed by dipping the brackets into the coating solution in two different speeds in separate sessions, 12 inch/min and 6 inch/min. After being removed from the solution bracket samples were kept to dry at room temperature with the bracket wings in upside position and then dried in a furnace at 200 °C for 30 minutes. Temperature aroused from 30 °C to 200 °C in a graded mode and cooling was performed in the same manner until 30 °C. The above dip-coating steps were repeated 3 times in order to increase the coating-thickness on the bracket surface. Finally, to initiate the main reaction causing changes in the crystal structure of TiO₂, bracket samples were heat-treated. This time, the oven temperature was set to reach 500 °C through increase of 2 °C per minute. Samples



Şekil 3. Kaplanmış bir titanyum braket yüzeyi ve TiO₂ solüsyonu ile braketin üzerinde bulunan ok işareti arasındaki etkileşme.

Figure 3. SEM image of a coated titanium bracket surface. TiO₂ solution reacted with the bracket's marking sign.

kez fırın sıcaklığı dakikada 2°C artacak şekilde 500 °C'ye ayarlandı. Örnekler bu ısıda 1 saat boyunca bekletildi ve aynı periyotta soğumaları sağlandı. Daha sonra TiO₂-film ile kaplanmış olan titanyum ve paslanmaz çelik braket örnekleri SEM (Philips XL 30-SFEG, Leiden, Hollanda) altında ayrı ayrı incelendi.

BULGULAR

Paslanmaz çelik ve titanyum braketleri için elde edilen ilk bulgular SEM görüntüleri şeklinde sunulmuştur (Resim 1-6). Birinci kaplama çözeltisi ile gerçekleştirilen kaplama işleminde her iki çekme hızında ve her iki braket tipinde de büyük ölçüde çatlamlar ve yüzeyden ayrılmalar tespit edildi (Resim 1-2). Ayrıca, titanyum braketlerin yüzeyinde bulunan işaret ile çözeltinin reaksiyona girdiği gözlemlendi (Resim 3). İkinci çözelti ile yapılan kaplama işleminde ise, çekme hızına bağlı olarak çatlamların büyük ölçüde azaldığı görüldü. Yer yer topaklanmalar ve mikro çatlaklar bulunsada dahi, kaplamanın devamlılığının sağlanmış olduğu görüldü (Resim 4-6). Yavaş bir daldırma/çekme hızında her iki braket tipinde de bu film-kaplama antimikrobiyal deney aşamalarına geçilebilecek kadar başarılı bulundu.

TARTIŞMA

İdeal şartlarda ağız ortamında bir braketin mine yüzeyine yapıştırılmasından sonra, patolojik değişimlerin önlenmesi için tedavi bo-

were kept at 500 °C for one hour. They were then left for cooling at the same period. Scanning electron microscopy (Philips XL 30-SFEG, Leiden, The Netherlands) was used to evaluate the TiO₂-film-coated brackets.

RESULTS

Earliest results of TiO₂-coated titanium and stainless steel brackets are presented as SEM micrographs in Figure 1-6. Deep cracking and splitting of the coating was observed in both types of bracket samples coated with the first solution in both dipping rates (Figure 1-2). Also a reaction with the sign on the titanium bracket surface was inspected (Figure 3). Localized accumulations and micro-cracks were inspected when the second coating solution was used related to the dipping rate (Figure 4-6). But, the coating layer was found to be continuous. A slow dipping-speed in combination with the second solution was considered as successful so as to facilitate the antimicrobial part of another planned study.

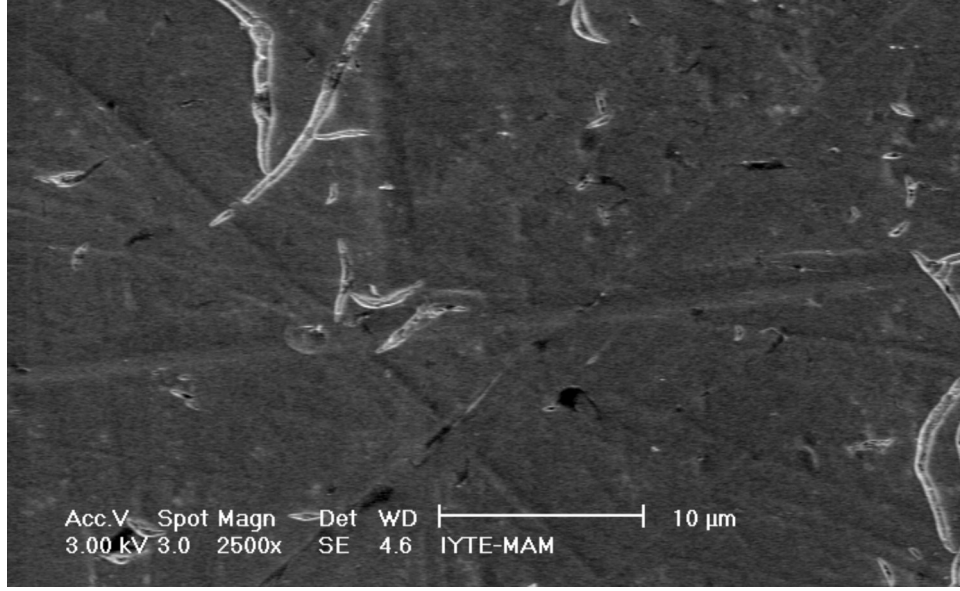
DISCUSSION

When an orthodontic bracket is placed to the enamel in optimum intraoral conditions bacterial plaque and vital bacterial adhesion to the bracket surfaces during the treatment period should be a minimum to prevent any pathologic alteration. As an alternative antibacterial application to the ones mentioned in



Şekil 4. İkinci TiO₂ çözeltisinde, yavaş daldırma hızı uygulanmış bir çelik braket yüzeyinin SEM görüntüsü. Pullanma yok. İnce çatlamlar dışında kaplama homojen bir yapı gösteriyor.

Figure 4. SEM image of a steel bracket surface coated with the second TiO₂ solution at slow dipping rate. No peeling is observed. Coating is homogeneous and successful, except some micro-cracks.



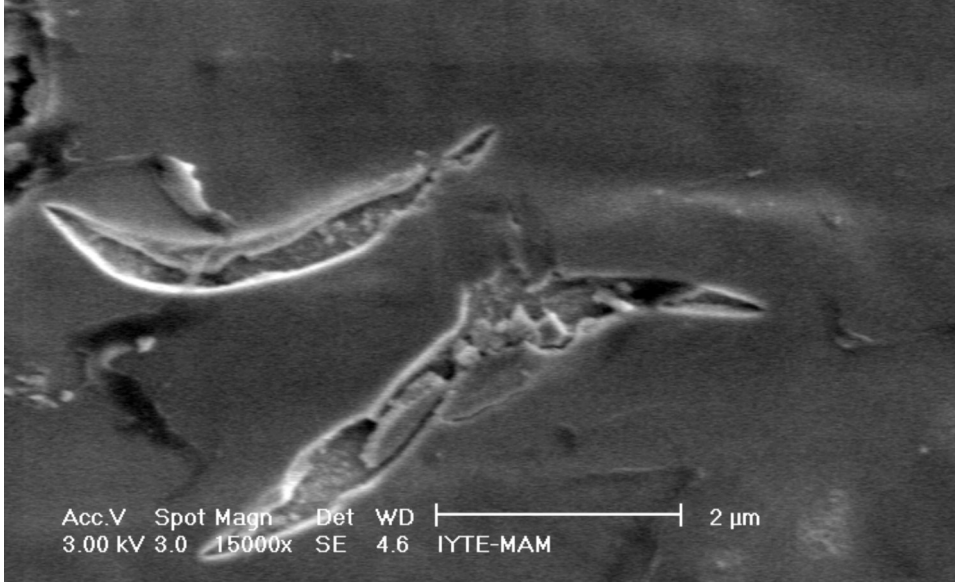
yunca braket yüzeyindeki plak ve canlı bakteri adezyonunun minimal seviyede olması istenir. Giriş bölümünde bahsedilen mevcut antibakteriyel aplikasyonların (7-17) yanı sıra, bu pilot çalışma, TiO₂-film kaplama ile ağız içindeki braketlerin yüzeyindeki mikroorganizmaları etkisiz hale getirebilecek yeni bir yaklaşımın ilk uygulamalarını test etmiştir.

Fotokataliz reaksiyonunun büyük bir oksidasyon mekanizmasını harekete geçirdiğinin fark edilmesi üzerine, araştırmacılar bunu yeni yöntemler üzerinde denemelere başlamıştır. Günümüzde FKO-teknolojisi sularının detoksifikasyonunda, endüstriyel atık suların dekontaminasyonunda ve havanın temizlenmesinde kullanılmaktadır. Araştırmacılar, birçok organik kirletici maddenin yıkımında ve parçalanmasında, örneğin, içme sularının temizlenmesinde, bakteri ve virüslerin yok edilmesinde, metallerin dere sularından uzaklaştırılmasında ve organik maddelerin su ve karbondioksitin basit bileşenlerine ayrıştırılmasında FKO'yu etkili bir şekilde kullanmışlardır (21,22). TiO₂-uygulamaları için gelecek vaat eden kullanım alanlardan bir tanesi de diş hekimliği olarak görülmektedir. Ağız içi muayene aynası yüzeylerinin dezenfeksiyonunda (23), antibakteriyel aktivite gösteren dental implantların (24) ve ortodontik ark tellerinin (25) geliştirilmesinde TiO₂ yer almaya başlamıştır. Sinterlenmiş TiO₂ kalıbından braket yapımı üzerinde araştırmalar dahi denemiştir (26). Bu çalışmada ise, paslanmaz çelik ve titanyum braket yüzeyleri TiO₂-film ile kaplanmıştır.

the introduction (7-17), a new approach was investigated in this pilot study to get a TiO₂-coating with the intention of destroying or inactivating microorganisms located on coated bracket surfaces.

After photocatalysis was realized to be a great oxidation mechanism, researchers began testing it on many different processes. To date, this technology has been used to detoxify water, decontaminate industrial wastewater, and purify air streams. Researchers have used PCO to breakdown and destroy many types of organic pollutants. It has been used to purify drinking water, destroy bacteria and viruses, remove metals from waste streams, and breakdown organics into simpler components of water and CO₂ (21,22). One of the promising applications of TiO₂ is in the dentistry: examples include the disinfection of dental mirror surfaces (23), the production of dental implants with antibacterial activity (24) and the antibacterial orthodontic archwires (25). Even a whole bracket was produced from a sintered TiO₂-mold (26). However, in the present study, the ability of coating stainless steel and titanium bracket surfaces with a TiO₂-film was investigated as a pilot study.

In photocatalysis, energy has to be supplied externally. The easiest source is constituted in the way of UV lights. TiO₂ is gaining a high oxidation potential with free hydroxyl radicals (HO•) by photoexcitation when exposed to UV light (below 400 nm) and denatures



Şekil 5. Mikro çatlaklar. Aynı çelik braketin daha yakın görüntüsü.

Figure 5. The same bracket surface in higher magnification, showing micro-cracks.

Fotokataliz reaksiyonlarında enerjinin dışarıdan temin edilmesi gerektiğinden, en kolay enerji kaynağını UV ışınlar teşkil etmektedir. TiO₂, UV ışınlarına (400 nm'nin altında) maruz bırakıldığında fotoeksitasyona uğrayarak serbest hidroksil radikalleri (HO•) ile yüksek oranda oksitleme gücü kazanmaktadır ve mikroorganizmaları, virüsleri ve organik bileşenleri oksitleyerek denatüre edebilmektedir. Bu bileşikler DNA'nın yapısında ve hücre yapısında tahribata neden olmaktadır (27) TiO₂'in bu özelliği, kristal yapısının farklılık gösterdiği üç aşamadan birisi olan ve "anataz" denilen fazda ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle kaplanan braket örneklerine antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla fırınlama sıcaklığı 500 °C olarak uygulanmıştır.

Kaplanmış braket örnekleri SEM altında incelendiğinde, üniform yapıyı bozan çatlama, kabarma, pullanma ve hatta dökülmelerin meydana geldiğinin tespit edilmesi üzerine sol-jel çözeltisinin formülasyonu değiştirilmiştir. İkinci olarak hazırlanan çözeltinin özelliği ve avantajı, kullanım amacına göre gerekli seyreltme işlemlerinin yapılabilmesidir. Yapılan ardışık kaplamalar sonucunda istenilen kalınlıkta bir film tabakası elde edilerek, kabarma, dökülme ve çatlama gibi istenmeyen etkiler büyük ölçüde azaltılabilmektedir. En iyi sonuçlar ikinci çözelti ile ve yavaş daldırma/çekme hızında yapılan denemelerde elde edilmiştir. SEM mikrografilerinde görülen mikro çatlakların metal ve anataz arasındaki genleşme farkından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Kaplamanın kalitesini etkile-

microorganisms, viruses and organic components by oxidizing them. These compounds destroy the DNA and cell walls (27). All this feature of TiO₂ is seen in the "anatase" phase, one of its three crystal structures. Thus, to attain the anatase-phase of TiO₂ and to provide the coated brackets antibacterial attribute, the heating temperature was set as 500 °C.

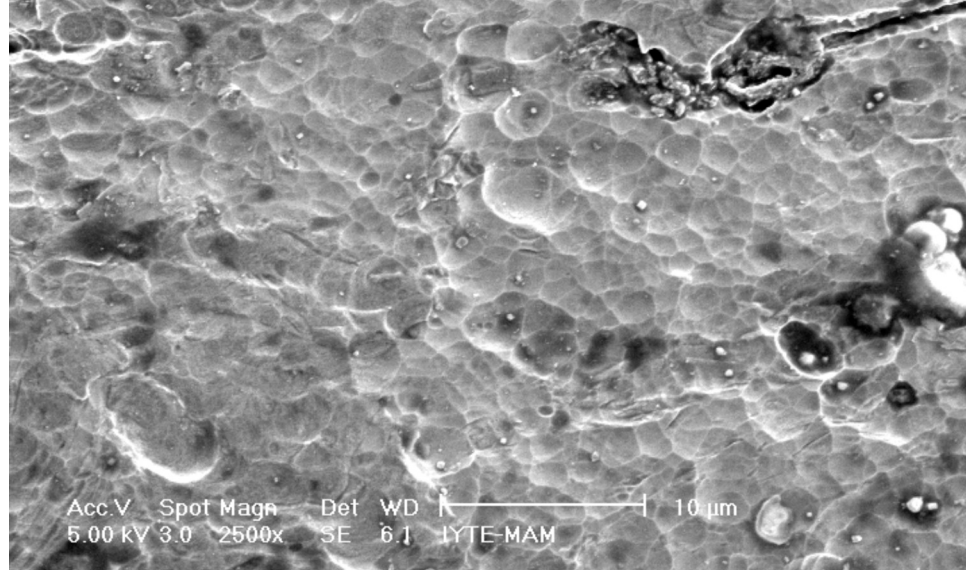
When bracket samples were examined with SEM, deep cracking, splitting, blistering, moreover flake off of the coating was observed impairing the uniform structure. Then, the formulation of the sol-gel coating solution was modified. The distinctive advantage of the second solution was the ability of being diluted. Coating could be performed with this solution in a desired thickness. Subsequent dipping of the samples into the second solution prevented splitting, blistering and flake off to a great extent. Best results were obtained with the second solution at a slow dipping and removal rate. The micro-cracks observed in SEM micrographs are presumably formed due to the thermal expansion differences between anatase and metals. Other factors affecting coating quality are the type of TiO₂ solution, warming/cooling temperature and period, heating temperature, dipping/removal speed and thickness of coating layer.

This study was performed as a part of subsequent investigations carried on to achieve TiO₂ coated brackets with antibacterial featur-



Şekil 6. İkinci TiO₂ çözeltisinde, yavaş daldırma uygulanmış bir titanyum braket yüzeyinin SEM görüntüsü. Kaplama başarılıdır ve titanyumun yüzey yapısını yansıtmaktadır. Mikro çatlakların yanı sıra, yer yer ince topaklanmalar mevcut.

Figure 6. SEM micrograph of a titanium bracket surface coated with the second TiO₂ solution at slow dipping rate. TiO₂ layer is successful and reflecting titanium's surface structure. Besides fine accumulations, micro-cracks are present.



yen diğer faktörler, TiO₂ çözeltisinin cinsi, ısıtma/soğutma sıcaklığı, fırınlama sıcaklığı, daldırma/çekme hızı ve kaplama kalınlığıdır şeklinde sıralanabilir.

Gerçekleştirilen bu çalışma, UV altında antibakteriyel etki gösterebilen TiO₂-film kaplamalı braketler elde etmek amacı ile sürdürülen araştırmamızın birinci bölümünü oluşturmaktadır. İlk deneylerin olumlu sonuçlar vermiş olması, tarafımızdan, bu alanda daha fazla gelişmeler sağlanabileceğinin göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Antibakteriyel özellik gösteren, tamamen yeni sistemlerin geliştirilmesi gelecekte hiç şüphesiz ki ortodonti açısından önemli bir rol oynayacaktır. Bu araştırmanın ikinci aşamasında, seramik braketlerin de TiO₂ ile kaplanması ve X-ışını Saçılımı Spektroskopisi (XRD) analizi ile TiO₂'in faz değiştirme davranışı hakkında detaylı bilgi edinilmesi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzey pürüzlülüğünün değerlendirilmesi ve UV ışını uygulamalarında kaplamanın Streptococcus mutans ve Candida albicans gibi oral patojenlere karşı antimikrobiyal etkisi ve biyo-uyumluluğunun araştırılması planlanmıştır.

SONUÇ

1- Antibakteriyel özellik kazandırmak amacı ile saf titanyum ve paslanmaz çelik braketlerin TiO₂-film kaplama işlemi sol-jel çözeltisi ve dip-coating yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar, mikro çatlakların dışında, fiziksel açıdan yeterli bulunmuş, kalitatif olarak titanyum ve çelik braketler arasında bir fark saptanmamıştır.

res. Preliminary results are encouraging to attain success in this area. In orthodontic aspect, the development of completely new systems with antibacterial features will undoubtedly play a significant role in the future. Further studies, as to coat ceramic brackets, analyze the crystal structure of TiO₂ by x-ray diffraction (XRD) analysis, detect the surface roughness of the film by atomic force microscopy (AFM), confirm the antibacterial properties exhibited by TiO₂-coated bracket surfaces under UV illumination against oral pathogens like Streptococcus mutans and Candida albicans, and also, evaluate the biocompatibility, are planned.

CONCLUSIONS

- 1- Pure titanium and stainless steel brackets were coated with TiO₂-film by utilizing a coating process with sol-gel solutions and dip-coating method for providing them antibacterial features. Physical properties of the film-coating were qualitatively adequate and similar in both titanium and stainless steel brackets with the exception of some micro-cracks.
- 2- For a homogeneous and intact coating without micro-cracks, the TiO₂ solution should be applied several times, subsequently, as a more diluted form in addition, heating/cooling range should be widened.



- 2- Mikro çatlakların azaltılabilmesi için TiO₂ çözeltisi, örneklerin yüzeyine birden fazla tabaka halinde, ancak, daha seyreltik biçimde uygulanmalı. Ayrıca, ısıtma/soğutma periyodu artırılarak, filmin yapısı daha homojen ve üniform bir hale getirilmelidir.

TEŞEKKÜR

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nden Sn. Prof. Dr. Mustafa Güden ve ekibine yardımlarından dolayı teşekkür ederiz.

ACKNOWLEDGEMENT

We would like to thank Prof. Dr. Mustafa Güden and staff from the High Technology Institute in Izmir/Turkey.

KAYNAKLAR/REFERENCES

- Smales RJ. Plaque growth on dental restorative materials. *J Dent* 1981;9:133-40.
- Skjörland KK, Hengsten Pettersson A, Ørstavik D. Tooth coloured dental restoratives; porosities and surface topography in relation to bacterial adhesion. *Acta Odontol Scand* 1982;40:113-40.
- Shintoni H, Satou J, Satou N. Affects of various finishing methods on staining and accumulation of *S. Mutans* HS-6 on composite resin. *Dent Mater* 1985;1:225-7.
- Gorelick L, Geiger AM, Gwinnett AJ. Incidence of white spot formation after banding and bonding. *Am J Orthod* 1982;81:93-8.
- Mizrahi E. Surface distribution of enamel opacities following orthodontic treatment. *Am J Orthod* 1983;84:323-8.
- Artun J, Brobakken BO. Prevalence of carious white spots after orthodontic treatment with multiband appliances. *Eur J Orthod* 1986;8:229-34.
- Frazier MC, Southard TE, Doster PM. Prevention of enamel demineralization during orthodontic treatment: An in vitro study using pit and fissure sealants. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 1996;110:459-65.
- Gillgrass TJ, Creanor SL, Foye RH, Millett DT. Varnish or polymeric coating for the prevention of demineralization? An ex vivo study. *J Orthod* 2001;28:291-5.
- Underwood ML, Rawls HR, Zimmernan BF. Clinical evaluation of a fluoride-exchanging resin as an orthodontic adhesive. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 1989;96:93-9.
- Swartz ML, Phillips RW, Clark HE. Long term F release from glass ionomer cements. *J Dent Res* 1984;63:158-60. Fox NA. Fluoride release from orthodontic bonding materials. An vitro study. *Br J Orthod* 1990;17:293-8.
- Rickard GD, Richardson R, Johnson T, McColl D, Hooper L. Ozone therapy for the treatment of dental caries. *Cochrane Database Syst Rev* 2004;3:CD004153.
- Baysan A, Lynch E. Effect of ozone on the oral microbiota and clinical severity of primary root caries. *Am J Dent* 2004;17:56-60.
- Bulut H, Türkün M, Türkün LS, İşksal E. Evaluation of the shear bond strength of 3 curing bracket bonding systems combined with an antibacterial adhesive. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*. 2007;132(1):77-83.
- Imazato S, Ehera A, Torii M, Ebisu S. Antibacterial activity of dentine primer containing MDPB after curing. *J Dent* 1998;26:267-71.
- Imazato S, Torii Y, Takatsuka T, Inoue K, Ebi N, Ebisu S. Bactericidal effect of dentin primer containing antibacterial monomer methacryloyloxylododecylpyridinium bromide (MDPB) against bacteria in human carious dentin. *J Oral Rehabil* 2001;28:314-9.
- Ozer F, Karakaya S, Unlu N, Erganis O, Kav K, Imazato S. Comparison of antibacterial activity of two dentin bonding systems using agar well technique and tooth cavity model. *J Dent* 2003;31:111-6.
- Türkün LS, Ateş M, Türkün M, Uzer E. Antibacterial activity of two adhesive systems using various microbiological methods. *J Adhes Dent* 2005;7(4):315-20.
- Kutal C, Serpone N. *Photosensitive Metal-Organic Systems: Mechanistic Principles and Applications*. Washington D.C., American Chemical Society, Chemistry Series, Oxford University Press, 1993.
- Hamid MA, Rahman IA. Preparation of Titanium Dioxide (TiO₂) Thin Films by Sol Gel Dip Coating Method. *Malays J Chem* 2003;5:86-91.
- Sonawane RS, Kale BB, Dongare MK. Preparation and Photo-Catalytic Activity of Fe-TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating. *Mater Chem Phys* 2004;85(1):52-7.
- Lopez JE, Jacoby WA. Microfibrous mesh coated with titanium dioxide: a self-sterilizing, self-cleaning filter. *J Air Waste Manag Assoc*. 2002 Oct;52(10):1206-13.
- Ireland JC, Klosternann P, Rice EW, Clark RM. Inactivation of *Escheria coli* by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation. *Appl Environ Microbiol* 1993;59:1668-70.
- Funakoshi K, Nonami T. Photocatalytic treatments on dental mirror surfaces using hydrolysis of titanium alkoxide. *JCT Research* 2007;4(3):327-33.
- Suketa N, Sawase T, Kitaura H, Naito M, Baba K, Nakayama K, Wennerberg A, Atsuta M. An antibacterial surface on dental implants, based on the photocatalytic bactericidal effect. *Clin Implant Dent Relat Res* 2005;7(2):105-11.
- Chun MJ, Shim E, Kho EH, Park KJ, Jung J, Kim JM, Kim B, Lee KH, Cho DL, Bai DH, Lee SI, Hwang HS, Ohk SH. Surface modification of orthodontic wires with photocatalytic titanium oxide for its antiadherent and antibacterial properties. *Angle Orthod* 2007;77(3):483-8.
- Sato Y, Miyazawa K, Sato N, Nakano K, Takei Y, Kawai T, Goto S. Study on fabrication of orthodontic brackets with the photocatalytic function of titanium dioxide. *Dent Mater J* 2009;28(4):388-95.
- Kühn KP, Chamberly IF, Massholder K, Stickler M, Benz VW, Sonntag HG, Erdinger L. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. *Chemosphere* 2003;53(1):71-7.