

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS ODONTOLÓGICAS
A BASE DE Ni-Cr EM SALIVA ARTIFICIAL. EFEITO DO BERÍLIO

Gláucia Maria Oliveira de Queiroz

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Lúcio Sathler, D. Sc.

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Rogério Fulgêncio Pinheiro, Dr.

Prof. Kátia Regina Hostílio Cervantes Dias, Dr.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2004

QUEIROZ, GLÁUCIA MARIA OLIVEIRA

Avaliação da Resistência à Corrosão de Ligas Odontológicas a Base de Ni-Cr em Saliva Artificial. Efeito do Berílio. [Rio de Janeiro] 2004

X, 82 p 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Be
2. Medidas eletroquímicas
3. Corrosão em saliva artificial
4. Processos de fundição

I. COPPE/UFRJ

II. Título (Série)

DEDICO

Aos meus pais que tantas renúncias fizeram em benefício da minha educação.

Ao meu pai querido e valioso fica a saudade e o silêncio deixado e a certeza do reencontro.

David Caetano de Queiroz

À minha querida e amada mãe pela paciência e dedicação.

Riza Maria de Oliveira de Queiroz

Ao companheiro e grande incentivador que me apóia na vida pessoal e profissional.

Aldo da Silva Lemos

AGRADECIMENTOS

À Deus, por transmitir força e energia para cumprir mais um objetivo em minha vida profissional.

Agradeço ao Professor Dr. Lúcio Sathler a paciência e a dedicação dos verdadeiros mestres.

Ao Professor José Antônio da Cunha Ponciano Gomes pela ajuda nos ensaios de polarização.

Às minhas irmãs por suportarem tanta falta de paciência durante os três últimos anos. Alzira e Cláudia. Um grande beijo as minhas sobrinhas Ana Carolina e Vitória Letícia.

À Tia Sara Denise pelo apoio desde a infância, sempre pronta a colaborar sem medir esforços.

Aos verdadeiros amigos de sempre por estarem sempre prontos a colaborar.:

Salete de Freitas Cabral

Rosana Saldanha da Gama Faria Reis

Márcia Helena da Silva Vargas

Claudia Cristina Cerqueira Simões Dutra

José Tarcísio Lima Ferreira

Aos colegas de curso Leila Bucci, Leandro Silva, Paulo Galvão, Márcio Correa e Dayanne Menezes.

Aos Funcionários e amigos da pós graduação em especial aos técnicos Alecir Oliveira e Flávio Maia que sempre estiveram dispostos a colaborar, com uma dedicação exemplar.

Ao tenente André Pinto e ao técnico Joel por terem aberto as portas da microscopia eletrônica do IME-RJ (Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro).

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS ODONTOLÓGICAS
A BASE DE Ni-Cr EM SALIVA ARTIFICIAL. EFEITO DO BERÍLIO.

Gláucia Maria Oliveira de Queiroz

Novembro/2004

Orientador: Lúcio Sathler

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As ligas a base de níquel cromo são amplamente utilizadas na odontologia por apresentarem alta resistência, durabilidade e baixo custo em relação às ligas nobres. Entretanto, estas ligas estão sujeitas a processos de corrosão na cavidade bucal, o que pode representar riscos para os clientes.

No presente trabalho foram estudadas as características microestruturais e a resistência à corrosão de duas ligas a base de Ni-Cr uma contendo berílio e a outra isenta de berílio, ambas preparadas pelos processos de fundição por maçarico a gás e por indução eletromagnética. As análises de superfície foram realizadas por EDS (Eletronic Dispersion Spectroscopy) e Espectroscopia Auger no caso da identificação do berílio. Os ensaios de corrosão consistiram no levantamento de curvas de polarização anódica em três soluções de saliva artificial.

Os resultados das análises de EDS indicam que a liga Ni-Cr-Be apresenta uma fase secundária empobrecida em cromo e molibdênio. Os ensaios de corrosão mostram que o berílio diminui sensivelmente a resistência à corrosão da liga a base de Ni-Cr. Verificou-se ainda que os potenciais de corrosão e de pite das ligas dependem da solução de saliva artificial utilizada no ensaio.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CORROSION RESISTENCE VALUATION OF Ni-Cr DENTAL ALLOYS IN
ARTIFICIAL SALIVA. BERYLLIUM EFFECT.

Gláucia Maria Oliveira de Queiroz

November/2004

Advisor: Lúcio Sathler

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

Nickel-chromium-based alloys are widely used in dentistry due to their high strength, longevity and low cost when compared with noble dental alloys. However, these alloys are subject to corrosion processes in oral cavity which, could contribute to potential risks for patients.

The present work has studied the micro structural features and the corrosion behavior of beryllium and non-beryllium nickel-chromium-based alloys cast by gas torch and electromagnetic induction procedures. Surfaces observation was carried out by Electronic Dispersion Spectroscopy (EDS) and Auger Spectroscopy. Corrosion assessment was made by tracing anodic polarization curves into three artificial saliva solutions.

The results of EDS analyses indicate that nickel-chromium-beryllium alloy has a second phase which is depleted in chromium and molybdenum. The corrosion test shows that the presence of beryllium drastically decreased the corrosion resistance. Moreover, pit and corrosion potential depend on the artificial sort of saliva employed.

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Ampère
ADA – American Dental Association
Al – alumínio
ANSI – American National Standards Institute
ASM – American Society for Metal
Be – berílio
C - carbono
cm² – centímetro ao quadrado
Co – cobalto
Cr- cromo
E_{corr} – potencial de corrosão
ECS- eletrodo de calomelano saturado
EDS – espectroscopia de raio-x por dispersão
E_{pite} – potencial de pite
FDI – Federation Dentaire International
GPa – gigapascal
H – hidrogênio
Kg – quilograma
Kgf – quilograma força
HV – dureza Vickres
L – litro
Lb – libra
MEV – microscopia eletrônica de varredura
mm – milímetros
mM – miliMol
Mo – molibdênio
MPa – megapascal
mV – milivoltes
N - nitrogênio
Nb – nióbio
Ni – níquel
O – oxigênio

P – fósforo

Pol – polegada

Si – silício

Ti – titânio

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

µg – micrograma

µA – micro Amper

µm – micrômetro

°C – graus Celsius

% - porcentagem

ÍNDICE ANALÍTICO

	PÁGINA
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Ligas de Níquel-Cromo e Níquel-Cromo-Berílio.....	3
2.1.1. Níquel.....	5
2.1.2. Berílio.....	6
2.1.3. Cromo.....	7
2.2. Saliva	7
2.3. Corrosão.....	11
2.3.1. Corrosão no Ambiente Bucal.....	13
2.4. Biocompatibilidade.....	14
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1. Materiais	16
3.2. Métodos Experimentais	22
3.2.1. Fundição.....	22
3.3. Ensaio de Corrosão.....	24
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	26
4.1. Introdução.....	26

4.2. Caracterização da Ligas.....	26
4.3. Comportamento Anódico das Ligas a Base de Ni-Cr Sem Berílio e Com Berílio em Soluções de Saliva Artificial.....	40
4.3.1. Comportamento Anódico das Ligas a Base de Ni-Cr Sem Berílio e Com Berílio em Soluções de Saliva Artificial Mondelli.....	41
4.3.2. Comportamento Anódico das Ligas a Base de Ni-Cr Sem Berílio e Com Berílio em Soluções de Saliva Artificial SAGF.....	45
4.3.3. Comportamento Anódico das Ligas a Base de Ni-Cr Sem Berílio e Com Berílio em Soluções de Saliva Artificial UFRJ.....	49
4.3.4. Efeitos do Berílio, Processo de Fundição e Meio de Ensaio Sobre os Potenciais de Corrosão e de Pite da Liga Ni-Cr.....	53
CAPÍTULO 5. DISCUSSÃO	56
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES	62
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
CAPÍTULO 8. ANEXO I	68

1. INTRODUÇÃO

As ligas odontológicas são usualmente classificadas em ligas nobres e ligas de metais básicos. Estas últimas foram desenvolvidas como alternativas às ligas nobres, devido ao aumento no preço do ouro a partir de 1930 (HUGET, 1977; ADA Council on Dental Materials, Instruments and Equipment, 1982).

Entre os metais alternativos, as ligas de cobalto e níquel são utilizadas principalmente em prótese parcial removível, alternativas às ligas de ouro (TESK, 1977). As ligas de níquel-cromo foram introduzidas no mercado odontológico na década de 60 para aplicação em restaurações fixas. Seu uso ascendeu de 32% para 80% nos Estados Unidos, desde 1970 (WINKLER et al., 1984; MORRIS, 1987).

Apesar das pessoas demonstrarem certa preferência pelos materiais estéticos, como, por exemplo, cerâmicos e compósitos, as ligas metálicas a base de níquel-cromo são hoje ainda largamente utilizadas na odontologia, por apresentarem alta resistência e durabilidade em trabalhos de prótese fixa. Estas ligas são também mais resistentes e menos caras do que as de ouro convencionais.

Na seleção de ligas odontológicas, devem ser tomados alguns cuidados com relação a facilidade de manipulação, fundição, polimento e acabamento, soldagem, resistência à corrosão e, o mais importante, a compatibilidade biológica (BARAN, 1983; MOFFA; 1983; ASGAR e ASFAEI, 1985; GEIS-GERSTORFER, 1994; LEINFELDER, 1997; KEDICI et al., 1998).

Considera-se que, junto com os conhecimentos de propriedades físicas, mecânicas e químicas dos materiais dentários, também são necessárias informações de respostas biológicas desencadeadas nos tecidos vivos, pois muitos materiais utilizados em odontologia têm a capacidade de alterar a atividade biológica quando em contato com aqueles tecidos (O'BRIEN, 1997).

A resistência à corrosão é um parâmetro importante quando da escolha de ligas para aplicação odontológica (ESPEVIK, 1978; GEIS-GERSTORFER, 1994; BENATTI, et al., 2000). Isto, porque, de um modo geral, toda liga odontológica de metais não nobre está sujeita ao processo de corrosão, na cavidade bucal, devido às características adversas do meio - saliva, placa dental, bactérias, refluxo de ácido gástrico e pH (GEIS-GERSTORFER, 1994; KEDICI et al., 1998).

Um grande número de trabalhos e informações sobre corrosão de ligas odontológicas tem sido apresentado nos últimos anos. Entretanto, poucos são aqueles dedicados ao estudo de corrosão eletroquímica de ligas a base de níquel-cromo.

O presente trabalho visa o estudo da influência do elemento berílio e da técnica de fundição sobre as características eletroquímicas de uma liga a base de níquel-cromo, em presença de três soluções de saliva artificial.

Seguido à presente introdução, será apresentada no capítulo II uma breve revisão bibliográfica sobre os temas de interesse do trabalho. No capítulo III serão apresentados os materiais e as técnicas experimentais empregadas. No capítulo IV serão discutidos estes resultados e finalmente o capítulo VI será dedicado às conclusões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Ligas de Níquel-Cromo e Níquel-Cromo-Berílio

O diagrama de fases para o sistema Ni-Cr apresentado na *figura 2.1* mostra ampla solubilidade do cromo no níquel. Menos de 20% de Cr permanecem dissolvidos à temperatura ambiente na matriz de solução sólida.

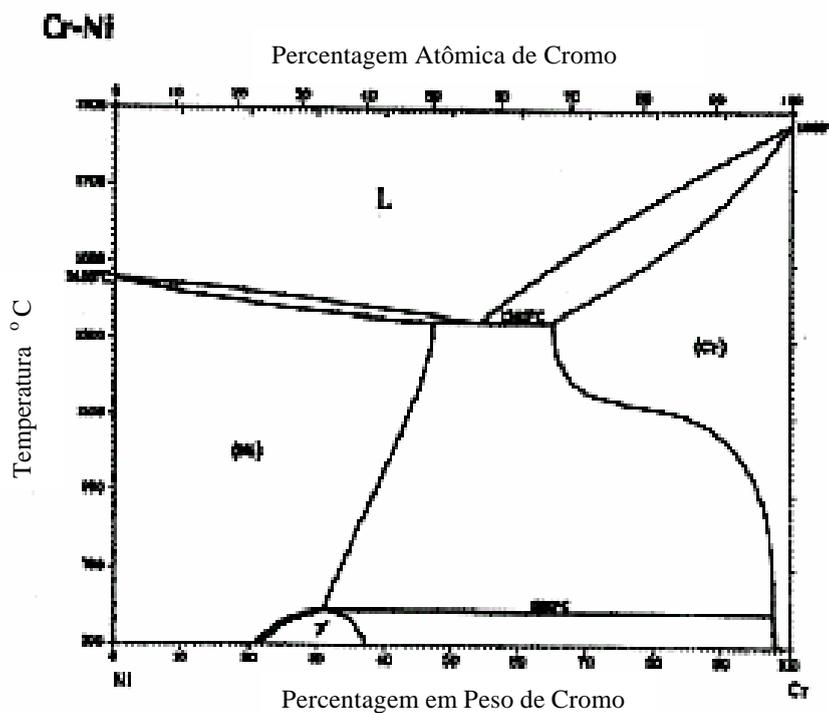


Figura 2.1. Diagrama de fases do sistema níquel-cromo (ASM Handbook, 1992)

Além do baixo custo do metal, as ligas alternativas apresentam um número de propriedades que decididamente são superiores às daquelas das ligas de ouro. O módulo de elasticidade é aproximadamente duas vezes maior (LEINFELDER, 1997), a densidade é baixa, a tensão limite de escoamento é duas vezes maior e a alta temperatura de fusão permite sua utilização junto às cerâmicas (MOFFA, 1973).

A porcentagem de utilização das ligas de metais básicos aumentou de 37% em 1979 para 66% aproximadamente em 1980 (MOFFA, 1983). A maioria das ligas alternativas é de Ni-Cr, onde o conteúdo de níquel varia entre 70 a 80% e o de cromo, de 10 a 20%.

Ligas de Ni-Cr contendo berílio são marcadas pela presença de uma matriz de solução sólida Ni-Cr e de uma fase eutética secundária NiBe localizada entre as

dendritas da solução sólida primária (HERØ e JØRGENSEN, 1987). A *figura 2.2* apresenta o diagrama de fases do sistema berílio- níquel.

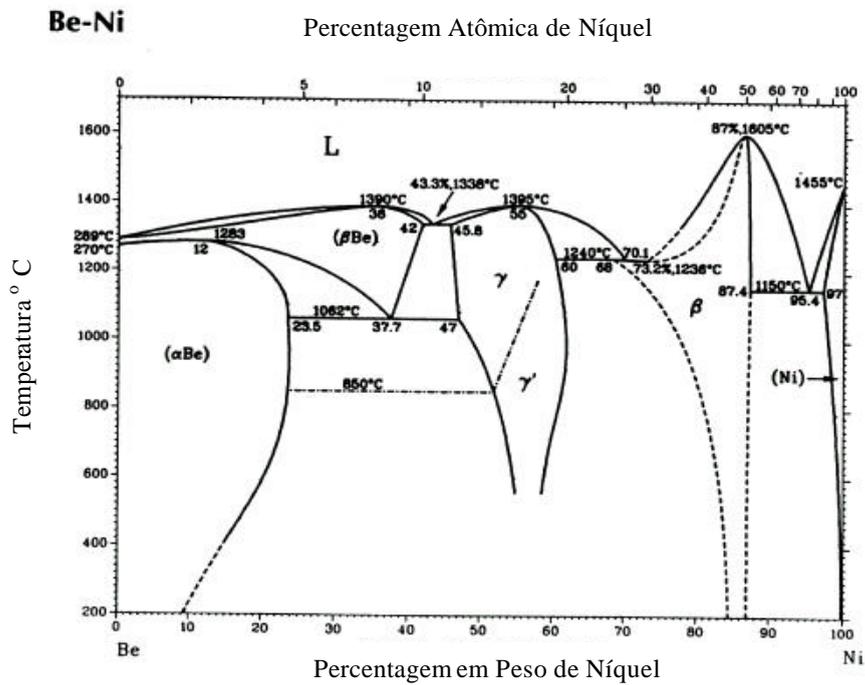


Figura 2.2. Diagrama de fases do sistema berílio-níquel (ASM Handbook, 1992)

De acordo com MORRIS et al (1992), ligas a base de níquel-cromo apresentam as seguintes indicações:

- a) Coroas e Próteses Parciais Fixas;
- b) Prótese Fixa Metalo-Cerâmica;
- c) Prótese Parcial Removível.

A *tabela 2.1* apresenta algumas propriedades das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Be, segundo WATAHA (2002).

Tabela 2.1. Propriedades físicas e mecânicas de ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Be

<i>Subclasse</i>	<i>Composição aproximada (% peso)</i>	<i>Módulo de elasticidade (GPa)</i>	<i>Dureza Vickers (HV)</i>	<i>Resistência ao escoamento (MPa, a 0.2%)</i>	<i>Coefficiente de expansão térmica ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)</i>
Ni-Cr-Be	Ni 77; Cr 13; Be 2; C 0,1	192	350	825	15,0
Ni-Cr (alto Cr)	Ni 65; Cr 23; (sem C)	205	180	330	14,0
Ni-Cr	Ni 69; Cr 16 (sem C)	159	350	310	14,4

2.1.1. Níquel

O níquel é um elemento do grupo VIII na Tabela Periódica, com peso atômico de 58,71 e densidade de 8,9 (CALLISTER, 2002). É um elemento metálico de cor branca prateada, duro, maleável, dúctil, ferro-magnético, capaz de autolustre e resistente à corrosão por água salgada ou doce, gases úmidos e secos, ácidos, álcalis e halogenados (MENDES, 1980; DENKHAUS e SALNIKOW, 2001).

O níquel desencadeia mais reações alérgicas do que todos os outros metais combinados (MOFFA, 1977b), sendo um dos agentes mais sensibilizantes no mundo todo. O metal pode desencadear amplo espectro de reações de hipersensibilidade quando em contato com indivíduos sensíveis (JONES et al., 1996; KUSY, 2004), sendo uma das causas mais comuns de dermatite por contato, especialmente em mulheres. Dados epidemiológicos indicam que o número de indivíduos sensíveis ao níquel tem aumentado, e que esta frequência está em torno de 20% em homens e de até 30% em mulheres (BLANCO-DALMAU et al., 1984).

Já ao nascimento, o níquel é encontrado nos tecidos humanos e sua concentração permanece, praticamente constante durante a vida. A quantidade de níquel na saliva humana varia de 0,8 a 4,5µg/litro (ADA COUNCIL ON DENTAL MATERIALS, INSTRUMENTS AND EQUIPMENT, 1982). A média de sua ingestão diária, por pessoa, é de 300µg (BERGMAN et al., 1982).

Tem sido demonstrado que o níquel é ubíquo na crosta terrestre e no oceano, está presente nas plantas e mamíferos (ADA COUNCIL ON DENTAL MATERIALS, INSTRUMENTS AND EQUIPMENT, 1982), no ar, comida, utensílios de cozinha, produtos domésticos para limpeza, cosméticos, botões metálicos, corpos estranhos externos e internos, sendo considerado risco potencial à saúde pública. A vida moderna é acompanhada de contato constante com este metal (HUGET, 1977; ADA COUNCIL ON DENTAL MATERIALS, INSTRUMENTS AND EQUIPMENT, 1982), sendo praticamente impossível a não exposição a ele.

A sensibilização cutânea é a reação tóxica mais comum produzida pelo níquel e seus compostos e apresenta-se com bastante frequência na população em geral. Em relação aos efeitos nocivos sistêmicos, o elemento níquel (por inalação) e os sais de níquel são, provavelmente, carcinogênicos e são causa de aumento na incidência de câncer de pulmão e das cavidades nasais (TABERSHAW et al., 1977).

2.1.2. Berílio

O berílio é um elemento do grupo II-A na tabela periódica, com peso atômico de 9,01 e densidade de 1,85 (CALLISTER, 2000). Se o berílio for um constituinte de uma liga, não poderá estar presente em quantidades que excedam 2% por peso (Especificação No. 14, ANSI/ADA, 1982).

A toxicidade do berílio tem sido causa de preocupação. Este metal é tóxico, não somente na forma pura, mas também como componente de ligas. O maior problema tem sido a inalação de vapores e pó. Adequada ventilação do ambiente evita a contaminação. A padronização para exposição ao berílio foi estabelecida pelo “The Occupational Health and Safety Administration (OSHA)” e pelo “The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)” (MOFFA, 1977a; ANUSAVICE, 1998).

Berilose é uma doença inflamatória do pulmão decorrente da inalação de pó ou vapores de berílio (ANUSAVICE, 1996; ANUSAVICE, 1998).

Dentre suas características, o berílio é efetivo em diminuir a temperatura de fusão da liga, refina o grão para melhor homogeneização dos elementos constituintes e padroniza certas características físicas e mecânicas (MOFFA, 1983; LEINFELDER, 1997). Melhora as características de fusibilidade de 50% até 92% e diminui a oxidação (BARAN, 1983; MOFFA, 1983; PHILLIPS, 1982). Alguns pesquisadores acreditam que a adição de berílio diminui a resistência da liga à corrosão (HUGET, 1977).

2.1.3. Cromo

O cromo é um elemento do grupo VÉÉB na tabela periódica, com peso atômico de 52,00 e densidade de 7,19 (CALLISTER, 2000). É encontrado na natureza em combinação com outros metais (MENDES, 1980), promovendo dureza, resiliência e resistência à corrosão quando presente em pelo menos 16% (MORRIS et al., 1992).

Os sais de cromo e seus ácidos têm sido responsabilizados como agentes extremamente sensibilizantes para o homem, desencadeando inúmeras dermatoses (MENDES, 1980). Os componentes do cromo podem induzir à dermatite de contato e provocar irritação severa na pele, fatos comuns em trabalhadores de indústrias e na população em geral (HUGET, 1997).

A exposição aos cromatos pode ocorrer através da manipulação de detergentes, alvejantes, cremes de barbear, loções, tapetes, pinturas amarelas e de cor laranja, colas e categutes. Entretanto, ligas contendo cromo ou objetos revestidos com o metal em questão não produzem dermatite por contato em pacientes sensíveis a esse tipo de metal. A dermatite que, muitas vezes, ocorre nestes pacientes sensíveis à liga, é devida ao contato com outro metal, também ali existente, que não o cromo.

2. 2. SALIVA

A saliva é o fluido produzido pelas glândulas salivares parótida, submandibular e sublingual, e pode atingir o volume de 0,5 - 1,0 litro por dia. Apresenta várias funções:

digestiva (amilase), lubrificante (mucina), solvente e defesa (substâncias antibacterianas), além de proteger a cavidade bucal contra danos causados por alterações do pH (capacidade tampão). A saliva natural humana é um sistema extremamente complexo, com inúmeros constituintes e variáveis; de acordo com a glândula pela qual foi secretada, hora do dia e tipo de alimentação, sua composição e volume diferem (GAL et al., 2000; THYLSTRUP e FEJERSKOV, 2001).

Na saliva humana existem diversos componentes inorgânicos e orgânicos. Componentes inorgânicos: sódio, potássio, cloreto, íon de hidrogênio, substâncias tampão, cálcio, fosfatos inorgânicos e fluoretos. Componentes orgânicos: glicoproteínas, amilase, proteínas antimicrobianas e lipídios.

Sódio, potássio e cloreto são os íons mais importantes para a manutenção do poder iônico da saliva. Os íons de hidrogênio são responsáveis pelas reações químicas que ocorrem na cavidade bucal. A função da capacidade tampão da saliva é neutralizar os ácidos. O cálcio é um íon bivalente excretado junto com as proteínas de zimogênio dentro do lúmen do ácino e sua concentração depende do fluxo salivar. O fosfato inorgânico encontrado na saliva é o ácido fosfórico, H_3PO_4 e os íons primários ($H_2PO_4^-$), secundários (HPO_4^{2-}) e terciários (PO_4^{3-}) de fosfato inorgânico; suas concentrações dependem do pH da saliva. O fluoreto é outro componente inorgânico presente, em concentrações que dependem da presença do fluoreto no ambiente (água potável ou produtos utilizados na profilaxia da doença cárie – dentifrícios, flúor gel e colutórios).

As glicoproteínas são proteínas salivares que contêm quantidades variadas de carboidratos ligados ao seu núcleo protéico. Podem ser glicoproteínas mucosas dos ácinos (mucinas) e glicoproteínas serosas das glândulas parótida e submandibular (prolina). A α -amilase é uma das enzimas salivares mais importantes, contribuindo com 40-50% do total de proteína salivar produzida pelas glândulas, além das proteínas antimicrobianas. Proteínas antibacterianas são capazes de inibir o metabolismo, a aderência e a viabilidade dos microrganismos cariogênicos; sua função na cavidade bucal ainda não é conhecida. As glândulas salivares secretam os lipídios dos quais são conhecidos os lipídios neutros, os glicolipídios e os fosfolipídios. E, por fim, como

componente orgânico, temos os carboidratos livres, que são derivados da dieta alimentar (THYLSTRUP e FEJERSKOV, 2001).

Inúmeras soluções de salivas artificiais têm sido usadas ao longo dos anos em estudos na Odontologia, possuindo, estas, composição a mais aproximada possível da saliva natural. A primeira foi proposta por SOUDER E SWEENEY em 1931, cujas propriedades, porém, não eram as mesmas da saliva humana. EM 1963, FUSAYAMA et al. propuseram uma solução de saliva artificial que é bastante empregada nos estudos de corrosão em odontologia.

Em 2001, GAL et al. realizaram uma revisão da literatura e relataram a existência de mais de 60 diferentes formulações de saliva artificial. Após aquela revisão, os autores apresentaram uma solução denominada SAGF, que possuía somente compostos inorgânicos. A referida saliva será utilizada no presente trabalho.

MONDELLI, em 1995, em seu livro “Ligas Alternativas para Restaurações Fundidas”, propõe uma solução de saliva artificial (composta de substâncias inorgânicas) que também será aplicada em nosso estudo.

Semelhantemente, uma solução de saliva com compostos orgânicos e inorgânicos, formulada pela Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, será também utilizada nos ensaios de corrosão.

A seguir, apresentaremos as *tabelas 2.2, 2.3 e 2.4* com a composição das soluções de saliva artificial SAGF, MONDELLI e UFRJ, respectivamente.

Tabela 2.2. Composição da saliva artificial SAGF – (GAL, et al., 2001)

<i>Composto</i>	<i>Concentração (mg/l)</i>
NaCl	125,6
KCl	963,9
KSCN	189,2
KH ₂ PO	654,5
Uréia	200
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	763,2
NH ₄ Cl.	178
CaCl ₂ .2H ₂ O	227, 8
NaHCO ₃	630,8

Completar com 1000 ml de água destilada.

Tabela 2.3. Composição da saliva artificial Mondelli (MONDELLI, 1995)

<i>Composto</i>	<i>Concentração (mg/l)</i>
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	780
NaCl.	500
KCl	500
CaCl ₂ .2H ₂ O	795
(*)Na ₂ S.9H ₂ O	5
Sulfato de Amônia (NH ₄) ₂ SO ₂	300
(*) Ácido Cítrico	5
Bicarbonato de Sódio NaHCO ₃	100
Uréia	1000

(*) Acrescentar a quantidade desejada somente na hora do uso.
Completar com 1000 ml de água destilada

Tabela 2.4. Composição da saliva artificial da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

<i>Composto</i>	<i>Concentração (mg/l)</i>
NaCl	674,0
KCl	960,0
CaCl ₂ .6H ₂ O	116,8
MgCl ₂ .6H ₂ O	40,8
KH ₂ PO ₄ .H ₂ O	274,0
Metil parabeno	1.000
Sorbitol (solução a 70%)	24.000
CMC (carboximetilcelulose)	8.000

Completar com 1000 ml de água destilada

2.3. CORROSÃO

De acordo com a nomenclatura da ASTM (1991) corrosão é definida como uma reação química ou eletroquímica entre o material, geralmente um metal, e seu meio ambiente, que produz uma deterioração do material e de suas propriedades.

Diversas formas de corrosão são conhecidas, podendo citar: corrosão por pite, corrosão por crêvice, corrosão galvânica, corrosão intergranular, corrosão por fadiga, corrosão sob tensão, corrosão microbiológica e corrosão por atrito.

A palavra corrosão indica a destruição de um material sob a ação química ou eletroquímica do meio ambiente (POURBAIX, 1974). Pré-requisitos de qualquer metal ou liga para que seja usado na cavidade oral é que ele não deva originar produtos de corrosão. Infelizmente, o meio bucal é muito propenso a induzir a formação de tais produtos. A boca é úmida e continuamente sujeita a flutuações da temperatura. Os alimentos e líquidos ingeridos têm intervalos amplos de pH. Ácidos são liberados durante a degradação das substâncias alimentares. Água, oxigênio e os cloretos também estão presentes na saliva, contribuindo para o ataque corrosivo. Todos estes fatores ambientais contribuem para o processo de degradação, conhecido como corrosão (PHILLIPS, 1984).

De acordo com FONSECA (1988), os métodos eletroquímicos são os mais indicados para medir e estudar a corrosão, visto que são baseados em mecanismos que envolvem etapas de transferência de carga. O autor enumera algumas vantagens dos métodos eletroquímicos, entre elas, o fato de ser de natureza não destrutiva e de resposta rápida.

RAMANATHAN (1989) define corrosão localizada como a remoção seletiva do metal pela corrosão em pequenas áreas sobre a superfície metálica. Alguns dos principais tipos de corrosão localizada são: a corrosão em fresta, a corrosão por pite, a corrosão intergranular e a corrosão galvânica. Os metais que formam uma película passiva, como os aços inoxidáveis, são mais propensos à corrosão localizada, por fresta e por pite, em meio contendo cloretos.

CAVALCANTE et al. (1990) advertem que, sob determinadas condições, as ligas metálicas usadas em aplicações biomédicas podem sofrer corrosão, particularmente quando expostas a meios contendo íons cloreto como os fluidos do corpo humano. Esclarecem que a forma de corrosão por pite caracteriza-se pela nucleação de inúmeros pontos de ataque que tendem a se desenvolver de forma autocatalítica. Trata-se, portanto, de um processo perfurante localizado, com formação de micro cavidades que se desenvolvem para dentro do material, atuando como desencadeadores de processo de corrosão sob tensão e corrosão por fadiga, que podem levar a fratura do material. Os autores recomendam avaliar a suscetibilidade à corrosão por pite das ligas utilizadas em aplicações biomédicas, através de ensaios de polarização potenciodinâmica anódica em solução de cloreto de sódio.

RAMIRES et al. (1992) esclareceram que o método de polarização potenciodinâmica anódica é um critério para avaliar a resistência à corrosão, utilizando o valor do potencial de pite do material. Este procedimento fornece uma indicação da resistência à iniciação do ataque corrosivo por pite. Entretanto, os autores advertem que as ligas metálicas para uso biomédico sofrem corrosão por fresta mais facilmente do que corrosão por pite, e que o potencial crítico de corrosão por fresta é mais baixo que o potencial crítico de corrosão por pite.

A resistência à corrosão de ligas odontológicas a base de Ni-Cr foi estudada por MEYER (1977), HERØ e JØRGENSEN (1987), JOHANSSON et al. (1989a) e JOHANSSON et al. (1989b). MEYER ressaltou o efeito do teor de cromo e da presença de molibdênio na resistência à corrosão da liga, tendo encontrado um domínio de passivação mais amplo para as ligas com teores mais elevados de Cr (22%) e Mo (3%). Os estudos comparativos das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Be realizados por HERØ e JØRGENSEN (1987), JOHANSSON et al. (1989a) e JOHANSSON et al. (1989b) mostraram os efeitos negativos do Be na resistência à corrosão da liga. O berílio forma uma fase secundária eutética NiBe onde a concentração de cromo é inferior à nominal, resultando em filme de baixo poder protetor, em relação à fase principal NiCr.

ESPEVIK (1978) e MULLER et al. (1990) estudaram a liberação de íons da liga Ni-Cr em solução de saliva artificial. Segundo ESPEVIK (1978) a dissolução do Ni aumenta quando a concentração de Cr diminui, sendo a liberação de íons mais intensa para ligas com Cr <16%. MULLER et al. avaliaram seis ligas de Ni-Cr-Mo em saliva artificial utilizando o ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry). De acordo com os autores, o elemento Ni foi o que apresentou maior concentração no meio. Em uma semana a concentração de Ni na solução passou de 120 ppb para 3330 ppb. O maior valor para o cromo foi de 23 ppb após uma semana de imersão. O molibdênio não foi encontrado no meio, bem como o nióbio.

2.3.1. Corrosão no ambiente bucal

O meio bucal é muito propenso à corrosão. Todos os fatores ambientais tais como umidade, variação de temperatura (0- 65°C), mudança de pH (pH= 2 - 11) por causa da dieta, presença de ácidos e de detritos alimentares, contribuem para o processo de corrosão (PHILLIPS, 1998; KEDICI et al., 1998; GIL, et al., 1999; BAYRAMOGLU, G. et al, 2000;).

As manifestações da corrosão de ligas odontológicas na cavidade bucal podem exibir efeitos biológicos, funcionais e estéticos (GEIS-GERSTORFER, 1994; BAYRAMOGLU et al., 2000). Neste sentido, os ensaios de corrosão são importantes porque geralmente fornecem informações relevantes como, por exemplo, ações galvânicas. A corrosão galvânica pode causar reações tais como gosto metálico,

queimação na mucosa oral, dor, sensibilização, alergia e reações tóxicas (KEDICI et al.,1998).

EWERS e GREENER (1985) estudaram as características de oxi-redução e o pH na cavidade bucal de pacientes que foram submetidos à terapia periodontal e pacientes que apresentavam poucos dentes restaurados. O autor observou que o potencial apresenta valores médios entre -58 a +212 mV x ECS e o pH variou de 6,1 a 7,9 em função do local da medição na cavidade bucal. Os pacientes em terapia periodontal apresentaram potencial de oxi-redução de +270 mV x ECS e um pH médio de 6,2, enquanto nos pacientes que possuíam poucas restaurações o potencial foi de +57mV e o pH 7,0.

As características de corrosão de metais e ligas odontológicas são também importantes porque a corrosão na cavidade bucal poderá causar danos à saúde e perda da estética e da resistência dos materiais (BAYRAMOGLU et al., 2000). A corrosão na cavidade bucal é geralmente contínua em consequência da remoção dos produtos de corrosão pela abrasão dos alimentos, líquidos e escovação (GIL et al, 1999).

2.4. BIOCOMPATIBILIDADE

WATAHA, em 2001, definiu biocompatibilidade como sendo a capacidade de um material estimular a resposta biológica apropriada numa dada aplicação. Esta definição implica na interação entre o hospedeiro, o material e uma função esperada do material. Para que este seja considerado biocompatível, estes três fatores devem estar em harmonia.

Os profissionais devem compreender que não existem materiais “inertes”. Quando um material é colocado dentro de um tecido vivo, interações com o complexo sistema biológico podem ocorrer em volta dele, e essas interações resultam em uma espécie de resposta biológica. As interações dependem do material, do hospedeiro e das forças e condições aplicadas no material (suas funções). A maioria dos cientistas hoje concorda com a afirmação de que nenhum material é verdadeiramente inerte no corpo (WATAHA, 2000).

O interesse do dentista no que diz respeito à biocompatibilidade pode ser estabelecido em 3 áreas distintas: segurança do paciente, segurança da equipe odontológica e responsabilidade legal (WATAHA, 2001)

Os métodos e critérios utilizados para avaliar as propriedades biológicas dos materiais foram estabelecidos pela FDI (Fédération Dentaire Internationale – 1980) e pela ANSI/ADA (American National Standards Institute/American Dental Association – 1982). Entre os diversos testes recomendados estão os testes “in vitro” de citotoxicidade em cultura de células, os quais têm o propósito de avaliar a citotoxicidade local dos materiais estudados; entretanto, tais testes não dão informações satisfatórias quanto aos efeitos dos materiais para tempos longos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentadas, primeiramente, a composição química e as propriedades mecânicas das ligas, bem como as observações microscópicas e as análises de superfície dos materiais recebidos. Em seguida serão apresentadas as técnicas de fundição e de ensaios de corrosão utilizadas no trabalho.

3.1. MATERIAIS

As ligas selecionadas para estudo são à base de níquel-cromo e níquel-cromo-berílio, designadas pelo fornecedor Verabond II® e Verabond® (AalbaDent Corp. Concord, Cordelia, CA, USA), respectivamente. Os materiais foram fornecidos na forma de pastilhas de 8,56 g e 9,44 g, respectivamente, no estado bruto de fundição. A composição química das ligas está especificada na *tabela 3.1*, e as propriedades mecânicas apresentadas na *tabela 3.2*, conforme dados do fabricante.

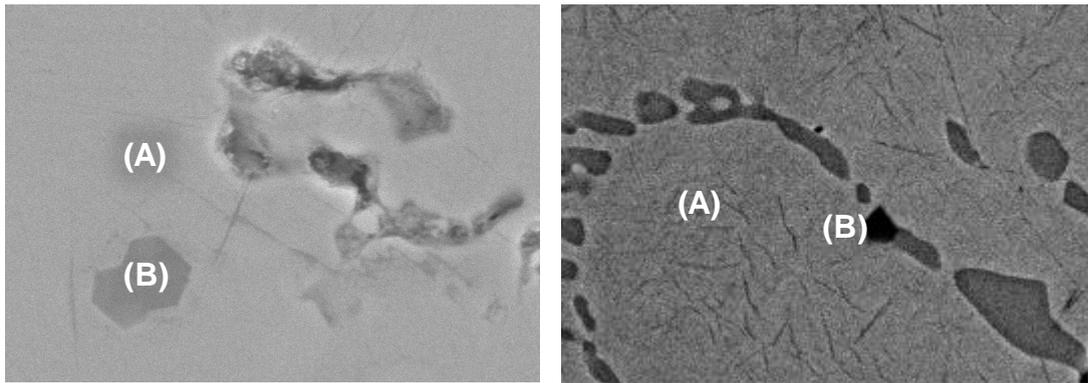
Tabela 3.1. Composição química das ligas utilizadas (% peso)

Liga	Ni%	Cr%	Mo%	Nb%	Si%	Co%	Be%	Al%
Ni-Cr	75,5	11,5	3,5	4,25	3,51	-	-	2,25
Ni-Cr-Be	77,9	12,6	5,0	-	-	0,45	1,95	2,90

Tabela 3.2. Propriedades Mecânicas das ligas.

Propriedades Mecânicas	Verabond II ®	Verabond ®
Resistência à tração, psi (MPa)	119000 (821)	196000 (1352)
Resistência ao escoamento, psi (MPa)	111000 (766)	121500 (838)
Ductilidade, AL %	4	18
Dureza Brinell	195	235
Densidade, g/cm ³	8,1	7,9
Coefficiente de expansão, x 10 ⁻⁶ (500°)	14,1	14,0
Módulo de elasticidade, psi (MPa) x 10 ⁶	-	30,4 (0,21)
Ponto de fusão °C	1200-1315	1160-1275

As ligas recebidas foram observadas ao Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV) e analisadas por EDS (Eletronic Dispersion Spectroscopy) para identificação dos principais elementos presentes na sua composição. O berílio dificilmente é reconhecido por análise EDS devido ao seu baixo peso atômico, e a sua presença na liga Ni-Cr-Be só foi confirmada por análise de Espectroscopia Auger. A *figura 3.1* mostra o aspecto da superfície das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Be, onde os pontos (A) na área clara e (B) na área escura indicam os locais de análises EDS.



(A) Liga Ni-Cr 4500X

(B) Liga Ni-Cr-Be 3500X

Figura 3.1. Aspecto da superfície das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Be como recebidas do fornecedor. Os pontos (A) e (B) indicam os locais de análise EDS. Aumento 4.500X (Ni-Cr) e 3500X (Ni-Cr-Be)

Os resultados das análises nos pontos (A) e (B) referentes à liga Ni-Cr estão indicados nas figuras 3.2 e 3.3, respectivamente.

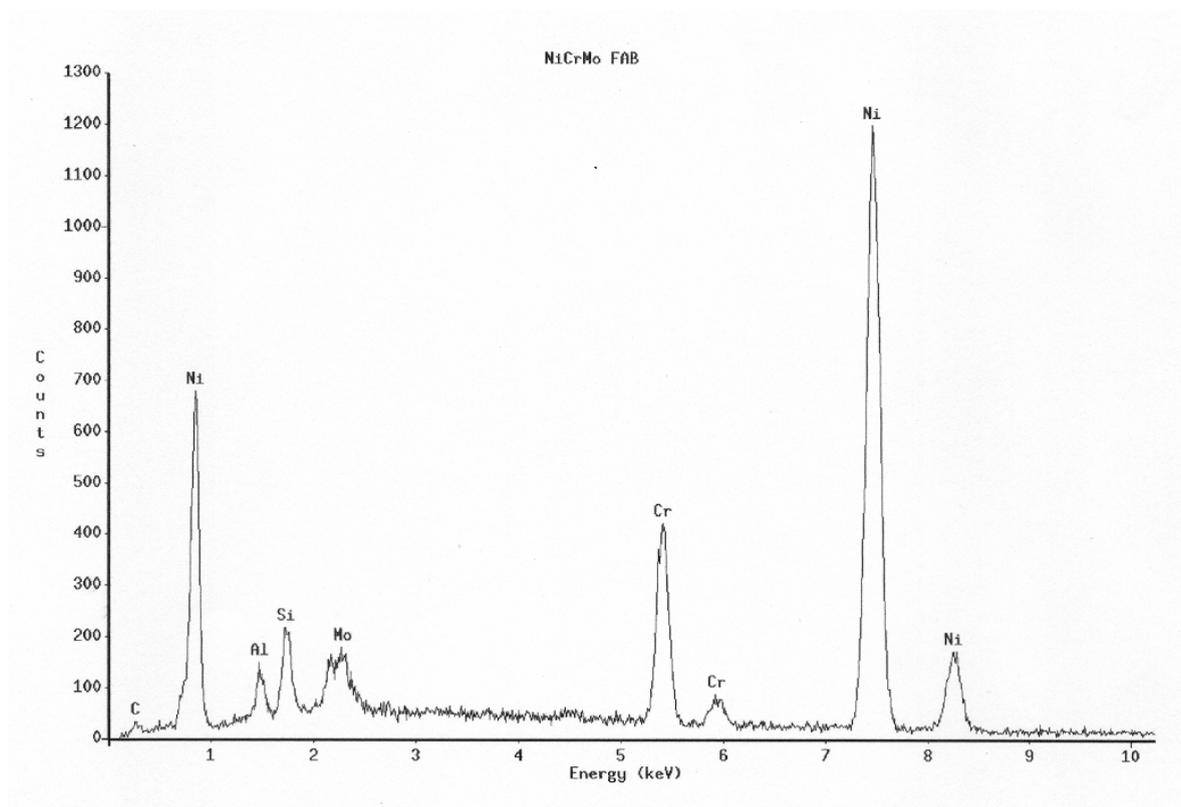


Figura 3.2. Espectro da análise EDS da área clara (A) da figura 3.1 referente à liga Ni-Cr.

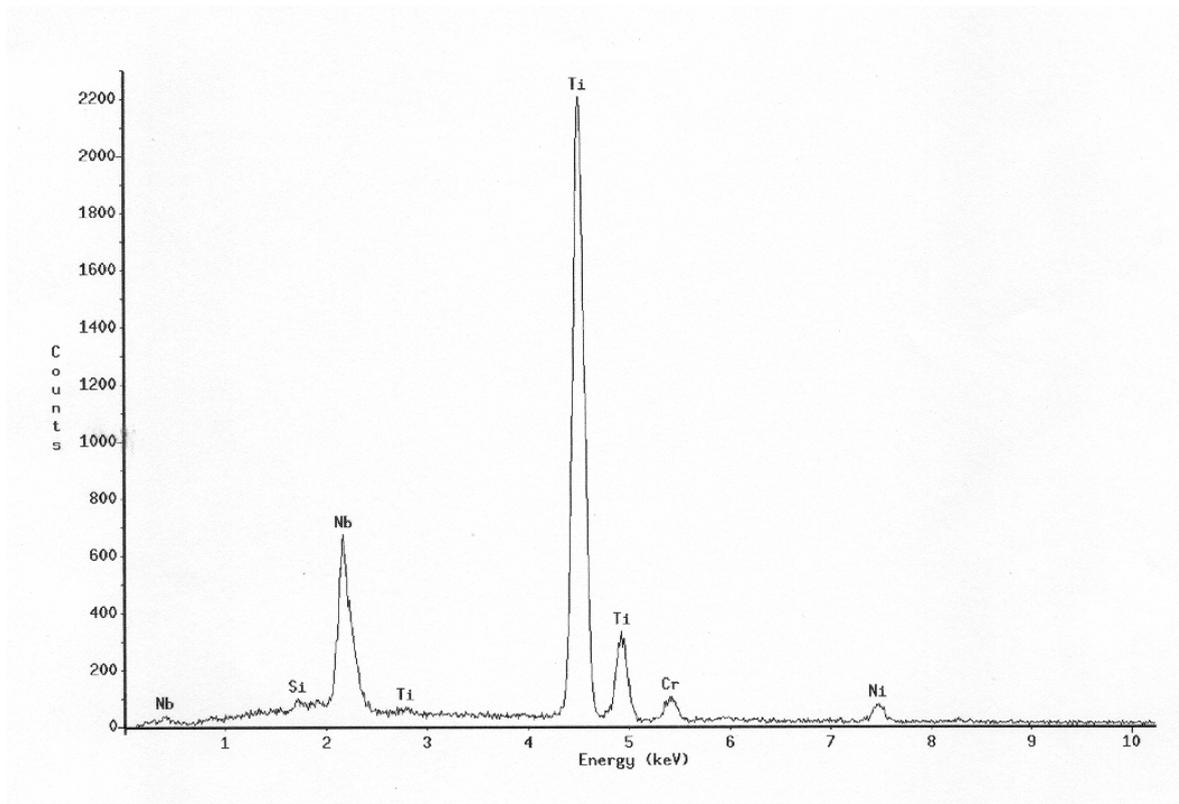


Figura 3.3. Espectro da análise EDS da área escura (B) da figura 3.1 referente à liga Ni-Cr.

Conforme mostra a figura 3.2, a análise EDS no ponto (A) referente à liga Ni-Cr indica a presença dos elementos Ni (84,0%), Cr (10,6%), Mo (2,2%), Si (1,7%) e Al (1,1%). Estes elementos fazem parte da composição da liga, conforme mostra a tabela 3.1. Já a análise indicada na figura 3.3 referente ao ponto (B) da área escura revela a presença de um precipitado rico em titânio (75,8%) e nióbio (13,8%). Isto é, o nióbio, ausente na análise da área clara, encontra-se na forma de um precipitado junto com o titânio, e este, por sua vez, é um elemento não especificado na composição da liga, segundo a tabela 3.1.

Semelhantemente, os resultados das análises EDS nos pontos (A) e (B) da amostra de liga Ni-Cr-Be estão representados nas figuras 3.4 e 3.5, respectivamente.

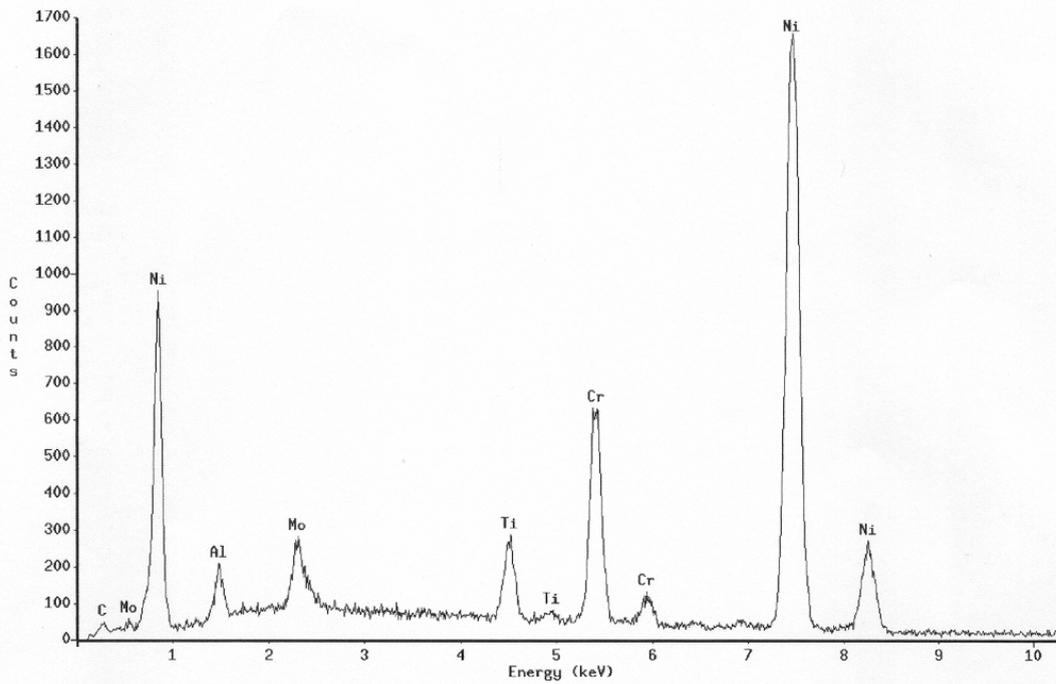


Figura 3.4. Espectro da análise EDS da área clara (A) da figura 3.1 referente à liga Ni-Cr-Be.

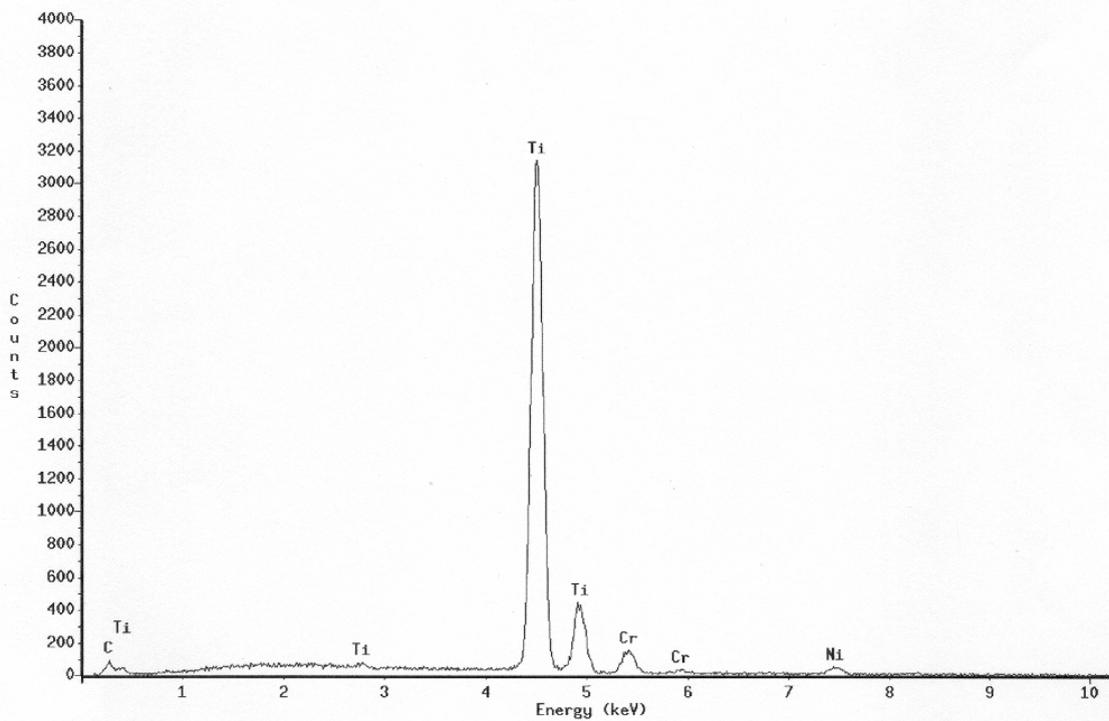


Figura 3.5. Espectro da análise EDS da área escura (B) da figura 3.1 referente à liga Ni-Cr-Be.

Conforme indica a *figura 3.4*, a análise na área clara revela a presença dos elementos Ni (83,0%), Cr (10,5%), Mo (2,4%), Al (0,9%) e Ti (3,0%). Por outro lado, os resultados da análise no ponto (B) representados na *figura 3.5* mostram que a área escura é constituída de um precipitado rico em titânio (90,0%). Portanto, o titânio também está presente na liga Ni-Cr-Be, embora não esteja indicado na composição da liga.

Conforme indicado acima, a presença do berílio na liga Ni-Cr-Be só foi confirmada por análise de superfície feita por Espectroscopia Auger. Assim, a *figura 3.6* mostra o espectro da análise Auger, onde aparece o pico de energia do berílio (104 eV) com intensidade $-0,9$, confirmando a sua presença na liga. Os outros elementos identificados na análise são: O (503 eV), C (278 eV), Cr (31 eV) e Ni (61; 728; 798; 863 eV). Não foi possível registrar a imagem da área examinada por razões técnicas.

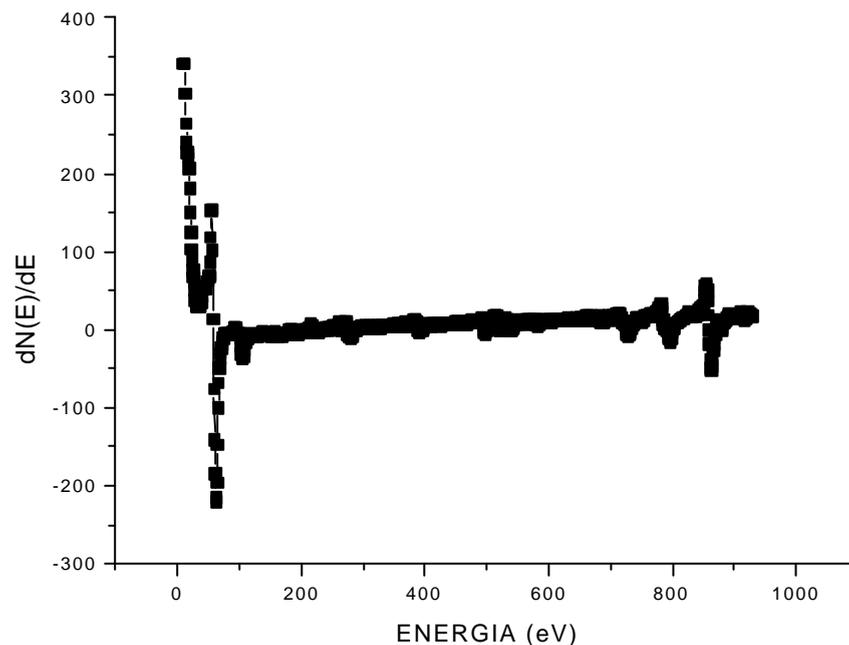


Figura 3.6. Resultado da análise de Espectroscopia Auger de uma amostra de liga Ni-Cr-Be como recebida do fabricante. Valores de energia dos elementos identificados: O (503 eV), C (278 eV), Cr (31 eV); Ni (61; 728; 798; 863 eV) e Be (104 eV).

3.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As ligas de níquel-cromo e níquel-cromo-berílio indicadas acima foram encaminhadas para o laboratório de prótese dentária com o propósito de produzir corpos-de-prova fundidos, com características estruturais semelhantes àquelas que se obtém nas restaurações metálicas fundidas odontológicas. As técnicas de fundição empregadas para o estudo foram: fundição por maçarico a gás e fundição por indução eletromagnética. As fundições foram realizadas pelo laboratório de prótese João Emídio.

Inicialmente foram preparados os padrões em cera, de dimensões 10 x 10 mm e 5 mm de espessura, utilizados para a fundição. Em seguida os padrões foram ligados à base formadora de cadinho por meio do conduto de alimentação e em cada base foram fixados três padrões. Um redutor de tensão (Excelsior Anti Bolha, SS. White Artigos Dentários Ltda, Rio de Janeiro, Brasil) foi aplicado sobre o conjunto padrão/canal de alimentação/base formadora. O número de padrões foi definido de forma a se obter seis amostras para cada condição de material a ser testado.

Para se proceder ao processo de fundição, as ligas foram incluídas em revestimento usando-se a técnica de expansão higroscópica. A seguir é apresentada uma breve descrição dos processos de fundição utilizados no trabalho.

3.2.1. Fundição

A inclusão foi realizada usando-se a técnica de expansão higroscópica conforme indicado acima. O padrão foi adaptado ao pino formador do canal de alimentação e este à base formadora de cadinho, incluídos em um anel de silicone medindo 50 mm de comprimento e 45 mm de diâmetro. A distância da extremidade do padrão até a extremidade livre do anel foi ajustada a 6,0 mm. O líquido surfatante (Waxit, Degussa AG, Alemanha) foi pulverizado para diminuir a tensão superficial e minimizar a formação de bolhas. O revestimento fosfatado (Aalbadent) foi preparado utilizando-se a relação de água/pó conforme indicação do fabricante. A espatulação foi a vácuo no aparelho Vacomatic II E (Dental Precisa, SP, Brasil) durante 30 segundos, sendo a inclusão realizada manualmente com auxílio de vibração mecânica. Inicialmente, o revestimento foi aplicado sobre o padrão com um pincel para em seguida preencher

completamente o anel para fundição. O tempo para que o revestimento apresentasse presa adequada foi de 60 minutos.

➤ **Fundição por Maçarico a Gás**

A base formadora de cadinho e anel foi removida e o conjunto anel/revestimento/padrão foi inserido horizontalmente no forno elétrico EDG 3000 (Equipamentos e Controles Ltda, São Carlos, SP, Brasil). Partindo da temperatura ambiente, o forno foi programado para um aquecimento lento até 300⁰C, permanecendo por mais 30 minutos nessa temperatura. A partir daí, invertia-se a posição do anel e elevava-se a temperatura até 900⁰C que era mantinha por mais 30 minutos. Para a fundição, utilizou-se uma centrífuga odontológica que era ativada dando quatro voltas no sentido horário e fixada com auxílio de uma trava. Utilizou-se um maçarico de múltiplos furos (marca Draeger) com mistura gás-oxigênio e pressão de 1,75 kg/cm² de gás e 1,05 Kg/cm² de oxigênio. Um cadinho previamente aquecido a 860⁰C foi posicionado no suporte da centrífuga. As pastilhas do metal foram aquecidas uniformemente até atingir a temperatura de fusão 1440⁰C. Neste momento a trava da centrífuga foi liberada permitindo a injeção da liga no interior do molde. Após o término do processo de fundição, o revestimento foi resfriado até a temperatura ambiente.

➤ **Fundição e Injeção por Indução Eletromagnética**

A fundição por indução eletromagnética foi realizada na máquina ALLOY DIGITAL, sob vácuo e atmosfera inerte de argônio. A pressão de argônio foi padronizada em 15Kgf/cm². A máquina foi ajustada para corrente elétrica 180 A e tempo de 60 segundos. O anel para fundição foi removido do forno e colocado na câmara inferior da máquina e travado com a alavanca própria, sendo que a porção que continha o cadinho ficava voltada para a câmara superior (fusão). As duas câmaras foram fechadas e a máquina acionada para que fizesse automaticamente a seqüência de fundição:

- sucção, com o propósito de produzir vácuo nas duas câmaras;
- aplicação de atmosfera de argônio na câmara de fusão;
- fusão da liga através do eletrodo de valfrânio e injeção automática no molde de revestimento.

➤ **Desinclusão e Limpeza das Peças**

Após o resfriamento do revestimento, todas as peças foram desincludas e limpas para posterior utilização do jato de óxido de alumínio com partículas de 100 micrometros e pressão de 80 Lb/po² durante 30 segundos com aparelho Blastbras (Blastbras tratamento de metais Ltda, SP, Brasil). Os condutos de alimentação das peças fundidas foram seccionados com disco de óxido de alumínio de granulação regular, medindo 22,2 mm x 0,6 mm (Dentorium Internacional Inc., N.Y., U.S.A.) montados sobre uma peça de mão (Promeco indústria eletro-mecânica Ltda - Brasil) em velocidade convencional.

As operações de fundição descritas acima permitiram a obtenção dos seguintes materiais para ensaios de corrosão:

- 6 amostras de liga à base de Ni-Cr fundidas por maçarico;
- 6 amostras de liga à base de Ni-Cr fundidas por indução;
- 6 amostras de liga à base de Ni-Cr-Be fundidas por maçarico;
- 6 amostras de liga à base de Ni-Cr-Be fundidas por indução.

Para verificar se o berílio ainda permanecia na liga após os processos de fundição, foram realizadas análises de superfície por Espectroscopia Auger nas amostras de liga Ni-Cr-Be fundidas por maçarico e por indução. Os resultados serão apresentados no próximo capítulo junto com os resultados de análises EDS das duas ligas fundidas pelos processos de maçarico e indução

3.3. ENSAIOS DE CORROSÃO

As ligas a base de Ni-Cr e Ni-Cr-Be fundidas por maçarico e por indução foram avaliadas quanto a sua resistência à corrosão em três soluções de saliva artificiais denominadas Mondelli, SAGF e UFRJ.

As salivas artificiais Mondelli e SAGF são constituídas de substâncias inorgânicas, enquanto a saliva artificial UFRJ contém tanto substâncias inorgânicas

quanto orgânicas. A composição das salivas selecionadas para estudo foi apresentada nas *tabelas 2.3.1, 2.3.2 e 2.3.3*, respectivamente. Adicionalmente, o ANEXO I da tese apresenta uma análise sobre as principais características químicas e eletroquímicas das salivas artificiais utilizadas no presente trabalho.

Foram realizados ensaios de polarização anódica das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Be, fundidas por maçarico e por indução, nas três soluções de saliva artificial indicadas acima. A polarização teve início no potencial a circuito aberto, e a variação de potencial foi feita manualmente de 20 em 20mV, após estabilização da corrente.

Para a realização dos ensaios, foi utilizada uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: a) eletrodo de referência de calomelano saturado ECS; b) contra-eletrodo de platina com área exposta de aproximadamente 10 cm²; c) eletrodo de trabalho (corpo-de-prova das ligas). O ensaio foi realizado com agitação magnética da solução, e a temperatura do meio foi mantida em 37⁰ C (KEDICI, 1998) por um aquecedor de resistência montado num tubo de vidro, imerso na solução de trabalho. Foram utilizados 400ml de solução por ensaio. Durante o ensaio, a solução de saliva artificial SAGF foi desaerada por borbulhamento contínuo de uma mistura gasosa (95%N₂ + 5%CO₂) para manter constante o pH em 6,8. As soluções de saliva artificial Mondelli (pH = 5,6) e UFRJ (pH = 6,2) foram utilizadas em condições de aeração natural. Os corpos-de-prova com área exposta de 1cm² foram embutidos em resina epóxi 8003, sendo suas superfícies polidas em lixas 100, 220, 320, 400, 500 e 600, respectivamente. Para cada material, foram levantadas três curvas de polarização, utilizando sempre um corpo-de-prova diferente para cada determinação.

4. RESULTADOS

4.1. INTRODUÇÃO

No presente capítulo serão apresentados os resultados do estudo de corrosão das ligas à base de Ni-Cr com e sem Be, de uso em odontologia. Inicialmente, serão mostrados os resultados das observações microscópicas e das análises de superfície das ligas fundidas por maçarico e por indução. Em seguida serão apresentados os resultados dos ensaios de polarização anódica em diferentes soluções de saliva artificial.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS

As ligas fundidas por maçarico e por indução foram examinadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) para verificação de defeitos do tipo microporosidade e da presença de precipitados. As observações microscópicas foram quase sempre acompanhadas de análises EDS (Eletronic Dispersion Spectroscopy) para identificação dos elementos presentes na liga, e de análises por Espectroscopia Auger no caso da liga contendo berílio. A seguir serão apresentados os resultados obtidos.

As *figuras 4.1 e 4.2* mostram o aspecto geral da superfície de amostras das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Be, respectivamente, fundidas por maçarico e por indução. As amostras foram polidas até à pasta de diamante de 1 μ m, e observadas sem ataque químico. Conforme pode ser verificado, a liga Ni-Cr sem berílio apresenta grande quantidade de poros que podem ser observados mesmo com aumento de 50X. Por outro lado, a liga com berílio apresenta baixa porosidade e os poucos defeitos só puderam ser observados com aumento maior, 500X. Os resultados indicam ainda que não há diferença significativa de estrutura entre as amostras de fundição por maçarico e por indução.

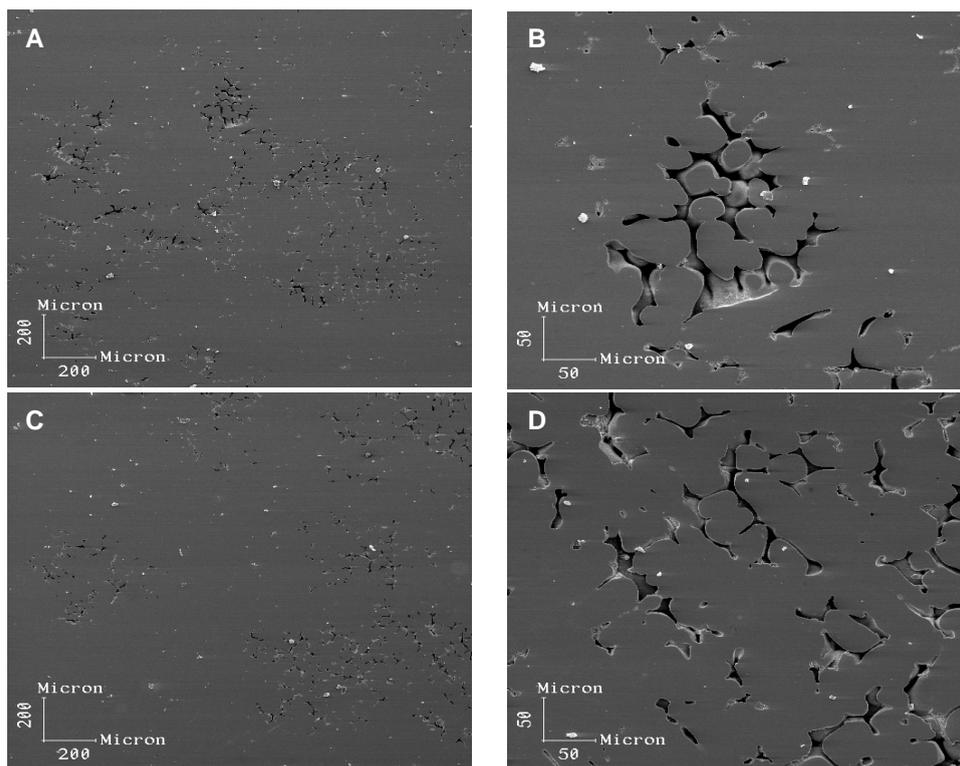


Figura 4.1- Aspecto da superfície de amostras da liga Ni-Cr. **A)** Fundição por maçarico, 50X; **B)** Fundição por maçarico, 200X; **C)** Fundição por indução, 50X; **D)** Fundição por indução, 200X.

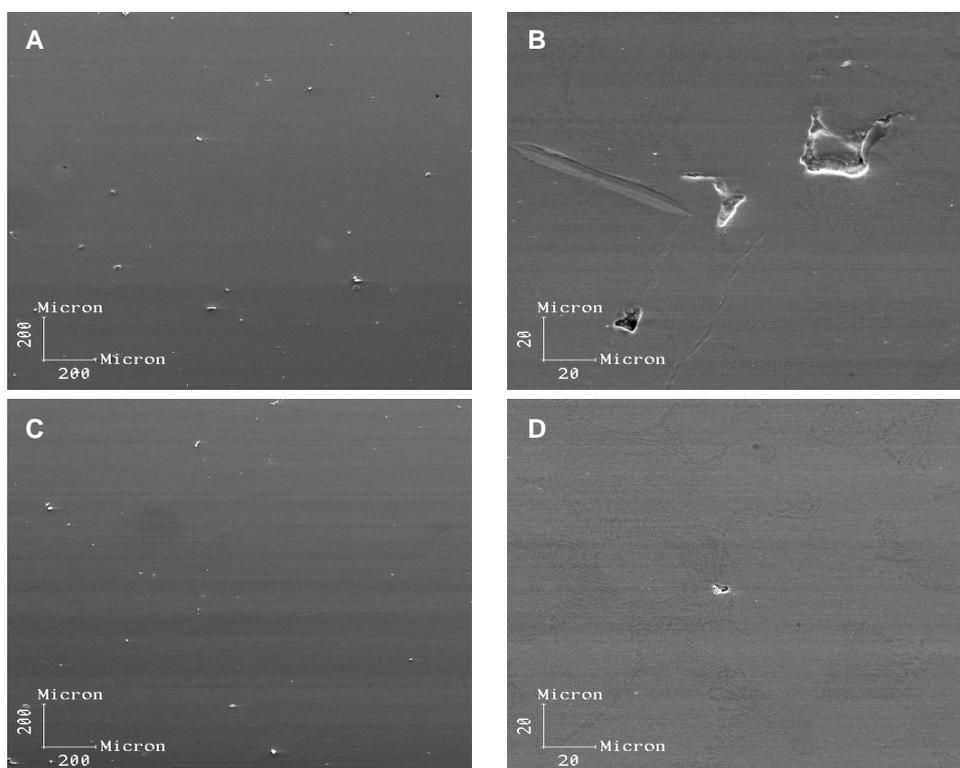
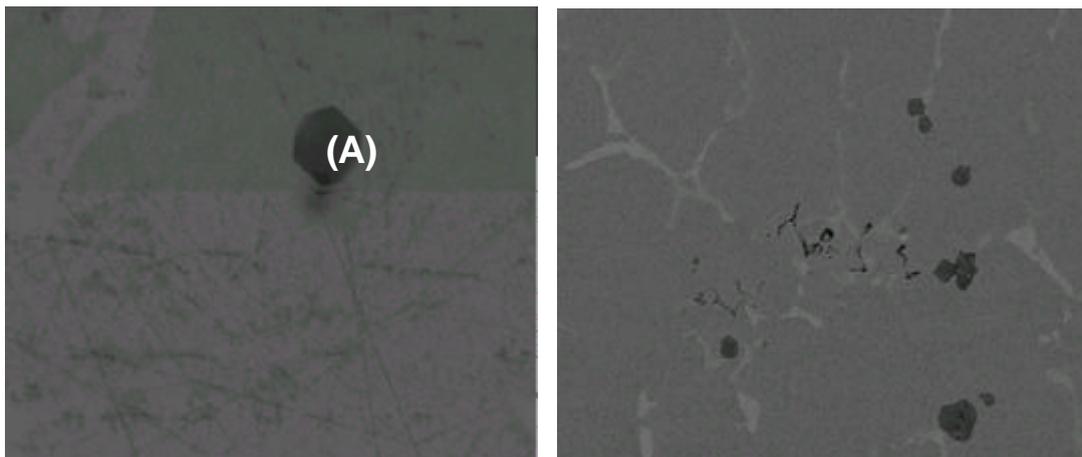


Figura 4.2- Aspecto da superfície de amostras da liga Ni-Cr-Be. **A)** Fundição por maçarico, 50X; **B)** Fundição por maçarico, 500X; **C)** Fundição por indução, 50X; **D)** Fundição por indução, 500X.

As análises EDS das ligas fundidas por maçarico e por indução foram realizadas em áreas distintas daquelas apresentadas nas fotomicrografias das *figuras 4.1 e 4.2*, e com ampliação suficiente para reconhecimento da estrutura e da presença de precipitados. A seguir serão apresentados os resultados das análises EDS das ligas fundidas, e os resultados das análises por Espectroscopia Auger no caso da liga Ni-Cr-Be.

A *figura 4.3* mostra duas fotomicrografias da liga Ni-Cr, sendo uma fotomicrografia de uma amostra de fundição por maçarico e a outra de uma amostra de fundição por indução. Conforme sugere a figura, as duas amostras apresentam estruturas com aspecto semelhante, tendo em comum pequenas áreas escuras dispersas numa matriz clara. Considerando que a liga no estado como recebida já foi analisada por EDS e os resultados apresentados nas *figuras 3.2 e 3.3*, foram então feitas análises das amostras apenas nas áreas escuras que aparecem nas imagens da *figura 4.3*. Os resultados mostraram que as áreas escuras são constituídas de um precipitado rico em titânio e nióbio, portanto de mesma natureza daqueles encontrados na liga no estado como recebida (*figura 3.3*). Como exemplo destas análises, a *figura 4.4* mostra o espectro EDS resultante da análise realizada na área escura (A) da fotomicrografia referente à liga Ni-Cr fundida por maçarico.



(A) Maçarico. Aumento: 3500X

(B) Indução. Aumento: 800X

Figura 4.3. Aspecto da superfície de amostras de liga Ni-Cr fundidas por maçarico e por indução.

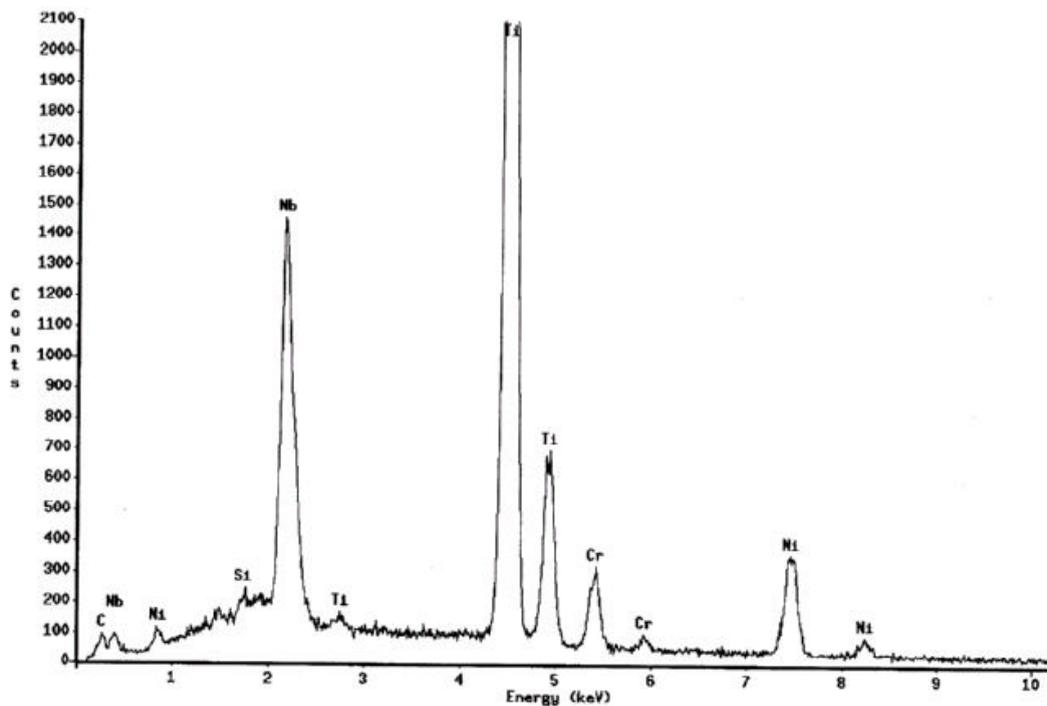


Figura 4.4. Espectro da análise EDS da área escura da figura 4.3 referente à liga Ni-Cr fundida por maçarico.

Semelhantemente, a figura 4.5 mostra duas fotomicrografias da liga Ni-Cr-Be fundida por maçarico, onde estão indicados os pontos (A), (B) e (C) de análises EDS na área clara, na área cinza e na área escura, respectivamente, da amostra examinada. O espectro da análise EDS na área clara (A) representado na figura 4.6 revela a presença dos elementos Ni, Cr, Mo e Al. O berílio não é detectado pela análise EDS, conforme discutido anteriormente, e o cobalto não aparece no espectro provavelmente devido a sua baixa concentração na liga (0,45%). O espectro da análise na área cinza (B) representado na figura 4.7 mostra picos de baixa intensidade para os elementos Cr, Mo e Al. No caso da análise na área escura (C), os resultados apresentados na figura 4.8 indicam a presença de um precipitado rico em titânio, de mesma natureza daquele encontrado na liga no estado como recebida, conforme apresentado na figura 3.5.

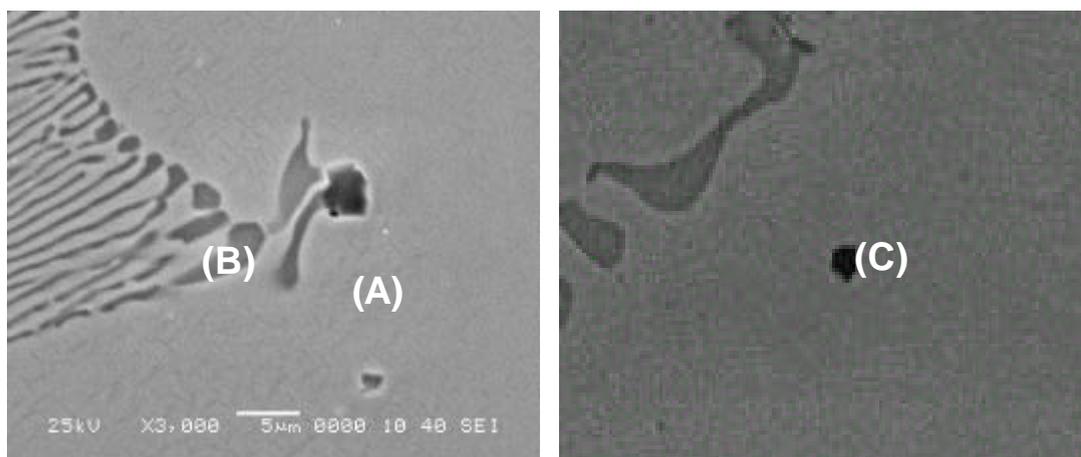


Figura 4.5. Aspecto da superfície da amostra de liga Ni-Cr-Be fundida por maçarico. Análises EDS nos pontos (A)-área clara, (B)-área cinza e (C)-área escura. 3000X.

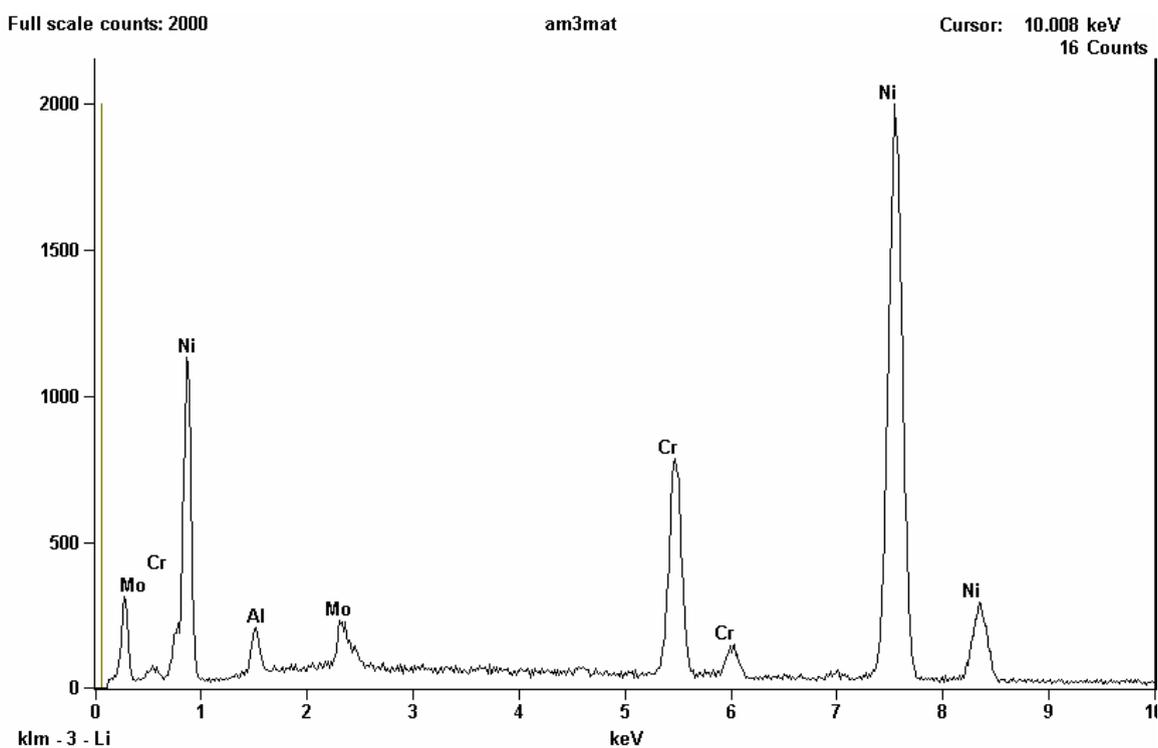


Figura 4.6. Espectro da análise EDS da área clara (A) da figura 4.5 referente à liga Ni-Cr-Be fundida por maçarico.

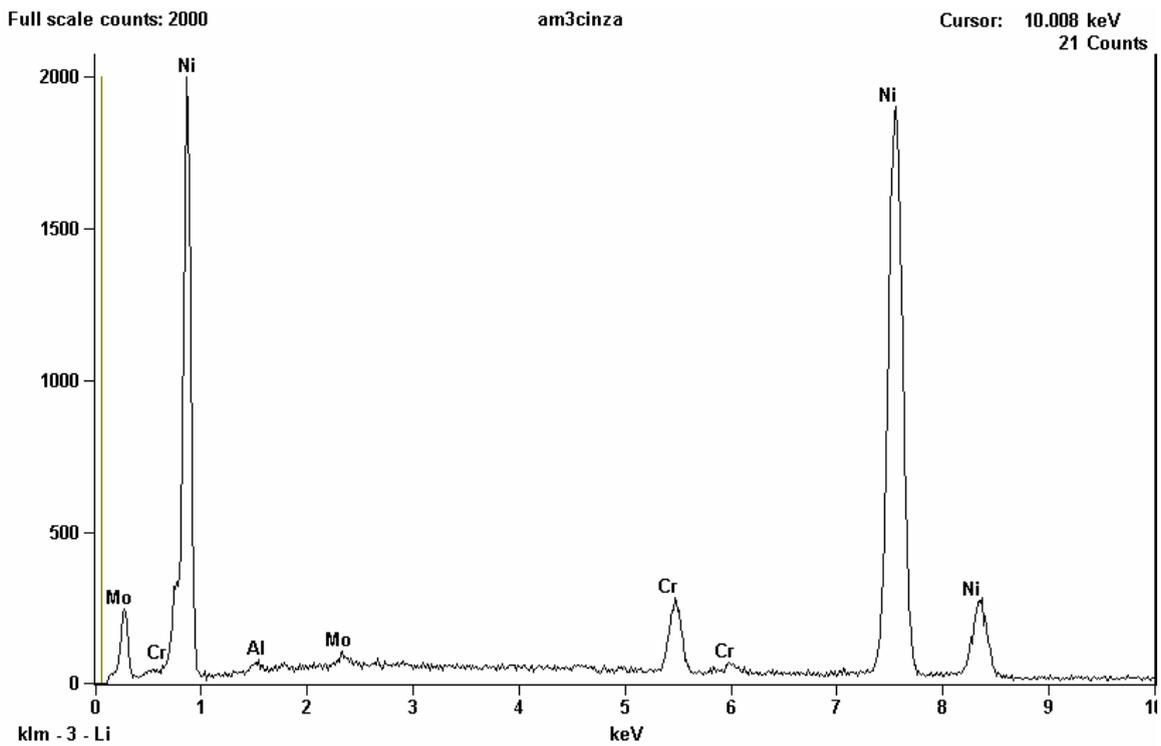


Figura 4.7. Espectro da análise EDS da área cinza (B) da figura 4.5 referente à liga Ni-Cr-Be fundida por maçarico.

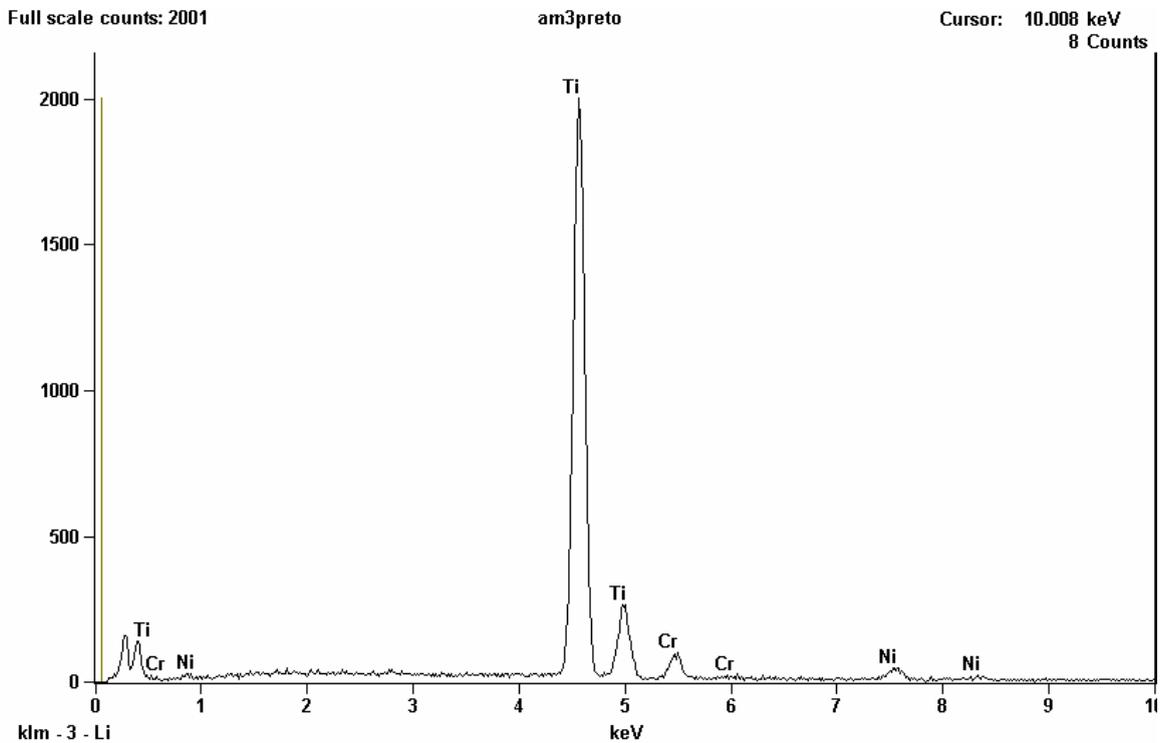


Figura 4.8. Espectro da análise EDS da área escura (C) da figura 4.5 referente à liga Ni-Cr-Be fundida por maçarico.

A *tabela 4.1* apresenta os resultados da análise semi-quantitativa dos elementos presentes nas áreas clara, cinza e escura da *figura 4.5*, determinada por EDS. Conforme pode ser verificado, a área clara apresenta composição próxima àquela indicada pelo fornecedor da liga Ni-Cr-Be, de acordo com a *tabela 3.1*. Por outro lado, a área cinza apresenta baixa concentração de Cr, Mo e Al quando comparada com os resultados encontrados na área clara. Finalmente, a área escura contém essencialmente titânio, elemento que está ausente na *tabela 3.1* de composição da liga. É oportuno ressaltar que o berílio não foi analisado por EDS, portanto, a determinação da concentração dos elementos identificados na *tabela 4.1* não considera a presença do berílio na lig

Tabela 4.1. Resultados da análise semi-quantitativa dos elementos identificados por EDS, referente à *figura 4.5*.

Elemento	Concentração (peso %)		
	Área clara (A)	Área cinza (B)	Área escura (C)
Ni	76,38	91,67	3,44
Cr	15,65	6,07	6,21
Mo	4,42	1,17	-
Al	3,55	1,10	-
Ti	-	-	90,35

Os resultados da análise EDS apresentados acima indicam que os elementos da liga Ni-Cr-Be não estão distribuídos uniformemente. Isto é, a liga apresenta uma estrutura heterogênea, com micro-áreas de composição distinta daquela da matriz (área clara). Este fato chama a atenção especialmente para o caso do cromo que está presente em baixa concentração na área cinza, em relação à área clara. Isto porque o cromo é o principal elemento responsável pela formação do filme de passivação, o que pode comprometer o desempenho da liga num determinado meio corrosivo. Para ressaltar a diferença de concentração do cromo entre as áreas clara e cinza, foi feita uma análise EDS ao longo da linha representada pela seta na *figura 4.9*. Iniciando a varredura na área clara e seguindo o sentido da seta, a linha de análise atravessa uma área cinza de aproximadamente 2,5 μ m e termina num outro ponto da área clara. Os espectros da análise EDS do Ni, Cr, Mo e Al estão apresentados na *figura 4.10*. Observa-se uma queda acentuada na contagem do cromo, e também do molibdênio e alumínio, e uma elevação na linha do níquel, exatamente no trecho referente à área cinza da *figura 4.9*.

Estes resultados evidenciam as diferenças de concentração dos elementos de liga nas duas áreas examinadas, conforme apresentado anteriormente.

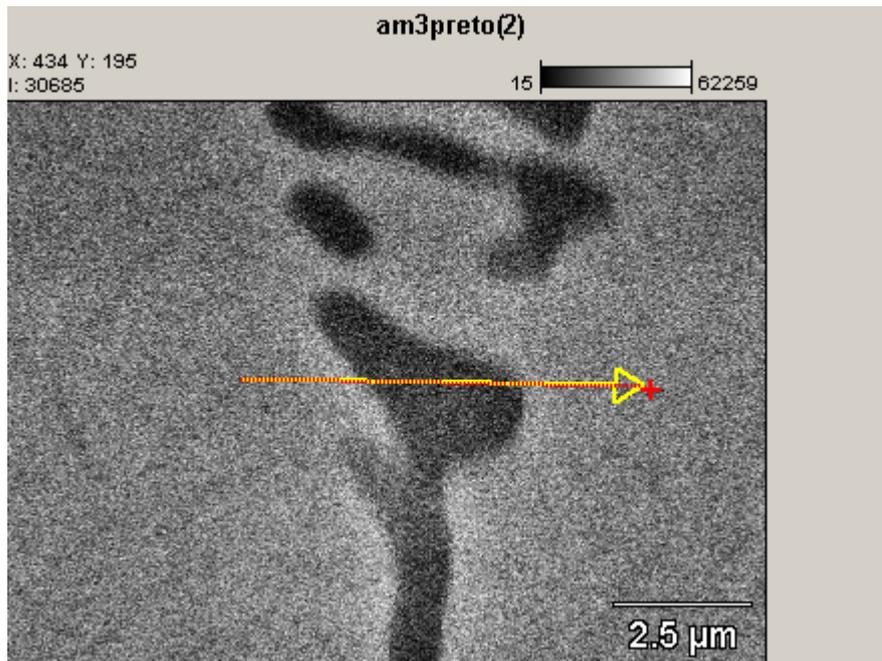


Figura 4.9. Imagem com a linha de análise EDS atravessando a área cinza de uma amostra de liga Ni-Cr-Be fundida por maçarico.

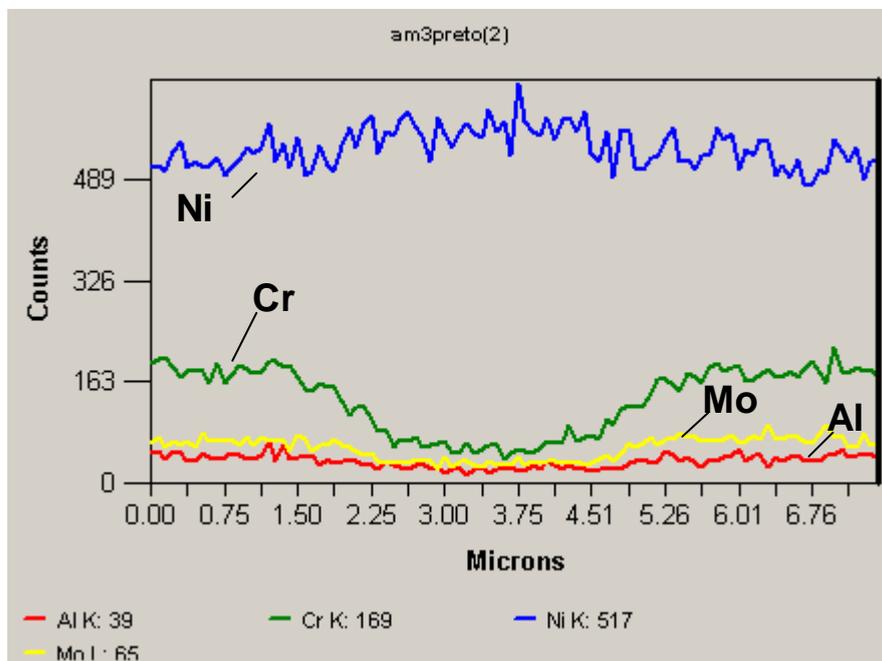


Figura 4.10. Espectros da análise EDS ao longo da linha indicada na figura 4.9.

A figura 4.11 mostra uma fotomicrografia da liga Ni-Cr-Be fundida por indução, onde estão indicados os pontos (A), (B) e (C) de análises EDS na área clara, na área

cinza e na área escura, respectivamente, da amostra examinada. O espectro da análise EDS na área clara (A) representado na *figura 4.12* revela a presença dos elementos Ni, Cr, Mo e Al. Pelas razões já apresentadas, o berílio e o cobalto não aparecem nos resultados indicados na figura. O espectro da análise na área cinza (B) representado na *figura 4.13* mostra picos de baixa intensidade para os elementos Cr e Al, e ausência de Mo. No caso da análise na área escura (C), os resultados apresentados na *figura 4.14* indicam a presença de um precipitado rico em titânio, de mesma natureza daquele encontrado na liga no estado como recebida, conforme apresentado na *figura 3.5*.

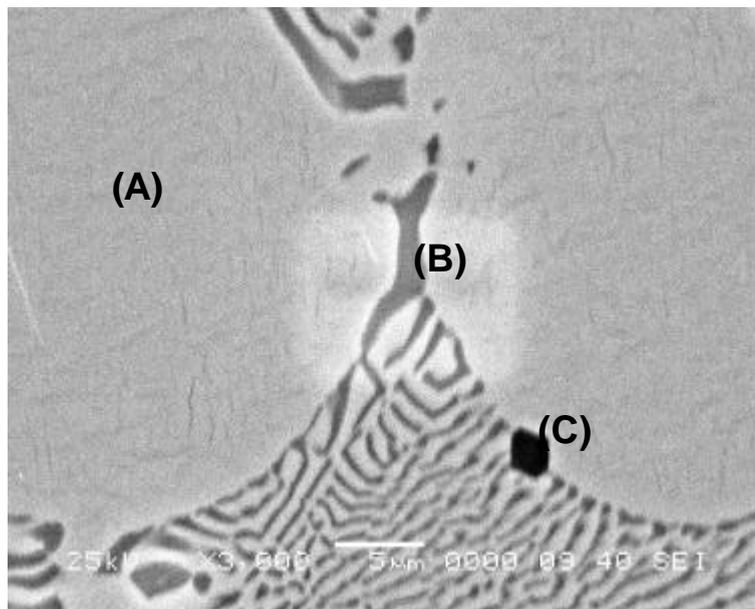


Figura 4.11. Aspecto da superfície da amostra de liga Ni-Cr-Be fundida por indução. Análises EDS nos pontos (A)-área clara, (B)-área cinza e (C)-área escura.

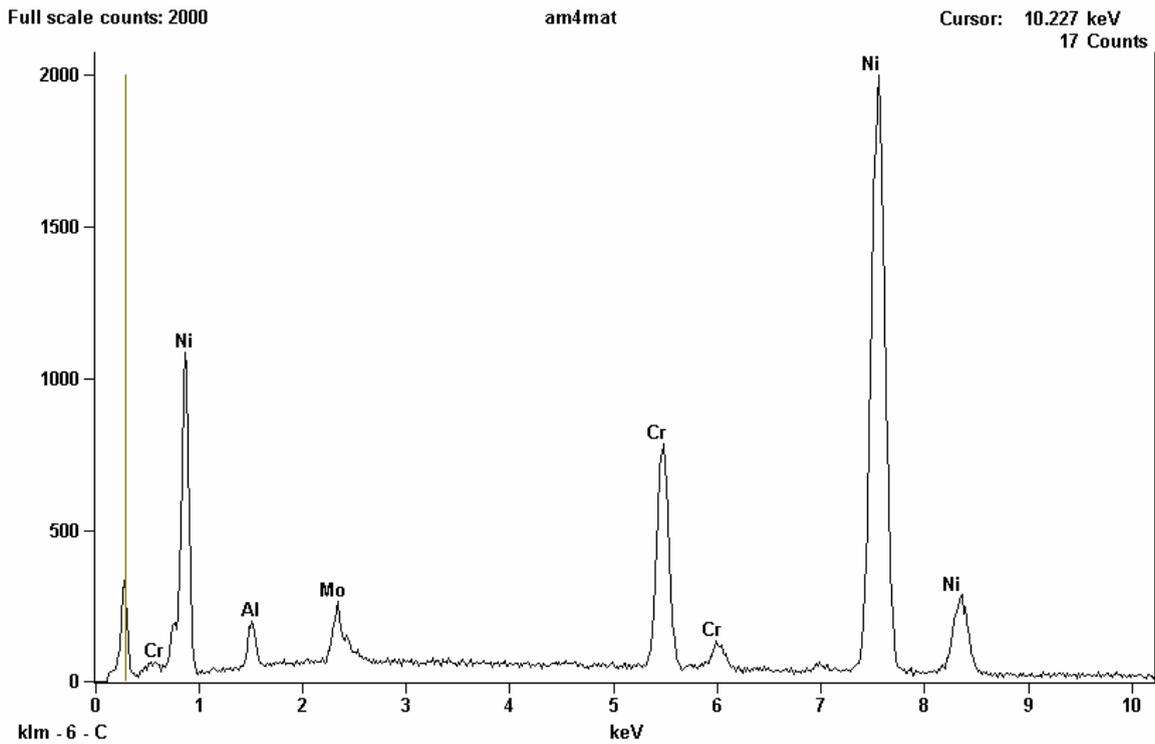


Figura 4.12. Espectro da análise EDS da área clara (A) da figura 4.11 referente à liga Ni-Cr-Be fundida por indução.

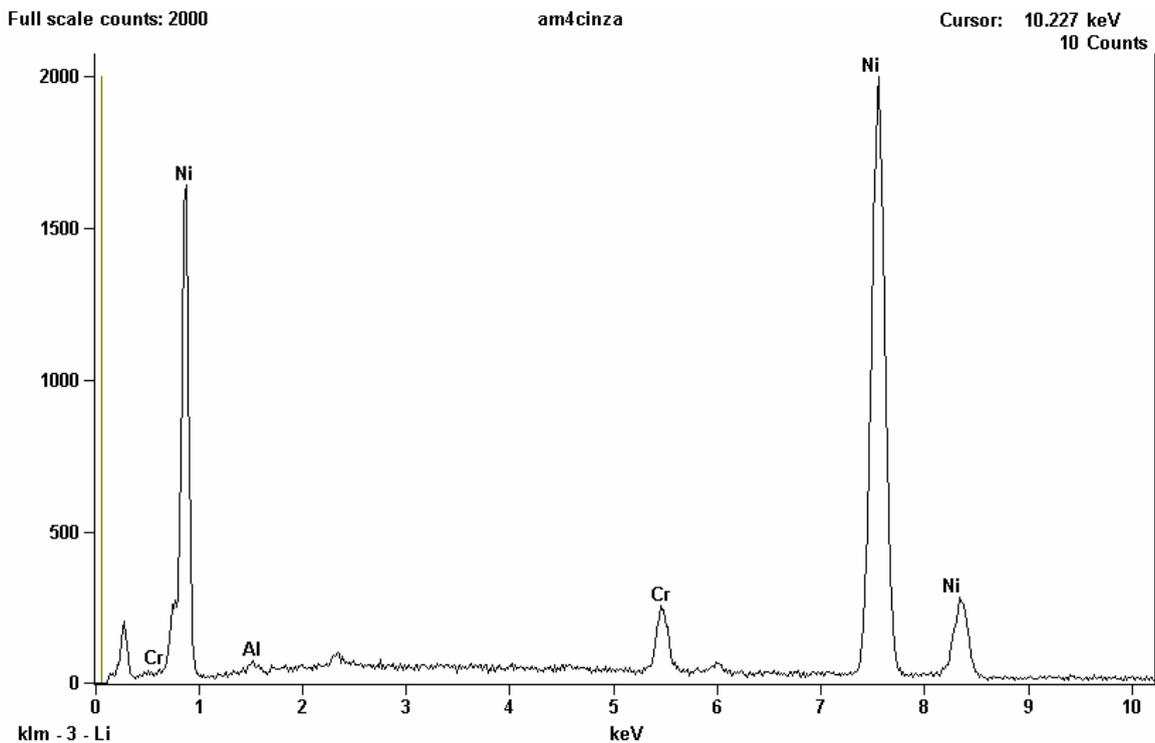


Figura 4.13. Espectro da análise EDS da área cinza (B) da figura 4.11 referente à liga Ni-Cr-Be fundida por indução.

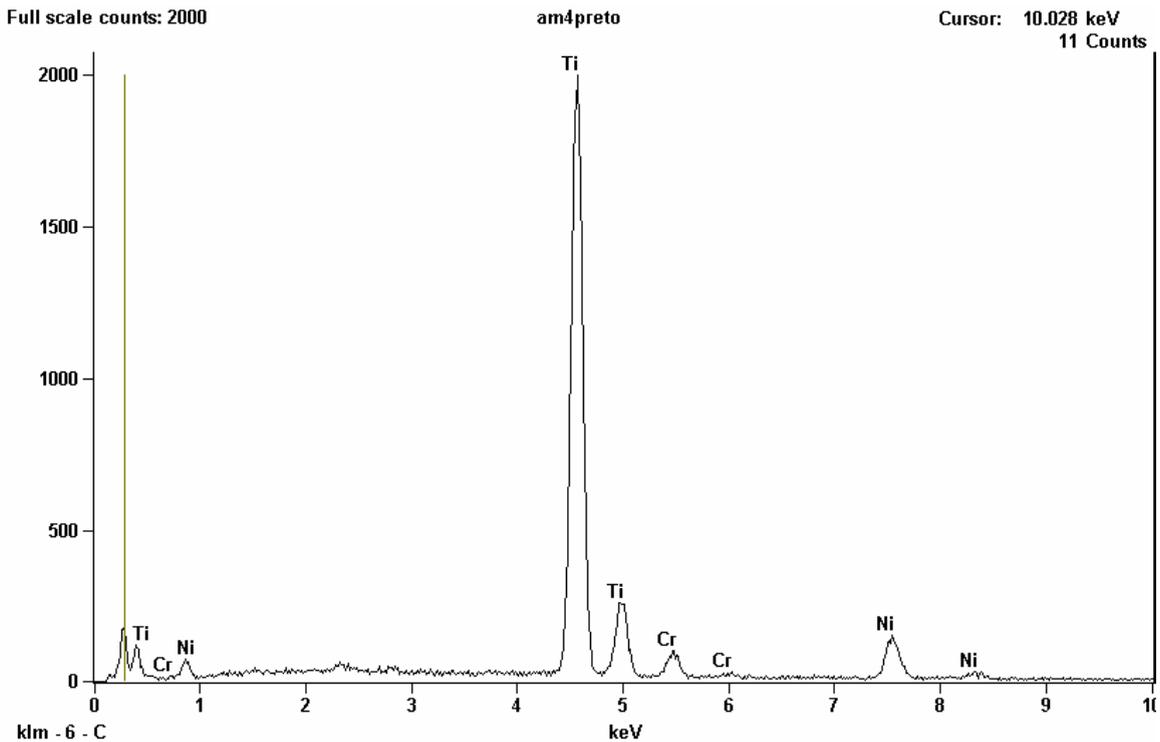


Figura 4.14. Espectro da análise EDS da área escura (C) da figura 4.11 referente à liga Ni-Cr-Be fundida por indução.

A tabela 4.2 apresenta os resultados da análise semi-quantitativa dos elementos presentes nas áreas clara, cinza e escura da figura 4.11, determinada por EDS. Conforme pode ser verificado, a área clara apresenta composição próxima àquela indicada pelo fornecedor da liga Ni-Cr-Be, de acordo com a tabela 3.1. Por outro lado, a área cinza apresenta baixa concentração de Cr e Al, e ausência de Mo, quando comparada com os resultados encontrados na área clara. Finalmente, a área escura contém essencialmente titânio, elemento não indicado na tabela 3.1 de composição da liga. Conforme assinalado anteriormente, o berílio não foi analisado por EDS, portanto, a determinação da concentração dos elementos identificados na tabela 4.2 não considera a presença do berílio na liga.

Tabela 4.2. Resultados da análise semi-quantitativa dos elementos identificados por EDS, referente à *figura 4.11*.

Elemento	Concentração (peso %)		
	Área clara (A)	Área cinza (B)	Área escura (C)
Ni	77,27	93,83	12,96
Cr	14,78	5,25	6,01
Mo	4,64	-	-
Al	3,31	0,92	-
Ti	-	-	81,03

A amostra de liga Ni-Cr-Be fundida por indução foi também submetida à análise EDS de varredura de linha com o objetivo de evidenciar as diferenças de concentração entre as áreas clara e cinza, já apresentadas na *tabela 4.2*. A análise foi realizada ao longo da linha representada pela seta mostrada na *figura 4.15*, que atravessa uma área cinza de aproximadamente 1,7 μ m. Conforme mostra a *figura 4.16*, a linha do cromo indica uma redução sensível na concentração do elemento no trecho referente à área cinza, em concordância com os espectros de análise pontual apresentados nas *figuras 4.12* e *4.13*. Por outro lado, a linha do níquel indica um aumento de concentração do elemento na área cinza, também em concordância com as análises feitas em cada área separadamente.

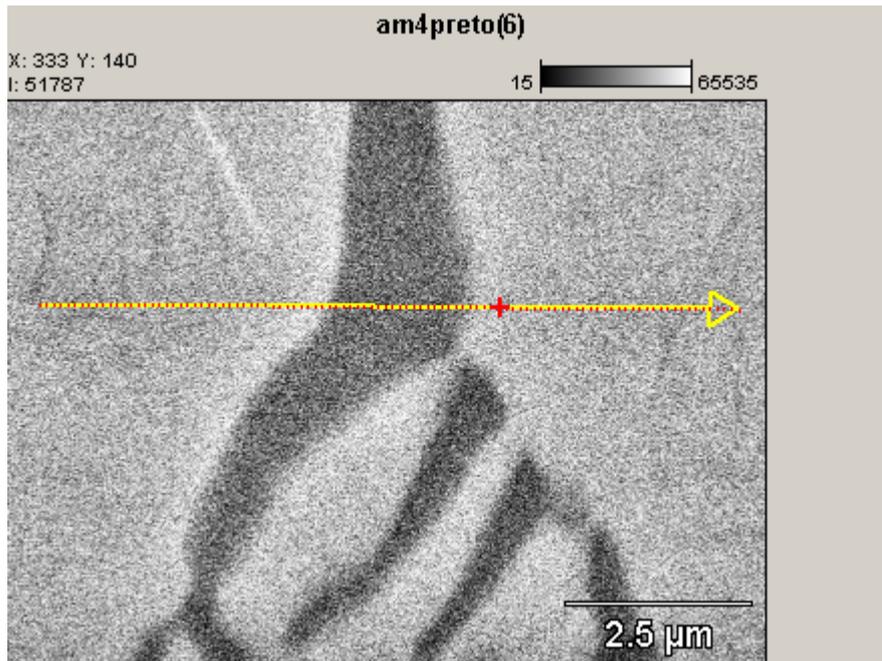


Figura 4.15. Imagem com a linha de análise EDS atravessando a área cinza de uma amostra de liga Ni-Cr-Be fundida por indução.

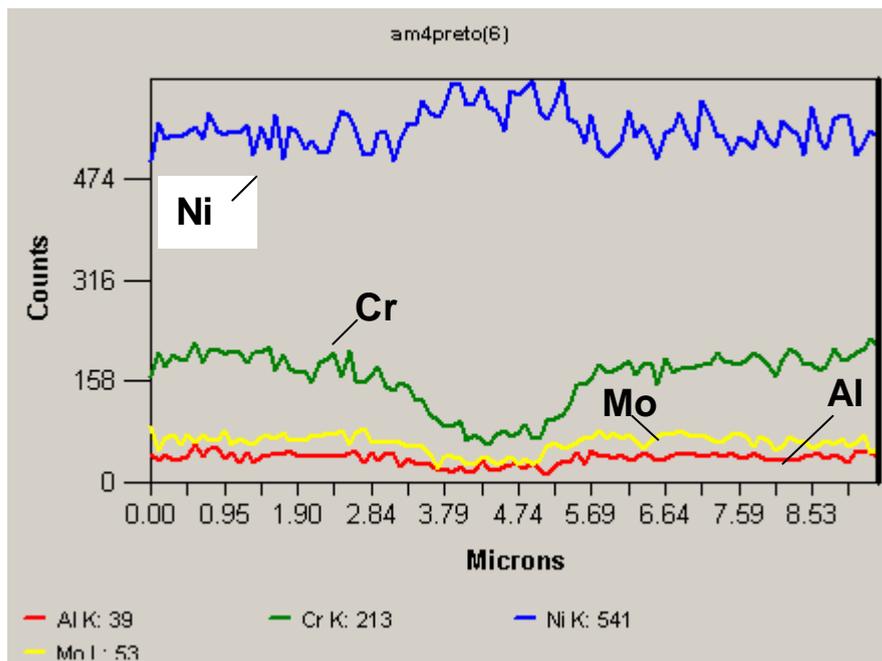


Figura 4.16. Espectros da análise EDS ao longo da linha indicada na figura 4.15.

As análises por Espectroscopia Auger nas amostras da liga Ni-Cr-Be fundidas por maçarico e por indução confirmaram a presença do berílio após fundição. Entretanto, os picos de energia do berílio apresentaram menor intensidade na amostra

fundida por indução (-0,65) e por maçarico (-0,8) do que na amostra no estado como recebida (-0,9). As *figuras 4.17 e 4.18* mostram o espectro da análise Auger da amostra fundida por maçarico e por indução, respectivamente.

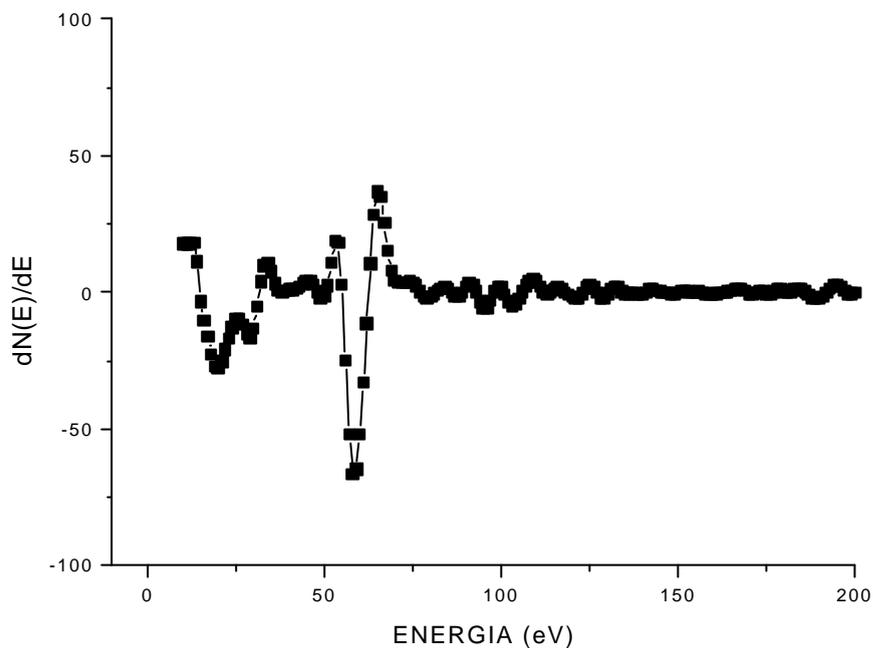


Figura 4.17. Resultado da análise de Espectroscopia Auger de uma amostra de liga Ni-Cr-Be fundida por maçarico. A escala de energia foi ampliada na faixa de 0 a 200 eV. Valores de energia dos elementos identificados: O (503 eV), C (278 eV), Cr (31 eV); Ni (61; 728; 798; 863 eV) e Be (104 eV).

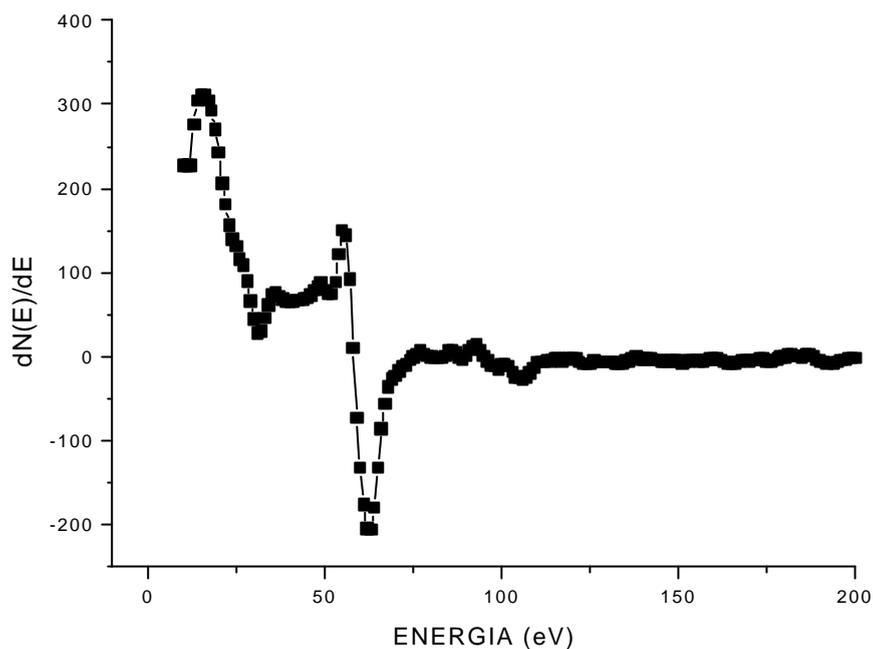


Figura 4.18. Resultado da análise de Espectroscopia Auger de uma amostra de liga Ni-Cr-Be fundida por indução. A escala de energia foi ampliada na faixa de 0 a 200 eV. Valores de energia dos elementos identificados: O (503 eV), C (278 eV), Cr (31 eV); Ni (61; 728; 798; 863 eV) e Be (104 eV).

4.3. COMPORTAMENTO ANÓDICO DAS LIGAS A BASE DE Ni-Cr SEM BERÍLIO E COM BERÍLIO EM SOLUÇÕES DE SALIVA ARTIFICIAL

Conforme apresentado no capítulo de materiais e métodos, as ligas recebidas do fabricante foram fundidas pelos processos de chama a maçarico e por indução, e em seguida submetidas aos ensaios de corrosão nas salivas artificiais designadas de Mondelli, SAGF e UFRJ. Assim, serão apresentados inicialmente os resultados dos ensaios de polarização dos materiais em cada solução de saliva artificial. Em seguida, estes resultados serão organizados de forma a facilitar a compreensão, por exemplo, dos efeitos do berílio, do processo de fundição e do meio de ensaio, sobre as características eletroquímicas das ligas em estudo.

4.3.1. Comportamento Anódico das Ligas a Base de Ni-Cr Sem Berílio e Com Berílio em Solução de Saliva Artificial Mondelli

As figuras 4.19 e 4.20 mostram as curvas de polarização da liga Ni-Cr sem berílio fundida por maçarico e por indução, respectivamente, obtidas nos ensaios em solução de saliva artificial Mondelli, com aeração natural, e pH = 5,6. Os resultados de polarização da liga Ni-Cr-Be estão apresentados nas figuras 4.21 e 4.22 para as condições de fundição por maçarico e indução, respectivamente. Nestes ensaios, foram utilizados três corpos-de-prova de cada material para verificação de similaridade de resultados. Conforme mostram as figuras, as três curvas são semelhantes, exceto próximo ao potencial de pite onde ocorre algum desvio de uma curva em relação às outras.

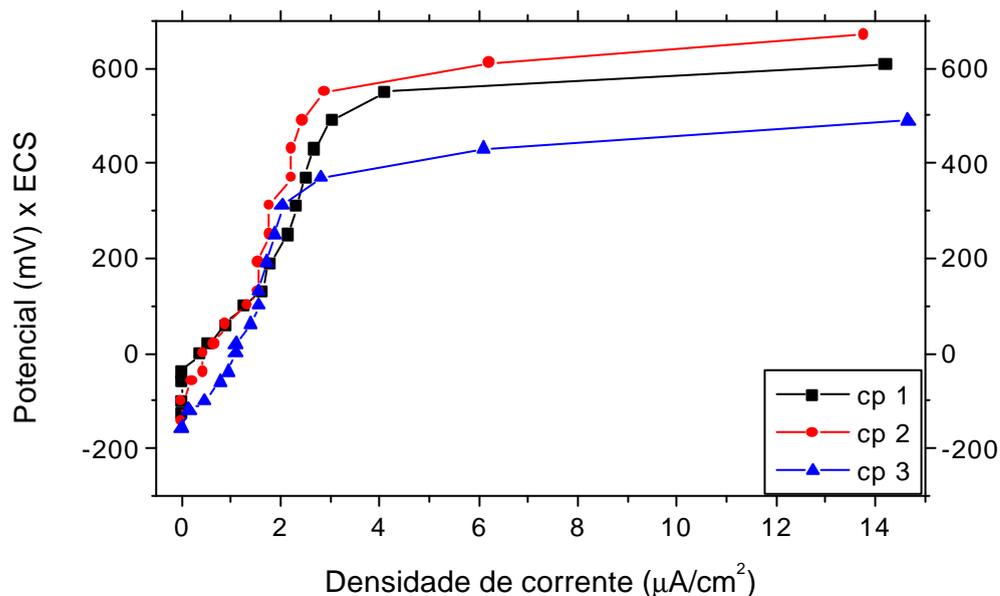


Figura 4.19. Curvas de polarização da liga Ni-Cr sem berílio fundida por maçarico, em solução de saliva artificial Mondelli.

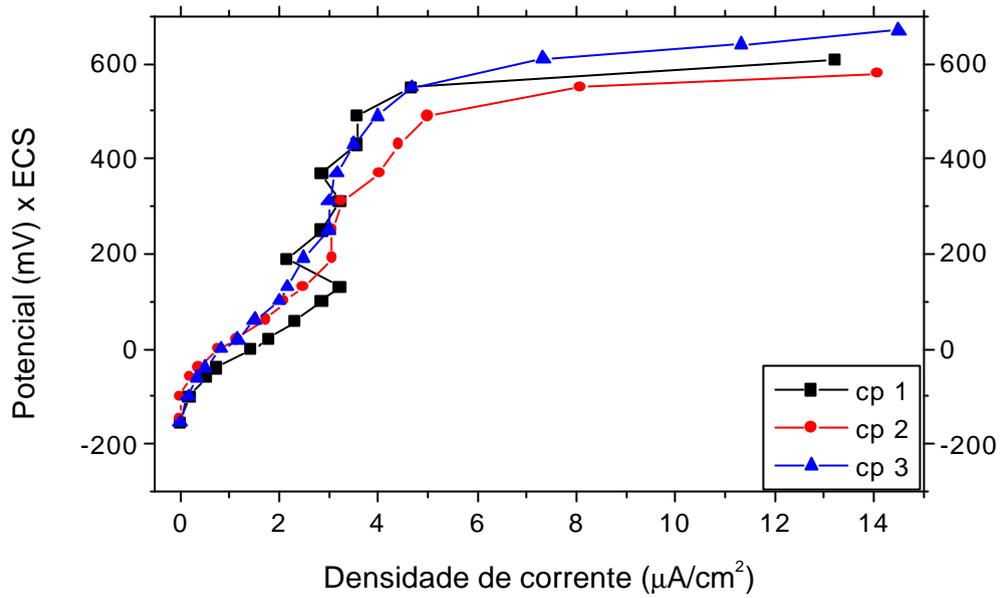


Figura 4.20. Curvas de polarização da liga Ni-Cr sem berílio fundida por indução, em solução de saliva artificial Mondelli.

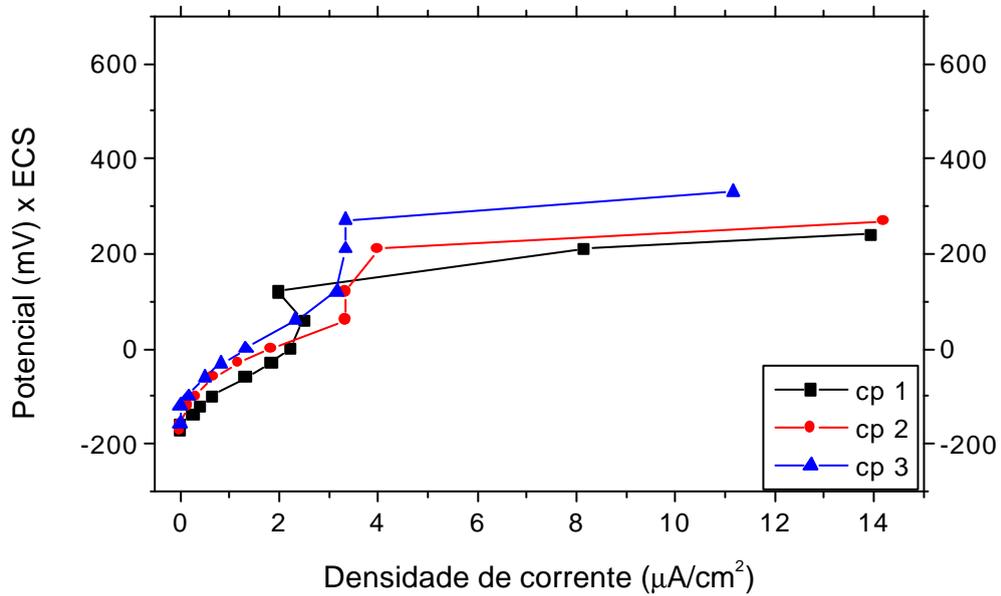


Figura 4.21. Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Be fundida por maçarico, em solução de saliva artificial Mondelli.

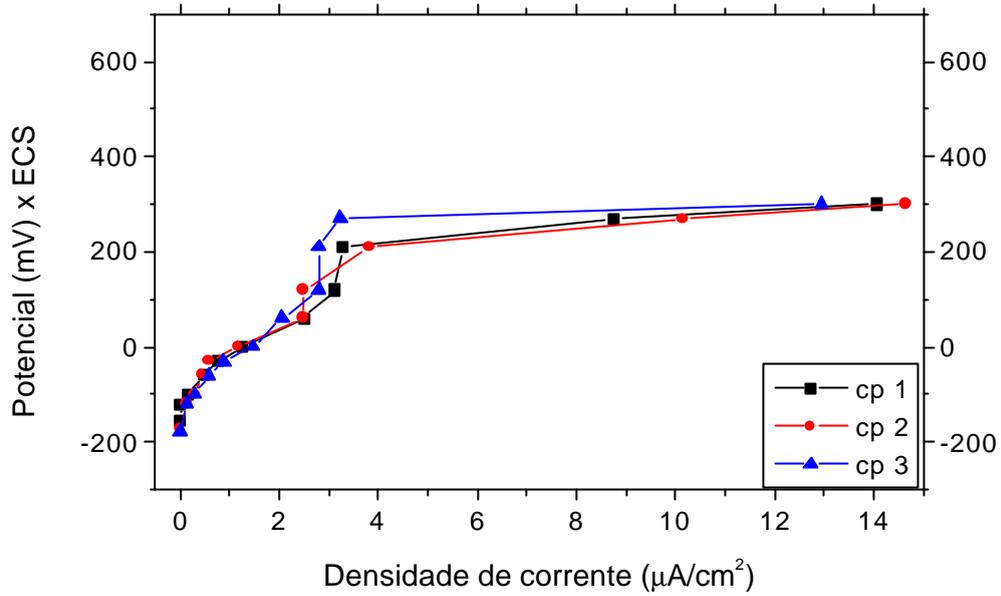


Figura 4.22. Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Be fundida por indução, em solução de saliva artificial Mondelli.

A tabela 4.3 apresenta os resultados de potencial de corrosão, potencial de pite e faixa de corrente considerada de passivação para os materiais estudados. Os valores apresentados foram retirados das curvas de polarização das figuras 4.19 a 4.22.

Tabela 4.3. Valores de potencial de corrosão, potencial de pite e corrente de passivação de três corpos-de-prova de cada material, em saliva artificial Mondelli.

<i>Material</i>	$E_{corr} (mV)_{ecs}$	$E_{pite} (mV)_{ecs}$	<i>Corrente de passivação</i> ($\mu A/cm^2$)
Ni-Cr s/ Be F. Maçarico	-126	490	0 a 3,0
	-142	490	0 a 2,4
	-156	370	0 a 2,8
Ni-Cr s/ Be F. Indução	-155	490	0 a 3,5
	-147	310	0 a 3,2
	-155	370	0 a 3,1
Ni-Cr c/ Be F. Maçarico	-171	120	0 a 1,9
	-172	210	0 a 4,0
	-158	270	0 a 3,3
Ni-Cr c/ Be F. Indução	-155	210	0 a 3,2
	-172	210	0 a 3,8
	-178	270	0 a 3,2

Conforme mostra a *tabela 4.3*, o potencial de corrosão da liga sem berílio varia de -126 a -156 mV_{ecs}, e da liga com berílio de -155 a -178 mV_{ecs}, independente do processo de fundição. A tabela indica ainda que o potencial de pite da liga sem berílio varia de 310 a 490 mV_{ecs}, enquanto o potencial de pite da liga com berílio é sensivelmente inferior, variando de 120 a 270 mV_{ecs}. Quanto às correntes consideradas no domínio de passivação, os valores registrados são inferiores a 4,0 $\mu A/cm^2$ e praticamente independentes da liga e do processo de fundição.

A *figura 4.23* permite visualizar os resultados de potencial de corrosão e de pite apresentados na *tabela 4.3*, como forma de melhor avaliar o comportamento relativo dos materiais estudados. Observa-se na figura que a faixa de variação do potencial de corrosão de cada material é relativamente estreita. Por outro lado, observa-se maior dispersão dos valores de potencial de pite para todos os materiais. Entre os materiais, a liga com berílio apresenta valores inferiores de potencial de pite.

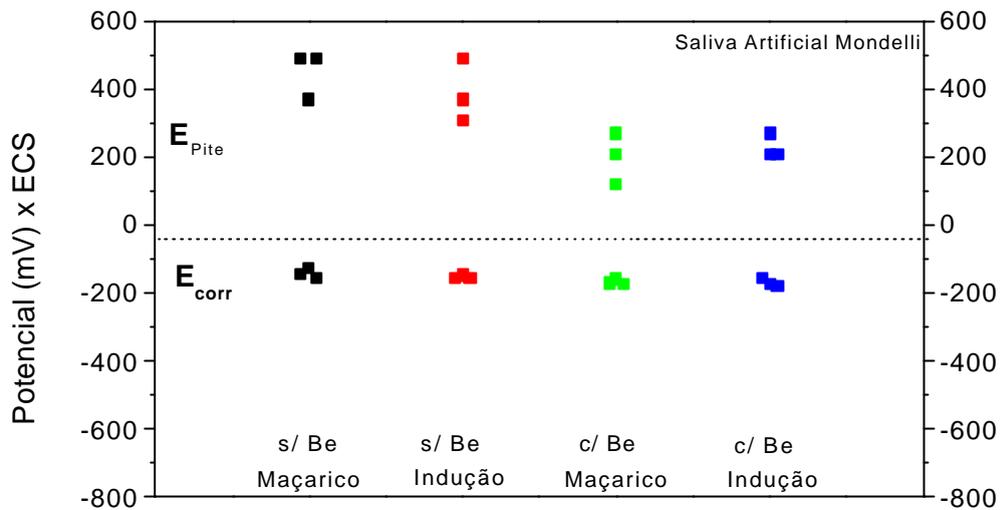


Figura 4.23. Representação gráfica dos potenciais de corrosão e de pite dos materiais estudados, em saliva artificial Mondelli.

4.3.2. Comportamento Anódico das Ligas a Base de Ni-Cr Sem Berílio e Com Berílio em Solução de Saliva Artificial SAGF

As figuras 4.24 a 4.27 mostram as curvas de polarização de três corpos-de-prova dos quatro materiais estudados, respectivamente, obtidas em saliva artificial SAGF desaerada por borbulhamento contínuo da mistura gasosa ($95\%N_2 + 5\%CO_2$) e de pH = 6,8. Observa-se que algumas curvas das figuras 4.24, 4.25 e 4.26 apresentam um certo desvio de similaridade, enquanto as curvas da figura 4.27 são similares.

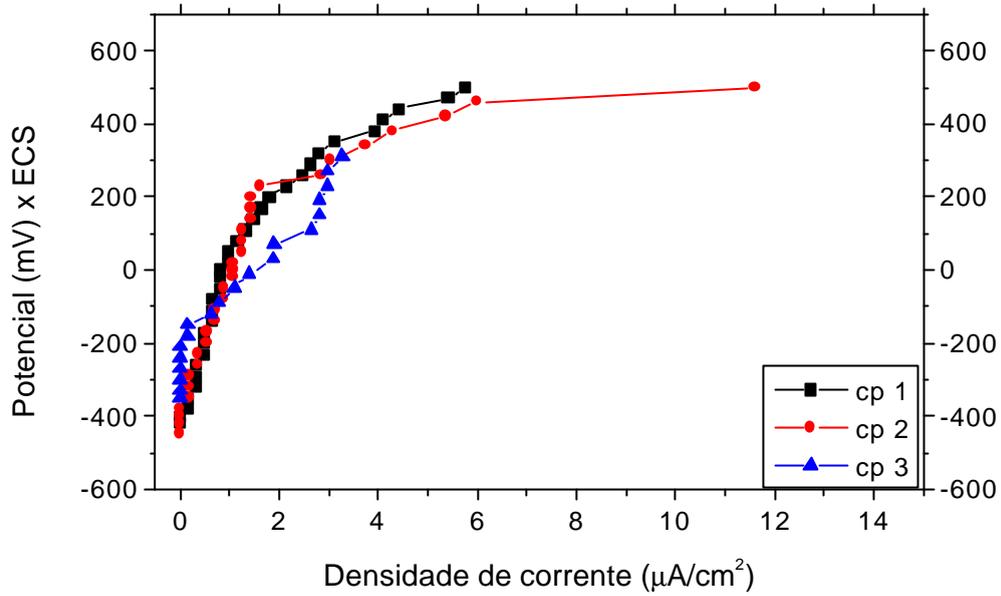


Figura 4.24. Curvas de polarização da liga Ni-Cr sem berílio fundida por maçarico, em solução de saliva artificial SAGF.

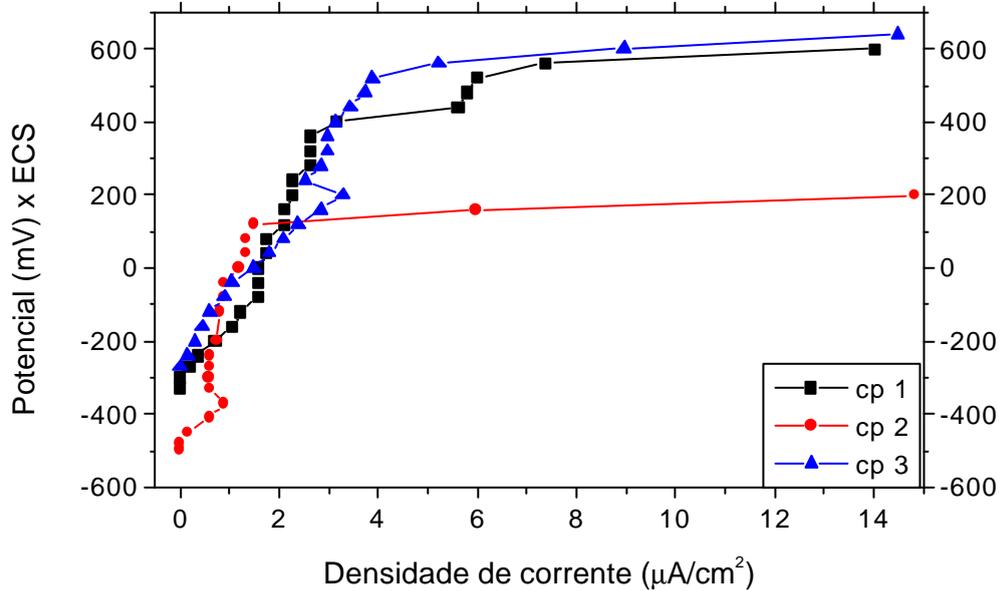


Figura 4.25. Curvas de polarização da liga Ni-Cr sem berílio fundida por indução, em solução de saliva artificial SAGF.

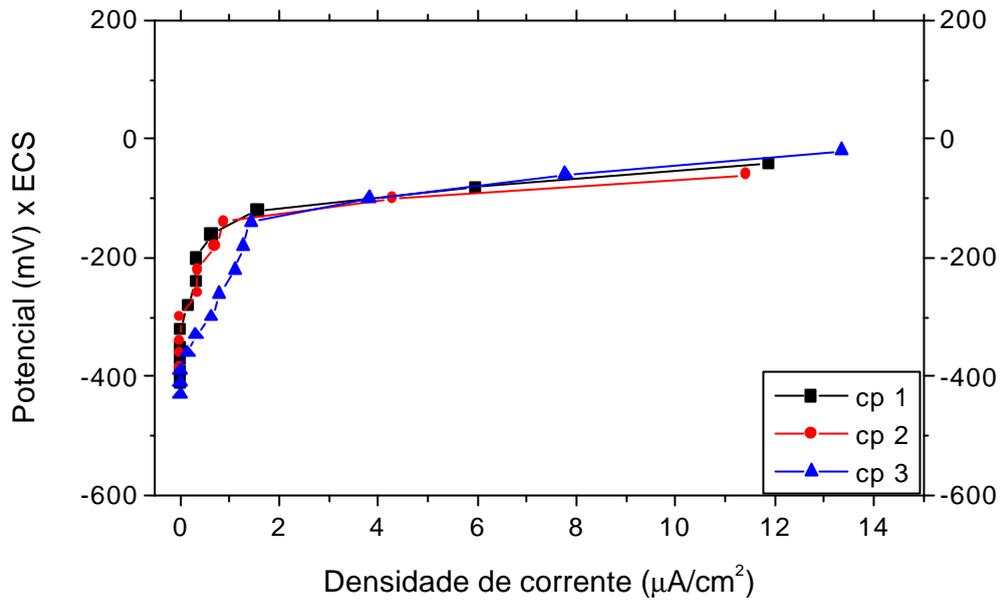


Figura 4.26. Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Be fundida por maçarico, em solução de saliva artificial SAGF.

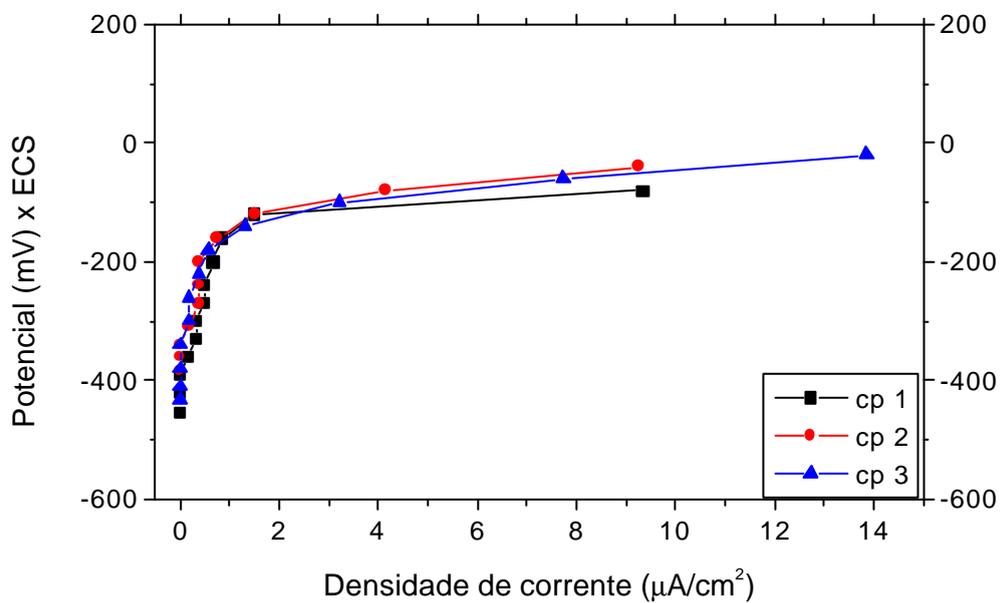


Figura 4.27. Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Be fundida por indução, em solução de saliva artificial SAGF.

Na tabela 4.4 estão indicados os valores de potencial de corrosão, potencial de pite e corrente de passivação extraídos das figuras 4.24 a 4.27. Como pode ser

verificado, o potencial de corrosão da liga sem berílio variou de -496 a -270 mV_{ECS}, e da liga com berílio de -453 a -384 mV_{ECS}, considerando os dois processos de fundição. No caso do potencial de pite, os valores encontrados estão entre 120 a 360 mV_{ECS} para a liga sem berílio, e entre -180 a -140 mV_{ECS} para a liga com berílio. A tabela mostra ainda que as correntes consideradas no domínio de passivação (< 2,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) são inferiores às apresentadas na *tabela 4.3* para a saliva artificial Mondelli (< 4,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Tabela 4.4. Valores de potencial de corrosão, potencial de pite e corrente de passivação de três corpos-de-prova de cada material, em saliva artificial SAGF.

<i>Material</i>	$E_{corr} (mV)_{ecs}$	$E_{pite} (mV)_{ecs}$	<i>Corrente de passivação</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ni-Cr s/ Be F. Maçarico	-417	230	0 a 2,1
	-446	230	0 a 1,6
	-350	270	0 a 2,9
Ni-Cr s/ Be F. Indução	-328	360	0 a 2,6
	-496	120	0 a 1,4
	-270	360	0 a 2,9
Ni-Cr c/ Be F. Maçarico	-409	-160	0 a 0,6
	-385	-140	0 a 0,8
	-431	-140	0 a 1,4
Ni-Cr c/ Be F. Indução	-453	-160	0 a 0,8
	-384	-160	0 a 0,7
	-433	-180	0 a 0,5

A *figura 4.28* permite comparar os resultados de potencial de corrosão e de pite da liga Ni-Cr sem berílio e com berílio, em saliva artificial SAGF. Conforme mostra a figura, o potencial de pite da liga com berílio é sensivelmente inferior aos valores encontrados para a liga sem berílio.

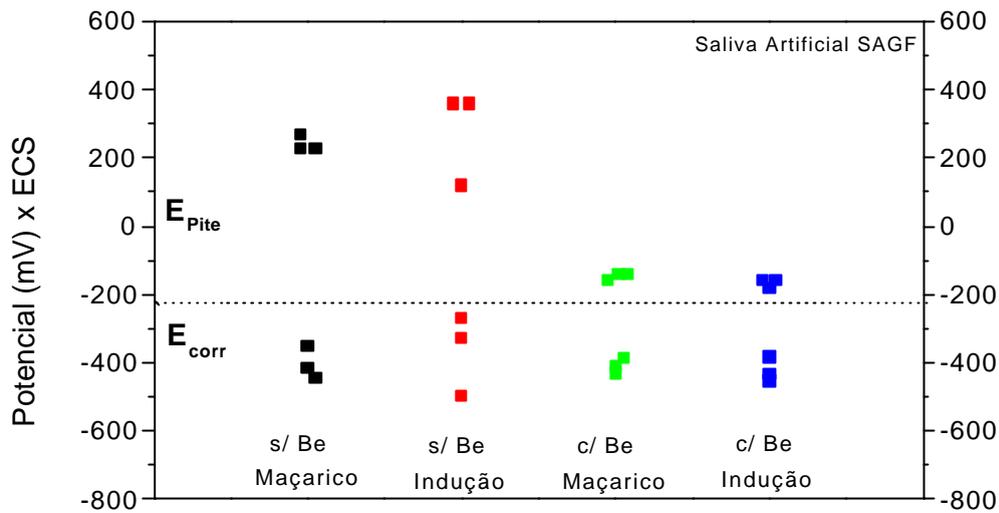


Figura 4.28. Representação gráfica dos potenciais de corrosão e de pite dos materiais estudados, em saliva artificial SAGF.

4.3.3. Comportamento Anódico das Ligas a Base de Ni-Cr sem Berílio e Com Berílio em Solução de Saliva Artificial UFRJ

As curvas de polarização da liga Ni-Cr sem berílio fundida por maçarico e por indução estão representadas nas figuras 4.29 e 4.30, respectivamente, obtidas no ensaio em solução de saliva artificial UFRJ em condições de aeração natural, e pH = 6,2. Os resultados de polarização da liga com berílio fundida por maçarico e por indução podem ser vistos nas figuras 4.31 e 4.32, respectivamente. Conforme mostram as figuras 4.29 e 4.30, duas curvas de polarização apresentam boa similaridade, enquanto a terceira apresenta corrente de passivação ligeiramente superior. Por outro lado, as três curvas indicadas nas figuras 4.31 e 4.32 são similares, respectivamente.

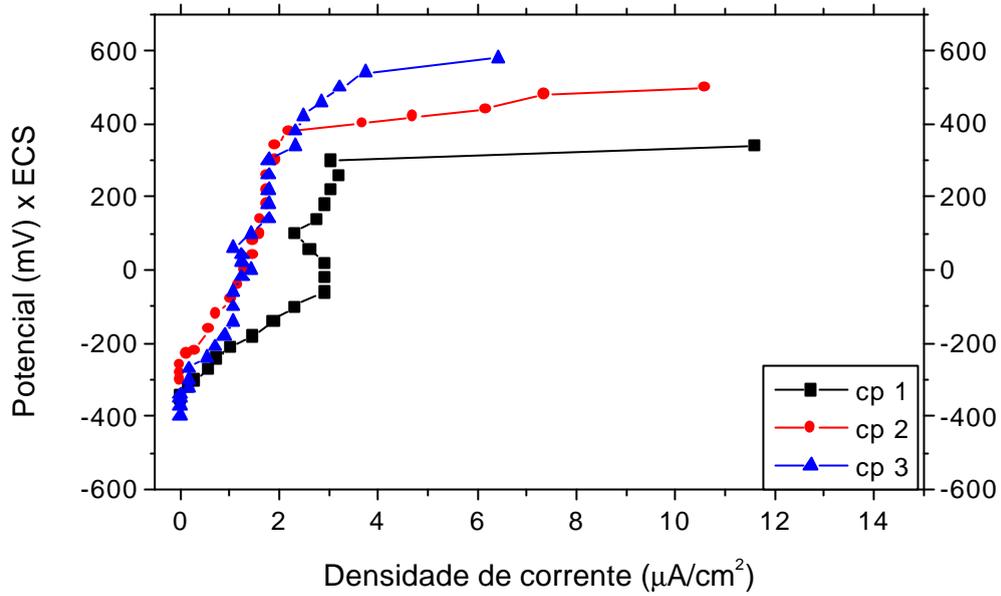


Figura 4.29. Curvas de polarização da liga Ni-Cr sem berílio fundida por maçarico, em solução de saliva artificial UFRJ.

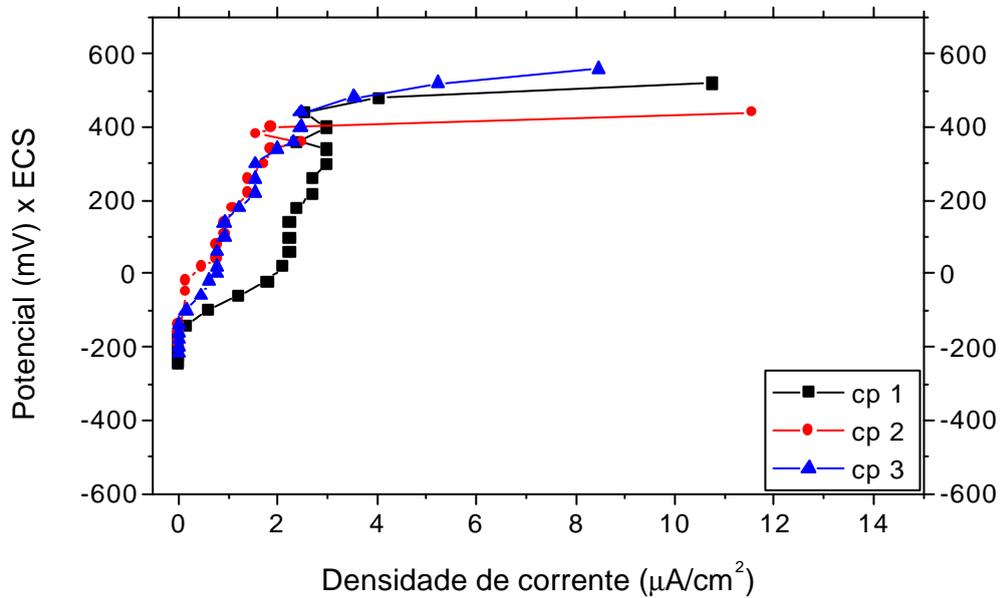


Figura 4.30. Curvas de polarização da liga Ni-Cr sem berílio fundida por indução, em solução de saliva artificial UFRJ.

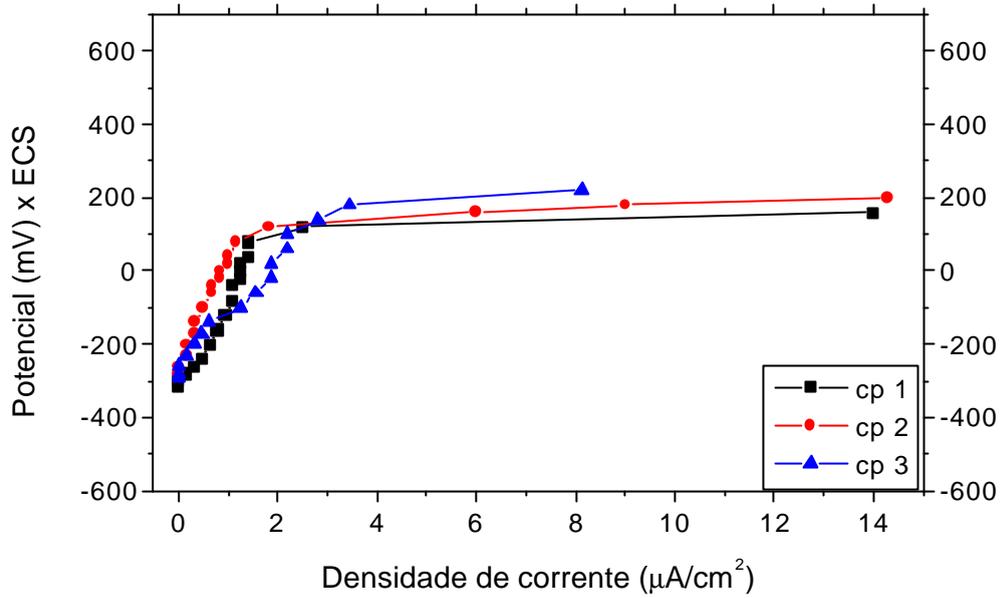


Figura 4.31. Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Be fundida por maçarico, em solução de saliva artificial UFRJ.

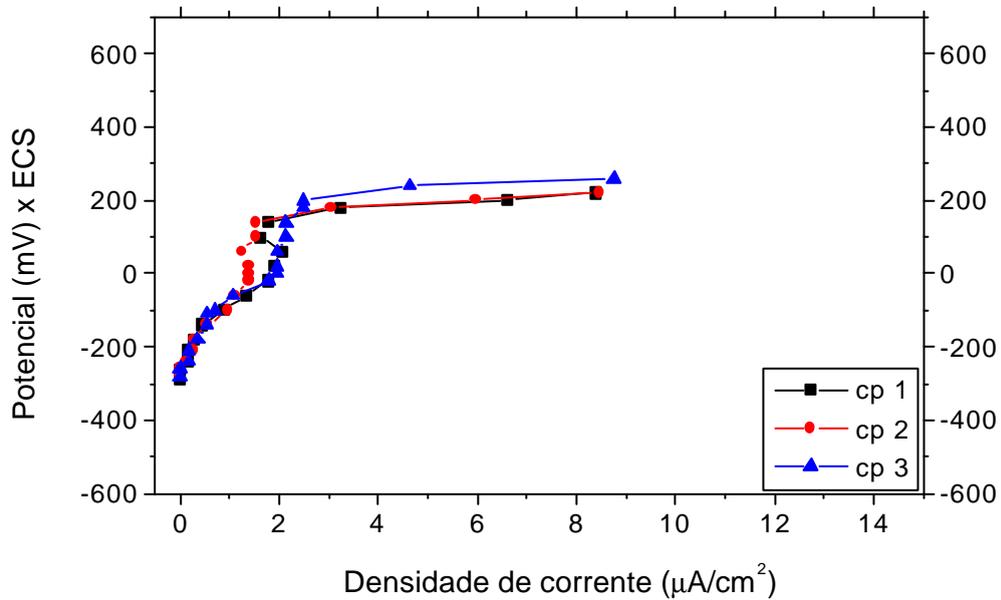


Figura 4.32. Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Be fundida por indução, em solução de saliva artificial UFRJ.

A *tabela 4.5* contém os valores de potencial de corrosão, potencial de pite e corrente de passivação retirados das *figuras 4.29 a 4.32*. Conforme pode ser verificado, os potenciais de corrosão da liga sem berílio fundida por maçarico são mais ativos (-397 a -300 mV_{ECS}) do que aqueles encontrados para a mesma liga fundida por indução (-246 a -185 mV_{ECS}). No caso da liga com berílio, a variação do potencial de corrosão foi de -318 a -279 mV_{ECS} para os dois processos de fundição. A tabela mostra ainda que, à semelhança dos resultados encontrados para as salivas artificiais Mondelli e SAGF, o potencial de pite da liga com berílio é inferior ao valor encontrado para a liga sem berílio, na saliva artificial UFRJ. Quanto às correntes de passivação, os valores indicados na tabela são da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados nas soluções de saliva artificial Mondelli e SAGF.

Tabela 4.5. Valores de potencial de corrosão, potencial de pite e corrente de passivação de três corpos-de-prova de cada material em saliva artificial UFRJ.

<i>Material</i>	$E_{corr} (mV)_{ecs}$	$E_{pite} (mV)_{ecs}$	<i>Corrente de passivação</i> ($\mu A/cm^2$)
Ni-Cr s/ Be F. Maçarico	-349	300	0 a 3,0
	-300	340	0 a 1,9
	-397	300	0 a 1,7
Ni-Cr s/ Be F. Indução	-246	440	0 a 2,5
	-185	400	0 a 1,8
	-218	440	0 a 2,4
Ni-Cr c/ Be F. Maçarico	-318	80	0 a 1,4
	-289	80	0 a 1,1
	-294	100	0 a 2,1
Ni-Cr c/ Be F. Indução	-287	140	0 a 1,7
	-279	140	0 a 1,5
	-284	140	0 a 2,1

De forma semelhante às apresentações anteriores, a *figura 4.33* mostra os potenciais de corrosão e de pite indicados na tabela acima, em função dos materiais estudados na saliva artificial UFRJ.

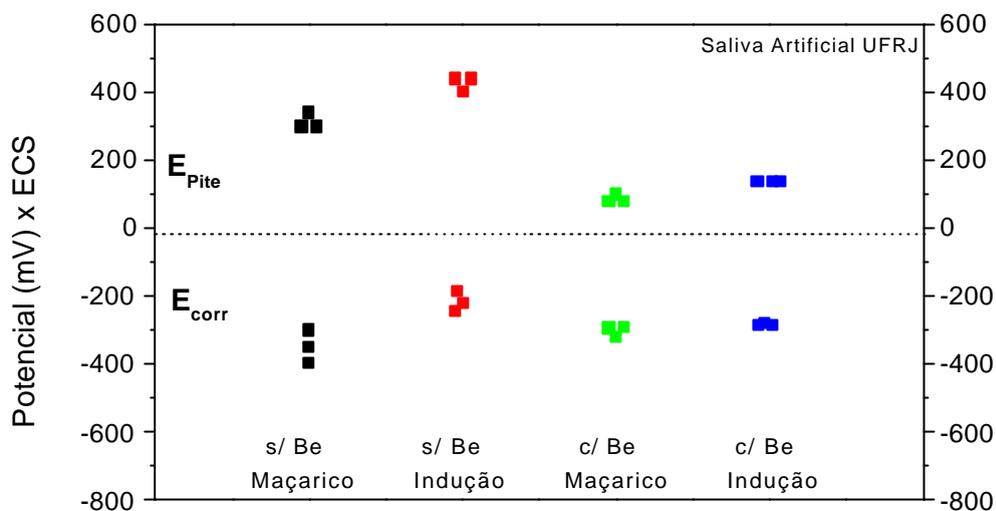


Figura 4.33. Representação gráfica dos potenciais de corrosão e de pite dos materiais estudados, em saliva artificial UFRJ.

4.3.4. Efeitos do Berílio, Processo de Fundição e Meio de Ensaio Sobre os Potenciais de Corrosão e de Pite da Liga Ni-Cr

Conforme apresentado acima, o comportamento anódico das ligas Ni-Cr sem berílio e Ni-Cr com berílio, fundidas por maçarico e por indução, foi avaliado nas salivas artificiais Mondelli, SAGF e UFRJ. Os resultados mostraram que as ligas apresentam domínio de passivação nas soluções estudadas, e as correntes residuais são praticamente independentes do meio e do processo de fundição. Por outro lado, os potenciais de corrosão e de pite dependem da composição da liga, do processo de fundição e da saliva artificial considerada, conforme os resultados apresentados nas tabelas 4.3 a 4.5.

Com o propósito de evidenciar os efeitos do berílio, bem como as diferenças de meio e de processo de fundição, sobre os potenciais de corrosão e de pite, foram então montados dois gráficos onde estes parâmetros podem ser examinados. Para isso, foram tomados os valores de potencial de corrosão e de pite da curva média de polarização de cada material no meio considerado. Estes potenciais estão indicados na tabela 4.6.

Tabela 4.6. Potencial de corrosão e de pite dos materiais estudados nas salivas artificiais Mondelli, SAGF e UFRJ.

Materiais	E_{corr} (mV) x ECS			E_{Pite} (mV) x ECS		
	Mondelli	SAGF	UFRJ	Mondelli	SAGF	UFRJ
Ni-Cr s/Be Maçarico	-142	-417	-300	490	230	340
Ni-Cr s/Be Indução	-155	-328	-218	490	360	440
Ni-Cr c/Be Maçarico	-172	-409	-294	210	-160	100
Ni-Cr c/Be Indução	-172	-433	-284	210	-180	140

As figuras 4.34 e 4.35 mostram os potenciais de corrosão e de pite, respectivamente, dos materiais estudados nas salivas artificiais Mondelli, SAGF e UFRJ, apresentados na tabela 4.6.

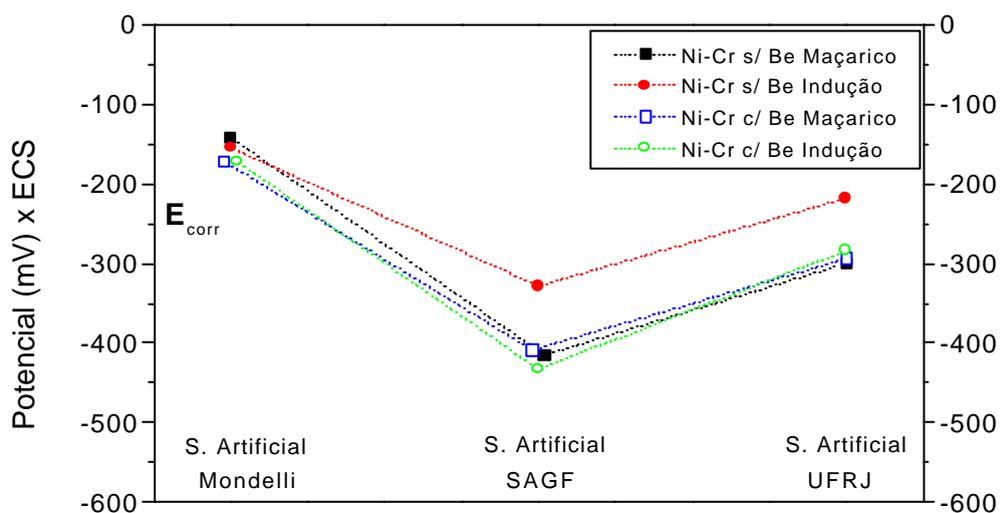


Figura 4.34. Representação dos efeitos do berílio, processo de fundição e meio de ensaio sobre o potencial de corrosão da liga Ni-Cr.

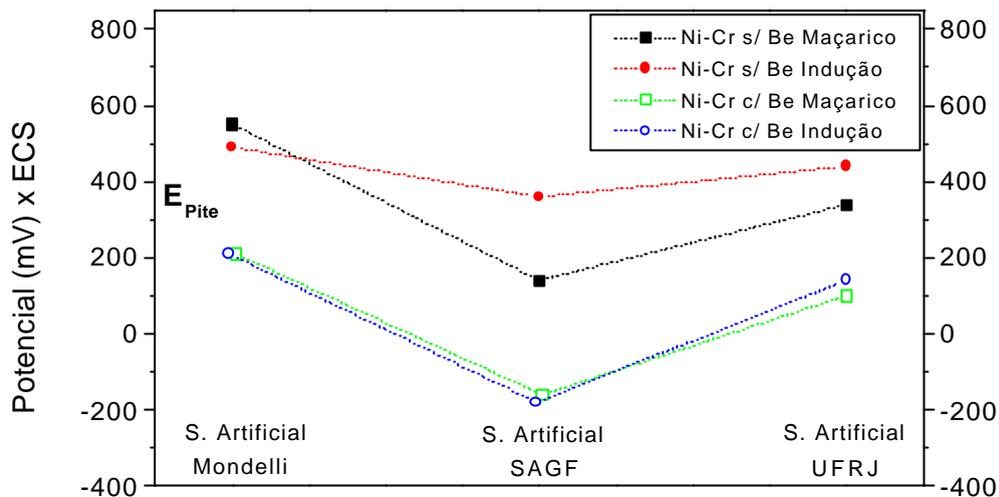


Figura 4.35. Representação dos efeitos do berílio, processo de fundição e meio de ensaio sobre o potencial de pite da liga Ni-Cr.

Os resultados apresentados na *tabela 4.6* e nas *figuras 4.34* e *4.35* permitem fazer as seguintes observações:

- Efeito do berílio. O potencial de corrosão é pouco influenciado pela presença de berílio na liga, exceto nos meios SAGF e UFRJ para a liga fundida por indução que apresenta potencial mais ativo, em relação à liga isenta de berílio (*figura 4.34*). Por outro lado, o berílio reduz sensivelmente o potencial de pite da liga, tanto a liga fundida pelo processo de maçarico quanto por indução, nos três meios estudados (*figura 4.35*).
- Efeito do processo de fundição. Os resultados indicam que os potenciais de corrosão e de pite dependem do processo de fundição no caso da liga sem berílio, especialmente nas salivas artificiais SAGF e UFRJ onde estes potenciais são mais nobres para o processo de indução. Ao contrário, os potenciais de corrosão e de pite não dependem do processo de fundição no caso da liga Ni-Cr com berílio.
- Efeito do meio de ensaio. Os potenciais de corrosão e de pite das ligas Ni-Cr sem berílio e Ni-Cr com berílio, fundidas por maçarico e por indução, dependem da saliva artificial considerada. Os potenciais foram mais ativos na saliva artificial SAGF e intermediários na saliva artificial UFRJ.

5. DISCUSSÃO

As ligas a base de níquel são amplamente utilizadas em odontologia e encontram aplicação nas estruturas de próteses parciais fixas, núcleos metálicos fundidos, coroas, prótese sobre implante e infra-estrutura de prótese metalocerâmicas. O cromo é o principal elemento de liga e a sua concentração varia entre 10 e 20%. O molibdênio geralmente está presente em concentrações inferiores a 10%, e o manganês e o alumínio até 4% cada. Outros elementos também podem ser adicionados à liga como, silício, berílio, cobre, ferro, gálio, titânio, nióbio, estanho e cobalto (MUELLER,1989).

As análises EDS da liga Ni-Cr revelaram a presença dos elementos Ni, Cr, Mo, Si e Al na matriz, e Ti e Nb na forma de um precipitado (*figuras 3.2 e 3.3*). Semelhantemente, as análises da liga Ni-Cr-Be indicaram os elementos Ni, Cr, Mo, Al e Ti na matriz, e também Ti na forma de um precipitado (*figuras 3.4 e 3.5*). O berílio foi analisado por espectroscopia Auger e a sua presença foi confirmada conforme mostra o espectro da *figura 3.6*. Assim, pode-se dizer que as ligas recebidas estão de acordo com as indicações da *tabela 3.1*, exceto para o cobalto que não foi identificado pela análise EDS, provavelmente devido a sua baixa concentração, e o titânio que não está indicado na tabela.

As ligas recebidas foram fundidas pelos processos de maçarico a gás e indução eletromagnética com o propósito de produzir microestruturas com características semelhantes às daquelas das restaurações metálicas odontológicas. As observações microscópicas indicaram que as estruturas das ligas fundidas pelos dois processos são semelhantes. Por outro lado, observou-se uma diferença importante entre a estrutura da liga Ni-Cr e a estrutura da liga Ni-Cr-Be (*figuras 4.1 e 4.2*). A liga Ni-Cr-Be apresenta baixa porosidade, provavelmente devido ao berílio que tem efeito de diminuir o ponto de fusão da liga, melhorar a capacidade de fundição da liga, bem como ação de refinamento do grão, segundo MOFFA (1983), COVINGTON et al. (1985), MUELLER (1989), JOHANSSON et al. (1989a), GEIS-GERSTORFER e PÄSSLER (1993), BUMGARDNER e LUCAS (1993) e LEINFELDER (1997).

A liga Ni-Cr fundida por maçarico e por indução foi submetida à análise EDS nas áreas escuras que aparecem na *figura 4.3*. Os resultados confirmam as análises

realizadas na liga como recebida, isto é, as áreas escuras são constituídas de precipitados ricos em titânio e nióbio. Portanto, a liga Ni-Cr, antes da fundição e após fundição, apresenta uma microestrutura de matriz Ni-Cr com precipitados ricos em Ti e Nb.

Por outro lado, as análises EDS da liga Ni-Cr-Be foram realizadas em três pontos característicos da microestrutura, representados pelas letras (A), (B) e (C) nas *figuras 4.5 e 4.11*. Os resultados indicam que a liga Ni-Cr-Be apresenta uma microestrutura mais heterogênea que a liga Ni-Cr. Isto é, além de apresentar precipitados ricos em titânio, a microestrutura contém também áreas (cinzas) com composição distinta da matriz (área clara). As áreas cinzas apresentam baixas concentrações de Cr, Mo e Al para a amostra fundida por maçarico (*tabela 4.1*) e, além da baixa concentração de Cr e Al, também ausência de Mo na amostra fundida por indução (*tabela 4.2*). Os resultados das análises EDS de varredura de linha evidenciam as diferenças de concentração entre as áreas clara e cinza, conforme mostram as *figuras 4.10 e 4.16*.

As análises por espectroscopia Auger realizadas em pontos aleatórios da superfície das amostras de liga Ni-Cr-Be confirmaram a presença de berílio, após fundição. Entretanto, observou-se que o pico de energia do Be apresenta intensidade (-0,65 para a amostra fundida por indução e -0,8 para a amostra fundida por maçarico) inferior àquele da amostra no estado como recebida (-0,9). Estes resultados sugerem uma perda de berílio nos processos de fundição, embora não tenham sido realizados estudos complementares para confirmar esta hipótese.

Os estudos realizados por HERØ e JØRGENSEN. (1987), GEIS-GERSTORFER e PÄSSLER (1993) e BUMGARDNER e LUCAS (1993) indicam que as ligas Ni-Cr-Be apresentam uma microestrutura constituída de uma matriz de solução sólida NiCr num arranjo tipicamente dendrítico, e de uma fase eutética secundária NiBe pobre em cromo, formada entre as dendritas da fase principal. HERØ e JØRGENSEN (1987) verificaram que o eutético é constituído alternadamente de partículas de NiBe de aproximadamente 1µm de diâmetro e material Ni-Cr similar àquele da matriz. As análises nas partículas NiBe indicaram baixos teores de Cr (1,3%) e Mo (0,2%). Partículas de NiBe consideravelmente menores (0,01µm) foram

encontradas na matriz, por microscopia eletrônica de transmissão. Por meio de mapeamento de espectroscopia Auger, BUMGARDNER e LUCAS (1993) verificaram que a camada de óxido da superfície não é homogênea. Os autores encontraram níveis elevados de Cr e O nas superfícies dendríticas e picos de Ni+Be nas interdendríticas ou superfícies eutéticas.

As análises Auger realizadas no presente trabalho tinham por objetivo confirmar a presença do berílio na liga como recebida e após os processos de fundição, sem se preocupar com a sua distribuição na superfície. Entretanto, o diagrama de fases do sistema Be-Ni (*Figura 2.2*) mostra que o berílio forma um eutético com o níquel de composição 95,4% Ni na temperatura 1150°C. A solubilidade máxima do berílio no níquel é 3% na temperatura do eutético, e diminui com o abaixamento da temperatura tendendo a zero na temperatura ambiente. Assim, de acordo com o diagrama de fases do sistema Be-Ni, o berílio estaria na forma de um precipitado NiBe na temperatura ambiente, o que está de acordo com os resultados de mapeamento de espectroscopia Auger apresentados por BUMGARDNER e LUCAS (1993) e os estudos realizados por HERØ e JØRGENSEN (1987).

Conforme discutido acima, a liga Ni-Cr-Be apresenta uma microestrutura heterogênea constituída de uma fase principal NiCr, uma fase secundária eutética rica em NiBe e precipitados ricos em titânio. As análises semi-quantitativas apresentadas nas *tabelas 4.1 e 4.2* indicam que as concentrações de Ni, Cr, Mo e Al são diferentes nas duas fases. A concentração de Ni é maior na fase secundária enquanto os elementos Cr, Mo e Al estão em menor concentração. Tendo em vista que a determinação da concentração por EDS não considerou o berílio presente na fase sólida secundária, é possível que as concentrações de Cr e Mo sejam inferiores aos valores indicados nas tabelas (6,07 e 5,25% Cr; 1,17 e 0 % Mo). Segundo HERØ e JØRGENSEN (1987), as partículas interdendríticas NiBe contêm muito pouco Cr (1,3%).

O cromo é o principal elemento formador do filme de passivação e a sua concentração deve ser superior a 10% para assegurar uma proteção adequada contra a corrosão (MUELLER, 1989). Por sua vez, o molibdênio tem a propriedade de inibir os processos de corrosão localizada pela formação de óxido de molibdênio estável a baixos valores de pH e altas concentrações de cloreto (YANG e POURBAIX,1981). Assim, é

possível que as áreas de baixas concentrações de Cr e Mo, que são constituídas pela fase secundária rica em NiBe, sejam os lugares de iniciação da corrosão da liga Ni-Cr-Be.

A redução da capacidade protetora do filme de passivação da liga com berílio se deve à formação da fase eutética secundária rica em NiBe que contém baixas concentrações de cromo e molibdênio. Com isso, a superfície da liga apresenta uma heterogeneidade microestrutural onde estão presentes uma fase principal com teores elevados de cromo e molibdênio (~ 15%Cr e ~ 5,5%Mo), que resulta na formação de um filme de alto poder protetor, e uma fase secundária com baixas concentrações de Cr (< 6%Cr) e Mo (< 1,1%) onde o filme não é protetor. Assim, o ataque localizado vai ocorrer mais facilmente na liga que apresenta falhas no filme de superfície, que é o caso da liga Ni-Cr-Be.

Os resultados dos ensaios de polarização anódica mostram que a liga Ni-Cr-Be apresenta desempenho inferior à liga Ni-Cr nas soluções de saliva artificial estudadas. A principal diferença de comportamento foi observada no potencial de pite onde a liga Ni-Cr-Be apresenta valores de potencial da ordem de 280 a 400 mV inferiores àqueles da liga Ni-Cr. A *tabela 4.6* apresenta potenciais de pite da liga Ni-Cr-Be de aproximadamente +210 mV determinado na saliva artificial Mondelli, -170 mV na saliva artificial SAGF e +120 mV na saliva artificial UFRJ. Considerando que o potencial na cavidade oral varia de -58 a +212 mV x ECS, segundo EWERS e GREENER (1985), o potencial de pite da liga Ni-Cr-Be poderá ser superado quando em uso odontológico.

Os estudos realizados por GEIS-GERSTORFER e PÄSSLER (1993) com ligas Ni-Cr contendo diferentes teores de berílio mostram que o potencial de corrosão diminui de -0,15 a -0,31 V x ECS com o aumento da concentração de berílio de 0 a 2,1%. Entretanto, o maior efeito do berílio ocorreu no potencial de pite da liga, que variou de +0,71 a -0,07 V x ECS para igual aumento na concentração de berílio. Semelhantemente, BUMGARDNER e LUCAS (1993) encontraram uma dependência do potencial de corrosão e do potencial de pite com o teor de berílio na liga. Ao estudar as ligas “Regalloy T” (0,5%Be) e “Vera Bond” (1,75%Be), os autores encontraram potenciais de corrosão de -293,5 e -341,3 mV x ECS, para as ligas “Regalloy T” e

“Vera Bond”, respectivamente, e potenciais de pite de 73,4 e -6,5 mV x ECS, para as ligas “Regalloy T” e “Vera Bond”, respectivamente.

Os ensaios de polarização foram realizados nas soluções de saliva artificial denominadas Mondelli, SAGF e UFRJ. As soluções Mondelli e SAGF contêm somente substâncias inorgânicas, enquanto a solução UFRJ contém substâncias inorgânicas e substâncias orgânicas (*Tabela 2.3.3*). Nos estudos de corrosão, é freqüente o uso de soluções contendo somente substâncias inorgânicas, isto porque as substâncias orgânicas encontradas nas salivas artificiais aumentam a sua viscosidade, o que pode afetar a cinética das reações de eletrodo. Entretanto, não há na literatura um consenso sobre qual deve ser a solução de saliva artificial para estudos de corrosão. Uma análise sobre os principais constituintes da saliva artificial foi apresentada por MUELLER (1989), GAL et al. (2001) e THYLSTRUP et al. (2001).

Os resultados de polarização indicam que os potenciais de corrosão e de pite das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Be dependem da saliva artificial considerada. Os potenciais foram mais ativos na saliva artificial SAGF, e apresentaram valores médios quando determinados na saliva artificial UFRJ (*figuras 4.34 e 4.35*). Os potenciais mais ativos na solução SAGF são devidos, provavelmente, a desaeração do meio com mistura gasosa N₂/CO₂, que é um procedimento necessário para estabilizar o pH em 6,8 (GAL et al., 2001). Por outro lado, os resultados de polarização encontrados na solução UFRJ são semelhantes àqueles apresentados nas soluções Mondelli e SAGF, apesar das diferenças nos constituintes inorgânicos e da presença de compostos orgânicos. Isto ocorreu, provavelmente, porque todos os ensaios foram realizados a 37°C e com agitação do meio, o que teria contribuído para minimizar os efeitos de viscosidade da solução UFRJ. Adicionalmente, as três soluções tiveram em comum o fato de passivar as ligas, e a corrosão localizada observada nos meios estudados se deve aos íons cloreto que estão presentes praticamente na mesma concentração (26,06 mM na solução Mondelli, 21,51 mM na solução SAGF e 26,38 mM na solução UFRJ).

Finalmente, as observações microscópicas e as análises de superfície indicam que os processos de fundição não afetaram as características morfológicas das ligas, exceto a análise Auger que mostrou pico de energia do berílio inferior para a amostra fundida por indução (-0,65) em relação à amostra fundida por maçarico (-0,8),

sugerindo maior perda de berílio no processo de indução. Entretanto, os resultados de corrosão indicam potenciais de corrosão e de pite praticamente independentes do processo de fundição para a liga Ni-Cr-Be, conforme mostram as *figuras 4.34 e 4.35*. Por outro lado, uma certa dependência dos potenciais de corrosão e de pite em relação aos processos de fundição foi observada para a liga Ni-Cr nas soluções SAGF e UFRJ. Estes potenciais foram mais nobres para as amostras fundidas por indução.

6. CONCLUSÕES

Duas ligas odontológicas Ni-Cr e Ni-Cr-Be fundidas pelos processos de maçarico a gás e de indução eletromagnética foram submetidas a análises de superfície e a ensaios de corrosão nas soluções de saliva artificial Mondelli, SAGF e UFRJ. Os resultados apresentados no trabalho conduzem às seguintes conclusões.

- A liga Ni-Cr-Be fundida pelos processos de maçarico e de indução apresenta baixa porosidade, ao contrário da liga isenta de berílio;
- A microestrutura da liga Ni-Cr-Be contém uma fase secundária eutética onde o cromo e o molibdênio estão presentes em baixas concentrações;
- O berílio diminui sensivelmente a resistência à corrosão da liga a base de Ni-Cr nas soluções de saliva artificial estudadas;
- Os potenciais de corrosão e de pite das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Be dependem da saliva utilizada nos ensaios. A solução SAGF apresentou valores mais ativos de potencial;
- A resistência à corrosão da liga Ni-Cr-Be não depende dos processos de fundição. Por outro lado, a liga Ni-Cr fundida por indução apresentou melhor desempenho nas soluções de saliva artificial SAGF e UFRJ, mas praticamente o mesmo desempenho da liga fundida por maçarico quando em solução de saliva artificial Mondelli.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE/AMERICAN DENTAL ASSOCIATION Specification No. 14 for Dental Base Metal Casting Alloys. 1982.
- ADA COUNCIL ON DENTAL MATERIALS, INSTRUMENTS, AND EQUIPMENT. Biological effects of nickel-containing dental alloys. **J. Am. Dent. Assoc.**, v. 104, p. 501-505, 1982.
- AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE/AMERICAN DENTAL ASSOCIATION Specification No. 05 Dental Casting Alloys. 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS: **Metals Handbook**: Alloys Phase Diagrams vol. 3, p. 2.95 e 2.155, 1992.
- ANUSAVICE, K. J. **Phillips' Science of Dental Materials**. 10 ed., W.B. Saunders Company, Philadelphia, PA, 1996, 709p.,
- ANUSAVICE, K. J. **Phillips Materiais Dentários**. 10 ed. Editora Guanabara Koogan, S.A., 1998, 412p.
- ASGAR, K. and ARFAEI, A.H. Castability of crown and bridge alloys. **J. Prosthet. Dent.**, v. 54, n.1, p.60-63, July, 1985.
- BARAN, G.R. The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed prosthodontics. **J. Prosthet. Dent.**, v. 50, n.5, p.639-650, Nov., 1983.
- BAYRAMOGLU, G., ALEMDAROGLU, T., KEDICI, S. AND AKSÜT, A.A. The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. **J. of Oral Rehabilitation**, v.27, p.563-575, 2000.
- BENATTI, OSCAR F. M., MIRANDA JR, WALTER G., MUENCH, ANTONIO. In vitro and in vivo corrosion evaluation of nickel-chromium and copper-aluminum-based alloys. **J. Prosthet. Dent.**, v.84, n.3, p.360-363, Sept. 2000.
- BERGMAN, M., GINSTRUP, O, and NILSSON, B. Potential of and currents between dental metallic restorations. **Scand. J. Dent. Res.**, v. 90, p. 404, 1982.

- BLANCO-DALMAU, L., CARRASQUILLO-ALBERTY, H. & SILVA-PARRA, J. A study of nickel allergy. **J. Prosthet. Dent.**, v. 52, n. 1, p. 116-9, July, 1984.
- CALLISTER JR, W.D. **Materials Science and Engineering an Introduction** 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000, 871p.
- CALLISTER JR, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5^a ed., Editora LTC, 2002, 589p.
- CAVALCANTI, EDUARDO M.S. ; SILVA, LÉLIO A.G. ; IVO, PAULO S. ; ISORÉ, ALAN J. Resistência à corrosão por pites de ligas inoxidáveis para implantes. Parte I – Ensaio Potenciodinâmicos. **Anais do II Seminário Brasileiro de aços inoxidáveis (Inox 90)**. Associação Brasileira de Metais – ABM, São Paulo, p. 53-69, nov. 1990.
- COVINGTON, J.S., McBRIDE, M.A., SLAGLE, W.F. AND DISNEY, A.L. Quantization of nickel and beryllium leakage from base metal casting alloys. . **J. Prosthet. Dent.**, v. 54, n. 1, p. 127-136, July, 1985.
- DENKHAUS, E. AND SALNIKOW, K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. **Critical Reviews in Oncology Hematology**. v.42, p. 35-56, 2002.
- ESPEVIK, S. Corrosion of base metal alloys in vitro. **Acta Odontol. Scand.**, v.36, p.113-117, 1978.
- EWERS, G.L. AND GREENER, E.H. The electrochemical activity of the oral cavity – a new approach. **J. of Oral Rehabilitation**, v.12, p.469-476, 1985.
- FONSECA, Inês. **Métodos eletroquímicos em corrosão**. In:Corrosão e Proteção de Materiais, Lisboa, v. 7, n. 4, p. 139-147. Ago/Set/Out. 1988.
- FUSAYAMA, T., KATAYORI, T., NOMOTO, S., J. Dent. Res. v. 42, p. 1183, 1963.
- GAL, J.Y., FOVET, Y., ADIB-YADZI, M., About a synthetic saliva for in vitro studies. **Talanta** , v.53, p.1103-1115, 2001.
- GEIS-GERSTORFER, J. In vitro corrosion measurements of dental alloys. **J. Dent.**, v. 22, p. 247-251, 1994.
- GEIS-GERSTORFER, J. AND PÄSSLER, K. Studies on the influence of Be content on the corrosion behavior and mechanical properties of Ni-25Cr-10Mo alloys. **Dental Materials**, n.9,

- GIL, F. J., SÀNCHEZ, L. A., ESPÍAS, A., PLANELL, J. A., “In vitro corrosion behavior and metallic ion release of different prosthodontic alloys”, **International Dental Journal**, 49, pp. 361-367, 1999.
- HERØ, H., VALDERHAUG, J. AND JØRGENSEN, R.B. Corrosion *in vivo* and *in vitro* of a commercial NiCrBe alloy. **Dental Materials**, v.3, p. 125-130, 1987.
- HUGET, E.F. Dental alloys: biological consideration. In: Alternative to gold alloys in Dentistry. **Conference proceedings**, Jan. 1977. p. 139-64.
- JONES, T.K., HANSEN, C.A., SINGER, M.T. and KESSLER, H.P. Dental implications of nickel hypersensitivity. **J. Prosthet. Dent.**, v. 56, n. 4, p. 507-9, Oct., 1986.
- JOHANSSON, BI., LUCAS, L.C. AND LEMONS, J.E. Corrosion of copper,nickel, and gold dental casting alloys: An *in vitro* and *in vivo* study. **J. Biomed. Mater. Res.: Applied Biomaterials**, v. 23, n.A3, p. 349-361, 1989a.
- JOHANSSON, B.I., LEMONS, J.E. AND HAO, S.Q. Corrosion of dental copper, nickel, and gold alloys in artificial saliva and saline solutions. **Dental Materials**, n. 5, p.324-328, Sept., 1989.
- KEDICI, S.P., AKSÜT, A., KÍLÍÇARSLAN, M.A., BAYRAMOGLU, G. et al. Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. **J. Oral Rehabilitation.**, v. 25, p. 800-08, 1998.
- KUSY, R.P. Clinical response to allergies in patients. **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.**, v. 125, n. 5, p. 544– 547, 2004.
- LEINFELDER, Karl F., An Evaluation of Casting Alloys Used for Restorative Procedures. **J. Am. Dent. Assoc.**, v.128, p.37-45, Jan, 1997.
- MENDES, R. Dermatoses ocupacionais. In: *Medicina do trabalho e doenças profissionais*. São Paulo: Sarvier, 1980. p. 289-93.
- MEYER, J.M. Corrosion resistance of nickel-chromium dental casting alloys. **Corrosion Science**. v. 12, n. 17, p.971-982,1977.
- MOFFA, J.P., LUGASSY, A.A., GUCKES, A.D. AND GETTLEMAN, L. An evolution of nonprecious alloys for use with porcelain veneers. Part I. Physical properties. **J. Prosthet. Dent.**, v. 30, n. 4, p. 424-441, Oct., 1973.

- MOFFA, J.P., Physical and Mechanical Properties of Gold and Base Metal Alloys - Conference proceedings, Jan. 1977a. U.S. Department of Health, Education and Welfare. DHEW Publication No. (NIH) 77-1227 p.81-93.
- MOFFA, J.P., BEDK, W.D. and HOKE, AW. Allergic response to nickel containing dental alloys (abstr.), *J. Dent. Res.*, v. 56:B78, 1977b.
- MOFFA, J. P. Alternative Dental Casting Alloys. Symposium on Dental Materials. **The Dental Clinics of North America.**, v. 27, n.4, Oct. 1983.
- MONDELLI, J, **Ligas Alternativas para Retaurações Fundidas.** Medicina Panamericana Editora do Brasil Ltda. 1995, 353p.
- MORRIS, H. F., Veterans Administration Cooperative Studies Project No. 147. Part IV: Biocompatibility of base metal. **J. Prosthet. Dent.**, v. 58, n.1, p.01-04, July, 1987.
- MORRIS, H.F., MANZ, M., STOFFER, W. et al. Casting alloys: The Materials and “The Clinical Effects”. **Adv. Dent. Res.**, v. 6, p. 28-31, Sept. 1992.
- MUELLER, HERBERT J., “Tarnish and Corrosion of Dental Alloys”. **Metals Handbook – Corrosion**, Vol. 13, pp. 1336-1366, 9^a Ed.(1989).
- MULLER, A.W.J., MAESSEN, F.J.M.J. AND DAVIDSON, C.L. The corrosion rates of five dental Ni-Cr-Mo alloys determined by chemical analyses of the medium using ICP-AES, and by the potentiostatic de-aeration method. *Corrosion Science*, v.30, Issue 6-7, p.583-601, 1990.
- O'BRIEN, W.J. **Dental Materials and Their Selection.** 2^a ed., Quintessence publishing Co, 1997.
- PHILLIPS, Ralph W. **Materiais dentários de Skinner.** 8^a ed., São Paulo: Interamericana, 1984, 467 p.
- PHILLIPS, Ralph W. **Materiais dentários de Skinner.** 10^a ed., Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A. 1998.
- POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.** 2nd edn, NACE, Houston, TX, 1974, p. 213-484
- RAMANATHAN, LALGUDI V. **Corrosão e seu controle.** São Paulo: Hemus ed., 1989. 339 p.
- RAMIRES, IVAN; VIARO, NÁDIA S., MULLER, IDUVIRGES LOUDES. Tipos de Corrosão observados com a liga TiAl₆ V₄ e aço inoxidável 316L em solução de soro

- fisiológico. **XII Seminário de Ciências Exatas e Engenharia**. Guaratinguetá, São Paulo, p. 131-134, 10-13 nov. 1992.
- SOUDER, W. AND SWEENEY, W. T. **Dental Cosmos** n. 123, p. 1145,1931.
- TABERSHAW, I. R., UTIDJUAN, H. M. D. & KAWAHARA, B. L. Riesgos químicos. In: Enfermedades ocupacionales. Guia para su diagnostico. Publicacion cientifica . 480. Organizacion Panamericana de la salud. 1977. 341p.
- TESK, J.A. Selection and Characteristics – nickel and Base Metals. **Conference proceedings**, Jan. 1977. U.S. Department of Health, Education and Welfare. DHEW Publication No. (NIH) 77-1227 p. 68-79.
- TOMS, Andrew, P. The corrosion of orthodontic wire. **Eur. J. Orthod.**, Oxford, v. 10, n.2, p. 87-97, May 1988.
- THYLSTRUP, A. & FEJERSKOV, O. **Cariologia Clínica**. 3ª ed. Santos Livraria Editora, São Paulo, 2001.
- WATAHA, J. C., Biocompatibility of dental casting alloys: A review. **J. Prosthet. Dent.** v. 83, n. 2, Feb, 2000.
- WATAHA, J.C., Alloys for prosthodontic restorations. **J. Prosthet. Dent.** v. 87, n. 4, April, 2002.
- WINKLER, S., MORRIS, H. F. AND MONTEIRO, J.M., Changes in mechanical properties and microstructure following heat treatment of a nickel-chromium base alloy. **J. Prosthetic Dent.**, v. 52, n. 6, p.821-827, Dec. 1984.
- YANG,Wu and POURBAIX, A. Effect of chromium and molybdenum on the propagation of localized corrosion of steels. **CEBELCOR**, v. 141, RT. 262, E. 174, RT. 262/1 – 262/42, Sep., 1981.

ANEXO I

ANEXO I

AVALIAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS DE SOLUÇÕES DE SALIVA ARTIFICIAL

Trabalho realizado pelos alunos Gláucia Maria Oliveira de Queiroz e Leandro Freitas Silva, como parte da disciplina COT-705 da COPPE/UFRJ.

1. INTRODUÇÃO

As soluções de saliva artificial utilizadas nos ensaios de corrosão de ligas odontológicas possuem composições que são mais ou menos similares àquela da saliva humana. Algumas formulações são baseadas somente em compostos inorgânicos, enquanto outras consideram compostos inorgânicos e substâncias orgânicas.

Em um recente trabalho de revisão com aproximadamente 60 salivas artificiais para estudos “in vitro”, GAL et al. (2001) avaliaram os efeitos de alguns compostos mais frequentemente encontrados nas formulações propostas, com ênfase nas características de pH e no efeito tampão do meio, na ação do gás CO₂ e nos efeitos dos íons cálcio, bicarbonatos, fosfatos e tiocianatos. O meio SAGF foi utilizado como referência nos estudos em alguns testes comparativos com biomateriais de uso na odontologia.

O presente trabalho visa determinar algumas características de oxi-redução e de pH de soluções de saliva artificial, bem como a polarização anódica e catódica de um eletrodo inerte nos meios considerados.

2. SOLUÇÕES ESTUDADAS

Foram estudadas duas soluções contendo somente compostos inorgânicos, e duas soluções contendo compostos inorgânicos e substâncias orgânicas. No primeiro grupo estão as salivas artificiais indicada por MONDELLI (1995) e a SAGF proposta por GAL et al. (2001). Quanto às soluções contendo compostos inorgânicos e

substâncias orgânicas, uma foi preparada na Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Rio de Janeiro (UFRJ) e a outra na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo (USP) – Ribeirão Preto. As salivas artificiais contendo somente compostos inorgânicos são utilizadas em estudos “in vitro”, enquanto as salivas contendo compostos inorgânicos e orgânicos encontram aplicações principalmente para pacientes com hipossalivação (deficiência na produção de saliva), (THYLSTRUP, 2001).

A *tabela 1* mostra a composição das soluções de saliva artificial utilizadas no presente trabalho. Para facilitar a comparação das soluções, foi preparada uma tabela (*tabela 2*) que apresenta a concentração total dos principais constituintes inorgânicos na sua forma dissolvida, à semelhança da apresentação feita por GAL et al. (2001).

Tabela 1. Composição das soluções de salivas artificiais.

Substâncias	Concentração (mg / 1000 mL)			
	Saliva Artificial Mondelli	Saliva Artificial SAGF	Saliva Artificial UFRJ	Saliva Artificial USP-Rib. Preto
NaCl	500	125,6	674	865
KCl	500	963,9	960	625
CaCl ₂ .2H ₂ O	795	227,8	116,8	72
(*) Ácido Cítrico	5	-	-	-
(*) Na ₂ S.9H ₂ O	5	-	-	-
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	780	-	-	-
KH ₂ PO ₄	-	654,5	-	362
KH ₂ PO ₄ .H ₂ O	-	-	274	-
K ₂ HPO ₄	-	-	-	802
Uréia	1000	200,0	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	300	-	-	-
NH ₄ Cl	-	178,0	-	-
NaHCO ₃	100	630,8	-	-
KSCN	-	189,2	-	-
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	-	763,2	-	-
MgCl ₂ .6H ₂ O	-	-	40,8	125
NaF (opcional)	-	-	42	4,25
Metil Parabeno	-	-	1000	-
Sorbitol 70%	-	-	24000	42,7
Carboximetilcelulose	-	-	8000	-
Nipagin/Nipasol	-	-	-	10 (mL)
Benzoato de Sódio	-	-	-	10 (mL)
Hidroxietilcelulose	-	-	-	5000

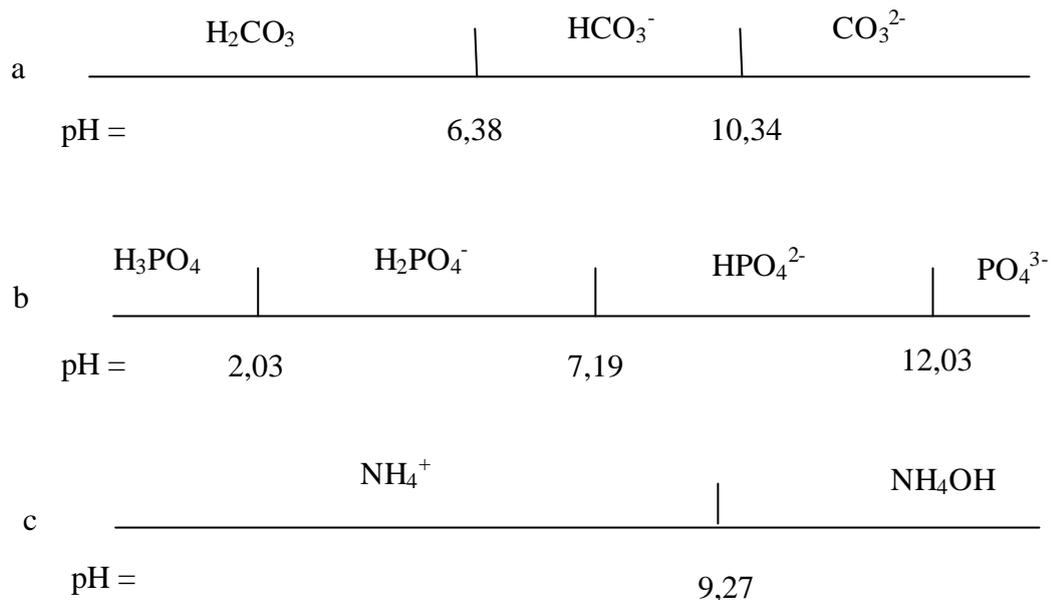
(*) Acrescentar somente na hora do uso.

Tabela 2. Concentração dos constituintes inorgânicos das salivas artificiais.

Saliva Artificial	Concentração (mM)											
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	P Total	CO ₃ Total	SCN ⁻	S ²⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻
Mondelli	15,42	6,71	5,40	4,54	-	26,06	5,65	1,19	-	0,02	-	2,27
SAGF	14,48	19,69	1,55	3,33	-	21,51	4,81	7,51	1,95	-	-	2,37
UFRJ	11,52	14,65	0,79	-	0,20	26,38	1,77	-	-	-	1,00	-
USP-Ribeirão	14,88	20,25	0,48	-	0,61	25,36	7,26	-	--	-	0,10	-

Na *tabela 2* foi considerado o constituinte “CO₃ total” porque o reagente NaHCO₃ ao se dissociar pode se apresentar nas formas de dióxido de carbono CO₂, ácido carbônico H₂CO₃ e dos carbonatos HCO₃⁻ e CO₃²⁻, que são formas de carbono termodinamicamente estáveis na presença de água e soluções aquosas POURBAIX (1975). A predominância relativa de cada espécie depende do pH e da pressão parcial de CO₂. Semelhantemente, o constituinte “P total” representa as diferentes formas de fósforo que são termodinamicamente estáveis na presença de água e soluções aquosas, sendo elas o ácido fosfórico H₃PO₄ e os fosfatos H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻. Os domínios de estabilidade relativa destas espécies estão representados no diagrama de equilíbrios eletroquímicos do sistema Fósforo–H₂O, a 25°C POURBAIX (1974). Com relação ao íon NH₄⁺, para um pH igual a 7, as soluções amoniacais vão conter essencialmente NH₄⁺ (e pouco de NH₄OH) POURBAIX (1975).

As espécies dissolvidas indicadas acima caracterizam a capacidade tampão da solução, e são responsáveis pela estabilização do pH em torno de um certo valor na saliva artificial. A representação abaixo mostra as faixas de pH onde estas espécies apresentam predominância, com base nos dados de equilíbrios termodinâmicos estabelecidos por POURBAIX (1974).



Admitindo que o pH das soluções seja tamponado pelos equilíbrios dos íons indicados acima, e que o seu valor seja compreendido entre 6 e 7, então, as espécies predominantes seriam: $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ no caso de “CO₃ Total”; $\text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ no caso de “P Total” e NH_4^+ no caso dos sais de amônio.

O estudo realizado por GAL et al. (2001) mostrou que as diferentes formulações constituem uma compilação arbitrária de substâncias que são mais ou menos similares a uma composição de saliva humana. De acordo com citações dos autores, na otimização de uma fórmula para testes “in vitro”, a primeira questão a decidir é sobre a presença de uma fração orgânica na mistura. Os componentes orgânicos são os responsáveis pela viscosidade da saliva que, por sua vez, influencia as taxas de difusão de outros solutos e, finalmente, as cinéticas das reações. No desenvolvimento de salivas artificiais para estudos químicos e eletroquímicos é usual não simular a viscosidade da saliva humana, devido às dificuldades práticas de obtenção de material adequado. Para estudos biológicos, os componentes orgânicos são muitas vezes necessários.

Segundo GAL et al. (2001), a utilização do meio SAGF requer cuidados especiais porque a solução foi supersaturada em dióxido de carbono em relação ao ar. Como resultado, ela tende a perder gás CO₂, o qual leva a um aumento de pH. Antes de cada experimento, o pH da solução deve ser ajustado pelo borbulhamento de gás CO₂ purificado (pH = 6,8).

A *tabela 3* mostra a concentração média dos principais constituintes inorgânicos encontrados na saliva humana, de acordo com MUELLER (1989).

Tabela 3. Composição média da saliva humana, referente aos íons inorgânicos MUELLER (1989).

Íons	Concentração	
	mg/100mL	mM
Na ⁺	30	13,04
K ⁺	78	20,00
Ca ²⁺	6	1,50
Mg ²⁺	1	0,41
Cl ⁻	53	14,92
HCO ₃ ⁻	31	5,08
PO ₄ ³⁻	48	5,05
SCN ⁻	15	2,58

Algumas observações podem ser feitas com relação às concentrações dos constituintes inorgânicos das salivas artificiais, quando comparadas às concentrações dos íons inorgânicos encontrados na saliva humana (*tabela 3*). Por exemplo, a saliva artificial Mondelli contém cálcio com teor elevado (5,40 mM) e apresenta baixas concentrações de potássio (6,71 mM) e “CO₃ Total” (1,19 mM). Além disso, os íons Mg²⁺ e SCN⁻ não são considerados na formulação. A concentração dos constituintes da saliva artificial SAGF apresenta boa correlação com aquela indicada na *tabela 3*, exceto o “CO₃ Total” (7,51 mM) que está um pouco acima. Observa-se ainda, a ausência de íons Mg²⁺ na formulação da saliva. Na saliva artificial UFRJ, os teores de potássio (14,65 mM) e “P Total” (1,77mM) são inferiores ao valores de referência, e os constituintes “CO₃ Total” e SCN⁻ estão ausentes. A saliva artificial USP-Ribeirão Preto apresenta baixo teor de cálcio (0,48 mM), “P Total” um pouco superior (7,26 mM) e ausência de “CO₃ Total” e SCN⁻. Finalmente, a concentração de cloreto das quatro salivas artificiais (21,51 a 26,38 mM) está acima do valor médio indicado para a saliva humana (14,92 mM).

3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As soluções de salivas artificiais foram estudadas em uma célula eletroquímica de 500ml de capacidade, construída em vidro com uma tampa de acrílico contendo orifícios para fixação dos seguintes dispositivos: um eletrodo de platina para medidas de potencial de oxi-redução; um eletrodo combinado para medidas de pH; um eletrodo de platina com superfície plana ($0,36 \text{ cm}^2$) para polarização; um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS); um aquecedor de imersão para manter a solução aquecida aproximadamente a 37°C (KEDICI et al.,1998); um termômetro e recursos para entrada e saída de gás. Os ensaios foram realizados em condições de agitação da solução por um agitador magnético. As polarizações anódicas e catódicas foram realizadas a partir do potencial a circuito aberto, por variação manual do potencial de 20 em 20 mV usando um Potenciostato- Galvanostato Ohminimetra PG-05. Antes de cada polarização, o eletrodo de platina era decapado em solução de HCl concentrado, por 10 minutos. A solução SAGF foi utilizada em condições de aeração natural e em condições de desaeração pelo borbulhamento contínuo de uma mistura gasosa ($95\% \text{N}_2 + 5\% \text{CO}_2$). As demais soluções foram utilizadas em condições de aeração natural.

4. RESULTADOS

4.1- Valores de pH das soluções de saliva artificial

O valor do pH das soluções indicadas no item 2 foi determinado em função do tempo, com o objetivo de avaliar a sua estabilidade para um período mais longo de ensaios de corrosão. De um modo geral, o pH se manteve praticamente constante, com variação inferior a 0,5 unidade, exceto para a solução de saliva SAGF sem borbulhamento da mistura gasosa ($95\% \text{N}_2 + 5\% \text{CO}_2$). Nesta solução, observou-se um aumento contínuo do pH que variou de 6,8 a 7,8 no período de ensaio. A *figura 1* mostra a variação do pH com o tempo e a *tabela 4* indica a faixa de valores encontrados no período de 0 a 50 horas de ensaio.

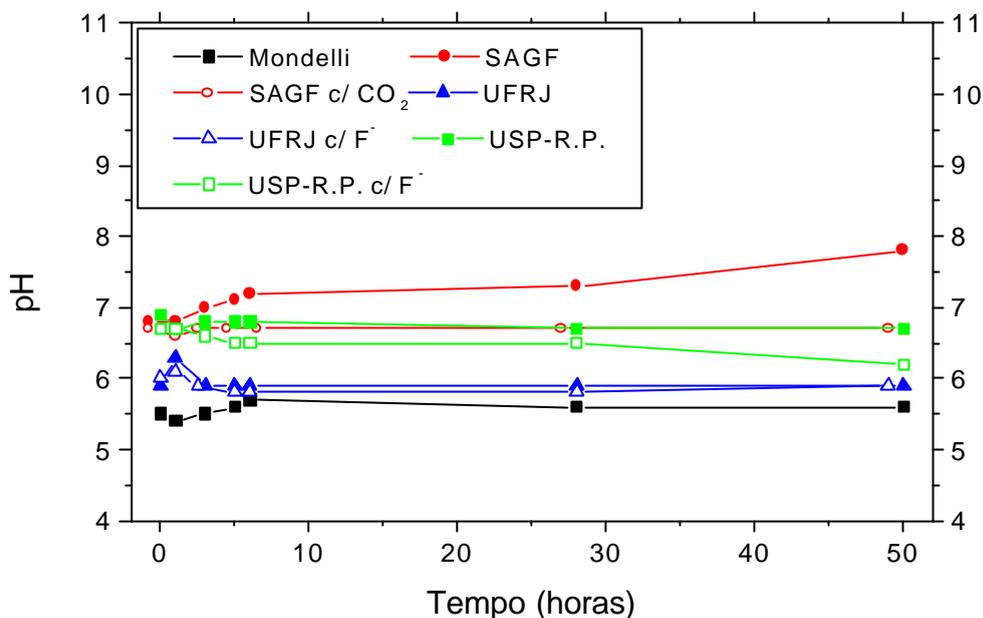


Figura 1. Curvas pH x tempo nas soluções de saliva artificial.

Tabela 4. Valores de pH das soluções de saliva artificial determinados no período de 50 horas.

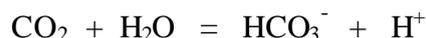
Saliva Artificial	pH
Mondelli	5,4 a 5,7
SAGF	6,8 a 7,8
SAGF com (N ₂ + 5%CO ₂)	6,6 a 6,7
UFRJ	5,9 a 6,3
UFRJ com F ⁻	5,8 a 6,1
USP-Ribeirão Preto	6,7 a 6,9
USP-Ribeirão Preto com F ⁻	6,2 a 6,7

Segundo MUELLER (1989), GAL et al. (2001) e THYLSTRUP et al. (2001), o sistema tampão mais importante na saliva é o sistema $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ (ou $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$). O gás CO_2 , acima de todos os outros gases, é o mais abundante na saliva, chegando a cerca de 150 v % quando a taxa de fluxo é vigorosamente estimulada, segundo MUELLER (1989). Os íons fosfatos constituem um outro sistema tampão importante que deve estar presente nas salivas artificiais. Estes íons atuam no sentido de limitar a variação do pH em relação ao meio alcalino, impedindo a precipitação de compostos de baixa solubilidade, conforme assinala GAL et al. (2001).

Das soluções estudadas, as salivas artificiais Mondelli e SAGF contêm os sistemas tampão bicarbonato e fosfato, o que deve assegurar maior estabilidade do pH na interface metal/solução. Por outro lado, as salivas artificiais UFRJ e USP-Ribeirão Preto contêm apenas o tampão fosfato.

Conforme indicado no trabalho de GAL et al. (2001), o meio SAGF requer cuidados especiais, porque uma perda de gás CO₂ leva a um aumento do pH da solução. De fato, os resultados apresentados na *figura 1* e na *tabela 4* mostram um aumento contínuo do pH do meio sem borbulhamento da mistura gasosa. Ao contrário, o pH se manteve praticamente constante no período de 50 horas de ensaio com borbulhamento da mistura (N₂ + 5%CO₂).

No caso de não borbulhamento de CO₂ na solução SAGF, o aumento de pH poderia ser explicado pelo desvio do equilíbrio



para a esquerda, que significa consumo de H⁺, e portanto aumento de pH.

É oportuno ressaltar que os resultados apresentados na *figura 1* e na *tabela 4* referem-se aos valores de pH das salivas artificiais, em função do tempo. Portanto, no presente trabalho, não foi determinado o poder tampão das soluções, o que pode ser feito por meio de titulação ácida e alcalina, conforme apresentado no trabalho de GAL et al. (2001).

4.2 - Potencial de oxi-redução das soluções de saliva artificial

O potencial de oxi-redução das soluções de saliva artificial foi medido em função do tempo, durante aproximadamente 50 horas de ensaio. Os resultados estão representados na *figura 2* e na *tabela 5*, onde os menores e os maiores valores de potencial para as diferentes soluções podem ser observados.

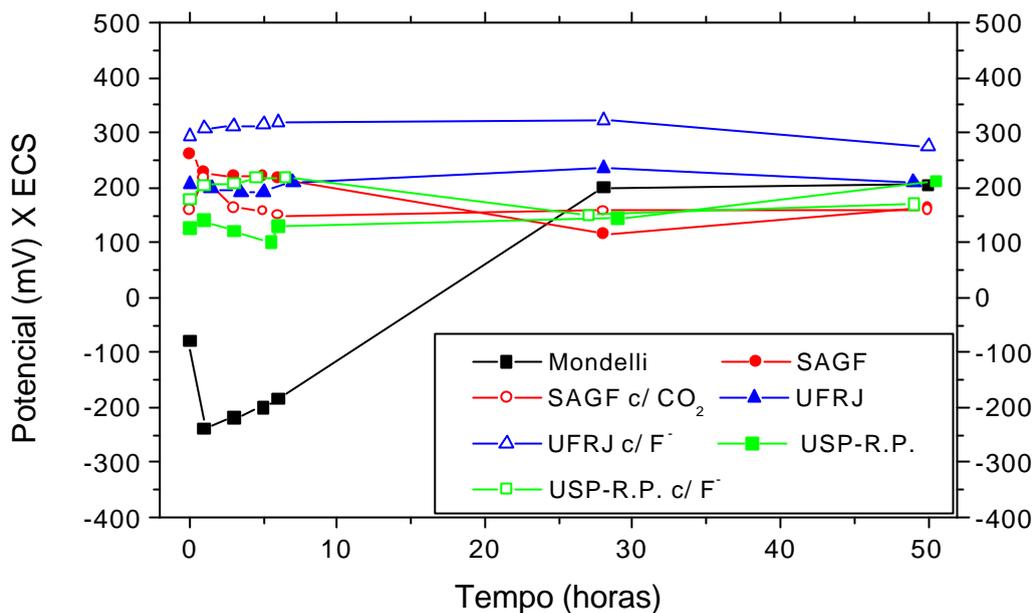


Figura 2. Variação do potencial redox das salivas artificiais Mondelli, SAGF, UFRJ e USP-Ribeirão Preto.

Tabela 5. Faixa de variação do potencial redox das salivas artificiais estudadas.

Saliva Artificial	Potencial Redox (mV _{ECS})
Mondelli	- 238 a + 205
SAGF	+ 261 a + 115
SAGF com (N ₂ + 5% CO ₂)	+ 150 a + 218
UFRJ	+ 191 a + 234
UFRJ com Flúor	+ 275 a + 322
USP-Ribeirão Preto	+ 101 a + 213
USP-Ribeirão Preto com Flúor	+ 150 a + 219

Conforme mostra a *figura 2*, o potencial de oxi-redução da saliva artificial Mondelli variou de -80 para -238 mV_{ECS} na primeira hora de ensaio. Em seguida, o potencial aumentou, atingindo -183 mV na sexta hora, e finalmente se estabilizou em $+200$ mV_{ECS}. Os baixos valores de potencial para a saliva Mondelli são conseqüências da adição de Na₂S no início do ensaio. De fato, os sulfetos são agentes redutores, e quando adicionados às soluções vão conferir propriedades redutoras ao meio. De acordo com o diagrama de equilíbrios eletroquímicos do sistema Enxofre-H₂O a 25 °C, apresentado por POURBAIX (1974), somente as formas H₂S, HS⁻, S²⁻, S, HSO₄⁻ e SO₄²⁻ podem ser

encontradas em solução, em equilíbrio. Os sulfetos H_2S , HS^- e S^{2-} são estáveis na presença de água e soluções aquosas em toda faixa de pH, na ausência de agentes oxidantes. Nestes meios, o pH 7 corresponde ao limite dos domínios de predominância relativa das espécies $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$. Por outro lado, os sulfetos podem ser oxidados a enxofre elementar (S) ou sulfatos (HSO_4^- , SO_4^{2-}) na presença de oxidantes. Neste caso, o aumento do potencial a partir de uma hora de ensaio estaria relacionado à oxidação do sulfeto para S ou SO_4^{2-} , dependendo do poder oxidante das espécies presentes no meio.

Conforme assinala GAL et al. (2001), não é possível manter baixas concentrações de sulfeto de valência 2 (SII) na presença de oxigênio dissolvido. Se a sua presença é essencial, o sulfeto deve ser adicionado imediatamente antes de iniciar o ensaio. A recomendação do autor está de acordo com as indicações de MONDELLI (1995) no uso da saliva artificial que contém $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

As demais soluções estudadas apresentaram propriedades oxidantes, com potencial redox na faixa de aproximadamente +150 a +300 mV_{ECS} (ou $\sim +390$ a +540 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio-EHS). Nas seis primeiras horas de ensaio, as soluções com flúor (UFRJ e USP-Ribeirão Preto) apresentaram potencial redox cerca de 100 mV superior aos valores registrados nas mesmas soluções, porém isentas de flúor. A saliva artificial UFRJ que contém maior concentração de flúor ($1 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$) ainda apresentou potencial redox superior de 65 mV no final do ensaio, enquanto a saliva artificial USP-Ribeirão Preto com $0,1 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ de flúor apresentou inversão de potencial no tempo de 50 horas. Estes resultados mostram o poder oxidante do flúor, conforme assinala FOURBAIX (1974) na análise do sistema Flúor- H_2O a 25°C , e, por outro lado, indica a tendência de perda de flúor para tempos mais longos de exposição. A saliva SAGF com borbulhamento da mistura gasosa ($95\%\text{N}_2+5\%\text{CO}_2$) manteve o potencial redox praticamente constante a partir de 3 horas de ensaio ($\sim +160 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), enquanto o meio aerado apresentou potencial inicial superior, mas evoluiu para o mesmo valor encontrado no meio com CO_2 , no final do ensaio.

Segundo MUELLER (1989), a saliva humana possui propriedades redutoras, devido à presença de bactérias redutoras, carboidrato dissociado de glicoproteínas, e nitritos. Entretanto, o autor não indica o valor do potencial.

4.3- Polarização anódica e catódica de um eletrodo de platina nas soluções de saliva artificial.

As soluções de saliva artificial indicadas no item 2 foram avaliadas quanto as suas características de oxidação e redução, por meio da polarização de um eletrodo de platina (Pt) imerso no meio. A polarização de um eletrodo inerte permite verificar se as espécies presentes na solução estão sujeitas à oxidação, ou redução, na faixa de potencial examinada. Considerando que a água é termodinamicamente estável entre $-0,413 V_{EHS}$ e $+0,814 V_{EHS}$ ($-654 mV_{ECS}$ e $+573 mV_{ECS}$) no pH 7 e sob pressão de 1 atmosfera, então as correntes resultantes da polarização no domínio de estabilidade da água poderão ser consideradas como sendo de oxidação, ou redução, de espécies dissolvidas na solução.

A *figura 3* mostra as curvas de polarização anódica da platina nas soluções estudadas. Verificou-se que nas salivas artificiais Mondelli e SAGF, o primeiro registro de corrente $0,1 \mu A$ ($0,27 \mu A/cm^2$) ocorreu após 115 a 180 mV de polarização em relação ao potencial a circuito aberto. Ao contrário, nas soluções UFRJ e USP-Ribeirão Preto a polarização necessária para leitura da mesma corrente foi inferior a 40 mV. Estes resultados sugerem que as salivas artificiais UFRJ e USP-Ribeirão Preto apresentam maior tendência à oxidação quando das operações de polarização no meio.

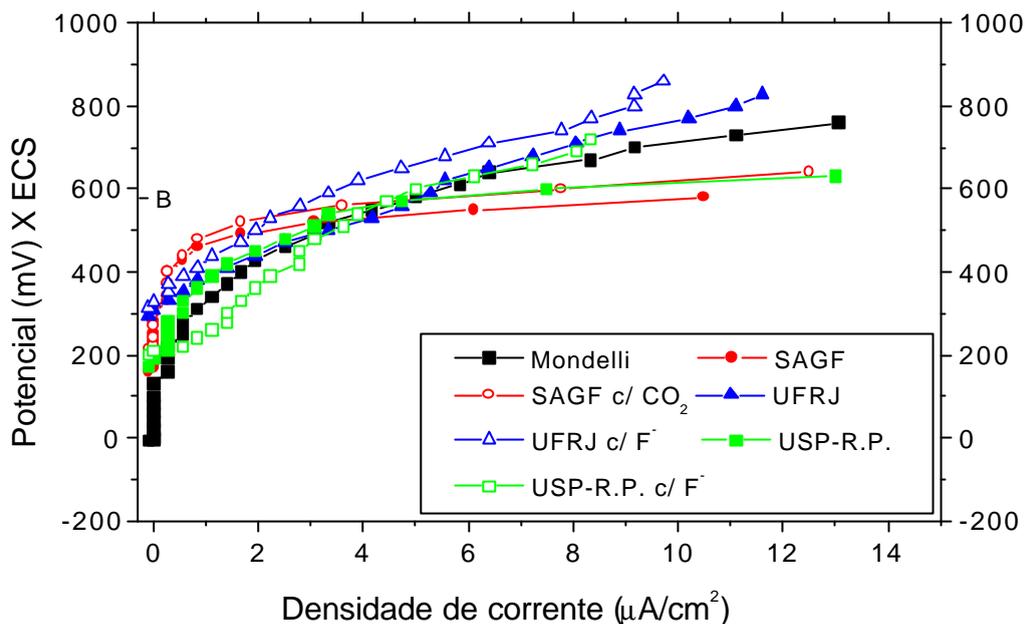


Figura 3. Curvas de polarização anódica de um eletrodo de platina nas salivas artificiais Mondelli, SAGF, UFRJ e USP-Ribeirão Preto. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O₂/H₂O para pH 7 e pressão 1 atm.

O comportamento catódico do eletrodo de platina foi semelhante àquele encontrado na polarização anódica, conforme pode ser visto na figura 4. Isto é, foram necessários cerca de 86 a 118 mV de polarização do eletrodo para a leitura da corrente 0,1 µA (0,27 µA/cm²) nas soluções Mondelli e SAGF, enquanto estes valores foram sensivelmente inferiores (~30 mV) para a mesma corrente nas salivas UFRJ e USP-Ribeirão Preto.

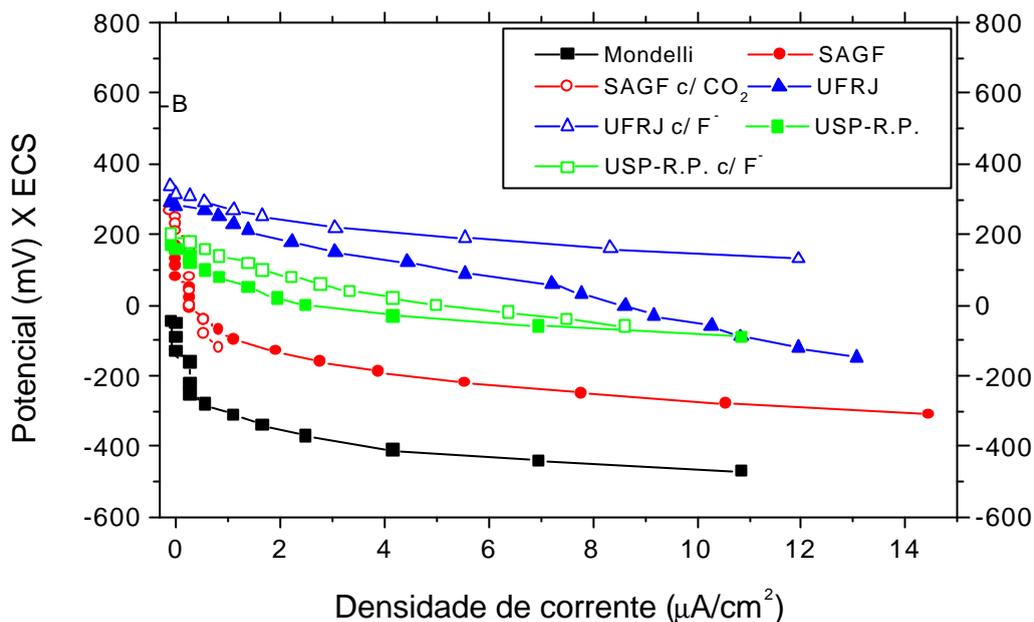


Figura 4. Curvas de polarização catódica de um eletrodo de platina nas salivas artificiais Mondelli, SAGF, UFRJ e USP-Ribeirão Preto. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.

A tabela 6 mostra os resultados de potencial a circuito aberto do eletrodo de platina ($E_{i=0}$) e a faixa de polarização onde a corrente é zero. Os valores da tabela foram retirados das curvas de polarização anódica e catódica apresentadas acima.

Tabela 6. Potencial a circuito aberto ($E_{i=0}$) e faixa de potencial com corrente zero, das curvas de polarização.

Saliva Artificial	Polarização Anódica		Polarização Catódica	
	$E_{i=0}$ (mV) _{ECS}	Faixa de Potencial (mV) _{ECS}	$E_{i=0}$ (mV) _{ECS}	Faixa de Potencial (mV) _{ECS}
Mondelli	-7	-7 a 130	-50	-50 a -130
SAGF	160	160 a 310	168	168 a 80
SAGF c/ CO ₂	215	215 a 300	266	266 a 210
UFRJ	292	292 a 310	292	292 a 280
UFRJ c/ F ⁻	314	314 a 328	337	337 a 314
USP-R.P.	171	171 a 190	171	171 a 160
USP-R.P. c/ F ⁻	200	200 a 210	200	200 a 180

Conforme indica a *tabela 6*, cada solução tem uma faixa de potencial de polarização da platina na qual a corrente é próxima de zero, ou menor que $0,27\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esta faixa é mais ampla para as salivas artificiais Mondelli (-130 a 130 mV_{ECS}), SAGF (80 a 310 mV_{ECS}) e SAGF com CO_2 (210 a 300 mV_{ECS}). Para as demais soluções, a faixa de potencial é sensivelmente inferior, sendo de 280 a 310 mV_{ECS} para a saliva UFRJ; de 314 a 328 mV_{ECS} para a saliva UFRJ com F^- ; de 160 a 190 mV_{ECS} para a saliva USP-R.P. e de 180 a 200 mV_{ECS} para a saliva USP-R.P. com F^- .

Os resultados de polarização apresentados acima mostram que as soluções estudadas estão sujeitas aos processos de oxidação e redução, de acordo com o potencial de polarização do eletrodo de platina. Por outro lado, se o eletrodo é constituído de um metal ou liga não nobre, então a polarização pode indicar a ocorrência tanto de processos do metal como da solução. Por exemplo, na polarização anódica pode acontecer dissolução do metal e/ou oxidação da solução.

5. BIBLIOGRAFIA

- GAL,JEAN-YVES YANNICK FOVET e MYRIAM ADIB-YADZI. “Review About a Synthetic Saliva for in Vitro Studies”. *Talanta* 53 (2001) 1103-1115.
- KEDICI, S.P., ABBAS AKSUT, A., ALI KILIÇARSLAN, M., BAYRAMOGLU, G. GOKDEMIR, K. “Corrosion behaviour of dental metal and alloys in different media”. *Journal of Oral Rehabilitation* 1998; 25: 800-808.
- MONDELLI, J. “Ligas alternativas para restaurações fundidas” *Medicina Panamericana*, Editora do Brasil Ltda – 1995.
- MUELLER, HERBERT J., “Tarnish and Corrosion of Dental Alloys” . *Metals Handbook – Corrosion*, Vol. 13, pp. 1336-1366, 9ª Ed. (1989).
- POURBAIX, M. “Leçons en Corrosion Electrochimique”. CEBELCOR, Bruxelles. 2ª Ed. (1975).
- POURBAIX, M. “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”. National Association of Corrosion Engineers-USA, CEBELCOR-Brussels. 2ª Ed. (1974).
- THYLSTRUP, A. e FEJERSKOV, O. “Cariologia Clínica”. Livraria Santos Editora Com. Imp. Ltda. 3ª Edição (2001).