

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE LIGAS A BASE DE NÍQUEL-
CROMO E NÍQUEL-CROMO-TITÂNIO OBTIDAS EM DIFERENTES PROCESSOS
DE FUNDIÇÃO

Leandro Freitas Silva

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 METALURGIA E DE
MATERIAIS.

Aprovada por:

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

Prof. Lúcio Sathler, D.Sc.

Prof. Rodrigo Sant'Anna Aguiar dos Reis, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
OUTUBRO DE 2004

SILVA, LEANDRO FREITAS

Avaliação da resistência a corrosão de ligas a base de níquel-cromo e níquel-cromo-titânio obtidas em diferentes processos de fundição [Rio de Janeiro] 2004.

XVII, 165 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Corrosão 2. Ligas de uso odontológico 3. Processos de Fundição

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Antônio Ponciano e Lúcio Sathler pela paciência e dedicação para comigo durante este longo período. Fico muito lisonjeado em ter concluído este trabalho com vocês.

Ao Prof. Rodrigo Reis pelo apoio e incentivo na carreira acadêmica.

À Paulo Padilha Sérgio, César dos Reis Perez e Luiz Paulo dos Santos Salgado pessoas pelas quais tenho grande admiração e carinho.

À Equipe de Dentística e Clínica Integrada da UVA.

À Márcio Zacché pela grande ajuda na confecção dos corpos-de-prova e fotografias Luiz Paulo Júnior pela ajuda na confecção dos gráficos e formatação da tese. Ney Diegues Pacheco pela ajuda nas fotografias.

À Joel pela ajuda na Microscopia e EDS.

Aos amigos Tarcísio e Gláucia pela ajuda em todo este período

Aos funcionários Alecy e Flávio sempre prestativos quando precisei.

À meus pais e irmãos, pessoas fundamentais na minha vida. Principalmente Fábio Freitas pelo estímulo que me deu na decisão de fazer este curso. Este trabalho é dedicado a vocês.

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 A CORROSÃO DE LIGAS A BASE DE NÍQUEL-CROMO E NÍQUEL-CROMO-TITÂNIO OBTIDAS EM DIFERENTES PROCESSOS DE FUNDIÇÃO

Leandro Freitas Silva

Outubro/2004

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho teve como objetivo analisar os processos corrosivos de duas ligas de uso odontológico, fundidas tanto por maçarico quanto por indução, através de métodos eletroquímicos e análise de superfície utilizando microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura com análise EDS. Os resultados mostraram que a liga a base de níquel-cromo apresentou resistência a corrosão maior em relação à liga a base de níquel-cromo-titânio em todas as condições ensaiadas. A liga a base de níquel-cromo-titânio apresentou pite a partir do próprio potencial de corrosão em saliva artificial contendo fluoreto. Ambos os processos de fundição apresentaram microporosidades equivalentes e não foram observadas diferenças significativas com relação ao desempenho à resistência à corrosão. As análises de superfície da liga a base de níquel-cromo-titânio mostraram que o titânio encontra-se na forma de precipitado, e não em solução sólida.

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

EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF NICKEL-CHROMIUM AND
NICKEL-CHROMIUM-TITANIUM ALLOYS OBTAINED BY DIFFERENT FUSING
PROCESSES

Leandro Freitas Silva

October/2004

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metalurgic Materials Engineering

The aim of work was to analyze the corrosive processes of two dental alloys, casted by torch flame and by induction using electrochemical methods and surface analysis with optical microscopy and scanning electron microscopy with EDS analysis. The results showed that the nickel-chromium based alloy presented a higher corrosion resistance in relation to the nickel-chromium-titanium based alloy in all assayed conditions. The nickel-chromium-titanium showed pite since his own corrosion potential in fluoride containing artificial saliva. Both processes of casting presented equal microporosities and no significant differences were observed in relation to the clinical performance related to the corrosion resistance. The surface analysis of the nickel-chromium-titanium based alloy demonstrated that the titanium is present in the precipitate form, not in solid solution.

ÍNDICE

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	x
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	xi
1 – INTRODUÇÃO	01
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1 – Metais Níquel, Cromo e Titânio	05
2.2 – Corrosão	11
2.3 – Corrosão em Ligas a Base de Níquel-Cromo e Níquel-Cromo-Titânio	19
2.4 – Citotoxicidade e Biocompatibilidade de Ligas de Uso Odontológico	43
2.5 – Salivas Artificiais	59
2.6 – Fundições Odontológicas	62
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	77
3.1 – Materiais Utilizados	77
3.1.1 – Ligas Estudadas	78
3.1.2 – Caracterização Metalográfica das Ligas	80
3.1.3 – Saliva Artificial	81
3.1.4 – Célula de Ensaio Eletroquímico	81
3.1.5 – Aparelhagem	82
3.1.6 – Corpos-de-Prova	83
3.2 – MÉTODOS	92
3.2.1 – Procedimento de ensaios eletroquímicos	92
3.2.2 – Métodos de análise de superfície	92
4 – RESULTADOS	93
4.1 – Análises de Superfície por Microscopia	93
4.2 – Curvas de Polarização Anódica	105
4.3 – Observação da Superfície dos Corpos-de-Prova após a Polarização Anódica	116
5 – DISCUSSÃO	121
6 – CONCLUSÕES	128

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
8 – ANEXO 1	147

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de fases do sistema níquel-cromo (Fonte: Metals Handbook, editado pela ASM INTERNATIONAL, 1973).....	21
Figura 2.2. Núcleos Metálicos Fundidos com ligas à base de níquel-cromo.....	23
Figuras 2.3 e 2.4. Infra-estruturas metálicas em ligas a base de níquel-cromo para Próteses Fixas Metalocerâmicas.....	23
Figura 2.5. Coroas Metalocerâmicas com as infra-estruturas metálicas em ligas a base de níquel-cromo.....	23
Figura 2.6. Abutment metálico a base de níquel-cromo sobre implante ósseo-integrado de titânio comercialmente puro.....	24
Figura 2.7. Curvas de polarização anódica dos materiais estudados com 1 hora de imersão (SILVA 200).....	40
Figura 2.8. Curvas de polarização anódica dos materiais com 24 horas de imersão (SILVA, 2000).....	41
Figura 2.9. Ligas não nobre apresentando processo de corrosão, após anos de uso clínico na cavidade oral.....	43
Figuras 2.10 e 2.11. Mancha escura na gengiva adjacente a uma restauração com núcleo metálico fundido e coroa metaloplástica, ambos com ligas de uso odontológico não nobre.....	44
Figura 3.1. Liga a base de níquel-cromo utilizado no estudo (VERABOND II).....	78
Figura 3.2. Liga a base de níquel-cromo-titânio utilizado no estudo (TILITE).....	78
Figura 3.3. Célula de ensaio eletroquímico utilizado no estudo.....	82
Figura 3.4. Aparelho OMNIMETRA modelo PG- 05.....	82
Figura 3.5. Aparelho JEOL-JSM modelo 5.800 LV.....	83
Figura 3.6. Líquido surfactante WAXIT.....	84
Figura 3.7. Revestimento ligado por fosfato – HEAT SHOCK INVESTMENT.....	84
Figura 3.8. Espatulador à vácuo – TURBOMIX.....	85
Figura 3.9. Blocos de revestimentos no forno.....	85
Figura 3.10. Centrífuga utilizada no estudo (C1, EDG Equipamentos).....	86
Figura 3.11. Chama redutora do maçarico alimentada por gás GLP e oxigênio.....	86

Figura 3.12. Máquina de fundição por indução – NEUTRODYN EASITY.....	87
Figura 3.13. Corpos-de-prova incluídos após a fundição.....	87
Figura 3.14. Corpos-de-prova da liga a base de níquel-cromo incluído.....	88
Figura 3.15. Corpo-de-prova da liga a base de níquel-cromo-titânio incluído.....	88
Figura 3.16. Desinclusão dos corpos-de-prova do revestimento.....	88
Figura 3.17. Corpos-de-prova da liga a base de níquel-cromo desincluídos.....	89
Figura 3.18. Corpos-de-prova da liga a base de níquel-cromo-titânio desincluídos.....	89
Figura 3.19. Corpos-de-prova embutidos em resina.....	90
Figura 3.20. Corpo-de-prova polido até a lixa 600.....	90
Figura 3.21. Corpo-de-prova embutido em resina condutora para análise microscópica de superfície e EDS.....	91
Figura 4.1. Aspecto da superfície da liga Ni-Cr fundida por maçarico, observada por microscópio ótico.....	93
Figura 4.2. Aspecto da superfície da liga Ni-Cr fundida por indução, observada por microscópio ótico.....	94
Figura 4.3. Aspecto da superfície da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico, observada por microscópio ótico.....	94
Figura 4.4. Aspecto da superfície da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução, observada por microscópio ótico.....	94
Figura 4.5. Aspecto da superfície da liga Ni-Cr fundida por maçarico, examinada ao microscópio eletrônico de varredura.....	95
Figura 4.6. Aspecto da superfície da liga Ni-Cr fundida por indução, examinada ao microscópio eletrônico de varredura.....	95
Figura 4.7. Aspecto da superfície da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico, examinada ao microscópio eletrônico de varredura.....	96
Figura 4.8. Aspecto da superfície da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução, examinada ao microscópio eletrônico de varredura.....	96
Figura 4.9. Espectro EDS da área examinada da liga Ni-Cr.....	97
Figura 4.10. Imagem da amostra de Ni-Cr-Ti fundida por maçarico onde foi feita análise EDS (aumento 800 X).....	98

Figura 4.11. Espectro EDS da área central da figura 4.10, da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico.....	99
Figura 4.12. Espectro EDS pontual da área clara da figura 4.10, da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico.....	100
Figura 4.13. Espectro EDS pontual da área escura da figura 4.10, da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico.....	101
Figura 4.14. Imagem da amostra Ni-Cr-Ti fundida por indução onde foi feita análise EDS (aumento de 800X).....	102
Figura 4.15. Espectro EDS da área central da figura 4.14, da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução.....	103
Figura 4.16. Espectro EDS pontual da área clara da figura 4.14, da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução.....	104
Figura 4.17. Figura 4.13- Espectro EDS pontual da área escura da figura 4.14, da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução.....	105
Figura 4.18. Curvas de polarização da liga Ni-Cr fundida por maçarico em saliva artificial sem flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.....	106
Figura 4.19. Curvas de polarização da liga Ni-Cr fundida por indução em saliva artificial sem flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.....	107
Figura 4.20. Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico em saliva artificial sem flúor.....	107
Figura 4.21. Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução em saliva artificial sem flúor.....	108
Figura 4.22. Curvas de polarização da liga Ni-Cr fundida por maçarico em saliva artificial com flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.....	108
Figura 4.23. Curvas de polarização da liga Ni-Cr fundida por indução em saliva artificial com flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.....	109

Figura 4.24. Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico em saliva artificial com flúor.....	109
Figura 4.25. Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução em saliva artificial com flúor.....	110
Figura 4.26. Curvas de polarização das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Ti em saliva artificial sem flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.....	112
Figura 4.27. Curvas de polarização das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Ti em saliva artificial com flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.....	113
Figura 4.28. Curvas de polarização da liga Ni-Cr em saliva artificial sem flúor e com flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.....	114
Figura 4.29. Curvas de polarização das ligas Ni-Cr-Ti em saliva artificial sem flúor e com flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.....	115
Figura 4.30 - Curva de polarização das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Ti em saliva artificial sem flúor e com flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.....	116
Figura 4.31 - Aspecto da liga Ni-Cr fundida por maçarico antes e após polarização, em meio sem flúor (Aumento de 200X).....	117
Figura 4.32 - Aspecto da liga Ni-Cr fundida por indução antes e após polarização, em meio sem flúor (Aumento de 200X).....	118
Figura 4.33 - Aspecto da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico antes e após polarização, em meio sem flúor (Aumento de 200X).....	118
Figura 4.34 - Aspecto da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução antes e após polarização, em meio sem flúor (Aumento de 200X).....	118
Figura 4.35 - Aspecto da liga Ni-Cr fundida por maçarico antes e após polarização, em meio com flúor (Aumento de 200X).....	119
Figura 4.36 - Aspecto da liga Ni-Cr fundida por indução antes e após polarização, em meio com flúor (Aumento de 200X).....	119

Figura 4.37 - Aspecto da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico antes e após polarização, em meio com flúor (Aumento de 200X).....	119
Figura 4.38 - Aspecto da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução antes e após polarização, em meio com flúor (Aumento de 200X).....	120

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Série eletroquímica padrão (MATTSON, 1996).....	16
Tabela 2.2. Composição aproximada (% peso) e propriedades mecânicas das ligas de Ni-Cr com alto e baixo teor de cromo.....	19
Tabela 2.3. Ligas utilizadas no estudo de LANDESMAN et al (1981).....	26
Tabela 2.4. Composição da saliva artificial de Meyer modificada utilizada no estudo de TAI et al. (1992).....	29
Tabela 2.5. Composição média das ligas (wt%) para coroas e pontes convencionais (RECLARU e MEYER, 1995).....	30
Tabela 2.6. composição média das ligas (wt%) para coroas metalocerâmicas (RECLARU e MEYER, 1995).....	31
Tabela 2.7. Resultados obtidos das ligas convencionais para coroas e pontes convencionais (RECLARU e MEYER, 1995).....	32
Tabela 2.8. Resultados obtidos das ligas para coroas metalocerâmica (RECLARU e MEYER, 1995).....	32
Tabela 2.9. Composição (wt%) das ligas do estudo de ROACH (2000).....	36
Tabela 2.10. Comparação entre os parâmetros de corrosão de ligas de níquel-cromo antes e após a queima da porcelana (ROACH, 2000).....	37
Tabela 2.11. Composição das ligas utilizadas no estudo (SILVA, 2003).....	39
Tabela 2.12. Medidas de potencial de corrosão e potencial de pite das ligas estudadas (SILVA 2003).....	39
Tabela 2.13. Composição das ligas utilizadas (wt%) (SCHMALZ, G. et al,1998).....	49
Tabela 2.14. Resultados da liberação de íons no meio obtidos por espectrometria de emissão atômica (SCHMALZ et al.1998).....	50
Tabela 2.15. Composição da liga Talladium CB- 75 (STANFORD E AQUILINO, 1999).....	51
Tabela 2.16. Composição da liga Talladium CB-60 (STANFORD E AQUILINO, 1999).....	52

Tabela 2.17. Composição da liga Talladium Tilite Premium (STANFORD E AQUILINO, 1999).....	52
Tabela 2.18. Efeito de íons liberados de ligas dentais (em ppm) sobre o metabolismo de fibroblastos gengivais humanos (MESSER e LUCAS, 1999).....	53
Tabela 2.19. Efeito de íons liberados de ligas dentais (em ppm) sobre o metabolismo de fibroblastos gengivais humanos (MESSER e LUCAS, 1999).....	53
Tabela 2.20. Ingestão diária normal de metais (WATAHA, 2000).....	56
Tabela 2.21. Liberação diária de massa de ligas dentais relativo a uma coroa com 2 a 3 cm ² de área (WATAHA, 2000).....	57
Tabela 2.22. Elementos metálicos de ligas dentais com conhecido potencial mutagênico, e, ou, carcinogênicos (WATAHA, 2000) (CASTELLAS, 2001).....	58
Tabela 2.23. Composição e especificações das ligas estudadas (OLIVEIRA JUNIOR, 1991).....	68
Tabela 2.24. Composição (wt%) das ligas de uso odontológico (KEDICI et al., 1998).....	71
Tabela 2.25. Soluções de salivas artificiais e valores de pH (KEDICI et al., 1998).....	72
Tabela 2.26. Resultados obtidos (KEDICI et al., 1998).....	73
Tabela 3.1. Liga a base de níquel-cromo (Ni-Cr) – VERA BOND II- Lote nº 020702.....	79
Tabela 3.2. Liga a base de níquel-cromo-titânio (Ni-Cr-Ti) – Tilite Star – Lote nº 012703.....	80
Tabela 3.3. Composição da saliva sintética utilizada nos ensaios de corrosão.....	81
Tabela 4.1. Resultados da análise EDS da liga Ni-Cr.....	97
Tabela 4.2. Resultado da análise EDS da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico. Análise na área central da figura 4.10.....	98
Tabela 4.3. Resultado da análise EDS da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico. Análise pontual na área clara da figura 4.10.....	99

Tabela 4.4. Resultado da análise EDS da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico. Análise pontual na área escura da figura 4.10.....	100
Tabela 4.5. Resultado da análise EDS da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução. Análise na área central da figura 4.14.....	102
Tabela 4.6. Resultado da análise EDS da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução. Análise pontual na área clara da figura 4.14.....	104
Tabela 4.7 - Resultado da análise EDS da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução. Análise pontual na área escura da figura 4.14.....	105
Tabela 4.8 - Potencial de corrosão e potencial de pite das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Ti em saliva artificial (mVxECS).....	111
Tabela 4.9 - Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e de pite (E_{pite}) das ligas fundidas polarizadas no meio sem flúor (S/ Flúor) e com flúor (C/ Flúor).....	117

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

ADA	American Dental Association
Ag	prata
Al	alumínio
Au	ouro
Be	berílio
C	carbono
cm	centímetro
cm ²	centímetro quadrado
Co	cobalto
Cr	cromo
Cu	cobre
EDS	espectrometria por dispersão de energia
Fe	ferro
Ga	gálio
GPa	giga pascal
H	hidrogênio
I	índio
kg/cm ²	quilograma por centímetro quadrado
MEV	microscopia eletrônica de varredura
mg	miligrama
ml	mililitro
Mn	manganês
mm	milímetro
mm ²	milímetro quadrado
Mo	molibdênio
MPa	mega pascal
μm	micrômetro
μg/litro	micrograma por litro
Ni	níquel

Ni-Cr	níquel-cromo
Ni-Cr-Ti	níquel-cromo-titânio
°C	grau Celsius
Pd	paládio
Pt	platina
rpm	rotação por minuto
Si	silício
Sn	estanho
Ti	titânio
V	vanádio
Zn	zinco

1 – INTRODUÇÃO

A substituição de estruturas dentárias perdidas por lesões cariosa, fraturas, traumas ou outros fatores, através de restaurações do tipo metálica fundida é uma prática que data do século passado através de rudimentares processos de fundição. Atualmente com os recursos que possibilitam a obtenção de fundições mais precisas e com a evolução dos conhecimentos e pesquisas, existem centenas de ligas de uso odontológico.

As ligas de uso odontológico contêm no mínimo quatro componentes e, freqüentemente, seis ou mais, sendo, portanto, metalurgicamente complexas. Podem tomar parte destas ligas mais de 25 elementos da tabela periódica que podem ser nobres ou não, dentre os quais temos ouro, paládio, prata, níquel, cromo, titânio, berílio, alumínio, cobre, platina, ferro, molibdênio, tungstênio, zinco, índio, irídio, estanho, gálio, manganês, boro e carbono, sendo que a maior parte deles ainda não tiveram suas propriedades biológicas devidamente estudadas (ANUSAVICE, 1998).

As primeiras ligas usadas na odontologia foram as de ouro, nas quais sua resistência à oxidação preponderava sobre as demais propriedades praticamente desconhecidas na época. Com estudos e pesquisas verificou-se que, além da capacidade de resistir ao processo corrosivo, as diferentes ligas de ouro apresentavam excelentes propriedades mecânicas, como a facilidade de fundição e acabamento devido a sua ótima maleabilidade, uma mínima contração de fundição, excelente biocompatibilidade, seja com os tecidos moles adjacentes ou com as estruturas dentárias, além de sua passividade com o meio oral, o que as transformou nas ligas de uso odontológico mais utilizados até a metade do século passado, utilização esta que vai desde reabilitações unitárias até reabilitações extensas (LANE, 1909) (COLEMAN, 1928) (SHELL, 1927) (SELBACH, 1956) (SKINNER E PHILLIPS, 1962) (RUHNKE, 1964) (VIEIRA, 1964).

As ligas à base de ouro permanecem sendo a melhor opção para as reabilitações dentárias, do ponto de vista de propriedades físicas, mecânicas e biológicas, porém os trabalhos realizados com ligas áureas têm um custo extremamente elevado, e com os agravos econômicos mundiais, poucos pacientes possuem condições financeiras para a sua execução. Com isto inúmeras pesquisas foram feitas, desde o início do século passado, em diferentes países com o intuito de desenvolver novas ligas metálicas de uso odontológico

para poderem ser utilizadas como possíveis substitutas ou alternativas viáveis às ligas de ouro.

As primeiras ligas odontológicas alternativas surgiram com a necessidade de melhorar as propriedades mecânicas do ouro puro até então utilizado por sua alta resistência à corrosão. Uma das opções utilizadas foi a diminuição da quantidade de ouro na composição das ligas. Com a evolução dos conhecimentos, foram sendo desenvolvidas ligas de ouro, acrescentando outros metais à sua composição inicial, entre eles cobre, prata e zinco, atingindo resultados clínicos altamente satisfatórios, sendo então classificadas como ligas não nobres (PHILLIPS, 1993) (MONDELLI, 1995) (ANUSAVICE, 1996) (O'BRIEN, 1997). Com o custo do ouro cada vez mais elevado, as ligas alternativas de metais básicos ou não nobres vêm-se tornando mais presente em pesquisas e uso clínico. O mercado odontológico apresenta atualmente uma grande variedade de ligas não-áuricas, tanto de procedência nacional como internacional, destinadas a substituir as ligas de ouro na confecção de estruturas para prótese parcial removível, restaurações fundidas unitárias, restaurações com sistema metalocerâmico, além de próteses parciais fixas e reabilitações orais extensas.

As ligas à base de prata-estanho, cobre-zinco, prata-paládio e cobre-alumínio foram desenvolvidas para confecção de restaurações unitárias, bem como as ligas de cobalto-cromo para confecção de infra-estrutura de prótese parcial removível e as ligas de níquel-cromo para restaurações metalocerâmicas, próteses parciais fixas e reabilitações orais.

Estas ligas a base de níquel-cromo começaram a ser desenvolvidas a partir de 1930 e, embora necessitem de técnicas de fundição especiais, com procedimentos laboratoriais diferenciados, apresentam excelentes propriedades mecânicas, além de resistência à corrosão no meio bucal (PHILLIPS, 1993) (MONDELLI, 1995) (ANUSAVICE, 1996). Estas ligas de metais não-nobres possuem baixa densidade, custo inferior quando comparadas às ligas áureas e alta resistência a corrosão, sendo consideradas ligas substitutas e não mais ligas alternativas para estes tipos de trabalhos odontológicos (NEISSER e CARVALHO, 1989).

Entretanto, em consequência da presença de metais não nobres na composição de ligas substitutas (consideradas quando contém menos de 75 % do seu peso de ouro, platina e outros metais nobres) para restaurações fundidas, vários autores entendem que a grande

limitação de indicação das mesmas reside principalmente na inadequada resistência ao manchamento e à corrosão (VIEIRA, 1964) (MONDELLI, 1969) (MONDELLI, 1995) (ANUSAVICE, 1996).

Clinicamente, embora estas ligas possam proporcionar trabalhos acessíveis, em especial para faixas populacionais de menor poder aquisitivo, o fator custo não deve ser determinante na seleção de uma liga metálica. A seleção para o uso de uma liga metálica deve basear-se, primordialmente, no desempenho clínico e laboratorial de cada produto, devendo o profissional possuir conhecimentos, não apenas sobre as marcas comerciais, separadamente, mas sobre cada tipo de liga comercialmente disponível. É necessário ao profissional considerar e compreender algumas propriedades importantes, tais como: intervalo ou zona de fusão, contração de fundição, facilidade de acabamento e polimento, densidade, módulo de elasticidade, resistência à tração, dureza, resistência à corrosão, biocompatibilidade, dentre outras, das quais dependerão o desempenho e o sucesso de cada trabalho protético obtido por meio de fundição (BARAN, 1983) (MOFFA, 1983) (ASGAR & ASFAEI, 1985) (PHILLIPS, 1986) (MONDELLI, 1995).

Acredita-se que, junto com o entendimento das propriedades físicas, mecânicas e químicas dos materiais dentários, também, seja necessário ter conhecimento das respostas biológicas desencadeadas nos tecidos vivos, pois muitos materiais utilizados em Odontologia têm a capacidade de alterar a atividade biológica quando em contato com os mesmos (O'BRIEN, 1982) (GEIS-GERSTORFER, J., 1994) (KEDICI et al., 1998).

Vários autores têm alertado para possíveis riscos à saúde, local e sistêmica, da liberação de íons metálicos a partir de restaurações e próteses dentais metálicas (MAHALLAWI e ZIDAN, 2000) (WATAHA et al., 2001). Estes riscos podem estar significativamente alterados em consequência do processo de corrosão, acidificação do meio, tratamento térmico sofrido durante o processamento, microestrutura e interação com outros metais ou componentes da dieta (BAYRAMOGLU et al., 2000) (TAHER e AL JABAD, 2003).

Em referência aos possíveis efeitos deletérios devido à toxicidade dos íons liberados tem-se também extensa literatura (MEYER, 1998) (CATELAS et al., 2001) (HORNEZ et al., 2002) relatando inclusive o potencial alérgico de algumas ligas principalmente as que

contêm níquel em sua composição e também menções ao potencial carcinogênico de algumas delas (WATAHA, 2000).

Isso gera a inequívoca necessidade de um progresso maior nas pesquisas que estudem as variáveis condicionantes do comportamento dessas ligas metálicas na cavidade oral e que busquem soluções para melhorar sua biocompatibilidade e qualidades mecânicas, buscando características físico-químicas comparáveis com as ligas de ouro.

O presente trabalho teve como proposição avaliar possíveis porosidades existentes na superfície das ligas a base de níquel-cromo e níquel-cromo-titânio fundidos através dos processos de fundição por maçarico e por indução, bem como analisar a forma como o titânio encontra-se nas ligas a base de níquel-cromo-titânio. Avaliar a resistência a corrosão, através de métodos eletroquímicos, das ligas a base de níquel-cromo e níquel-cromo-titânio em soluções de saliva artificial com e sem a presença de fluoretos. Caracterizar metalograficamente, através da microscopia ótica, eletrônica de varredura e análise de EDS (Espectrometria por Dispersão de Energia), a superfície dos corpos-de-prova fundidos pelos diferentes processos de fundição e salivas artificiais.

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Metais Níquel, Cromo e Titânio

O níquel (Ni) é um elemento metálico de cor branca prateada, duro, maleável, dúctil, ferro-magnético, capaz de auto-lustre e resistente à corrosão por água salgada ou doce, gases úmidos e secos, ácidos, álcalis e halogenados (MENDES, 1980) e foi descrito no passado como um dos mais comuns alergênicos e o mais potente sensibilizador dentre todos os metais, sendo descrito como o “alergênico de contato onipresente”. Investigações recentes vêm sendo feitas a respeito de sua suspeita carcinogenicidade e/ou mutagenicidade (SCHMALZ et al., 1998) (STANFORD e AQUILINO, 1999) (WATAHA et al., 2001) (ZAVANELLI, 2003) (SILVA, 2003).

Isto foi analisado em um amplo estudo envolvendo 3.287 pacientes suecos com eczema, relatado em 1953 por SKOG e THYRESSON. A alergia ao níquel foi determinada através de testes por contato usando sulfeto de níquel a 5%. Reações positivas foram encontradas em 9,4% das mulheres e 7,9% dos homens. Quando classificados pela ocupação, um aumento significativo na sensibilidade ao níquel comparado com outros agentes sensibilizantes foi encontrado em homens empregados em construções, estabelecimentos e armazéns, e em mulheres empregadas em escritórios. A alta sensibilidade ao níquel pela mulher foi atribuída ao aumento do contato com objetos chapeados com níquel no trabalho e em casa. Com relação aos homens em construções, estabelecimentos e armazéns podem ser explicados pelo aumento na manipulação de ferramentas revestidas com níquel.

Para MASTROMATTEO (1967) há uma forte evidência epidemiológica indicando que os trabalhadores, nas indústrias onde são manipulados certos compostos de níquel, apresentaram um incremento na incidência de tipos específicos de câncer.

SUNDERMAN e MASTROMATTEO (1975) demonstraram que as partículas de níquel menores do que 4µm, subsulfeto de níquel e óxido de níquel, são as responsáveis maiores pelos casos de câncer de pulmão.

MOFFA et al. (1977) preocupados com a crescente utilização de ligas odontológicas contendo níquel realizaram um trabalho com 20 pacientes: 10 com comprovada alergia ao

níquel e 10 pacientes controle. Testes de contato foram realizados no sentido de determinar a sensibilidade a sais de níquel, sais de cromo em ligas não nobres. Utilizaram, como controle, uma liga áurica. Três semanas após este primeiro teste, foi realizado outro, intrabucal, com um aparelho removível de acrílico com uma “janela”, contendo os metais em estudo. As avaliações foram feitas após 48 e 96 horas. Como resultado os autores concluíram que dos 10 pacientes alérgicos ao níquel, 30% apresentaram reação intra-oral após 48 horas. Nenhum sinal foi verificado nos pacientes do grupo controle.

Verificando a incidência de alergia ao níquel, foi notado que a porcentagem de incidência em mulheres é superior à incidência em homens. Na realidade, o níquel é a fonte mais comum de dermatite de contato em mulheres. Em 1979, uma extensa análise através de testes de contato foi feita por PRYSTOWSKY para se obter uma indicação mais precisa da incidência de alergia ao níquel, e os resultados mostraram uma proporção de 10/1 de mulheres para homem (incidência total de 8%/0,8%) que responderam positivamente ao teste dermatológico, com a idade média de incidência alérgica calculada em 38,8 anos. Conclusão igual obteve BLANCO-DALMAU et al. em 1984 e COVINGTON et al. em 1985, após estudos com a mesma metodologia.

Acredita-se que a causa principal é a exposição crônica ao antígeno, freqüentemente através de jóias e utensílios de aço inoxidável. Brincos para orelhas furadas são considerados os mais agressivos, porque as hastes são normalmente feitas em ligas de níquel banhadas de ouro, e este banho tende a sofrer uma descontinuidade, possibilitando a exposição ao níquel.

A área médica não está isenta de objetos contendo níquel que induzam alergia. Tais objetos usados em medicina e odontologia incluem implantes de junta, juntas de articulação, dispositivos de osteossíntese, próteses, dispositivos intra-uterinos, grampos cirúrgicos para pele, equipamentos de infusão, prótese de válvula mitral, eletrodos elétricos transcutâneos de estimulação de nervos, eletrodos de eletrocardiograma e agulhas de acupuntura. Artefatos dentais específicos incluem dispositivos de fixação e próteses fixas e removíveis.

O níquel produz mais reações alérgicas do que todos os outros metais combinados segundo MOFFA em 1977.

A ANSI/ADA (1982) recomenda que ligas contendo mais do que 1% de níquel não devem ser utilizadas por indivíduos que apresentam hipersensibilidade ao metal níquel.

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 (COUNCIL ON DENTAL MATERIALS, INSTRUMENTS AND EQUIPMENT, 1982). A média de ingestão diária de níquel, por pessoa, é de 300µg (BERGMAN et al., 1982).

Recomenda-se que pacientes altamente sensíveis não devem exceder o limite de 0,06 mg para a concentração de níquel de uma única vez. A quantidade de níquel em uma única dose, que irá induzir uma resposta alérgica em pacientes não sensíveis a este metal foi calculada em 0,6 a 2,5 mg (COVINGTON et al., 1985).

Em estudos sobre a sensibilidade causada pela presença do níquel, JONES em 1986, concluiu que pacientes com histórico anterior de sensibilidade ao citado metal, necessariamente não apresentariam problemas com o uso de prótese dental que contivesse tal elemento químico.

Porém o contato com o níquel pelos indivíduos sensíveis pode produzir amplo espectro de reações de hipersensibilidade dermatológica (JONES et al., 1986), sendo uma das causas mais comuns de dermatite por contato, especialmente em mulheres.

A alergia ao níquel é freqüentemente diagnosticada pelo teste dermatológico, no qual o antígeno é colado no antebraço e o paciente reporta a incidência local de vesículas ou urticária e que a liberação de níquel é proporcional à acidez do ambiente. A comparação entre a capacidade de solubilização do antebraço com a complexa química da cavidade oral não é evidente, conseqüentemente, este tipo de teste não é considerado o mais eficiente caminho para se detectar sensibilidade a metais.

Tem sido demonstrado que o níquel é encontrado em toda parte da crosta terrestre e do oceano, está presente nas plantas e mamíferos, 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 o níquel (COUNCIL ON DENTAL MATERIALS, INSTRUMENTS AND EQUIPMENT, 1982), sendo praticamente impossível a não exposição ao mesmo (COVINGTON, 1985) (DEGUSSA, 1989).

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).

NEISSER e CARVALHO (1989) afirmaram que o níquel está presente na crosta terrestre e na água do mar, nos vegetais e nos mamíferos, apresenta atividade biológica “in vitro” afetando certos sistemas enzimáticos; possui baixo peso atômico e duas valências intercambiáveis; não é tóxico para os mamíferos, salvo em doses adstringentes. Concluíram que a toxidez do níquel em mamíferos, após a ingestão por via oral, é muito baixa, comparando-se à dos metais essenciais.

A sensibilização pelo níquel parece ser apanágio dos trabalhadores na indústria deste metal, como a mineração, fundição, refinação e eletrodeposição (NEISSER e CARVALHO, 1989).

Segundo MOFFA (1982), não há evidências experimentais de que os compostos de níquel sejam carcinogênicos quando administrados por via oral ou cutânea. Porém, os dentistas e técnicos que trabalham com essas ligas devem se preocupar com essas questões de saúde. A inalação de poeiras de usinagem e vapores de fundição, bem como o contato da pele com os metais devem ser considerados na escolha das ligas.

O níquel deve ser visto com cuidado pelos técnicos. Embora a carcinogenicidade do níquel puro ainda não tenha sido comprovada, alguns compostos orgânicos como vapores de carbonila de níquel e a inalação da poeira de níquel provaram ser carcinogênicos em estudos com animais.

Entre esses trabalhadores, é significativo observar que o intervalo de tempo médio entre a exposição inicial e o aparecimento de tumores nasais foi de 31,6 anos. Conseqüentemente, tem sido sugerido que os estudos das ligas de níquel deveriam necessariamente durar pelo menos trinta anos. É importante ressaltar que na Suécia e Alemanha o uso das ligas à base de níquel é proibido (DEGUSSA, 1989).

Os riscos do potencial carcinogênico do níquel são menos prováveis de serem adquiridos por pacientes odontológicos e cirurgião dentista quando comparados com os técnicos de laboratórios. Devido à grande exposição por tempo prolongado ao pó a ao

vapor do níquel, os técnicos devem estar protegidos adequadamente de modo a minimizar tais riscos. Porém poucas pesquisas têm sido realizadas para determinar o potencial carcinogênico do níquel nestes profissionais. Além do mais, estudos em humanos e animais são necessários para determinar os reais efeitos da exposição ao níquel no sistema reprodutor. Enquanto isso, equipamentos específicos e procedimentos que minimizem a exposição de técnicos ao vapor e ao pó devem ser identificados para reduzir a concentração no ar de níquel em laboratórios protéticos e também em consultórios odontológicos (PHILLIPS, 1998).

O elemento metálico cromo (Cr) é encontrado na natureza em combinação com outros metais (MENDES, 1980), promovendo dureza, resiliência e resistência à corrosão quando presente em pelo menos 6% da concentração total da liga (CALLISTER, 2002).

Os sais de cromo e seus ácidos têm sido responsabilizados como agentes extremamente sensibilizantes para o ser humano, 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.

A exposição aos cromatos pode ocorrer através da manipulação de detergente, alvejantes, cremes de barbear, loções, tapetes, pinturas amarelas e de cor laranja, colas e categutes. Entretanto, ligas contendo cromo ou objetos revestidos com cromo não produzem dermatite por contato em pacientes sensíveis a este metal. A dermatite, que muitas vezes ocorrem nestes pacientes sensíveis ao cromo, é devida ao contato com outro metal que não o cromo (MORRIS et al., 1992).

O titânio (Ti) foi isolado na natureza pela primeira vez há cerca de 200 anos, mas a utilização desse material data de apenas cinquenta anos. Ele tem sido um dos mais importantes metais utilizados na indústria, devido as suas atrativas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão. O maior ímpeto para o seu desenvolvimento foi dado pelas indústrias aeroespaciais e bélicas, em virtude de ser considerado leve e resistente, oferecendo várias soluções para a engenharia (ZAVANELLI, 2000).

O titânio é um elemento metálico abundante na natureza, que apresenta em sua forma pura um alto ponto de fusão, de aproximadamente 1670° C, e excelentes propriedades físicas e biológicas, como baixa densidade, alta resistência à corrosão e ótima

compatibilidade biológica com o meio bucal. Estas propriedades qualificam-no de maneira elevada no meio odontológico. Porém, apresenta o inconveniente de sofrer corrosão em meios contendo ácido fluorídrico, embora seja resistente a outros meios ácidos.

O titânio comercialmente puro é encontrado em vários graus, diferenciado pela quantidade de oxigênio, nitrogênio e ferro existente. Por apresentar uma alta solubilidade em oxigênio e nitrogênio, o titânio quando aquecido em ambiente superior a 500°C em ambiente sem vácuo, pode produzir corrosão, o qual se deve a uma difusão de oxigênio e nitrogênio para a sua superfície do metal. Esta contaminação deve ser evitada, pois provoca perdas significativas nas propriedades do titânio, além de ser essencial para que a cerâmica possa ser sinterizada sobre a liga (GUIA DE LIGAS TALLADIUM DO BRASIL LTDA, 2000). O titânio possui resistência à corrosão extremamente alta, no meio bucal, o que favorece a sua utilização em trabalhos protéticos. A utilização do titânio em implantes dentários provém de muitos anos, provando a sua excelente biocompatibilidade com o meio bucal. Mais recentemente, ligas de titânio combinados com outros metais têm sido proposto para utilização em trabalhos protéticos, como núcleo metálico fundido, restaurações metálicas fundidas, estrutura para próteses fixas e abutments sobre implantes (GUIA NOBELBIOCARE, 1998) (GUIA DE LIGAS TALLADIUM DO BRASIL LTDA, 2000).

2.2 – Corrosão

Pode-se verificar, pela revisão da literatura, que a preocupação com a corrosão e o manchamento das ligas metálicas usadas em restaurações dentais na cavidade oral existem há mais de um século.

Em 1881, já preocupado com o processo de corrosão, ROBINSON colocou ligas contendo ouro 14 quilates e prata, ouro 14 quilates e cobre e ouro 14 quilates, prata e cobre sob a ação da mistura de ácido nítrico e água na proporção de 2:1. O autor aferiu a perda de peso das ligas e concluiu que a liga de ouro com prata ou cobre era menos susceptível à corrosão do que a liga de ouro com prata e cobre juntos. Afirmou também que a liga de ouro somente com prata resistiu melhor do que a liga somente com cobre.

PLEASURE (1928) relatou que os fatores que afetam a corrosão dos metais são: composição e estrutura da liga (homogeneidade, história de tratamento térmico, manipulação mecânica, etc.), natureza do meio e diferença de potencial elétrico que pode ser interno, devido à heterogeneidade do metal e também fatores externos, tais como contato com outros metais e ligas. Para o autor, a corrosão dos metais resulta de processos eletrolíticos.

LAIN e CAUGHRON (1936) foram os primeiros a estabelecerem os sinais subjetivos e objetivos provocados pela presença de restaurações dissimilares na cavidade oral. Como sinais subjetivos citou (1) o gosto metálico que aparece usualmente depois da colocação das restaurações; (2) aumento da secreção salivar; (3) sensação de ardência ou coceira na boca; (4) ocasionalmente “choque” e sensibilidade no órgão pulpar, especialmente quando restaurações dissimilares ocluem; (5) desconforto geral na boca; irritabilidade, indigestão e perda de peso; (6) dor nevralgica irritante e reflexa através do ramo do nervo trigêmio. Como sinais objetivos listaram: (1) desintegração e descoloração das restaurações metálicas; (2) decomposição da liga; (3) eritema e empalidecimento da mucosa e outras evidências de irritação crônica; (4) proeminência e sensibilidade das papilas linguais no seu dorso e nas margens; (5) erosão e ulceração da mucosa bucal com formação de áreas geográficas na língua; (6) leucoplasia devido à irritação crônica; (7) raramente, mudanças patológicas no sangue, no rim e outros órgãos. No estudo verificaram ainda que as lesões bucais próximas das restaurações eletropositivas em muitos casos mostraram um excesso

de metais, acreditando-se que esses fenômenos podem ser explicados considerando as forças galvânicas eletromotrizes e a eletrólise resultante e que existem forças eletromotrizes geradas pelo fluido gengival e saliva, atuantes nos metais dissimilares gerando correntes galvânicas. Observaram que a direção dessa força é aquela esperada, baseando-se na posição relativa desses metais na série eletromotriz, e que a força eletromotriz da saliva é maior do que aquela devida ao fluido gengival.

MUENCH (1969) afirmava ser a corrosão no meio bucal um dos grandes problemas das ligas obtidas de metais não nobres.

GREENER et al. afirmaram que em 1972 não havia especificações que definiam explicitamente os limites aceitáveis à corrosão e biocompatibilidade das restaurações metálicas usadas na odontologia.

SKINNER e PHILLIPS (1973) afirmaram que, mesmo havendo uma diferença técnica definida, é clinicamente difícil distinguir entre os fenômenos de manchamento e corrosão e os termos são muitas vezes usados indistintamente na literatura dental. Consideram o manchamento como uma descoloração da superfície de um metal, ou mesmo uma ligeira perda ou alteração no brilho ou lustre. Na cavidade oral o manchamento ocorre usualmente da formação de depósitos duros e moles na superfície da restauração. Manchas ou descoloração provêm de pigmentos produzidos por bactérias, drogas contendo ferro e mercúrio, além de poderem originar-se pela formação de uma película de óxidos, sulfetos e cloretos, que poderá ter um caráter protetor. Entretanto, usualmente é o primeiro passo para o processo corrosivo. Quanto à corrosão, os autores afirmam ser uma real desintegração do metal por uma reação com o ambiente, dividindo-a também em corrosão química e eletroquímica, conclusão esta que corrobora o estudo de VIEIRA em 1967.

Em 1977, HODGES definiu quatro mecanismos básicos pelos quais se verifica corrosão em ligas metálicas existente na cavidade oral: o primeiro é o ataque uniforme das superfícies metálicas, o segundo é o ataque no sulco gengival, onde a circulação de oxigênio é reduzida, o terceiro é o ataque em pontos de pequenos defeitos na superfície das peças metálicas estabelecendo então pequenas células galvânicas em razão da deposição da placa nestes defeitos e, o quarto, é o ataque provocado por reações galvânicas em decorrência de metais diferentes colocados na boca. Mesma conclusão chegaram KELLY e ROSE (1983) que afirmaram também que os quatro mecanismos podem atuar em conjunto,

complicando muito o entendimento de sua importância relativa, principalmente pela complexidade da cavidade bucal.

HODGES (1977) afirmou também que três abordagens podem ser usadas para testar as ligas de uso odontológico quanto ao manchamento: testes de imersão acelerada “in vitro”, a fim de classificar as ligas em termos de resistência à corrosão e determinar os tipos de corrosão a qual cada liga está sujeita ou imune, medidas eletroquímicas com sensibilidade para apurar taxas de corrosão extremamente baixa além do julgamento clínico.

As informações emitidas pela AMERICAN DENTAL ASSOCIATION (ADA), em 1980, afirmavam que ligas metálicas que contêm menos de 75% de seu peso em metais nobres, fatalmente apresentam manchas e corrosão.

POURBAIX (1983) classificou alguns metais que podem ser utilizados para implantes cirúrgicos e uso odontológico, sendo uma parte metais nobres, que mantêm uma superfície realmente metálica: ouro, irídio, platina, ródio, rutênio, paládio, prata e ósmio e outros que são metais passivos cobertos por uma camada de óxido protetor: titânio, nióbio, zircônio e cromo. Para tal uso afirma também que o ouro, platina, paládio e prata são comumente utilizados em ligas com estanho e cobre enquanto o cromo é utilizado com o ferro, níquel e molibdênio e o titânio com o alumínio e o vanádio.

O pré-requisito principal de qualquer metal ou liga para uso intra-oral é que não devam originar produtos de corrosão. O meio bucal é propenso a induzir a formação de produtos de corrosão, pois a boca é um meio úmido e continuamente sujeito a flutuações de temperatura. Os alimentos e líquidos ingeridos tem intervalos amplos de pH, ácidos são liberados durante a degradação das substâncias alimentares, além da presença de água, oxigênio e os cloretos também estarem presentes na saliva. Todos estes fatores ambientais contribuem para o processo de degradação conhecida como corrosão (PHILLIPS, 1984).

BERGMAN (1986) afirmou que a resistência à corrosão não é uma propriedade intrínseca do metal ou da liga. A interação com a cavidade oral tem uma influência decisiva. Fatores como as variações na composição e propriedade da saliva, nos alimentos, bebidas e drogas habitualmente usadas, bem como medida de higiene oral e forças oclusais são fatores que complicam a estimativa da corrosão clínica que realmente ocorrerá. Conclui

que, em conjunto aos ataques corrosivos, podem resultar também alterações dimensionais, estruturais e perda de resistência.

VIEIRA em 1987 verificou a existência de modificação nas superfícies de ligas metálicas devido à presença de agentes externos como o ar, a água, a saliva e soluções ácidas e alcalinas, chamando essas alterações de corrosão. Observou, também, que o nível de corrosão depende da composição das ligas e do tipo de agentes químicos presentes no meio incluindo-se a variação de temperatura.

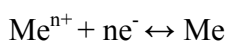
FRAKER (1988) afirmou que a corrosão de um metal de uso corpóreo é bastante crítica, pois é um fator adverso que afeta a biocompatibilidade e integridade mecânica. Metais e ligas usadas para implantes corpóreos devem apresentar uma resistência à corrosão que é o resultado do crescimento do filme de proteção superficial, além de estarem em um estado passivo com um filme do óxido protetor apresentando alta resistência à corrosão no meio salino. A corrosão e dissolução do filme são mecanismos para introdução de íons no corpo e que uma extensa quantidade de íons liberados de próteses podem resultar em uma reação biológica adversa e iniciar uma falha mecânica. Afirmou também que pequenas mudanças na composição das ligas como as alterações microestruturais de tamanho de grão, precipitados, localização de precipitados e presença de impurezas podem resultar em mudanças significativas na diminuição da resistência à corrosão.

Em 1990 CAVALCANTE et al. advertiram que, sob determinadas condições as ligas metálicas usadas em aplicações biomédicas podem sofrer corrosão particularmente quando expostas a meios cloretados como os fluidos do corpo humano. Os autores afirmaram que é necessário avaliar a suscetibilidade à corrosão por pites das ligas utilizadas em aplicações biomédicas, através de ensaios de polarização potenciodinâmico anódicos em solução de cloreto de sódio. Esclareceram que a forma de corrosão por pites 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 como uma trinca, atuando como desencadeadores do processo de corrosão sob tensão e corrosão por fadiga, que podem levar à fratura do material.

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

Segundo MONDELLI (1995) a resistência de uma liga metálica à corrosão está diretamente relacionada à sua composição. Quanto mais nobre o metal predominante em uma liga, maior a sua resistência ao processo corrosivo. Entretanto, existem também metais não-nobres como o cromo e o alumínio que, dependendo da sua proporção na liga, podem conferir resistência à corrosão, uma vez que a sua reação com o oxigênio ocorre muito rapidamente e o seu produto forma sobre a superfície metálica uma película protetora denominada camada passivadora, impedindo assim o processo de corrosão (PHILLIPS, 1993).

MATTSON (1996) afirmou que quando um metal é exposto a uma solução aquosa contendo íons deste metal, o fenômeno de polarização ocorre na superfície do metal, ou seja uma oxidação dos átomos do metal para os íons metálicos e uma redução dos íons metálicos para os átomos do metal, de acordo com a fórmula:



Afirmou também que apesar de existir uma série eletroquímica padrão, mostrada na tabela 2.1, que se refere aos potenciais de eletrodo dos metais em condições padronizadas, ao analisar as reações do eletrodo de acordo com os valores do potencial padrão, verificou que um metal que corresponde a um relativo potencial padrão alto, ex. cobre, pode ser dito um metal nobre. E um metal que, por outro lado, corresponde a um baixo potencial padrão, ex. níquel e titânio, podem ser dito um metal não nobre.

Tabela 2.1 - Série eletroquímica padrão (MATTSON, 1996).

REAÇÃO DO ELETRODO	POTENCIAL PADRÃO DO ELETRODO (V) x EHS
$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$	+1,42
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}$	- 0,28
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	- 0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	- 0,76
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ti}$	- 1,63
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1,71

Isto, porém é apenas conceitual, pois a série eletroquímica padrão aplica-se somente sobre a superfície do metal sem óxido e sem nenhuma atividade reativa, apresentando um equilíbrio do metal com seus íons, sendo um processo reversível. Na prática as superfícies do metal são cobertas por filmes de óxidos, constituindo em um processo irreversível no equilíbrio metal e íons quando este filme é degradado.

GENTIL (1996) definiu a corrosão como sendo uma deterioração sofrida por um material, geralmente metálico, em consequência da ação química e eletroquímica do meio-ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material tais como: desgastes, variações químicas, ou modificações estruturais. O autor ressalva que para se afirmar da possibilidade do emprego do material, deve ser feito um estudo do conjunto: material metálico, meio corrosivo e condições operacionais.

GENTIL (1996) afirmou também que a corrosão eletroquímica é uma reação de oxidação parcialmente irreversível de um metal, acompanhada de uma reação de redução. Na cavidade oral, a reação de redução é a do oxigênio, uma vez que o meio é ligeiramente

alcalino. A corrosão de um metal é um processo eletroquímico onde o equilíbrio entre a quantidade de átomos do metal que se oxidam, isto é, perdem elétrons se tornando um cátion e dissolvem na solução e os cátions do metal presentes na solução que se reduzem tornando-se átomos do metal, deixa de existir passando a haver uma tendência maior à transformação iônica do que o contrário. Na situação de equilíbrio, o processo de oxidação de átomos do metal e os cátions do metal presentes na solução se equivalem e não há corrosão.

Nas ligas dentais, principalmente as não nobres, a resistência à corrosão dependerá das características do filme de óxidos formado na superfície ou camada de passivação, que varia quanto a sua espessura, estabilidade e grau de proteção. No estudo destes processos, têm sido amplamente utilizados métodos eletroquímicos de análise de corrosão (LEINFELDER, 1997) (GIL et al. 1999). Os testes mais freqüentemente utilizados são o potencial a circuito aberto, curvas de polarização anódica, análise coulométrica e espectrometria de impedância eletroquímica, além de ensaios de perda de massa e análise superficial por microscopia eletrônica de varredura com análise EDS (ASTM-DESIGNATION, 1989).

Em 1996, MULDER et al. estudando a corrosão de ligas intra-orais, concluíram que o processo corrosivo depende da composição e da natureza das ligas, e que a resistência ao referido processo poderia ser aumentada através de técnicas de polimento da superfície.

A American Dental Association (ADA), em 1998, especificou que o manchamento de estruturas metálicas é definido como uma descoloração resultante de reação química ou eletroquímica que produz um produto aderente químico que é significativamente diferente da coloração original do metal polido.

RONDELLI E VINCENTINI em 1999 e MYGIND em 1993 relataram que a caracterização do tipo de corrosão auxilia no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção.

KANEKO et al. em 2000 afirmam que os procedimentos de polimento das superfícies de ligas de uso odontológico podem influenciar seu comportamento eletroquímico de resistência à corrosão. Afirmam também que a influência do polimento na resistência à corrosão de um metal precioso tem menor significância do que ligas de base metal não preciosas a base de níquel-cromo. Os autores recomendam que para um melhor

comportamento eletroquímico e corrosivo o polimento deve ser feito da granulação mais grossa para a mais fina possível, para que possa apresentar a menor rugosidade superficial.

BENATTI et al. (2000) e WATAHA et al. (2001) afirmaram que a variação na composição da saliva do conteúdo de sulfetos, proteínas e ácidos produzidos pela placa dental podem afetar significativamente o mecanismo de corrosão e liberação de íons. Devido a todos estes fatores, têm crescido nos últimos anos o interesse na melhor compreensão dos processos corrosivos sofridos por estas ligas, principalmente com o aumento da utilização clínica de ligas não nobres, devido a alguns fatores já descritos anteriormente, principalmente os econômicos.

2.3 - Corrosão em Ligas a Base de Níquel-Cromo e Níquel-Cromo-Titânio

A formulação da maior parte das ligas de uso odontológico não nobres utilizadas para restaurações metalocerâmicas baseia-se no sistema níquel-cromo (Ni-Cr), provavelmente em decorrência da semelhança das características de expansão térmica com as ligas de ouro e também em função do tipo muito conveniente de óxidos formado, possibilitando uma adequada adesão à cerâmica.

As ligas a base de níquel-cromo foram desenvolvidas a partir do sucesso das ligas de cobalto-cromo, por suas propriedades mecânicas e baixo custo comparado às ligas a base de ouro. Pode hoje ser considerada a verdadeira substituta das ligas nobres nos trabalhos de porcelana fundida sobre o metal (ANUSAVICE, 1996) (MONDELLI, 1995) (SUANSUWAN, 2003).

A composição básica das ligas comerciais existentes é de 67 a 80 % de níquel e 12 a 23% de cromo, conforme a tabela 2.2 que demonstra também propriedades mecânicas destas ligas.

Tabela 2.2 - Composição aproximada (% peso) e propriedades mecânicas das ligas de Ni-Cr com alto e baixo teor de cromo (WATAHA, 2002).

Subclasse	Composição aproximada (% peso)	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza Vickers	Limite de escoamento (MPa, 0.2%)	Coefficiente de expansão térmica ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
Ni-Cr (alto teor de 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

O cromo aumenta a resistência à oxidação e corrosão e também promove o aumento da resistência mecânica na solução sólida que é obtida com a fusão conjunta desses elementos.

Outros elementos presentes em quantidades menores tornam as ligas de níquel-cromo complexas estruturalmente, e suas concentrações variam de acordo com o fornecedor. A seguir são citados alguns destes elementos.

- ◆ Molibdênio (4 a 10%)
- ◆ Alumínio (2 a 4%)
- ◆ Manganês (0,2 a 1%)
- ◆ Titânio (0,1 a 2%)
- ◆ Carbono (0,5 a 1,5%)
- ◆ Berílio (0,5 a 2%)
- ◆ Silício (0,5 a 1,5%)
- ◆ Cobalto (0,5 a 2,5%)
- ◆ Ferro (0,5 a 2,5%)
- ◆ Níbio (2,5 a 3,5%)

Estes elementos de ligas utilizados em menores quantidades têm efeitos variados sobre as propriedades físicas e mecânicas das ligas e contribuem para ligeiras modificações nas proporções do níquel e do cromo. Geralmente esses elementos são empregados para melhorar a fusibilidade e as características de manipulação das ligas, assim como para aumentar a adesividade à porcelana e aumentar a resistência à corrosão.

Manganês e molibdênio podem também estar presentes contribuindo para o aumento da resistência à corrosão. O manganês, em combinação com o silício, pode dobrar a resistência à corrosão do níquel em elevadas temperaturas (EVERHART, 1971) (MONDELLI 1995).

A fase binária do diagrama de fases do sistema níquel-cromo, apresentado na figura 2.1 demonstra uma grande solubilidade sólida do cromo no níquel, tendo como resultado ligas não precipitadas completamente. Aproximadamente 37% de cromo podem permanecer dissolvidas em temperatura ambiente na matriz chamada alfa (α). Por isso alguns elementos são necessários para aumentar a resistência destas ligas, além de serem

responsáveis pela diferença nos comportamentos mecânicos, fundibilidade, e formação de óxidos necessários para união com a porcelana (BARAN, 1983).

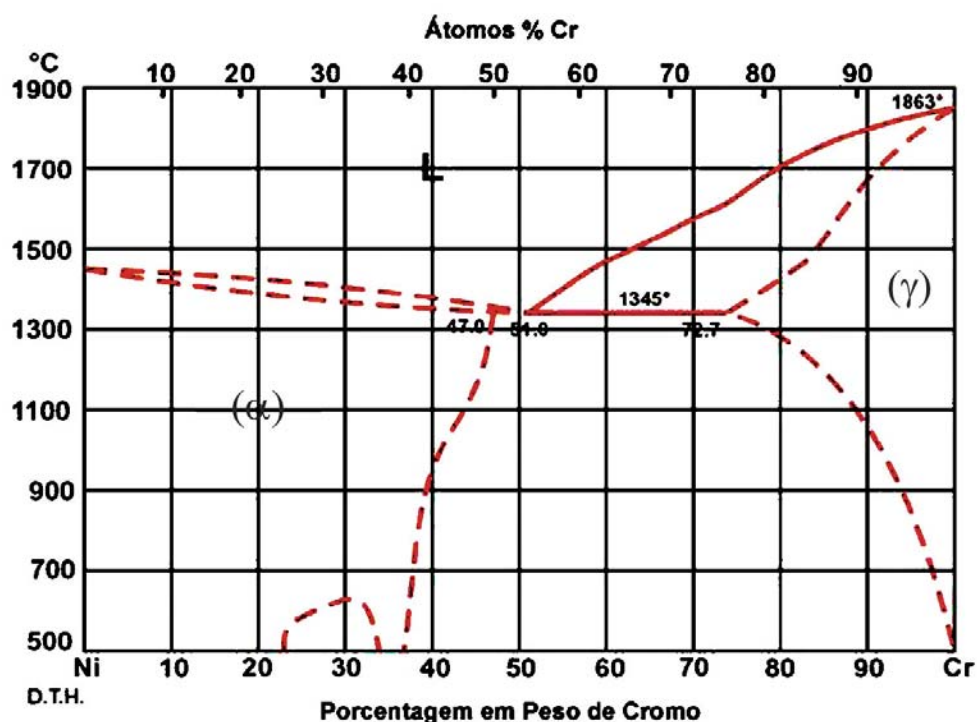


Figura 2.1- Diagrama de fases do sistema Níquel-Cromo (Fonte: Metals Handbook, editado pela ASM INTERNATIONAL, 1973).

Durante a solidificação, ligas de níquel-cromo apresentam uma morfologia dendrítica. (METALS HANDBOOK, 1972). Por esta razão é errôneo comparar o tamanho de grão destas ligas com as de metais nobres. A estrutura dendrítica é acompanhada por uma segregação na composição, evidente na microestrutura de ligas de níquel-cromo.

Apesar de o meio bucal ser extremamente favorável ao processo corrosivo, as ligas de níquel-cromo não são por este facilmente comprometidas. O cromo atua desenvolvendo uma película de óxidos, denominada camada passivadora, que protege a superfície do metal e dificulta a corrosão e manchamento.

A primeira bem sucedida combinação porcelana/liga metálica foi conseguida por volta de 1958, sendo sua origem creditada a WEINSTEIN A. B. (WEINSTEIN, 1962). A

liga formulada pertencia ao sistema ouro-platina-paládio com 80%, 10% e 7% respectivamente, e os restantes 3% consistiam de elementos de liga de índio, estanho e ferro na proporção de 1% cada. Até a década de 70 apenas as ligas nobres para porcelana fundida eram utilizadas e comercializadas, o que acarretava um alto custo nos trabalhos protéticos em metalocerâmicas. Com o propósito de diminuir os custos e favorecer os diferentes níveis sociais da população, começou-se, a partir de 1968, a estudar e pesquisar outras ligas, não nobres, para esta finalidade.

SKINNER e PHILLIPS em 1962 afirmaram que o níquel só podia ser adicionado em pequenas proporções em ligas alternativas às ligas de ouro clássica, pois tornava a liga frágil e baixava a sua resistência à corrosão.

Um dos primeiros trabalhos sobre ligas não nobres foi de POGGIOLI et al. em 1968, que analisaram as propriedades adesivas de algumas ligas à base de ferro-cromo, ferro-cromo-tântalo-nióbio, níquel-cromo-molibdênio e cobalto-níquel-cromo. O melhor resultado foi encontrado com ligas à base de níquel que formaram uma forte união com os opacos de várias porcelanas, enquanto, com as outras ligas, a união formada era muito fraca e a ruptura se dava pelo deslocamento ao longo da interface liga-óxidos metálicos.

Em uma pesquisa comparando a resistência de união metal-porcelana de ligas de níquel-cromo com ligas de ouro em 1972, feita por MOFFA, o autor verificou que a ótima compatibilidade do sistema níquel-cromo com a porcelana fez com que elas fossem a escolha preferencial para o rápido desenvolvimento das ligas alternativas para trabalhos de metalocerâmicas.

MOFFA, em 1983 declarou que a porcentagem de utilização clínica das ligas alternativas aumentou de 37% em 1979 para 66% aproximadamente em 1980.

De acordo com MORRIS et al. (1992) as ligas de base de níquel- cromo apresentam as seguintes indicações: Núcleo Metálico Fundido, Restaurações Metálicas Fundidas, Coroas e Próteses Parciais Fixas Metalocerâmicas e Próteses Parciais Removíveis. (As figuras 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 e 2.6 ilustram indicações de uso de ligas a base de níquel-cromo).



Figura 2.2 – Núcleos Metálicos Fundidos com ligas à base de níquel-cromo.



Figuras 2.3 e 2.4 – Infra-Estruturas metálicas em ligas a base de níquel-cromo para Próteses Fixas Metalocerâmicas. (Gentilmente cedido por CD Ney Pacheco)

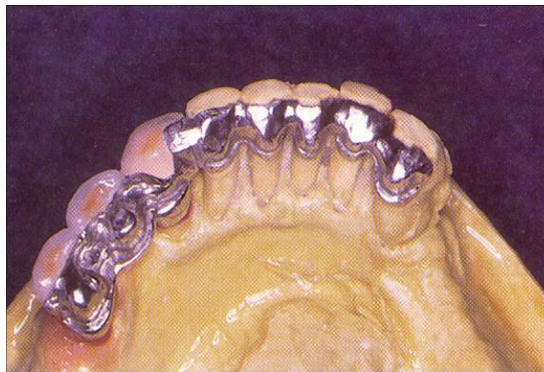


Figura 2.5 – Coroas Metalocerâmicas com as infra-estrutura metálica em liga a base de níquel-cromo.



Figura 2.6 – Abutment metálico a base de níquel-cromo sobre implante ósseo-integrado de titânio comercialmente puro.

A literatura, como podemos observar a seguir, demonstra uma antiga e grande preocupação com as ligas não nobres com relação a corrosão e ao manchamento, por estas apresentarem em suas composições elementos passíveis de causar corrosão .

MEYER E NALLY (1974) avaliaram três ligas de uso odontológico com relação à resistência a corrosão utilizando polarização anódica em solução de saliva artificial. Relataram que os íons cloretos encurtam marcadamente o limite de passivação de ligas a base de níquel-cromo. Os autores concluíram que a liga de ouro tipo III é mais resistente à corrosão que uma liga a base de cobalto-cromo, e esta mais resistente que uma liga a base de níquel-cromo.

MOFFA em 1975 publicou um estudo clínico de quatro anos com 150 unidades de uma nova liga, naquela época, a base de níquel-cromo sem adição de berílio, no qual o metal não mostrou nenhuma tendência à descoloração, manchas, ou outras formas de corrosão.

HODGES (1977) utilizou testes de imersão acelerada “in vitro” e medidas eletroquímicas para determinar a resistência à corrosão de sete ligas a base de níquel-cromo, uma liga a base de cobalto-cromo, uma liga a base de ferro-cromo e uma liga de ouro de baixo quilate. Usou o julgamento clínico para análise dos testes de imersão, sendo utilizado um ácido forte, um agente manchador a base de sulfeto, meios com diferentes

concentrações de íons cloreto e um teste de corrosão por frestas. As medidas eletroquímicas incluíram estudos de polarização anódica e potencial a circuito aberto. O autor observou no teste clínico que as dez ligas comportaram-se bem. Concluiu que as ligas testadas foram resistentes ao manchamento e a corrosão localizada quando as concentrações de cloreto eram equivalentes àquela da saliva, porém corrosões por frestas ocorreram em algumas ligas em meio com alto conteúdo de íons cloreto. Para o autor, porém, o ataque por frestas é pouco provável de ocorrer num ambiente menos agressivo como a cavidade oral. Foi verificada também uma tendência a passivação nas dez ligas estudadas. Deve ser lembrado que a metodologia usada neste estudo foi extremamente simples visto a complexidade do ambiente oral.

ESPEVIK, em 1978 numa pesquisa com ligas do sistema níquel-cromo, atestou que ligas com mais de 16% de cromo apresentam uma maior resistência à corrosão, e que a quantidade de íons na saliva está indiretamente relacionada com a proporção de cromo da liga. Analisou a liga comercial Litecast, a base de níquel-cromo, imersa em saliva artificial, encontrando uma diferença significativamente inferior da resistência à corrosão quando comparada à liga de ouro.

Um programa para avaliar o desempenho clínica por um período de cinco anos, com respeito ao manchamento e corrosão, foi publicado por STURDEVANT e LEINFELDER em 1980, na qual concluíram que ligas com mínimo de 45% de ouro nem mancham nem corroem. Afirmaram também que a deterioração da superfície devido à corrosão em soluções contendo hipoclorito foi mais severa nas ligas a base de níquel-cromo, menor nas ligas de cobalto-cromo e mínima ou nenhuma nas ligas nobres.

LANDESMAN et al. (1981) avaliaram quatro ligas, cuja composição está descrita na tabela 2.3. Foram avaliadas quanto à integridade marginal (“in vitro” e “in vivo”), irritação gengival, sensibilidade dentinária, abrasão, manchamento e corrosão (“in vivo”).

Tabela 2.3 - Ligas utilizadas no estudo de LANDESMAN et al (1981).

Ligas utilizadas	Composição das ligas
Liga Controle	74% ouro 12% prata 9% cobre
Minigold	40% ouro 47% prata 7,5 cobre
WLW	25% paládio 77% prata 4% índio
Litecast	62,5 % níquel 19,5 % cromo 14,5 % cobalto

Os estudos indicaram que as ligas apresentaram resultados semelhantes quanto à adaptação marginal nos testes “in vitro” e “in vivo”. Quanto à irritação gengival, sensibilidade dentária e abrasão, os resultados foram tão adequados quanto os da liga controle. No entanto, com relação ao manchamento e corrosão, houve diferença estatística significativa entre a liga controle, a liga WLW e a liga Litecast, sendo que a liga controle teve 78% das restaurações sem manchamento, seguida da Minigold, do WLW e do Litecast, o que provou que as ligas nobres apresentam uma resistência ao manchamento e a corrosão muito superior em comparação com as ligas a base de metais não-nobres. Os autores, ao analisarem a liga Litecast, também concluíram que ela não se comportou bem em contato com os tecidos gengivais, e relataram ser devido à grande quantidade de níquel na composição da liga.

Autores como MOFFA et al. (1981) não notaram alteração em termos de corrosão em ligas de níquel-cromo depois de cinco anos de controle clínico, bem como a pesquisa de TOWNSEND et al. em 1984, também de natureza clínica, que corrobora estas observações. Essas evidências clínicas foram também confirmadas em ensaios de laboratórios, tais como o realizado por HODGES (1977), utilizando imersão alternada e avaliação visual.

BARAN (1983) indicou que ligas a base de níquel-cromo possuem excelente resistência à mancha e corrosão no meio contendo sulfeto.

KELLY e ROSE (1983) abordaram ligas a base de níquel-cromo (75 a 80% de níquel e 11 a 15% de cromo) citando entre elas o Biobond, o Litecast B e o Unibond. Citaram também ligas à base de cobalto-cromo, de titânio-cobre e de ferro-cromo, recém lançada na época. Após estudos concluíram que o cromo e o cobalto isolados são facilmente corrosíveis. No entanto quando adequadamente combinados, estes elementos podem passivar uma liga, diminuindo a taxa de corrosão. Atestaram que ligas de níquel passivam-se em baixas concentrações de íons cloreto e estão sujeitas à corrosão por frestas quando em meios contendo altas concentrações destes íons. Os autores afirmaram que na cavidade oral sabe-se pouco sobre o comportamento das ligas estudadas, pela atividade das proteínas, enzimas, óxidos orgânicos e outros constituintes do biofilme oral.

Citou WILLIAMS, em 1984, a extraordinária evolução do titânio e das ligas contendo titânio nas áreas médica e odontológica, ressaltando suas principais características, como a excelente biocompatibilidade, a resistência à corrosão e suas propriedades físicas.

LEE et al. (1985) estudaram, utilizando curvas de polarização anódica, quatro ligas à base de níquel-cromo variando na composição com 65 a 80% de níquel, 12 a 18% de cromo e pequenas porções de molibdênio, manganês, alumínio, silício e berílio além de uma quinta liga a base de níquel-cromo (Alcorr) que continha 2% de ferro. Os testes foram conduzidos numa solução de cloreto de sódio a 0,9% em pH 7 ± 1 . As quatro ligas estudadas exibiram uma forte susceptibilidade à corrosão por fendas e pites. A liga Alcorr, contendo ferro, não apresentou susceptibilidade para corroer-se por fendas ou por pite e também exibiu a maior resistência à corrosão. Porém não houve alguma preocupação dos autores com relação à temperatura do estudo.

SANTOS et al. (1988) realizaram uma análise comparativa da resistência à corrosão de quatro ligas comerciais (Resistal-P, Nickron-G, Durabond e Nibon) e uma experimental (desenvolvida no Instituto de Física e Química da USP e no Departamento de Dentística da Faculdade de Odontologia de Bauru-USP) todas à base de níquel-cromo. Para os ensaios de resistência à corrosão empregaram métodos eletroquímicos utilizando quatro meios de imersão: saliva artificial sem íons cloreto, saliva artificial contendo íons cloreto, ácido cítrico e sulfeto de sódio. As curvas de polarização foram levantadas utilizando técnicas

potenciodinâmicas, sendo as varreduras de potenciais feitas no sentido anódico-catódico e os cálculos dos parâmetros para determinar as velocidades de corrosão seguiram o método gráfico. Não houve diferença significativa quanto a perda de massa e taxa de corrosão das ligas. Os autores creditaram os resultados à grande semelhança química das ligas ensaiadas. Concluíram, de modo geral, que as ligas de níquel-cromo, dentre elas a experimental estudada, constituem uma alternativa viável para uso odontológico.

HARCOURT et al. (1990) relataram índices comparativamente pequenos de corrosão quando amostras de níquel-cromo foram imersas em hipoclorito de sódio, ácido clorídrico a temperatura de 37°C. Verificaram que todas as ligas apresentaram resistência ao hipoclorito, enquanto poucas amostras se mostraram resistentes ao ácido clorídrico.

TAI et al. (1992) afirmaram que níquel, cromo e berílio são classificados como carcinogênicos, perigosos e poluentes tóxicos. Relataram que próteses fixas de bases metálicas estão em contato direto com o esmalte, dentina, osso, gengiva e saliva, e que esta exposição com o meio oral provoca contato com fluidos corporais (saliva e sangue). Concluíram que estas interações celulares causam corrosão. Corroborando, estudos como os de BERGMAN (1982), DeLONG (1984), COVINGTON (1985) e BERGMAN (1986) mostraram que ligas de bases metálicas não nobres podem liberar íons de níquel e berílio como resultado da atividade corrosiva de diversos níveis de pH intra-oral.

No estudo, TAI et al. testaram a hipótese de que a atrição de ligas de níquel-cromo em contato com dentição oposta poderia resultar no aumento da quantidade de níquel, cromo e berílio liberado no corpo humano. Um total de 21 coroas foram confeccionadas com uma liga de níquel-cromo contendo aproximadamente 75% de níquel, 13% de cromo e menos de 1,8% de berílio, cimentados em dentes naturais recém extraídos e colocados no articulador com dentes naturais ou entre as próprias coroas simulando a mastigação. Foi utilizada a solução de saliva artificial de Meyer modificada, cuja composição é mostrada na tabela 2.4, a 37° C em uma célula de simulação.

Tabela 2.4 - Composição da saliva artificial de Meyer modificada utilizada no estudo de TAI et al. (1992).

Componentes	Quantidade (mg)
KCl	0,40
NaCl	0,40
Na ₂ HPO ₄ H ₂ O	0,69
Na ₂ S	0,005
Uréia	1,00
CaCl ₂ H ₂ O	0,795
Água Destilada	1,0 litro

Foi imposta uma carga de 300.000 ciclos mastigatórios, o que equivale a um ano de uso clínico, sendo a saliva artificial coletada com 0, 25.000, 75.000 ciclos e a cada adição posterior de 75.000 ciclos. Cada coleta foi analisada por meio de espectrometria de emissão plasmática atômica induzida (ICP-AES). Foram encontrados níveis de níquel e berílio em todas as amostras, enquanto o cromo foi somente encontrado em poucas amostras e entre coroa com coroa. Os autores concluíram que a dissolução e a mastigação oclusal podem ser fatores para liberação de metais níquel e berílio, e que a concentração de liberação de metais durante o desgaste da mastigação oclusal são duas a três vezes maiores se comparados com a simples dissolução.

LAUTENSCHLAGER E MONAGHAN em 1993, estudando as ligas contendo titânio, discutiram suas principais características, tais como sua baixa densidade e sua excelente resistência à corrosão. Relataram que essas vantagens, associadas à sua excelente biocompatibilidade, abrem caminhos para novas pesquisas no desenvolvimento desse material para uso odontológico.

O uso cada vez mais acentuado das ligas de níquel-cromo nos trabalhos clínicos, aliado aos testes laboratoriais vem proporcionando mais confiança na indicação das mesmas devido às características tais como: módulo de elasticidade superior, densidade

menor, menor flexibilidade, alongamento satisfatório e custo mais acessível que as ligas nobres (MONDELLI, 1995). Numerosos critérios têm de ser definidos antes de se seleccionar um sistema adequado e/ou formular uma liga alternativa. De maneira ideal, uma liga para associação com porcelana deve ter certas propriedades tais como: ser biocompatível, apresentar resistência ao manchamento e corrosão além de não ser tóxica, promover uma boa adesão com a porcelana, produzindo uma nítida junção entre o metal e a porcelana, ter uma expansão compatível com a do material cerâmico, apresentar boas características de fundição, permitindo a obtenção de peças bem ajustadas, além de possuir um alto módulo de elasticidade, coeficiente de escoamento adequado e possibilitar um bom acabamento e polimento (MONDELLI, 1995).

RECLARU e MEYER, em 1995, avaliaram, por análise coulométrica, a resistência à corrosão de algumas ligas de uso odontológico, cujas composições são indicadas nas tabelas 2.5 e 2.6.

Tabela 2.5 - Composição média das ligas (% peso) para coroas e pontes convencionais (RECLARU e MEYER, 1995).

Alto teor de ouro	Au	Ag	Pd	Pt	Cu	Zn	
	42,78 a 56,36	11,52 a 31,04	2,30 a 5,27	0 a 3,32	20 s 31,51	0 a 5,35	
Baixo teor de ouro	Au	Ag	Pd	Pt	Cu	Zn	
	31,95 a 36,58	29,82 a 30,89	6,05 a 8,10	0 a 0,26	23,89 a 27,20	1,86 a 3,34	
Liga de prata	Au	Ag	Pd	Pt	In	Cu	Zn
	0 a 11,81	41,74 a 62,72	18,26 a 30,31	0 a 6,23	0 a 16,78	0 a 22,97	0,81 a 2,98
Não precioso	Au	Ni	Cr	Mo	Co	Si	Cu
	42,1 a 42,8	24,58 a 25,57	17,34 a 17,40	0,99 a 1,05	0,09	11,55 a 12,08	1,51 a 1,58

Tabela 2.6 - Composição média das ligas (% peso) para coroas metalocerâmicas (RECLARU e MEYER, 1995).

Alto teor de ouro	<i>Au</i> 61,61 a 83,81	<i>Ag</i> 1,47 a 4,68	<i>Pd</i> 2,32 a 28,91	<i>Pt</i> 6,09 a 11,60	<i>Fe</i> 0 a 1,02	<i>Cu</i> 0 a 1,10	<i>In</i> 0,63 a 5,50	<i>Sn</i> 0 a 2,73	
Baixo teor de ouro	<i>Au</i> 36,67 a 38,51	<i>Ag</i> 0 a 12,90	<i>Pd</i> 37,71 a 50,02	<i>Ga</i> 0 a 2,99	<i>Cu</i> 0 a 8,16	<i>In</i> 2,42 a 10,30	<i>Sn</i> 0 a 2,34		
Ligas base paládio	<i>Au</i> 0 a 1,02	<i>Ag</i> 0 a 31,46	<i>Pd</i> 57,26 a 81,05	<i>Ga</i> 0 a 12,28	<i>Cu</i> 0 a 15,14	<i>In</i> 0 a 5,77	<i>Sn</i> 0 a 12,66		
Não Preciosa	<i>Ni</i> 63,22 a 79,56	<i>Cr</i> 13,56 a 24,58	<i>Mo</i> 1,70 a 6,63	<i>Co</i> 0 a 0,3	<i>Ti</i> 0 a 2,27	<i>Fe</i> 0 a 1,89	<i>Be</i> 0 a 9,03	<i>Si</i> 1,90 a 3,14	<i>Mn</i> 0 a 0,53

O meio de ensaio utilizado foi a saliva artificial de Fusayama a 37°C, de pH 5,0, que apesar de não simular os componentes orgânicos da saliva, apresenta resposta eletroquímica muito próxima à da saliva natural. A célula de corrosão usada foi uma célula de vidro padrão. O controle potenciodinâmico foi feito por um potenciostato utilizando-se contra eletrodo de platina, e, como eletrodo de referência, calomelano saturado_(ecs).

Os seguintes passos foram seguidos:

- i) Imersão no eletrólito por 24 h;
- ii) Borbulhamento de nitrogênio por 2 h para desaerar o meio;
- iii) Levantamento da curva de polarização linear e cálculo da resistência de polarização;
- iv) Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas catódica e anódica;
- v) Divisão das curvas de polarização anódicas em 3 zonas distintas: Zona I, do potencial de circuito aberto (após 24hs de imersão) até +300mv_(ecs), Zona II, de 300 a 700mv_(ecs), Zona III, de 700 a 1000mv_(ecs).
- vi) Análise de superfície, por microscopia eletrônica de varredura e EDS, antes e após os ensaios.

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 2.7 e 2.8.

Tabela 2.7 - Resultados obtidos das ligas convencionais para coroas e pontes convencionais (RECLARU e MEYER, 1995).

Liga	Potencial de circuito aberto (mV)_{ecs}	Resistência polarização (Kohms)	ZonaI (mC)	ZonaII (mC)	ZonaIII (mC)
Alto teor ouro	94,78	1409,94	0,20	0,99	81,68
Baixo teor ouro	76,50	1207,34	0,08	4,90	244,11
Prata	101,60	946,05	0,39	175,69	266,51
Não preciosa	-146,20	79,28	17,96	1339,47	3359,85

Tabela 2.8 - Resultados obtidos das ligas para coroas metalocerâmica (RECLARU e MEYER, 1995).

Liga	Potencial de circuito aberto (mV)_{ecs}	Resistência polarização (Kohms)	ZonaI (mC)	ZonaII (mC)	ZonaIII (mC)
Alto teor ouro	188,63	1974,33	0,20	0,24	1,96
Baixo teor ouro	197,67	3372,44	0,01	0,52	2,77
Paládio	191,00	2290,16	0,05	0,66	1,89
Não preciosa	211,00	36,69	193,59	1963,66	513,67

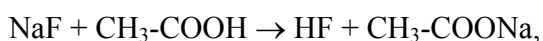
A partir dos resultados, os autores concluíram que as ligas de metais nobres apresentaram resistência à corrosão mais elevada do que as ligas de metais não nobres, como pode ser observado pelos altos valores de resistência de polarização para as ligas de alto teor de ouro usadas para trabalhos convencionais para próteses totalmente metálicas (1409,94 Kohms) e das ligas para metalocerâmicas (1974,33 Kohms) e, também, pelos baixos valores de corrente apresentados pelas ligas não nobres para metalocerâmicas principalmente na faixa de potencial até 700 mV_(ecs).

Observou também que as ligas contendo níquel apresentaram baixa resistência à corrosão, enquanto que as ligas com menor teor de cobre, bem como as ligas de paládio, apresentaram uma boa resistência à corrosão, porém bem inferior as ligas contendo ouro na composição.

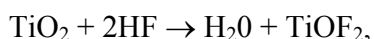
LAING, em 1997, descreveu o titânio como sendo o mais biocompatível e resistente à corrosão dentre os materiais metálicos para uso intra-oral. Contudo, afirmou que a formação protetora de óxido pode ser afetada pelo uso excessivo de agentes preventivos em odontologia, tais como polimentos profiláticos e aplicação tópica de flúor.

TOUMELIN-CHEMLA et al. (1996) afirmaram que nos últimos 40 anos houve um rápido desenvolvimento da utilização de géis fluoretados profiláticos para a prevenção e diminuição da doença cárie. Entretanto os autores alertaram o fato de que em meios fluoretados, e em especial soluções de ácidos fluoretados, o titânio é facilmente degradado. Este fenômeno é interpretado como sendo um resultado da incorporação de íons fluoreto na camada de óxidos, o que faz com que a propriedade protetora fique consideravelmente reduzida. Concluíram que atenção deve ser dada ao uso de géis fluoretados profiláticos na presença de pH ácido, principalmente na presença de implantes osseointegrados e restaurações metálicas cujas ligas contenham titânio, pois o titânio, que é conhecidamente resistente à corrosão, sofre uma importante degradação no meio ácido fluoretado, em consonância com o estudo de YAMAGUCHI e OTSUDA (1976), que foram os primeiros a descrever a desintegração do titânio quando sem presença de uma solução de HF a 48% durante um curto período de tempo.

YAMAGUCHI e OTSUDA (1976) relataram que uma pequena quantidade de fluoreto, na presença de meio ácido, induz a seguinte reação química:



e que moléculas de ácido fluorídrico podem reagir com óxido de titânio:



apresentando uma união do oxifluoreto no titânio em estado sólido. Os autores afirmaram que este fator é indutor de vários defeitos estruturais na camada protetora de óxidos, fazendo com que esta proteção seja consideravelmente perdida.

NAKAGAWA et al. (2002) relataram que o oxigênio associados à fluoretos na saliva afetam significativamente a resistência a corrosão de ligas de titânio e do titânio comercialmente puro.

Em 1997, LEINFELDER afirmou que, dentre as ligas de uso odontológico, aquelas a base de níquel são as mais utilizadas para restaurações metálicas. Relatou ainda que, apesar destas ligas serem utilizadas por muitas décadas e existirem muitas controvérsias sobre o poder alergênico e cancerígeno do níquel, poucos problemas clínicos tem sido documentados. O autor concluiu que a definição do risco a longo prazo de ligas contendo níquel e cromo necessita de novas pesquisas, pois os seus reais riscos intra-orais ainda não foram determinados.

KEDICI et al. (1998) após pesquisas concluíram que o titânio provou ter uma alta resistência à corrosão, porém diminuída se unida com um metal com alto potencial corrosivo. Relataram que ligas contendo cromo, níquel e molibdênio são resistentes à corrosão. Entretanto, pequenas variações em suas composições afetam sua resistência à corrosão. Concluíram também que as ligas nobres apresentaram mínimas taxas de corrosão, por causa dos metais nobres presentes.

Em 1999, SÁNCHEZ et al. estudaram a resistência à corrosão de seis ligas metálicas usualmente utilizadas na clínica odontológica, utilizando métodos eletroquímicos, bem como análise da liberação de íons metálicos em saliva a 37° C. Concluíram que a liga de níquel-cromo exibiu uma baixa resistência à corrosão e grande quantidade de íons foi liberada, e que o titânio apresentou uma pequena taxa de liberação de íons e uma boa resistência à corrosão devido à formação de um filme de passivação na superfície do metal. Relataram que as ligas contendo uma grande concentração de metais nobres provaram ter a melhor resistência à corrosão.

BENATTI et al. (2000) fizeram uma avaliação “in vivo” e “in vitro” de duas ligas de cobre-alumínio (Cu-Al e Cu-Al-Zn), comparando-as com uma liga de níquel-cromo (Ni-Cr). Os corpos-de-prova foram confeccionados em cera com 10.0x2.0x1.0 mm, sendo depois incluídos em um revestimento fosfatado e fundidos com chama de maçarico respeitando as recomendações dos fabricantes.

Para os testes em vitro foram utilizadas três soluções artificiais, sendo elas

1) saliva artificial de 1000 cm³ com 0,96 g KCl, 0,674 g NaCl, 0,0405 g MgCl₂.6H₂O, 0,117 g CaCl₂.2H₂O, 0,091g K₂HPO₄, 0,11g metil p-hidroxibenzoato, 8,0 g carboxi-metil-celulose de sódio, 24,0 g 70% solução de sorbitol;

2) solução aquosa de 0,9% de cloreto de sódio;

3) uma solução de 1,0% de sulfato de sódio.

Para cada condição experimental, cinco corpos-de-prova de cada material foram imersos nas soluções durante três meses.

Para os testes “in vivo” foram selecionados pacientes portadores de próteses totais que necessitavam trocá-las. Os corpos-de-prova foram fixados com resina a base de metacrilato de metila autopolimerizável na parte bucal ou palatina das próteses, deixando uma superfície exposta, sendo colocados dois corpos-de-prova da mesma liga em cada prótese e testadas nos seguintes sítios:

- Em contato fechado com a mucosa palatina, estando sujeita a uma limpeza parcial;
- Em contato direto com a cavidade oral, considerando ser uma superfície que propicia uma limpeza completa;
- Exposta para a cavidade oral, sendo feito um túnel através da resina na qual a saliva possa circular, porém impossibilitado a limpeza.

Como resultados os autores relataram que as ligas de níquel-cromo tanto “in vitro” como “in vivo” não apresentaram sinais de corrosão, apenas uma perda de brilho. Entretanto, as ligas de cobre-alumínio apresentaram sinais característicos de corrosão, especialmente “in vitro”, quando imersas por três meses na solução de sulfeto, na qual as ligas tornaram-se pretas, bem como as ligas de Cu-Al-Zn pelo mesmo período no sulfeto de sódio, que apresentaram uma superfície do cinza escuro ao preto. Também nos testes “in vivo”, as ligas à base de cobre-alumínio nos sítios onde não possibilitavam limpeza após os três meses, apresentaram uma aparência parecendo do cinza claro ao cinza escuro. Os resultados provaram serem as ligas de níquel-cromo muito superiores em relação às de cobre-alumínio com relação à resistência a corrosão.

ROACH et al., observaram, em 2000, que as ligas de níquel-cromo sofrem um aumento na taxa de corrosão após a queima da porcelana para a confecção de peças metalocerâmicas e que este comportamento se deve a diminuição nos níveis de cromo e molibdênio dos óxidos protetores superficiais. Em contrapartida, as ligas que possuem

baixos níveis de cromo não apresentaram variações significativas em termos de resistência à corrosão, antes e após a queima. Contudo apresentaram um desempenho inferior em relação àquelas com alto teor de cromo. Este fato pode ser observado pela análise dos dados da tabela 2.9, onde se apresenta a composição das ligas analisadas, e na tabela 2.10, que apresenta os valores de potencial e corrente das ligas medidos antes e após a queima da porcelana.

Ligas como a Biobond, Verabond II e Verabond não apresentaram aumento significativo nos valores de correntes aferidos antes e após a queima da porcelana, o que indica que o tratamento térmico sofrido por estas ligas não altera a sua resistência à corrosão, já as ligas com alto teor de molibdênio, como a Neptune e a Litecast, apresentaram variações significativas nos valores de correntes medidos antes e após a queima.

Tabela 2.9 - Composição (% peso) das ligas do estudo de ROACH (2000).

Neptune	Ni - 63	Cr - 22	Mo - 9	Ti, Y - traços	—	—
Litecast	Ni - 68,5	Cr - 15,5	Mo - 14	Al - 1	Si, Mn - traços	—
Rexalloy	Ni - 67	Cr - 14	Mo - 8	Ga - 7,5	—	—
Vera Bond II	Ni - 74,5	Cr - 11,5	Mo - 3,5	—	—	—
Vera Bond	Ni - 76,9	Cr - 12,6	Mo - 5	Al - 2,9	Be - 2	Co - 0,5
Biobond	Ni - 80,7	Cr - 13,3	V - 4	Be - 1,8	—	—

Tabela 2.10 - Comparação entre os parâmetros de corrosão de ligas de níquel-cromo antes e após a queima da porcelana (ROACH, 2000).

Liga	E_{corr} (mV)ecs		I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
	Antes	Após	Antes	Após
Neptune	$-122,3 \pm 76,3$	$-150 \pm 66,4$	$0,07 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,38$
Litecast	$-162,6 \pm 31,3$	$-183 \pm 34,7$	$0,06 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,20$
Rexalloy	$-206,3 \pm 30$	$-199,7 \pm 2,22$	$0,20 \pm 0,05$	$2,1 \pm 1,7$
Vera Bond II	$-169 \pm 22,7$	$-181,4 \pm 64,9$	$0,12 \pm 0,05$	$2,8 \pm 4,4$
Vera Bond	$-183,7 \pm 37,1$	$-171,7 \pm 17,3$	$4,92 \pm 2,14$	$5,53 \pm 3,14$
Biobond	$-173,3 \pm 9,2$	$-156,6 \pm 13,7$	$5,58 \pm 2,48$	$3,44 \pm 0,66$

WATAHA et al. (2001) estudaram o comportamento de ligas a base de ouro-paládio, ouro-platina, paládio-cobre-gálio, paládio-prata, ouro-cobre-prata, ouro-prata-cobre, prata-paládio e níquel-cromo em soluções aquosa salina com 0,85% de cloreto de sódio e uma solução salina com 3% de cera albumina bovina (BSA) que é um meio biológico contendo proteína. As ligas permaneceram durante uma semana nas soluções e foi usada para se avaliar a corrosão por espectrometria de absorção atômica sobre a superfície exposta da liga. Como resultado os autores observaram que em quase todos os elementos ocorreu maior liberação de íons na saliva salina, exceto para o níquel. Os autores concluíram que o metal níquel não sofreu influência quanto a sua liberação em relação à solução de salina-proteína.

BUMGARDNER (2001) relatou que ligas de níquel-cromo com quantidade reduzida de cromo e molibdênio e/ou com adição de berílio exibem distribuição não-homogênea de cromo, molibdênio e oxigênio em suas superfícies e se tornam susceptíveis a aceleração do processo de corrosão. Associou a baixa concentração de cromo e molibdênio com a aceleração da taxa de corrosão, além de associar um complexo óxido presente na superfície e um alto conteúdo de cromo e molibdênio a uma alta resistência a corrosão por pite/crêvice.

KUPHASUK et al. (2001) comparou a resistência a corrosão do titânio comercialmente puro e cinco ligas de titânio, através de métodos eletroquímicos em solução de Ringer a 37°C. Indicaram como resultados que o titânio comercialmente puro e o Ti-5Al-2.5Fe apresentaram as maiores resistências a corrosão e que o Ti-5Al-3Mo-4Zr, Ti-6Al-4V, e NiTi as menores. Os autores concluíram que todas as ligas de titânio apresentaram algum tipo de óxido como camada de passivação após o teste eletroquímico.

HUANG, em 2003, observou diferenças significativas quanto ao desempenho em corrosão entre várias ligas de níquel-cromo, em função de sua composição. Através de análises de impedância eletroquímica, medidas de potencial e de resistência à polarização, ficou demonstrado que as ligas com maior quantidade de cromo e de molibdênio apresentaram maior resistência à corrosão. A igual conclusão chegaram anteriormente BUMGARDNER (1993), BARRET et al (1993) e BAYRAMOGLU et al. (2000),

HUANG (2003) também concluiu em seus estudos de que as ligas de níquel-cromo, que continham o metal titânio em sua composição, não apresentaram um melhor desempenho quanto à corrosão, se comparadas com ligas que não continham este metal. Isto leva a crer que as pequenas quantidades de óxido de titânio (< 6 at%) presentes no filme de passivação destas ligas não aumentariam a resistência à corrosão. A mesma conclusão também chegou BENATTI et al.(2000) com testes “in vivo” .

Como conclusões o autor afirmou que as ligas de níquel-cromo com titânio apresentaram menor resistência à corrosão do que as ligas de níquel-cromo sem titânio. A quantidade de titânio, detectada no filme de passivação da liga de níquel-cromo-titânio foi menor do que 6 %, teor este, segundo o autor, incapaz de proporcionar alguma melhoria na resistência à corrosão das ligas de níquel-cromo.

SILVA (2003) fez um estudo comparativo do desempenho de ligas a base de ouro, prata-paládio, níquel-cromo e níquel-cromo-titânio por meio de ensaios eletroquímicos, como levantamento de curvas de polarização anódica, curvas corrente X tempo, ensaios de impedância eletroquímica, além de métodos de análise de superfície. A composição das ligas utilizadas no estudo é apresentada na tabela 2.11.

Tabela 2.11 - Composição das ligas utilizadas no estudo (SILVA, 2003).

Ligas Estudadas	Composição Nominal
Ouro	Au-73%/ Pt, Pd-8%/ Ag, Cu e outros-19%
Prata-Paládio	Au-7%/ Pd-25%/ Ag, Cu e outros-68%
Níquel-Cromo	. Ni-59,6%/ Cr-24,0%/ Mo-9,8%
Níquel-Cromo-Titânio	Ni-60 a 76%/ Cr- 12 a 21%/ Mo-4 a 14%/ Ti-4 a 16%

Foi utilizada a saliva artificial indicada por Mondelli (MONDELLI, 1995) cuja composição será apresentada no item 3.1.3.

Foi feita a polarização anódica dos materiais na solução agitada e termostatizada a 37 °C. As medidas de potencial de corrosão e de pite das ligas estudadas estão demonstradas na tabela 2.12.

Tabela 2.12 - Medidas de potencial de corrosão e potencial de pite das ligas estudadas (SILVA 2003).

Ligas	Potencial de corrosão (mV) _{ecs}			Potencial de pite (mV) _{ecs}	
	30 min.	1 hora	24 horas	1 hora	24 horas
Au	-220	-200	+110	—	—
AgPd	+74	+100	+100	+220	+220
NiCr	-165	-175	-150	+450	+300
NiCrTi	-182	-220	-150	+150	+50

Com os resultados da polarização anódica, o autor apresenta curvas de polarização com o material imerso por 1 hora (Figura 2.2) e por 24 horas (Figura 2.3) em saliva artificial.

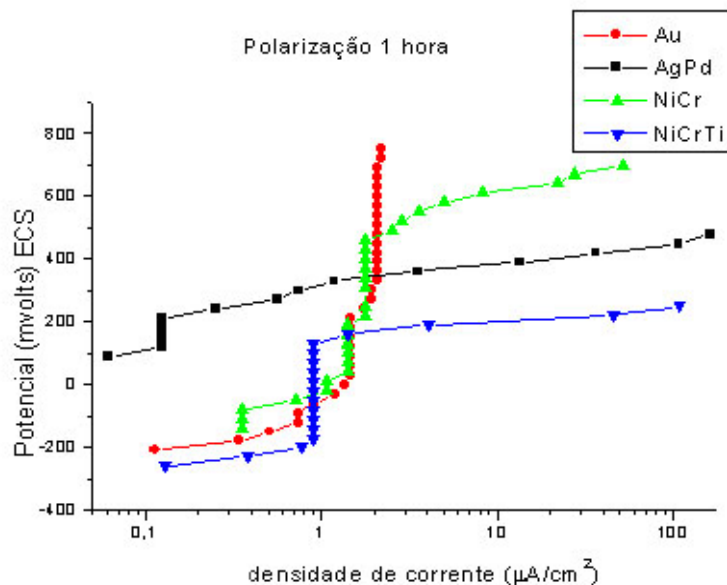


Figura 2.7 - Curvas de polarização anódica dos materiais estudados com 1 hora de imersão (SILVA 200).

Com relação à uma hora de imersão a liga de ouro não apresentou tendência à corrosão localizada na faixa de potencial estudada, enquanto a liga de prata-paládio, por sua vez, apresentou uma estreita faixa de passivação bem próxima ao seu potencial de corrosão, indicando tendência à corrosão localizada. A liga de níquel-cromo apresentou uma boa faixa de passivação a partir do seu potencial de corrosão, porém apresentando a partir daí um aumento brusco de corrente demonstrando tendência do material a sofrer corrosão localizada. Já a liga de níquel-cromo-titânio apresentou uma pequena faixa de passivação, com tendência à corrosão. O autor afirmou que esta foi a liga com menor potencial de pite entre o grupo de materiais estudados.

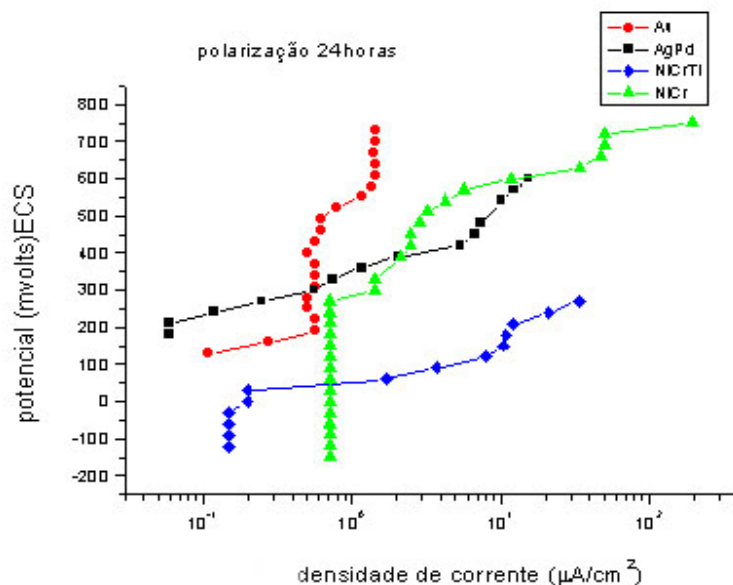


Figura 2.8 - Curvas de polarização anódica dos materiais com 24 horas de imersão (SILVA, 2000).

Após 24 horas de imersão, a liga de ouro apresentou um aumento do potencial de corrosão, tendo, contudo, comportamento anódico bem semelhante ao demonstrado no ensaio com 1 hora de imersão. A liga de prata-paládio, como no ensaio com 1 hora de imersão, apresentou uma estreita faixa de passivação, confirmando a tendência da liga de sofrer corrosão. A liga de níquel-cromo apresentou um pequeno aumento no seu potencial de corrosão e uma redução na faixa de passivação, em relação ao ensaio de 1 hora, sugerindo uma susceptibilidade maior à corrosão com o aumento no tempo de imersão. Já a liga de níquel-cromo-titânio apresentou neste ensaio um aumento no seu potencial de corrosão e também uma estreita faixa de passivação, aumento brusco de corrente, indicando que o material é vulnerável à corrosão localizada. O autor observou também que a liga de ouro apresentou o filme mais protetor, tendo a liga de níquel-cromo-titânio apresentado o filme menos protetor entre os materiais testados.

Foram obtidas também curvas corrente X tempo sendo que a exceção da liga de níquel-cromo-titânio, todos os materiais apresentaram queda nos seus valores iniciais de corrente e a manutenção destes valores em níveis baixos e estáveis com o decorrer do tempo.

Com relação ao resultado de impedância eletroquímica não houve uma diferença significativa entre as ligas a base de ouro, prata-paládio e níquel-cromo-titânio, porém a liga de níquel-cromo apresentou um ângulo de fase maior em valores mais altos de frequência em relação aos demais materiais, além de um módulo de impedância menor comparado ao módulo do níquel-cromo-titânio

Na análise EDS tanto em relação as ligas de ouro, quanto a de prata e a de níquel-cromo, os valores foram compatíveis com a composição nominal proposta pelo fabricante. Já em relação a análise EDS realizada na amostra da liga de níquel-cromo-titânio em diversos pontos diferentes apresentou o mesmo resultado com teores de níquel e cromo nas quantidades esperadas em relação à composição nominal do material. Entretanto, o teor de titânio (0,29%) apresentava-se bem abaixo do indicado pelo fabricante que seria de 4 a 6%. Foi realizada uma análise EDS em uma região de precipitado da amostra que revelou um alto teor de titânio no precipitado, o que justificaria a baixa concentração do elemento em solução sólida na matriz.

GROSGOGEAT et al. (2004) relataram através de métodos eletroquímicos em saliva artificial, ser o titânio comercialmente puro e ligas de titânio aptos para uso odontológico. Os resultados mostraram que tanto o titânio comercialmente puro, como as ligas de titânio apresentaram resistência à corrosão, com a formação de uma camada de passivação, sendo que o titânio comercialmente puro apresentou maior resistência. Porém alertaram sobre o risco da liberação de íons alumínio e vanádio quando estes estão presentes em ligas de titânio. Este fato tem relevância clínica no uso das ligas de titânio, principalmente em implantodontia e em próteses sobre implantes onde a quantidade de oxigênio é menor e ocorre uma maior tendência à corrosão localizada. A mesma conclusão chegaram SERHAN et al. (2004).

2.4 – Citotoxicidade e Biocompatibilidade de Ligas de Uso Odontológico

Nos anos 60 o termo biocompatibilidade não era utilizado com frequência, utilizando-se somente o termo toxicidade. Geralmente a biocompatibilidade de um material usado na clínica dentária é medida com base na citotoxicidade localizada, ou seja, de acordo com as reações sistêmicas e com o potencial alergênico e carcinogênico. Portanto, um material restaurador deve possuir características não prejudiciais à polpa e tecidos moles, não devendo conter substâncias tóxicas dispersíveis que possam ser liberadas e absorvidas pelo sistema circulatório, sendo isentos de agentes potencialmente causadores de reações alérgicas e carcinogênicas (PHILLIPS, 1984). A biocompatibilidade dos metais não costumava ser alvo de muitos questionamentos, porém, hoje em dia, a citotoxicidade das ligas dentais caracteriza-se como um fator de discussão.

A resistência à corrosão se tornou uma preocupação importante no que se refere a qualquer material que fica em contato íntimo com os tecidos e os líquidos corpóreos, pois é um dos parâmetros que determinará a sua biocompatibilidade.

Uma das mais importantes propriedades das ligas de uso odontológico é a biocompatibilidade, pois estarão constantemente em contato com o meio bucal e, às vezes, em íntimo contato com o tecido gengival, e a incompatibilidade entre ambos pode causar consequências muito graves, que vão desde irritações leves até lesões ulceradas nestes tecidos (As figuras 2.8, 2.9 e 2.10 apresentam consequências do processo de corrosão decorrente do meio oral).



Figura 2.9 - Ligas não nobre apresentando processo de corrosão, após anos de uso clínico na cavidade oral. (Gentilmente cedido por CD Márcio Zacché)



Figura 2.10 e 2.11 - Mancha escura na gengiva adjacente a uma restauração com núcleo metálico fundido e coroa metaloplástica, ambos com ligas de uso odontológico não nobre. (Gentilmente cedido por CD Márcio Zacché)

Alguns metais constituintes de determinadas ligas, ou até presentes como impurezas, podem causar certo grau de toxicidade. Porém, as diversas ligas metálicas atualmente empregadas em Odontologia têm apresentado boa compatibilidade biológica, com exceção dos casos de hipersensibilidade.

WOODY et al. (1977) testaram pós e blocos de ligas de níquel-cromo em culturas de tecido. As culturas expostas aos blocos dessas ligas não mostraram nenhuma reação adversa enquanto o contato com as ligas em forma de pó provocou lise e alterações celulares.

FENTON, em 1978, estudou as propriedades alergênicas e carcinogênicas provenientes dos metais que compõe ligas não nobre, em especial o metal níquel, concluindo que a segurança no uso de ligas metálicas e a possibilidade de efeitos adversos à saúde devido à exposição a certos elementos contidos nos materiais têm sido objeto de estudos nos últimos anos, inexistindo, todavia, conclusões definitivas a respeito.

Segundo BLANCO-DALMAU, em 1982, um ponto de grande discussão reside nas vantagens e desvantagens dos metais componentes de ligas não nobres. As principais considerações giram em torno do grau de corrosão e da potencialidade carcinogênica e alérgica das ligas utilizadas em odontologia, especialmente as que têm como base o níquel.

MJOR e HENSTEN-PETTERSEN, em 1983, sugeriram testes e pesquisas sobre os efeitos adversos causados por ligas contendo menos de 75% de metal nobre. Tais trabalhos

apresentaram propostas de discussão de evolução de toxicidade sistêmica, irritação local, carcinogenicidade e respostas alérgicas. Caracterizou como sendo o mais conhecido efeito adverso do uso de ligas alternativas em próteses dentais a reação alérgica, sendo que a frequência do mencionado efeito não é totalmente conhecida.

GLANTZ, em 1984, estudando o aumento do custo das ligas em ouro e observando o aparecimento de ligas metálicas de baixo custo, alertou sobre o possível risco de reações patológicas associadas ao uso de ligas alternativas contendo principalmente em sua composição níquel, berílio e cromo, fazendo, também, ressalvas no tocante a aspectos técnicos.

SHAFER et al. (1987) concluiu que a eliminação de um elemento metálico absorvido por um indivíduo irá depender de sua rota de acesso ao organismo, do número de oxidação e da quantidade do metal. Estes fatores irão influenciar significativamente a sua absorção, distribuição, retenção, meia-vida e excreção, sendo o organismo capaz de eliminar metais, principalmente através da urina, fezes e pelos pulmões.

FRAKER em 1988 afirmou que o primeiro requerimento para qualquer material ser colocado no corpo humano é que este deve ser biocompatível e não causar nenhuma reação adversa no corpo humano. E que corrosão está incluída nos tópicos de biocompatibilidade, pois é um fator importante na liberação de íons metálicos para o meio corporal e degradação do implante metálico.

NEISSER e CARVALHO (1989) utilizaram em seus estudos 48 ratos divididos em 3 grupos, nos quais foram implantados corpos-de-prova de 3 ligas à base de Níquel-Cromo comercializados no mercado. Grupo A: Nicron G (Metalloy); Grupo B: Resistal P (Degussa S. A.); Grupo C: Nicrodent L. A. (Litema). Os corpos-de-prova segundo os autores foram desinfetados em álcool 70°, secos com gazes esterilizadas e implantados nos tecidos subcutâneos dos animais. Em cada animal foi colocado um corpo-de-prova metálico (no membro posterior esquerdo) e um corpo-de-prova de polietileno (no membro posterior direito) utilizado como controle. O uso do polietileno foi baseado na semelhança com o tecido da área gengivo-dentária.

Quatro animais de cada grupo foram sacrificados nos tempos de 10, 20, 40 e 80 dias. Depois foi feita a remoção da pele, incluindo-se o corpo-de-prova implantado no tecido celular subcutâneo, fixado em formol a 10%, processado rotineiramente, incluído em parafina e cortado com cerca de 5µm de espessura. Os cortes foram corados pela hematoxilina e eosina e analisados ao microscópio de luz.

Com 10 dias todos os corpos-de-prova dos 3 grupos apresentaram-se circundados por tecido de granulação, com infiltrado inflamatório mononuclear moderado, contendo alguns neutrófilos e eosinófilos, além da formação de fibras colágenas perifericamente. Com 20 dias houve aumento da quantidade de fibras colágeno em todos os grupos. Os Grupos A e B exibiram equivalência da quantidade tecido de granulação e de tecido fibroso. No grupo C houve predomínio do tecido fibroso sobre o tecido de granulação. Com 40-80 dias os corpos-de-prova dos Grupos B e C estavam envoltos por uma cápsula fibrosa. Os corpos-de-prova do Grupo A apresentavam um discreto infiltrado inflamatório mononuclear, em diversas regiões.

Já os cilindros de polietileno estavam inicialmente envoltos por tecido de granulação. Com 10 dias poucos corpos-de-prova apresentavam-se apenas envoltos por este tecido. Com 20 dias houve uma redução do infiltrado inflamatório e formação de fibras. Com 40 – 80 dias todos estavam envoltos por cápsula fibrosa.

Relataram após análise com uma lupa estereoscópica que o Nicron G apresentou aspecto de corrosão superficial em uma das faces enquanto Resistal P e Nicrodent L. A. não apresentaram sinais de corrosão superficial, concluindo que as ligas Resistal P e Nicrodent L. A. apresentam melhor biocompatibilidade do que a liga Nicron G.

Os autores concluíram também que a formação tecidual parece depender da concentração e do potencial citotóxico dos diferentes íons liberados por corrosão. Um dos aspectos observados é que apenas uma das faces dos corpos-de-prova apresentou resíduos, o que sugere uma corrosão determinada pela ação de alguma substância química sobre aquela superfície. Porém não houve preocupação dos autores com um adequado processo de esterilização dos corpos-de-prova, o que pode ter mascarado os resultados apresentados.

Com relação a biocompatibilidade, MONDELLI em 1989, destacou que a utilização de ligas não nobres pode eventualmente expor os componentes da equipe odontológica aos

efeitos tóxicos de algum metal, pois os vapores de metais puros que se produzem durante a fundição podem condensar-se na forma de pó do metal puro ou de algum de seus compostos e, durante os processos de corrosão tanto no meio bucal quanto durante a fundição, sais metálicos ou compostos orgânicos metálicos são formados.

HENSTEN-PETTERSEN e JACOBESSEN, em 1991, através da revisão de literatura, descreveram materiais dentais e acessórios usados na clínica como potenciais causadores de reações adversas nos cirurgiões-dentistas, auxiliares e pacientes. Foi constatado que algumas reações alérgicas ou tóxicas existem, mas não totalmente explicadas, sendo usualmente detectadas quando a exposição ao material é intensa.

KEDICI et al. (1995) afirmaram que a resistência à corrosão é um dos mais importantes fatores na escolha de metais e ligas de uso odontológico, que devem ser inertes, não produzir produtos corrosivos e serem harmoniosos tanto para o corpo humano quanto para estrutura metálica. Afirmaram também que o pH intra-oral é influenciado por alimentos e líquidos que produzem ácidos com grande influência no processo de corrosão. Os autores relataram um caso clínico no qual o paciente apresentava uma mancha escura adjacente a uma restauração de coroa metalocerâmica. O paciente apresentava também gengivite na área, ulcerações na mucosa e lesões aftosas na cavidade oral. O paciente relatava ter um histórico de reações a medicamentos, comidas e jóias. Pelos sinais clínicos e sintomas do caso, a restauração metalocerâmica foi considerada a causa da reação tecidual. A coroa foi removida e mandada para ser feita a análise da liga usada. Os testes indicaram ser uma liga de metais básicos constituída por 61,2 % de níquel, 24,5% de cromo, complementados com traços de molibdênio, cobalto, ferro e boro. Usualmente ligas contendo 60 a 80% de níquel e 13 a 25% de cromo são referidas como sendo uma liga de base metal de níquel-cromo. A pigmentação gengival tecidual do paciente foi removida por biópsia e mandada para exame histopatológico, onde demonstrou no tecido gengival pigmentado um epitélio escamoso acantótica, e abaixo deste epitélio um infiltrado inflamatório rico em células plasmáticas. Adicional a isto, um pigmento marrom escuro, disperso e granular, foi notado no tecido conjuntivo submucoso, e visto também no citoplasma dos macrófagos. Nenhuma reação de células gigantes foi encontrada. O pigmento foi insolúvel em ácido cítrico concentrado, e resistente a microincineração.

Durante o diagnóstico e fase do plano de tratamento do caso, a coroa de base metal foi trocada por uma coroa provisória temporária em resina acrílica a base de metacrilato de metila até a completa cicatrização tecidual gengival. A troca da restauração temporária foi feita por uma restauração totalmente cerâmica de In-Ceram. Este tratamento resultou em uma completa saúde e cicatrização das lesões orais. Os autores concluíram que sensibilidade de contato com níquel e cromo pode ser induzida dentro da cavidade oral e um simples teste histopatológico pode ser rotineiro, para determinar o nível de sensibilidade de ligas de base-metal e se esta for suspeita de induzir alergia, esta deve ser substituída por uma restauração com uma subestrutura de um metal nobre inerte ou por uma restauração totalmente cerâmica.

MATTSON (1996) afirmou que as restaurações metálicas intraorais não são seriamente afetadas pelo processo de corrosão, pois após uma relativa exposição curta, a camada de passivação se forma reduzindo a taxa de corrosão. Relata que o efeito corrosivo para o meio oral é mais importante do que para a liga. A liberação de íons dos metais e ligas pode causar o manchamento ou descoloração da estrutura dentária como também do tecido periodontal. Sua presença é geralmente reconhecida como um gosto metálico. Entretanto concluiu que existe a real necessidade de estudos sobre liberação de íons, como, por exemplo, o do níquel, que pode ser causador de reações alérgicas ou até mesmo lesões cutâneas.

Em 1998, SCHMALZ et al. (1998) avaliaram a liberação de metais, a partir de ligas dentais, e os efeitos desta liberação sobre as células. Foram utilizadas diferentes ligas odontológicas, cujas composições encontram-se na tabela 2.13. Estas ligas foram imersas em solução de Eagle a 37°C, por períodos de 3 e 7 dias e, em seguida, as quantidades de íons liberadas nos meios de imersão foram determinadas por espectrometria de emissão atômica, gerando os dados da tabela 2.14.

Tabela 2.13 - Composição das ligas utilizadas (% peso) (SCHMALZ, G. et al,1998).

Degulor M	Au 70%	Ag 13,5%	Cu 8,8%	Pt 4,4%	Pd 2%	Zn 1,2%	Ir 0,1%	
Degulor C	Au 74%	Ag 13,5%	Cu 7%	Pt 2,24%	Pd 2%	Zn 1%	Ir 0,1%	
DG 92	Au 80,7%	Pt 17%	Zn 1,8%	Ir 0,3%	Ta 0,2%			
APO 16	Au 67,7%	Ag 21%	Pt 1,5%	Pd 5,8%	Zn 3,4%	Sn 0,5%	Ir 0,1%	
Pallig NFIV	Ag 52%	Pd 39,9%	Zn 4%	Sn 2%	In 2%	Ir 0,1%		
Stabilor 7404	Au 58%	Ag 25%	Pd 12,9%	Zn 4%	Ir 0,05%			
Rexillium III	Ni 76%	Cr 13%	Mo 3%	Ti 2%	Be 1,5%	Ga 1%	Si 1%	Co 0,5%
Cobre	pureza 99,98%							

Tabela 2.14 - Resultados da liberação de íons no meio obtidos por espectrometria de emissão atômica (SCHMALZ et al.,1998).

Liga	Período de imersão	Elemento	Quantidade (µmol/L)	Elemento	Quantidade (µmol/L)
Degulor M	3	Zn	7,8	Cu	14,0
	7	Zn	7,8	Cu	31,3
Degulor C	3	Zn	10,4	Cu	13,1
	7	Zn	8,1	Cu	19,8
Dg 92	3	Zn	11,8		
Stabilor 7404	3	Zn	14,2		
	7	Zn	15,1		
Palliag NFIV	3	Zn	7,8	Ag	2,9
	7	Zn	7,2	Ag	3,8
APO 16	3	Zn	24,3		
	7	Zn	21,0		
Rexillium III	3	Ni	6,6		
	7	Ni	11,1		

Observou-se, a partir da análise desses dados, que as ligas que resultaram em maiores liberações de íons foram a APO16 e Stabilor 7404, duas ligas de prata-paládio, que apesar de possuírem um elevado teor de metais nobres em sua composição, liberaram mais íons do que a liga Rexillium III que é uma liga de níquel-cromo. A citotoxicidade dos meios onde as ligas foram imersas foi avaliada segundo a quantidade de íons presentes necessária para matar 50% das células estudadas, neste caso, fibroblasto de rato. Verificou-se-se que as ligas mais danosas às células foram a Stabilor 7404 e a Palliag NFIV. Conclui-se, que, apesar destas ligas liberarem baixas quantidades de produtos de corrosão, as células se mostraram mais sensíveis à presença destes produtos, ou seja, não é só a quantidade dos produtos de

corrosão liberados pelas ligas dentais que determina a biocompatibilidade das ligas odontológicas, mas também, o grau de sensibilidade das células a esses produtos de corrosão.

Próteses dentais metálicas, freqüentemente, estendem-se para dentro do tecido gengival e com isso elementos da liga podem ser liberados, atingindo altas concentrações locais, aumentando a possibilidade de ocorrência de reações adversas em razão da ação de mecanismos de concentração locais já citados anteriormente. A concentração de íons necessária para produzir injúria local é, então, bem menor do que a concentração necessária para produzir dano sistêmico. Da mesma forma, peças metálicas que ficam em contato direto com os tecidos (como as armações de próteses parciais removíveis) impedem a ação de lavagem da saliva na área de contato, causando também um aumento da concentração de íons neste local (MEYER, 1998).

CASTELAS (2001) corroborou através de testes “in vitro”, que se íons metálicos estão presentes em altas concentrações, eles poderão alterar ou bloquear o metabolismo celular, e que essas concentrações podem ser atingidas em alguns locais onde existam mecanismos de concentração como no caso do sulco gengival ou na mucosa em contato direto com a restauração metálica.

Em 1999, STANFORD E AQUILINO analisaram a sensibilidade da mucosa frente a ligas metálicas odontológicas. Avaliaram três ligas metálicas fundidas mantendo-as em contato direto com a mucosa por um período de duas semanas. As três ligas estudadas estão indicadas nas tabelas 2.15, 2.16 e 2.17.

Tabela 2.15 - Composição da liga Talladium CB- 75 (STANFORD E AQUILINO, 1999).

Ouro	75%
Platina	3%
Paládio	3%
Prata	11%

Tabela 2.16 – Composição da liga Talladium CB-60 (STANFORD E AQUILINO, 1999).

Ouro	60%
Platina	1%
Paládio	4%
Prata	22%

Tabela 2.17 – Composição da liga Talladium Tilite Premium (STANFORD E AQUILINO, 1999).

Níquel	75%
Cromo	12-14 %
Molibdênio	4-6%
Titânio	4-6%

Foram utilizados 35 animais hamster e 4 sítios por animal, totalizando 140 locais cirúrgicos. Os corpos-de-prova foram colocados entre a maxila e o zigoma dos animais após anestesia e depois suturados. Após 14 dias os animais foram sacrificados e os locais avaliados em relação a graus de inflamações, presença ou não de ulcerações e deslocamento do local de instalação dos corpos-de-prova. Observações clínicas demonstraram nenhuma ou mínima inflamação ou desordem epitelial, tanto para o CB-75, CB-60 ou Tilite. Exames histopatológicos não demonstraram qualquer diferença epitelial ou tecidual associada com as duas semanas de exposição das três ligas metálicas. Os autores concluíram que as ligas estudadas possuem resistência a ulcerações, inflamações, hemorragias, cicatrizes de estrompa, vestículo e pigmentação.

Em 1999 MESSER e LUCAS fizeram um estudo onde foram utilizadas células humanas de fibroblastos gengivais. Foram analisados os efeitos dos íons liberados, a partir de ligas dentais de níquel-cromo, em determinados parâmetros do metabolismo celular, como forma de avaliar a influência dos íons na vitalidade das células, obtendo-se os resultados mostrados nas tabelas 2.18 e 2.19. Nestas tabelas pôde-se observar a quantidade em ppm necessária para alterar significativamente cada parâmetro metabólico citado, sendo expressas pelos valores numéricos.

Tabela 2.18 - Efeito de íons liberados de ligas dentais (em ppm) sobre o metabolismo de fibroblastos gengivais humanos (MESSER e LUCAS, 1999).

Íon testado	Viabilidade		Atividade lisossomal		Consumo de oxigênio		Integridade de membrana	
	24h	72h	24h	72h	24h	72h	24h	72h
Be ²⁺	12	8	12	1,5	12	6	8	10
Cr ⁶⁺ ^a	2	5	2	2	1	2	3	3
Cr ⁶⁺ ^b	0,5	0,25	0,15	0,25	0,5	0,5	3	0,5
Cr ³⁺	100	80	>100	>100	100	>100	>100	>100
Mo ⁶⁺	100	>100	60	70	>100	60	— ^c	— ^c
Ni ²⁺	40	25	50	30	40	25	25	30

Tabela 2.19 - Efeito de íons liberados de ligas dentais (em ppm) sobre o metabolismo de fibroblastos gengivais humanos (MESSER e LUCAS, 1999).

Íon testado	Síntese de DNA		Síntese de RNA		Síntese de proteína	
	24h	72h	24h	72h	24h	72h
Be ²⁺	0,25	0,5	0,9	0,6	0,9	1,0
Cr ⁶⁺ ^a	3,0	1,0	3,0	1,0	1,0	1,0
Cr ⁶⁺ ^b	0,25	0,25	0,33	0,25	0,33	0,25
Cr ³⁺	60	50	100	60	90	90
Mo ⁶⁺	70	100	100	80	>100	100
Ni ²⁺	15	15	5	5	10	5

^a Solução feita 3h antes

^b Solução feita imediatamente

^c O molibdato inibe a reação do teste LDH.

A diferença da resposta celular aos íons estudados pode ser notada ao constatar-se que o Cr³⁺ precisa estar presente em uma quantidade de 100ppm para alterar a viabilidade da célula e que, mesmo em concentrações maiores do que 100ppm, não alterou a atividade

lisossomal. Estes dados mostrados na tabela 2.19 demonstraram a baixa toxicidade deste íon para as células.

Outra informação que se pôde inferir dos resultados dispostos nas tabelas 2.18 e 2.19 foi que as soluções contendo Cr^{6+} , resultantes de um menor tempo de imersão, se mostraram mais tóxicas às células do que aquelas resultantes de um maior tempo de imersão. Isto pode ser observado pela alteração da viabilidade, atividade lisossomal, consumo de oxigênio e síntese de DNA, RNA e proteína em relação a menores quantidades de íons, para as soluções resultantes de um menor tempo de imersão do que em relação aos mesmos íons, porém, provenientes de soluções onde a liga dental foi imersa por mais tempo. Este comportamento demonstra a forte relação entre a sensibilidade da célula e o processo corrosivo da liga. Esta maior toxicidade das soluções, resultante de menores tempos de imersão, pode ser explicada em razão de não haver, nesta condição, tempo suficiente para a passivação do material. Já na solução com mais tempo de imersão, o processo de passivação determina uma menor agressividade deste meio às células, o que resulta na diferença de sensibilidade entre estas duas soluções, que apesar de conterem os mesmos íons, suscitam respostas diferentes.

Como conclusão os autores classificaram de forma decrescente quanto a citotoxicidade os íons estudados, na seguinte ordem: Cr^{6+} (resultante do menor tempo de imersão testado), Be^{2+} , Cr^{6+} (resultante do maior tempo de imersão testado), Ni^{2+} , Cr^{3+} e Mo^{6+} .

Em 2000, WATAHA afirmou que aparecem constantemente inúmeras ligas novas no mercado, na maioria das vezes sem respeitar propriedades biológicas. A mais simples relevância biológica que uma liga deve ter é em relação a segurança da corrosão. Toxicidade sistêmica ou local, alergia, e carcinogenicidade são alguns dos resultados decorrentes da corrosão de alguns elementos das ligas durante alguns meses na boca. O autor relatou que alguns elementos como o níquel e o cobalto têm relativamente alto poder alérgico, mas o real risco do uso de ligas contendo estes metais é indefinido. Esclareceu também que a biocompatibilidade tem sido comparada com a falta de interação entre o material e os tecidos. Entretanto, como poucos materiais podem ser considerados inertes no corpo humano, e provavelmente nenhum material tem influência zero aos tecidos, este conceito de biocompatibilidade tem sido questionado. Em consequência, biocompatibilidade passou a ser definida como a capacidade de um material se comportar

como uma resposta apropriada do hospedeiro. De acordo com esta definição, a biocompatibilidade é uma série complexa de eventos que controla o comportamento dos materiais em contato com os tecidos. O autor afirmou que nenhum material é absolutamente biocompatível. Muitos materiais podem ser sob uma ou mais condições definidas, porém não sob todas as condições. Portanto, a biocompatibilidade não é uma propriedade intrínseca do material e nem pode ser considerada como tal. Os métodos e critérios utilizados para avaliar as propriedades biológicas dos materiais foram estabelecidos pela FDI (FÉDÉRATION DENTAIRE INTERNATIONALE) em 1980 e pela ANSI/ADA (AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE/AMERICAN DENTAL ASSOCIATION) em 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 não dão informações satisfatórias quanto aos efeitos do material em longo prazo.

No entanto, estudos de citotoxicidade têm revelado que, mesmo em quantidades pequenas, os íons liberados têm efeito deletério sobre o metabolismo celular. Os números de oxidação, além da quantidade do íon liberado, determinam o grau de toxicidade dos produtos de corrosão, assim como o seu potencial mutagênico, carcinogênico ou alérgico (CATELAS et al. 2001) (MEYER, 1998).

Estudos mais específicos sobre a liberação de íons metálicos, a partir das ligas odontológicas, têm despertado um crescente interesse. Apesar das quantidades de íons liberados não serem significativamente altas nas condições de teste, se comparadas à ingestão normal destes metais na dieta, a possibilidade de dano aos tecidos adjacentes ao material metálico não pode ser descartada, principalmente levando-se em conta a existência de mecanismos locais de concentração (MAHALLAWI e ZIDAN, 2000) (WATAHA et al. 2001).

WATAHA (2000) fez um importante estudo no qual concluiu que os metais liberados de restaurações dentais têm uma importância muito maior, em relação às concentrações atingidas nos tecidos adjacentes às restaurações metálicas, do que em relação a sua absorção sistêmica. Comparou a quantidade ingerida normalmente destes metais na dieta, como consta dos dados mostrados na tabela 2.20, com as taxas de liberação de metais das ligas odontológicas, dispostas na tabela 2.21, onde observou que as quantidades de metais

liberados, a partir de ligas dentais, estão muito aquém das quantidades ingeridas normalmente na dieta. Resultados que estão em consonância com EL MAHALLAWI e ZIDAN (2000).

Tabela 2.20-Ingestão diária normal de metais (WATAHA, 2000).

Elemento	Ingestão diária (µg)
Cádmio (Cd)	50
Cromo (Cr)	240
Cobalto (Co)	250
Cobre (Cu)	3110
Ouro (Au)	< 7
Ferro (Fe)	23250
Molibdênio (Mo)	400
Níquel (Ni)	400
Prata (Ag)	25
Titânio (Ti)	750
Zinco (Zn)	14250

Tabela 2.21-Liberação diária de massa de ligas dentais relativo a uma coroa com 2 a 3 cm² de área (WATAHA, 2000).

Tipo	Classificação da ADA	Fase	Massa liberada(µg /cm² /dia)
Au-Pt	Alta nobreza	Multifásica	0,071
Au-Pd	Alta nobreza	Monofásica	0,005
Pd-Cu-Ga	Nobre	Multifásica	0,011
Pd-Ag	Nobre	Multifásica	0,048
Au-Cu-Ag	Alta nobreza	Monofásica	0,152
Au-Ag-Cu	Nobre	Monofásica	0,184
Ag-Pd	Nobre	Multifásica	0,109
Ni-Cr	Não nobre	Multifásica	0,021

Em consonância com os trabalhos de MESSER e LUCAS (1999) e WATAHA (2000), BENATTI et al. (2000) afirmaram que a liberação de níquel, a partir de ligas de níquel-cromo, por exemplo, pode alcançar os níveis da ingestão diária se o pH intra-oral for baixo. E que esta taxa de liberação de níquel também depende do conteúdo de cromo na composição da liga, ou seja, se o teor de cromo na liga for menor que 20 wt%, a liberação sob qualquer condição irá aumentar. Os autores alertaram que, apesar de pequenas, quando comparadas às quantidades ingeridas normalmente na dieta, as quantidades de metais liberadas, a partir de ligas dentais podem ter seus valores bastante elevados em função de um aumento no seu processo corrosivo.

Estudos têm relacionado elementos passíveis de serem liberados a partir de ligas com atividades mutagênicas e, ou, carcinogênicas, principalmente, para determinados elementos, conforme mostra a tabela 2.22 (WATAHA, 2000) (CASTELLAS, 2001).

Tabela 2.22-Elementos metálicos de ligas dentais com conhecido potencial mutagênico, e, ou, carcinogênicos (WATAHA, 2000) (CASTELLAS, 2001).

Elemento	Forma	Efeito
Be	Be ⁰	Carcinogênico
	Be ²⁺	Carcinogênico
Cd	Cd ⁰	Carcinogênico
	Cd ²⁺	Carcinogênico
Cr	Cr ³⁺	Não Carcinogênico
	Cr ⁶⁺	Carcinogênico
Co	Co ⁰	Possivelmente Carcinogênico
	Co ²⁺	Possivelmente Carcinogênico
Cu	Cu ¹⁺	Desconhecido
	Cu ²⁺	Mutagênico
Ga	Ga ³⁺	Provável não Mutagênico
Pd	Pd ²⁺	Dados Limitados
Sn	Sn ²⁺	Mutagênico
	Sn ⁴⁺	Desconhecido
Ni	Ni ⁰	Possível Carcinogênico
	Ni S	Carcinogênico

Além do perigo potencial da presença destes compostos em próteses dentais, alguns deles são perigosos mesmo para os profissionais que lidam com a usinagem o acabamento e polimento de ligas que os contenham, uma vez que podem ser inalados durante o processamento do material.

2.5 - Salivas Artificiais

A saliva é o fluido produzido pelas glândulas salivares parótida, submandibular e sublingual que possui várias funções, dentre elas a digestiva, lubrificante, solvente, defensiva, além de proteger a cavidade oral contra danos causados por alterações do pH. A saliva natural humana é um sistema extremamente complexo com inúmeros constituintes e variáveis de acordo com a hora do dia e tipo de alimentação (THYLSTRUP e FEJERSKOV, 2001).

Na saliva natural humana existem diversos componentes orgânicos e inorgânicos. Dentre os componentes inorgânicos o sódio, o potássio e o cloreto são os íons mais importantes para a manutenção do poder iônico da saliva, além dos íons de hidrogênio que são provenientes de diversas fontes como as secreções das glândulas na forma de ácidos inorgânicos e orgânicos, produzidos pela microbiota oral ou adquiridos pela cavidade oral em alimentos ou bebidas ácidas (IZUTSU, 1989).

Dentre os componentes orgânicos, quase todos são glicoproteínas, isto é, contém quantidades variadas de carboidratos ligados ao seu núcleo protéico, porém também existem os carboidratos livres que são derivados da dieta alimentar (THYLSTRUP e FEJERSKOV, 2001).

O fluoreto é um componente inorgânico presente na saliva em concentrações que dependem da concentração de fluoretos no ambiente, especialmente na água potável, porém outras fontes também são importantes, como os dentifrícios e outros produtos utilizados na profilaxia da doença cárie (EDGAR e O'MULLANE, 1990).

MATTSON (1996) relatou que o agente corrosivo na cavidade oral é a saliva. Definiu como sendo uma complexa solução aquosa de cloretos e fosfatos, que contem ainda ácidos orgânicos, enzimas e secreção gástrica e que o valor do pH varia de pessoa para pessoa e também durante o horário do dia. Afirmou que estruturas dentárias estão constantemente expostas a forças mastigatórias, especialmente dentes molares, e que um outro problema é o uso de ligas dissimilares na cavidade oral, tendo a saliva como meio corrosivo.

Os ensaios de corrosão aplicáveis na Odontologia podem ser feitos em laboratórios “in vitro”, ou diretamente na boca “in vivo”, dependendo dos objetivos requeridos

(MONDELLI,1995). E para observação de oxidação e corrosão “in vitro” dos metais em tubos de testes, salivas artificiais devem ser usadas.

MUELLER e HIRTHER em 2001 afirmaram que as ligas metálicas são afetadas pelos fluidos da saliva. A saliva é composta de interações de vários sais. Concluíram que o meio salivar é agressivo, favorecendo a corrosão das ligas metálicas odontológicas.

Nos testes eletroquímicos, a maior dificuldade é simular o meio específico da cavidade oral, que é muito complexo, com muitas variações em sua composição. Diversas têm sido as tentativas de se produzir soluções que simulem mais fielmente o meio ambiente oral. Contudo, essas composições são muito complexas e, por mais componentes que possuam, nunca serão totalmente idênticas à saliva natural (GAL et al., 2001).

Inúmeras salivas artificiais têm sido usadas ao longo dos anos em estudos na Odontologia, tentando estas terem a composição mais aproximada possível da saliva natural.

A primeira foi proposta por SOUDER E SWEENEY em 1931, porém os autores concluíram que a duplicação das propriedades da saliva humana não foi possível.

As fórmulas eram na maioria das vezes criadas e usadas por outros pesquisadores, com ou sem modificações, e na maioria das vezes sem nenhum comentário (DARVELL, 1978). Em 1997 LEUNG E DARVEL tentaram propor considerações para otimização da formula da saliva artificial. O primeiro ponto abordado por eles foi decidir a presença de uma fração de componente orgânico na mistura. E essa fração do componente orgânico consistiria principalmente de glicoproteínas, responsáveis pela viscosidade e pelas taxas de difusão e taxas de reação. Porém se para certos estudos “in vitro” a substância não tiver efeito considerável a sua omissão pode ser justificada, segundo GAL et al. (2001).

Exames detalhados de diferentes formulações de salivas artificiais mostraram que todas tiveram substâncias arbitrariamente estipuladas similares a composição da saliva natural (GAL et al. 2001).

Foi estudado no laboratório de corrosão da COPPE /UFRJ, em 2002 diversas proposições de salivas artificiais quanto ao seu potencial de oxi-redução, estabilidade do pH, e curvas de polarização anódica e catódica usando um eletrodo de platina, procurando a saliva artificial mais próxima do ideal para ensaios eletroquímicos de corrosão. O estudo é

apresentado no ANEXO I, e de acordo com o trabalho realizado, a saliva artificial indicada por Mondelli (MONDELLI, 1995) apresentou o melhor comportamento em relação à estabilidade do pH e valor do potencial de oxi-redução. A polarização catódica e anódica do eletrodo de platina apresentou valores adequados apresentando a estabilidade das correntes em valores próximos do zero, na faixa de potencial de aproximadamente -300 e $+300 \text{ mV}_{\text{ecs}}$.

2. 6 - Fundições Odontológicas

TAGGART, em 1907, desenvolveu o processo de fundição de ligas áuricas e suas substitutas, iniciando o uso de restaurações metálicas fundidas como uma prática rotineira na clínica odontológica.

O processo de fundição tem como objetivo principal a obtenção de uma duplicação metálica da estrutura dental perdida, com o máximo de precisão possível.

O principal método laboratorial usado para fazer restauração metálica do tipo intracoronário, com recobrimento de cúspides, coroas e pontes é a fundição de liga metálica por força centrífuga ou sob pressão em uma cavidade deixada por um molde ou padrão de cera.

O processo de fundição em Odontologia envolve uma série de materiais, tais como ceras, gessos, revestimentos e ligas metálicas.

As ceras para fundição são empregadas em Odontologia para confeccionar uma réplica que reproduz a futura restauração, o chamado padrão de cera, e este pode ser confeccionado pela técnica direta e indireta.

Qualquer que seja a forma pelo qual o padrão é preparado, ele deve ser uma reprodução precisa da estrutura dental perdida. Após a obtenção do padrão de cera para fundição, é necessário que este seja incluído em revestimento, material semelhante ao gesso, que vai envolver o padrão de cera para que sua forma seja duplicada exatamente. Este material é preparado da mesma forma que os gessos, depositados ao redor do padrão de cera, até cobri-lo totalmente e deixado tomar presa. Após a presa do revestimento, o pino formador do conduto de alimentação é removido, assim como a cera do padrão de cera, formando uma escultura em negativo do modelo, onde será inserida a liga metálica fundida sob pressão.

As funções dos revestimentos para fundições odontológicas são: (1) reproduzir a forma anatômica do padrão de cera em detalhes, (2) ter resistência mecânica suficiente para suportar o aquecimento, combustão da cera e metal fundido e (3) apresentar expansão compensadora da contração de fundição (CRAIG et al, 1988) (CRAIG et al., 1996) (PHILLIPS, 1986) (PHILLIPS, 1993).

De acordo com as especificações da ADA (1998), os revestimentos para fundição de uso odontológico são divididos em 3 tipos, dependendo de sua finalidade e indicação: Tipo I - aglutinados por gesso, Tipo II - aglutinados por fosfato e Tipo III - aglutinados por sílica.

Os revestimentos dos tipos I e II são empregados para a fundição de peças fixas, incrustações e coroas enquanto os do tipo III são empregados na confecção de próteses parciais removíveis. Os revestimentos do tipo I apresentam a compensação da contração de fundição da liga por meio da expansão térmica, os do tipo II por meio da expansão higroscópica e do tipo III podem ser utilizadas as duas técnicas (PHILLIPS, 1986) (CRAIG et al, 1988) (PHILLIPS, 1993) (CRAIG et al., 1996) (O'BRIEN, 1997).

Em 1993, Phillips afirmou que a vantagem definida do revestimento aglutinado por fosfato é a de que existe menor oportunidade para a contaminação das ligas nobres, durante a fundição.

Com o aumento das restaurações em metalocerâmicas, cujas ligas possuem intervalo de fusão mais elevado e tendendo ao uso de ligas alternativas não nobres à base de níquel-cromo, devido a fatores já relatados anteriormente está cada vez mais indicado, nos dias atuais, o uso dos revestimentos aglutinados por fosfato.

Estes revestimentos aglutinados por fosfato são formados por agentes de carga refratários e um aglutinante. O agente de carga é a sílica, na forma de cristobalita ou quartzo, ou uma mistura de ambos, em concentração de aproximadamente 80%. O propósito da carga é propiciar refratariedade e expansão térmica elevada. O aglutinante é composto por óxido de magnésio básico e um fosfato de natureza ácida (PHILLIPS, 1986) (PHILLIPS, 1993).

Os revestimentos aglutinados por fosfato são grandemente afetados pela temperatura. Quanto mais quente a mistura, mais rapidamente tomará presa. A própria reação de presa desprende calor e acelera ainda mais a velocidade de presa. O tempo de espatulação também afeta diretamente o tempo de presa do revestimento, assim como a velocidade de espatulação. Quanto mais eficiente a espatulação, melhor a fundição, em termos de lisura e precisão. A técnica ideal é espatular pelo maior tempo possível, sem perder tempo de trabalho para inclusão. A espatulação ideal seria mecânica do tipo a vácuo (CRAIG et al, 1988) (PHILLIPS, 1993) (CRAIG et al., 1996) (O'BRIEN, 1997).

Uma outra variável que pode influir no tempo de presa do revestimento seria a relação pó/líquido, pois um aumento nesta relação pode aumentar o tempo de trabalho em cerca de dois minutos ou menos. Recomenda-se que o revestimento seja espatulado na proporção indicada pelo fabricante em um local de temperatura ambiente (25° C) e em alta velocidade (1750 rpm), pelo tempo recomendado para cada revestimento (CRAIG et al, 1988) (PHILLIPS, 1993) (CRAIG et al., 1996) (O'BRIEN, 1997).

As ligas de ouro utilizadas para união com a porcelana, bem como aquelas de metais não-nobres destinadas a peças metalocerâmicas a base de níquel-cromo, apresentam temperatura de fusão mais elevada que as ligas de ouro tradicionais. Conseqüentemente, as contrações durante a solidificação são também maiores, exigindo uma expansão maior do revestimento, conseguido através de revestimentos aglutinados por fosfato (PHILLIPS, 1986) (PHILLIPS, 1993) (MONDELLI, 1995) (O'BRIEN, 1997).

A técnica de fundição odontológica começou a se desenvolver a partir do antigo processo da cera perdida, que utilizava um dispositivo de pressão de ar para forçar uma pequena quantidade de ouro puro em um molde de revestimento expandido. Neste período, era comum a fundição de moedas de ouro, que mostravam uma facilidade de fusão além da excelente resistência à corrosão. Entretanto, ainda faltavam propriedades a este tipo de liga como resistência à abrasão e ao desgaste. Além da utilização das ligas para moedas, alguns profissionais faziam uso também das ligas de ouro para joalheiro, que possuíam em sua composição além do ouro, cobre e pequena quantidade de prata ou platina. Todavia, o uso da prata era viável economicamente, pela clareza da liga, mas não produzia nenhum tipo de ganho em resistência mecânica. Hoje, com o desenvolvimento tecnológico, o profissional dispõe de uma série de ligas, indicadas para cada situação específica (BOTTINO et al. 2001).

As máquinas mais utilizadas para o processo de fundição odontológica são as por maçarico/centrifugação e por indução eletromagnética, sendo a última cada vez mais utilizada pelo aumento do uso de ligas contendo o metal titânio.

A máquina de centrifugação para fundição é acionada por mola que é torcida de duas a cinco voltas (dependendo da máquina ou da velocidade de rotação desejada). O material é fundido por uma chama de maçarico em um cadinho cerâmico que se encontra aprisionado no braço móvel da máquina de fundição. As características do braço móvel aceleram a

velocidade inicial de rotação do cadinho e do anel de fundição, aumentando a velocidade linear da liga líquida fundida quando esta se movimenta no interior e através do modelo. Uma vez que o metal tenha alcançado a temperatura e o anel de fundição aquecido esteja em posição, a máquina é liberada e a mola dispara o movimento de rotação.

BEDER E PLOYER, em 1959, sugeriram o uso da centrífuga com indução a calor com câmara a vácuo para a obtenção de fundição de ligas a base de titânio. Entretanto, tal pesquisa não foi passível de conclusão. Somente na segunda metade do século 80, é que passou a haver a obtenção de coroas e próteses parciais da forma sugerida anteriormente (LAUTENSCHLAGER e MONAGHAN, 1993).

Na máquina de fundição por indução, o metal é fundido através de um campo de indução que se desenvolve no interior do cadinho por meio de um tubo de metal resfriado por água. Uma vez que o metal tenha alcançado a temperatura de fundição, é forçado para o interior do modelo por pressão de ar, a vácuo ou ambos, na outra extremidade do anel (PHILLIPS, 1998).

Estas máquinas de fundição por indução são constituídas por duas câmaras. Uma câmara superior de fundição que abriga o cadinho refrigerado e o eletrodo de tungstênio, e uma parte inferior que abriga o bloco de revestimento e realiza o vácuo. Estas câmaras estão conectadas por meio de uma abertura, sendo que o selamento para que o vácuo ocorra é provido por uma argola de silicone colocada sobre a base formadora de cadinho no bloco de revestimento (HERO et al., 1993) (SYVERUD et al., 1995) (VALLITTU e KOKKONEN, 1995) (VALLITTU e LUOTIO, 1996). Para a fusão das ligas, o gás argônio é injetado automaticamente na câmara superior, criando um ambiente inerte, e uma descarga é fornecida sobre a pastilha de liga que se funde a determinada temperatura. Por diferença de pressão o cadinho volta-se para a abertura entre as câmaras, sendo a liga injetada no molde de revestimento, ajustado à abertura entre as câmaras por meio de um elevador hidráulico (SYVERUD et al., 1995).

Em 1998, PHILLIPS classificou as porosidades nas fundições com ligas de uso odontológico em:

I) Falhas na solidificação:

- a) Porosidade por contração localizada
- b) Microporosidades

II) Gases acumulados

- a) Porosidade do tipo cabeça de alfinete
- b) Por inclusões de gás
- c) Porosidade subsuperficial

III) Ar residual

Dentre as falhas descritas aquelas que mais influenciam no processo de corrosão são as porosidades, podendo ocorrer tanto na superfície interna quanto externa da fundição. Essa última é um fator relacionado com a rugosidade da superfície, que por sua vez também é geralmente uma manifestação da porosidade interna. A porosidade interna enfraquece a fundição e aparecendo na superfície pode causar manchamento ou corrosão localizada (PHILLIPS, 1993).

A microporosidade ocorre geralmente devido à contração de solidificação, e geralmente está presente em fundições de ligas com grãos pequenos quando a solidificação é muito rápida para que haja segregação dos microporos para o líquido fundido. Tal fenômeno poderá ocorrer devido à rápida solidificação se as temperaturas do molde ou da fundição forem muito baixas. É lamentável que este tipo de falha não seja detectável a menos que a fundição seja seccionada (BOTTINO et al. 2001) (ZINELIS et al., 2003). Segundo PHILLIPS (1998) apesar da porosidade em fundições não poder ser inteiramente evitada, pode ser minimizada pelo uso de técnicas adequadas.

Pela revisão de literatura pode-se observar a preocupação com as fundições de uso odontológico correlacionado com problemas de corrosão, manchamento e citotoxicidade.

Em 1977, ESPEVIK estudou a corrosão de ligas de níquel, cobalto e cromo, em saliva artificial, fundidas e polidas, através da determinação do conteúdo de íons dissolvidos pelo método de absorção atômica. Encontrou maior quantidade de níquel quando o metal puro foi colocado na saliva artificial. O cromo e cobalto livres somente foram encontrados em ligas contendo pouco cromo, sendo que a topografia da superfície dos espécimes corroídos indicava que o ataque corrosivo tornou-se mais severo quando o conteúdo de cromo das ligas diminuiu.

Segundo O' BRIEN (1982), a corrosão pode ocorrer em torno dos poros superficiais das restaurações metálicas fundida mesmo se não aparecer nenhuma contaminação superficial. Se o oxigênio dissolvido na saliva entra em contato com duas áreas da mesma

restauração, reagindo diferentemente, cria-se uma pilha. O galvanismo ou corrosão de dois metais é provavelmente o mais comum exemplo de eletrocorrosão, levando à corrosão e manchamento das restaurações dentais. Segundo os autores uma situação de eletrocorrosão é criada por falhas de fundição nas ligas odontológicas quando estas fundições não homogêneas são colocadas na boca. A misturas de ligas de uso odontológico de diferentes composições pelo técnico dental é muitas vezes a origem da formação de uma pilha, pois uma parte da liga não homogênea será anódica. Manchamentos e corrosão por pites serão os resultados.

MESGER e VRIJHOEF (1985) estudaram o comportamento, quanto ao manchamento, de uma liga com alto conteúdo de ouro (Degudent), três com alto conteúdo de paládio (Orion L, A36, Bondon), uma a base de paládio-prata (A35) e uma a base de níquel-cromo (NP2), todas estas estudadas depois de fundidas e passadas pelo ciclo de queima da porcelana, além de uma liga a base de cobre-alumínio estudada somente depois de fundida. Depois de polidos, os espécimes foram sujeitos à imersão cíclica em solução de sulfeto de sódio a 0,5% por um período de 10 dias. As mudanças de refletividade foram determinadas por meio de colorímetro de fibra ótica (Chromoscan Modificado) cuja escala foi linearizada. As medidas foram tomadas depois dos primeiros 80 minutos, de maneira cíclica e, subsequente, uma vez por dia. Depois dos primeiros 80 minutos, a refletância da liga de cobre-alumínio foi reduzida de 12% de seu valor original e depois de 24 horas, mostrou reflexão zero. As ligas Degudent, NP2, A36 e A35 submetidas ao ciclo de queima da porcelana mostraram menos manchamento do que os espécimes só fundidos. Como conclusão, os autores afirmaram que as ligas de cobre-alumínio foram as que apresentaram o maior grau de manchamento e que as demais ligas não apresentaram diferenças significativas entre elas.

OLIVEIRA JUNIOR (1991) fez um estudo “in vivo” propondo verificar a perda de brilho, visualmente de maneira objetiva e através da refletância aparente, por meio de espectrofotômetro, de uma liga a base de ouro tipo IV, uma liga a base de níquel-cromo, uma liga a base de cobre-alumínio, e um amálgama dental, colocados em próteses totais de pacientes que necessitavam trocá-las, no sentido de verificar se a presença de metais dissimilares, na boca, alteram características ópticas destas ligas. As especificações e composições das ligas estudadas estão presentes na tabela 2.23.

Tabela 2.23 – Composição e especificações das ligas estudadas (OLIVEIRA JUNIOR, 1991).

Marca Comercial	Fabricante	Tipo	Composição Aproximada (%)
Stabilor g	Degussa S.A. – São Paulo	Ouro	Ouro – 58 Metais do grupo Platina- 5,7 Outros metais 36,3
Duracast M.S	Marquart e Cia LTDA – São Paulo	Cobre Alumínio	Cobre – 80,0 Alumínio – 9,2 Níquel – 4,0 Outros – 7,3
Unibond	Unitek – EUA	Níquel Cromo	Níquel – 64,0 Cromo – 22,0 Manganês – 9,0 Outros – 5,0
Sybraloy	Sybron/Kerr – São Paulo	Liga para Amálgama	Prata – 41 Estanho – 32 Cobre - 27

Foram confeccionados 10 corpos-de-prova para a liga de ouro, 30 para as ligas de cobre alumínio, no qual os padrões de cera foram incluídos em revestimento Cristobalite (Sybron/Kerr- SP- Brasil). A preparação do revestimento, bem como a inclusão foram feitos a vácuo. Para a fundição destas ligas foi empregado um maçarico de gás/ar. Para as ligas de níquel-cromo foram confeccionados 25 corpos-de-prova, nos quais os padrões de cera foram incluídos e revestidos com Hi-Temp (Whip-Mix – EUA), sendo utilizado para fundição um maçarico gás/oxigênio. A técnica de fundição empregada para todos os corpos-de-prova foi a da expansão térmica, sempre de acordo com as instruções do fabricante dos respectivos materiais. A injeção das ligas foi feita, em todos os casos, através de um centrifugador horizontal, convencional. Após a desinclusão os corpos-de-prova em forma de disco foram incluídas em blocos de resina acrílica quimicamente ativada e feito o polimento metalográfico.

Corpos-de-prova de amálgama foram confeccionados em cilindros de resina acrílica sendo o mercúrio e a liga proporcionada em relação 1:1 com proporcionador adequado, triturados em amalgamador mecânico, condensado dentro do cilindro de resina acrílica e depois de totalmente cristalizados polidos metalograficamente. Foi feita a refletância aparente no espectrofotômetro.

Combinaram-se os corpos-de-prova entre si, colocando-os juntos no mesmo paciente, mas nunca mais de quatro peças na mesma prótese total. Foram fixadas através de resina acrílica autopolimerizável a base de metacrilato de metila disposta da seguinte forma: 5 de Stabilor g juntas com 5 de Duracast; 5 de Stabilor g com 5 de Unibond; 5 de Sybraloy com 5 de Duracast; 5 de Sybraloy com 5 de Duracast; 5 de Sybraloy com 5 de Unibond; 5 de Unibond com 5 de Unibond; 5 de Duracast com 5 de Duracast; 5 de Unibond com 5 de Duracast; perfazendo assim um total de 10 peças de ouro, 15 peças de amálgama, 30 peças de duracast e 25 de unibond (80 corpos-de-prova). O autor comentou que não combinou o ouro e o amálgama, por já existir uma extensa literatura abordando a perda de brilho e manchamento destas duas ligas, causada pela corrosão por galvanismo.

Foi recomendado aos pacientes higienização normal, uso ininterrupto da prótese e retorno depois de 1 mês, 3 meses e finalmente depois de 6 meses, sendo feito a medição por refletância aparente das peças no espectrofotômetro nestes retornos.

Com relação aos resultados (objetivos e subjetivos), o autor verificou que a liga de níquel-cromo depois de seis meses de uso pelos pacientes teve um comportamento melhor quanto a diferença de cor, enquanto as outras ligas se equivaleram. Este resultado o autor explicou pela passivação da liga de níquel-cromo, logo depois do polimento, passivação esta que a manteve inalterada quanto a diferença de cor durante os seis meses. Na avaliação subjetiva, entretanto, a liga de ouro comportou-se ligeiramente melhor que a liga de níquel-cromo, fato este que pode ser imputado às variáveis que ocorrem numa avaliação subjetiva. A liga de cobre-alumínio e a liga de amálgama foram as que apresentaram os piores resultados tanto na avaliação subjetiva quanto na objetiva.

A corrosão por crêvice é muito comum em ligas fundidas odontológicas e ocorre por diferença na concentração de oxigênio dissolvido no meio corrosivo. Para uma pilha de concentração desse tipo, a corrosão ocorre preferencialmente no local que possui menor concentração de oxigênio. A fenda deve ser ampla o suficiente para que haja estagnação do

fluido e geralmente a largura é de vários milésimos de centímetro. A corrosão por pite é também uma corrosão localizada muito comum em ligas odontológicas fundidas, induzidas pela presença de cloreto e fluoretos. Um pite pode ser iniciado por um defeito de superfície, como um arranhão ou uma pequena variação na composição. O mecanismo é provavelmente o mesmo da corrosão por frestas, no sentido em que a oxidação ocorre no interior do próprio pite, com uma redução complementar na superfície (GENTIL 1996).

MULDERS et al., em 1996, estudaram a influência da composição e do processo de fundição de ligas de metais não nobres quando submetidas à corrosão eletrolítica “in vivo”. Mudanças na estrutura cristalográfica entre as ligas foram encontradas, mas com relação aos processos de fundição por indução e por maçarico não foi observado efeito significativo.

KEDICI et al em 1998 estudaram o potencial de eletrodo _(ecs) de diversas ligas de uso odontológico, em 3 diferentes soluções de saliva sintética (composição das ligas na tabela 2.24 e composição e valor do pH das salivas artificiais na tabela 2.25) a uma temperatura constante de 37° C.

Tabela 2.24 –Composição (wt%) das ligas de uso odontológico (KEDICI et al., 1998).

n°	Au	Ag	Pd	Cu	Sn	Cr	Ni	Si	Mo	Fe	Al	Co	Ti	Hg
1	81	0	0	19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1'	83,6	0	0	16,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	82	8,73	0	9,26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2'	82,1	7,38	0	10,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	34	0	51,8	0	14,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3'	36,4	0	48,6	0	15,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	83	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4'	0	76,8	23,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	18,3	80,6	0,34	0,79	0	0	0	0	0
5'	0	0	0	0	0	18,5	80,4	0,32	0,84	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	23,5	69,9	0,25	1,26	9,12	0	0	0	0
6'	0	0	0	0	0	23,9	65,3	0,21	1,44	9,19	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	23,9	70,8	0,13	4,6	0,66	0	0	0	0
7'	0	0	0	0	0	27,8	64,4	0,19	2,54	5,16	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	21,8	70,7	0	2,08	5,4	0	0	0	0
8'	0	0	0	0	0	22	70,6	0	2,28	5,11	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	25,8	68,2	0,25	2,84	2,17	0	0	0	0
9'	0	0	0	0	0	26,3	65,2	0,12	3,5	4,91	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	25,5	68,8	0,17	3,88	2,3	0	0	0	0
10'	0	0	0	0	0	24,1	71,5	0,12	3,85	0,58	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	25,7	67,6	0,17	4,99	1,54	0	0	0	0
11'	0	0	0	0	0	25,7	68,4	0,23	4,06	1,67	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	25,7	0	0	1,18	0,73	0	72,4	0	0
12'	0	0	0	0	0	62,7	0	0,52	4,65	1,72	0	30,4	0	0
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,5	0
14	0	88,7	0	11,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	99,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	0	16,3	0	8,86	17,5	0	0	0	0	0	0	0	0	57,4
17	0	17,2	0	4,24	10,5	0	0	0	0	0	0	0	0	68,1

Tabela 2.25 – Soluções de salivas artificiais e valores de pH (KEDICI et al., 1998).

Solução 1- [Saliva artificial (Fusayama)]	
NaCl	0,400g
KCl	0,400g
CaCl ₂ .H ₂ O	0,795g
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	0,69g
Na ₂ S.9H ₂ O	0,005g
Água destilada	1000ml
pH	5,5
Solução 2	
Solução 1 +	
Ácido Cítrico	0,45 g
pH	4,0
Solução 3	
Solução 1 +	
Fluoreto de Sódio	0,10 g
pH	6,5

Foram realizadas medidas, em meios de diferentes pHs, simulando as condições eletroquímicas da cavidade oral. Observou-se também a estrutura superficial após uma fundição e após uma segunda fundição, ao microscópio eletrônico de varredura, sendo sua composição determinada por análise de dispersão de energia de raios X. Posteriormente, as curvas potencial/corrente foram determinadas pelo método potenciodinâmico em três diferentes soluções. Foram preparadas 17 amostras de material, fundidas em formato de cilindros de 1cm de comprimento e 2mm de diâmetro (eletrodo rotatório).

O sistema para o estudo constituiu-se em uma célula, um potenciostato, um gerador de voltagem, um eletrodo rotatório e um registrador gráfico. A velocidade de rotação do eletrodo imposta foi de 2000 rpm.

As medidas de potencial dos materiais foram realizadas de cinco em cinco minutos, sendo as curvas de polarização levantadas após um período de 30 minutos para estabilização. Os resultados obtidos estão demonstrados na tabela 2.26, sendo os números linha correspondente à segunda fundição da liga, de mesmo número, identificando o efeito do tratamento térmico durante a refundição em relação à resistência à corrosão.

Tabela 2.26 - Resultados obtidos (KEDICI et al, 1998).

	saliva artificial pH 5,5			saliva + ácido cítrico pH 4			saliva + fluoreto pH 6,5		
n°	$E_{cor}(mV/ecs)$	$I_{cor}(\mu A/cm^2)$	$b_c(mV)$	$E_{cor}(mV/ecs)$	$I_{cor}(\mu A/cm^2)$	$b_c(mV)$	$E_{cor}(mV/ecs)$	$I_{cor}(\mu A/cm^2)$	$b_c(mV)$
1	-140	1,3	-173	-45	0,14	-140	-55	0,38	-145
1'	-50	1,23	-345	30	0,33	-160	-45	0,42	-225
2	-230	1,18	-368	-180	1,3	-120	-275	0,95	-180
2'	-20	1,2	-175	-50	0,94	-140	-145	0,66	-145
3	-38	3,85	-165	-35	1,73	-180	-70	4,1	-210
3'	20	5,95	-215	20	1,13	-140	20	3,5	-235
4	-180	1,45	-233	-105	1,1	-295	-225	0,63	-235
4'	5	0,8	-160	-5	1,73	-195	-30	0,95	-155
5	-150	1,25	-260	-140	0,61	-155	-210	1,08	-255
5'	-280	1,03	-180	-165	0,8	-105	-260	0,82	-185
6	-148	0,89	-223	-120	2,65	-296	-280	1,38	-210
6'	-130	1,01	-220	-140	2,01	-210	-225	1,98	-298
7	-210	0,31	-185	-205	0,9	-320	-310	0,81	-175
7'	-150	0,95	-235	-88	0,95	-185	-230	0,55	-240
8	-250	0,64	-195	-135	1,24	-255	-290	0,75	-165
8'	-125	0,59	-150	-110	1,8	-275	-260	1,02	-275
9	-186	1,6	-220	-86	2,07	-170	-300	1,1	-135
9'	-172	1,3	-210	-80	2,2	-160	-235	0,53	-155
10	-163	0,75	-195	110	0,02	-110	-280	0,62	-160
10'	-175	1,5	-220	-33	0,37	-110	-238	0,54	-165
11	-202	1,12	-205	-82	2,2	-85	-293	1,25	-150
11'	-187	0,98	-200	-20	0,39	-100	-238	0,73	-185
12	-315	0,07	-130	-215	1,65	-220	-380	3,5	-290
12'	-63	0,06	-160	-100	0,63	-185	-260	2,6	-290
13	-425	0,62	-205	-300	0,05	-170	-480	0,83	-250
14	-173	8,15	-145	-165	4,9	-130	-75	1,5	-173
15	-198	5,78	-140	-250	4	-140	-130	0,95	-200
16	-230	1,63	-438	-260	3,55	-240	-400	2,4	-250
17	-133	2,4	-450	-250	0,6	-135	-285	0,72	-250

Observaram que em geral todos os metais e ligas liberaram íons em todas as soluções, e que o estanho e cobalto provocam corrosão e seus produtos se dissolvem em soluções fluoretadas, além do aumento da taxa de liberação do ferro, cobre e prata com a acidificação do meio.

Concluíram que o cromo, níquel e molibdênio tiveram bom desempenho em corrosão, porém, pequenas variações em sua composição afetam este desempenho. Concluíram também que o titânio mostrou-se o mais resistente à corrosão. Por outro lado, a aplicação profilática de fluoretos aumentou a taxa de corrosão das ligas contendo o metal níquel.

Concluíram ainda que as refundições das ligas levaram a um aumento na resistência à corrosão de todas as ligas, porém ocorrendo perdas significativas de alguns elementos importantes, alterando propriedades físicas e mecânicas. As ligas nobres apresentaram taxas mínimas de corrosão.

GONÇALVES (2000) afirmou que os processos de fundição convencionais para ligas são bastante estudados e utilizados nos trabalhos laboratoriais, obtendo-se resultados considerados satisfatórios. Entretanto, para o titânio puro e as ligas de titânio, os processos de fundição ainda têm encontrado algumas barreiras. A primeira delas é que o titânio é muito reativo quando fundido, sendo facilmente contaminado, tanto pelo revestimento, quanto pelo oxigênio e nitrogênio. Outro aspecto verificado é a presença de porosidades na superfície do metal.

Na tentativa de solucionar esses problemas, criou-se o método de fundição por indução, que consiste no uso de uma corrente elétrica de alta frequência, possibilitando o controle preciso da temperatura em ambiente protegido de gás rarefeito ou atmosfera especial (p.ex., gás argônio), associado à centrifugação a vácuo, possibilitando uma fundição mais precisa. Este processo pode ser utilizado, tanto para ligas de titânio, como para as demais ligas odontológicas (OKUNO et al., 1989) (TAIRA et al., 1989) (HERO e WAARLI, 1993) (ODA e OKABE, 1996) (WATANABE, 1997) (GONÇALVES, 2000) (SOO et al., 2004) (ZHONG e YANG, 2004).

WATANABE et al. (1997) afirmaram que a seleção de uma diferença de pressão adequada no processo de fundição por indução poderia produzir fundições com propriedades mecânicas adequadas, com baixos níveis de porosidades.

Existem algumas máquinas fabricadas exclusivamente para o processo de fundição por indução, que utilizam atmosfera de gás argônio pressurizada a vácuo.

NETO et al. (2003) analisaram a profundidade de microporosidade superficial de um sistema de liga à base de níquel-cromo (VeraBond II) fundida, após tratamento da superfície com ataque eletrolítico com ácido nítrico 0,5 N com uma corrente de densidade de 250 mA cm^{-2} , ataque químico com ácido fosfórico a 37% CG-Etch e polimento com partículas de alumina de $50 \text{ }\mu\text{m}$. Os autores concluíram que diferentes tratamentos de superfícies para o sistema de níquel-cromo apresentam diversas profundidades de microporosidade. A maior profundidade de porosidade foi observado em ligas não polidas, sendo seguidas pelo ataque eletrolítico com ácido nítrico, ataque químico com ácido fosfórico a 37%. O menor grau de profundidade de microporosidade foi com partículas de alumina $50 \text{ }\mu\text{m}$.

MONDIN et al. (2003) avaliaram o desajuste cervical de coroas totais, fundidas com as ligas de Verabond II (a base de níquel-cromo) e Tilite Star (a base de níquel-cromo-titânio), uma vez que a liga Ni-Cr-Ti poderia apresentar melhor desempenho biológico devido à adição do titânio. O estudo demonstrou a viabilidade da utilização de ligas à base de níquel-cromo-titânio, com resultados similares aos da liga a base de níquel-cromo, associando as vantagens da adição do titânio, um metal altamente biocompatível.

BAUER et al. (2003) verificaram o comportamento de uma liga usada para restaurações metalocerâmicas fundida em quatro diferentes condições: G1=indução eletromagnética (F. Ili Manfredi) – argônio (N-50/Air Liquide); G2= indução eletromagnética – vácuo; G3= indução eletromagnética – atmosfera (sem controle) e G4=maçarico gás/oxigênio. A liga utilizada foi Níquel-Cromo-Titânio (Tilite-Star/Talladium). Foram fundidos 80 corpos-de-prova cilíndricos com cerca de 45 mm de comprimento e 1,6 mm de diâmetro ($n=20$) com um revestimento aglutinado por fosfato (Micro Fine 1700). O ensaio de tração foi realizado com uma máquina de ensaio universal (Riehle), a velocidade de $0,5 \text{ mm/min}$, com distância entre garras de 18 mm. Os dados foram submetidos a uma análise de variância e teste de Tukey para contraste de médias. Apenas foi detectada diferença entre os grupos G1 e G3. Os autores concluíram que a resistência à tração da liga a base de Ni-Cr-Ti foi negativamente influenciada pela fundição em ambiente de argônio.

BEZZON et al. (2004) compararam a rugosidade superficial de ligas à base de níquel-cromo e cromo-cobalto após diferentes processos de fundição com o titânio comercialmente puro fundido por indução com gás argônio. As ligas foram fundidas por indução eletromagnética e por chama de maçarico. Todos os corpos-de-prova foram incluídos em revestimento fosfatado. Os processos de fundição foram padronizados e, após, limpos com jateamento por óxido de alumínio. A análise da rugosidade superficial foi feita em três pontos dos corpos-de-prova. Como resultados os autores concluíram que os corpos de prova a base de níquel-cromo e cromo-cobalto fundidos por indução e o titânio comercial puro apresentaram rugosidade superficial maior quando comparados com as bases metálicas à base de níquel-cromo e cromo-cobalto por chama de maçarico.

ATWOOD em 2004 analisaram a fundição por indução com o titânio comercialmente puro. Os corpos-de-prova foram incluídos em um revestimento ligado por fosfato e fundidos com titânio comercialmente puro em um laboratório de prótese odontológica. As fundições foram seccionadas e analisadas através de radiografias, teste de dureza e microscopia eletrônica de varredura. Como resultados os autores encontraram em todos os corpos-de-prova impurezas (Al e Si), incluindo precipitados. Microporosidades foram encontrados com profundidades variando de 80 a 250 μm . Concluíram que materiais de uso odontológico e médico devem ter uma tolerância com relação a impurezas superficiais e mudanças estruturais ocorridas após fundições. Os autores relataram também que as impurezas encontradas no estudo podem ter sido provenientes da contaminação do aparelho de fundição no laboratório de prótese odontológica.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS UTILIZADOS

- Ligas metálicas de uso odontológico a base de níquel-cromo (VERABOND II) e a base de níquel-cromo-titânio (TILITE).
- Matriz de aço inoxidável para confecção dos corpos-de-prova.
- Polivinilsiloxano (Stern Tek, Sterngold-Implamed).
- Resina acrílica à base de metacrilato de metila autopolimerizável (Patern Resin, GC Co).
- Anel de fundição número 2.
- Líquido surfactante (Waxit, Degussa AG).
- Revestimento aglutinado por fosfato (Heat Shock Investment, Polidental).
- Espatulador a vácuo (Turbomix, EDG Equipamentos e Controles).
- Máquina de fundição por maçarico (C1, EDG Equipamentos).
- Máquina de fundição por indução (Neutrodyn Easyti).
- Alicates para desinclusão.
- Disco de carbetto de silício.
- Resina epóxica para embutir os corpos-de-prova.
- Resina condutora para embutir os corpos-de-prova.
- Saliva artificial indicada por Mondelli com e sem a presença de fluoreto de sódio.
- Tubo de vidro com célula eletroquímica de 3 eletrodos, agitador magnético, termômetro e aquecedor.
- Potenciostato OMNIMETRA modelo PG-05.
- Microscópio ótico OLYMPUS BX 60M.
- Microscópio eletrônico de varredura com análise EDS JEOL-JSM modelo 5800 LV.

3.1.1 - Ligas Estudadas

Foram estudadas duas ligas metálicas de uso odontológico (VERABOND II – Aalbadent (Figura 3.1) e TILITE – Talladium (Figura 3.2)), utilizadas na confecção de próteses e restaurações dentárias, em um meio de saliva sintética a $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. As ligas são à base de níquel-cromo (Ni-Cr) e níquel-cromo-titânio (Ni-Cr-Ti), respectivamente.



Figura 3.1- Liga a base de níquel-cromo utilizado no estudo (VERABOND II).



Figura 3.2- Liga a base de níquel-cromo-titânio utilizado no estudo (TILITE).

As tabelas 3.1 e 3.2 indicam a composição e as propriedades nominais dos materiais informadas pelos fabricantes.

Tabela 3.1-Liga a base de níquel-cromo (Ni-Cr) – VERA BOND II- Lote nº 020702

COMPOSIÇÃO

Níquel	75,55%
Cromo	11,50%
Molibdênio	3,50%
Silício	3,50%
Nióbio	4,25%
Alumínio	2,25%

PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

Resistência à Tração (PSI)	119.000
Módulo de Elasticidade (PSI)	111.000
Resistência ao Escoamento (PSI)	67.500
Alongamento (%)	4
Dureza Brinell	195
Densidade (g/cm ³)	8,1
Intervalo de Fusão (°C)	1.200 – 1.315
Cor	Prateada
Coefficiente de Expansão (°C)	14.1 x 10 ⁻⁶ (500°C)

Tabela 3.2 - Liga a base de níquel-cromo-titânio (Ni-Cr-Ti) – Tilite Star – Lote nº 012703

COMPOSIÇÃO

Níquel	60–76%
Cromo	12-21%
Molibdênio	4-14%
Titânio	4-6%

PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

Resistência à Tração (PSI)	155.000
Módulo de Elasticidade (PSI)	115.000
Alongamento (%)	12
Dureza Vickers	332
Peso Específico (gm/cc)	7.7
Intervalo de Fusão (°C)	1.204 – 1.302
Cor	Branco
Coefficiente de Expansão (°C)	14.6×10^{-6} (500°C)

3.1.2 - Caracterização Metalográfica das Ligas

Foram feitas caracterizações das ligas por microscopia ótica e eletrônica de varredura com análise EDS, nas seguintes ligas e processos de fundição.

- Liga a base de Níquel-Cromo fundido por chama de maçarico (Ni-Cr M)
- Liga a base de Níquel-Cromo fundido por indução eletromagnética (Ni-Cr I)
- Liga a base de Níquel-Cromo-Titânio fundido por chama de maçarico (Ni-Cr-Ti M)
- Liga a base de Níquel-Cromo-Titânio fundido por indução eletromagnética (Ni-Cr-Ti I)

3.1.3 - Saliva Artificial

A saliva sintética indicada por Mondelli revelou-se ser a mais adequada para a condução dos ensaios, tanto em termos de prática laboratorial quanto em termos de similaridade com as condições eletroquímicas verificadas na cavidade oral, como vista no ANEXO I. A saliva preparada segundo a indicação de Mondelli tem a composição demonstrada na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição da saliva sintética utilizada nos ensaios de corrosão.

Composto	Concentração (mg/l)
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	780
NaCl	500
KCl	500
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	795
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5
$(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$	300
Ácido cítrico	5
NaHCO_3	100
Uréia	1000

Foi utilizada também uma solução de mesma composição de saliva selecionada, porém com acréscimo de 10 mg/L de Fluoreto de Sódio para avaliação dos efeitos da corrosão dos materiais. Este valor de Fluoreto de Sódio é indicado na literatura como sendo o ideal para esta saliva artificial. (BAUER et AL., 2003) (MONDIN et al, 2003).

3.1.4 - Célula de ensaio eletroquímico:

Utilizou-se uma célula eletroquímica de 3 eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de calomelano saturado e contra-eletrodo de platina) com agitação magnética do eletrólito e controle de temperatura por aquecedor de resistência em tubo de vidro imerso

na solução , utilizando um volume de 600ml de solução por ensaio (Figura 3.3). Esta célula foi utilizada nos ensaios de polarização anódica e no estudo das diversas salivas artificiais.



Figura 3.3 – Célula de ensaio eletroquímico utilizado no estudo.

3.1.5 – Aparelhagem

Para a polarização anódica foi utilizado um potenciostato OMNIMETRA modelo PG-05 (Figura 3.4). Para a observação da superfície em microscopia ótica foi utilizado microscópio OLYMPUS BX 60M, e em microscopia eletrônica de varredura e análise EDS foi utilizado o aparelho JEOL – JSM modelo 5800 LV (Figura 3.5).



Figura 3.4 – Aparelho OMNIMETRA modelo PG- 05.



Figura 3.5 – Aparelho JEOL-JSM modelo 5.800 LV.

3.1.6 - Corpos-de-Prova

Para a realização dos ensaios foram confeccionados seis corpos-de-prova de cada material e processo de fundição, dos quais três foram utilizados para levantamento das curvas de polarização anódica, um para caracterização metalográfica por microscopia ótica, um para caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por EDS e um para análise por microscopia ótica antes e após polarização anódica.

Os corpos-de-prova foram confeccionados na forma de discos com 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura, utilizando matriz de aço inoxidável conformada previamente. Desta matriz foram confeccionados dois moldes em polivinilsiloxano (Stern Tek, Sterngold-Implamed) sobre os quais foi vertida resina acrílica à base de metacrilato de metila autopolimerizável (Patern Resin, GC Co).

Os corpos-de-prova em formato cilíndrico foram unidos à base cônica do anel de fundição número 2 por meio de condutos de alimentação. Os condutos de alimentação não apresentavam ângulos vivos nas interseções, para não dificultar a injeção da liga liquefeita. Foi utilizado um anel de fundição para cada método de fundição com a liga diferente, totalizando 4 anéis de fundição, tendo cada um deles 6 discos de matriz de resina do corpo-de-prova.

Antes da inclusão, o conjunto, unido à base cônica do anel, foi pulverizado com líquido surfactante (Waxit, Degussa AG, Alemanha) (Figura 3.6) e deixado secar a

temperatura ambiente. Este líquido diminui a tensão superficial e minimiza a formação de bolhas.

Para a inclusão dos padrões de resina, foi utilizado revestimento ligado por fosfato (Heat Shock Investment, Polidental) (Figura 3.7), manipulado mecanicamente em espatulador a vácuo (Turbomix, EDG Equipamentos e Controles) (Figura 3.8) rigorosamente dentro das recomendações do fabricante. Após o tempo de presa (uma hora), os anéis de fundição foram enviados para um laboratório de prótese junto com cadinhos novos para serem usados com cada tipo de corpo-de-prova, evitando assim a contaminação com outros elementos.



Figura 3.6 - Líquido surfactante WAXIT.



Figura 3.7 - Revestimento ligado por fosfato – HEAT SHOCK INVESTMENT.



Figura 3.8 - Espatulador à vácuo – TURBOMIX.

Os anéis foram levados ao forno à temperatura ambiente e progressivamente elevada ao longo de 2 horas até 900° C, sendo mantida esta temperatura por trinta minutos, para a eliminação da resina acrílica à base de metacrilato de metila autopolimerizável. O bloco de revestimento foi posicionado no forno com a base formadora de cadinho voltada para baixo para evitar a penetração de impurezas (Figura 3.9).



Figura 3.9 - Blocos de revestimentos no forno.

Foram utilizados os processos de fundição por maçarico a gás e por indução eletromagnética.

A fundição por maçarico a gás-oxigênio foi realizada em uma centrífuga de acionamento automático (C1, EDG Equipamentos (Figura 3.10)). As pastilhas do metal foram colocadas em um cadinho de fundição de quartzo e aquecidas com chama redutora de maçarico alimentado por gás GLP e oxigênio (EDG Equipamentos e Controles) até sua fusão (Figura 3.11). O anel foi levado do forno até a centrífuga ao mesmo tempo em que se

completava a fusão do metal. A centrífuga foi então acionada e o metal fundido fluíu para o interior do anel. O anel foi deixado resfriar até a temperatura ambiente para então ser procedida a desinclusão.

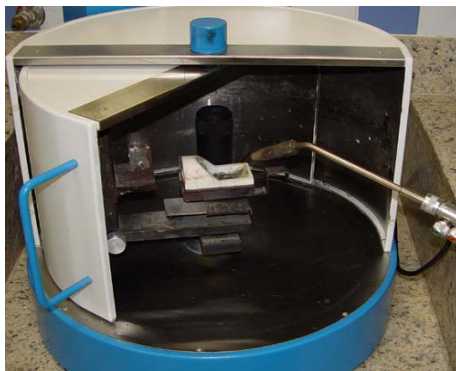


Figura 3.10 - Centrífuga utilizada no estudo (C1, EDG Equipamentos).



Figura 3.11 - Chama redutora do maçarico alimentada por gás GLP e oxigênio.

A fundição por indução foi realizada na máquina Neutrodyn Easyti (Figura 3.12), por indução eletromagnética, sob vácuo e atmosfera inerte de argônio. O tempo de indução usado foi o tempo recomendado pelos fabricantes, que corresponde ao tempo imediatamente após o desaparecimento da sombra das pastilhas. O tempo de fundição e a corrente elétrica a ser descarregada sobre a pastilha da liga foram automaticamente ajustados pela máquina de fundição por indução, após ter sido selecionada previamente o tipo de pastilha da liga a ser fundida. A máquina é constituída por duas câmaras, sendo a superior que abriga o cadinho refrigerado e o eletrodo de tungstênio, e uma parte inferior que abriga o bloco de revestimento e realiza o vácuo.



Figura 3.12 – Máquina de fundição por indução – NEUTRODYN EASITY.

Após a fundição, os corpos-de-prova (Figura 3.13, 3.14 e 3.15) foram desincluídos do revestimento utilizando um alicate (Figura 3.16) e os prolongamentos correspondentes aos condutos de alimentação removidos por corte, utilizando-se discos de carbeto de silício (Figura 3.17 e 3.18).



Figura 3.13 - Corpos-de-prova incluídos após a fundição.



Figura 3.14 - Corpos-de-prova da liga a base de níquel-cromo incluído.



Figura 3.15 - Corpo-de-prova da liga a base de níquel-cromo-titânio incluído.



Figura 3.16 - Desinclusão dos corpos-de-prova do revestimento.



Figura 3.17 - Corpos-de-prova da liga a base de níquel-cromo desincluídos.



Figura 3.18 - Corpos-de-prova da liga a base de níquel-cromo-titânio desincluídos.

Os corpos-de-prova utilizados para polarização anódica foram embutidos em resina acrílica autopolimerizável, sendo feita a montagem da face não exposta ao meio em um circuito elétrico embutido, consistindo dessa forma em um eletrodo, sendo a interface liga-resina na face exposta ao meio coberto com esmalte para evitar corrosão por crêvice (Figura 3.19). As faces expostas dos corpos-de-prova não coincidiram com a face na qual havia o canal de alimentação durante a fundição, a qual possui uma maior quantidade de porosidades devido ao processo de fundição.



Figura 3.19 - Corpos-de-prova embutidos em resina.

Após o corpo-de-prova montado, foi determinada a área exposta sendo de $0,80 \text{ cm}^2$. Antes do ensaio, os corpos-de-prova foram polidos até a lixa 600 (Figura 3.20). Cada corpo-de-prova foi devidamente marcado para identificação.

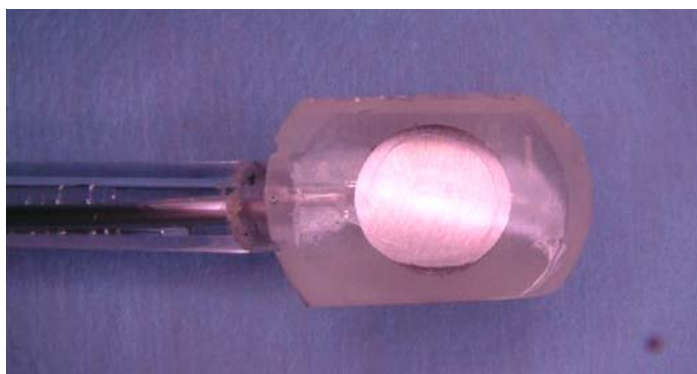


Figura 3.20 - Corpo-de-prova polido até a lixa 600.

Para a análise microscópica de varredura e análise por EDS, os corpos-de-prova foram embutidos em uma resina condutora e polidos até a pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$. (Figura 3.21)



Figura 3.21 - Corpo-de-prova embutido em resina condutora para análise microscópica de superfície e EDS.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 - Procedimentos de ensaios eletroquímicos

Foi feita a polarização anódica das amostras a partir do potencial a circuito aberto, utilizando-se 3 corpos-de-prova diferentes para cada liga. A variação do potencial foi feita manualmente, de 20 mV em 20 mV. Os ensaios foram realizados a $37 \pm 1^\circ\text{C}$, com agitação magnética do eletrólito e aeração natural.

3.2.2 Métodos de análise de superfície.

Inicialmente, foi realizada uma observação da superfície dos corpos-de-prova em um microscópio ótico com aumento de 50X e 200X. As amostras foram polidas até a pasta de diamante de $1\mu\text{m}$ e analisadas após ataque por cinco minutos com metanol a 95 % 10 ml e ácido cítrico 1:40 10 ml por 5 minutos.

Numa segunda etapa foram feitas observações por microscopia eletrônica de varredura e análise EDS para determinação de estruturas e variações na composição semiquantitativa dos espécimes. As observações foram realizadas no laboratório de microscopia do Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro (IME-RJ). Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura JEOL – JSM, na qual os elétrons que incidem são recolhidos retroespalhados, com aumento de 200X e 800X. Foram feitas análises de área e pontual para verificação de distribuição dos elementos de liga.

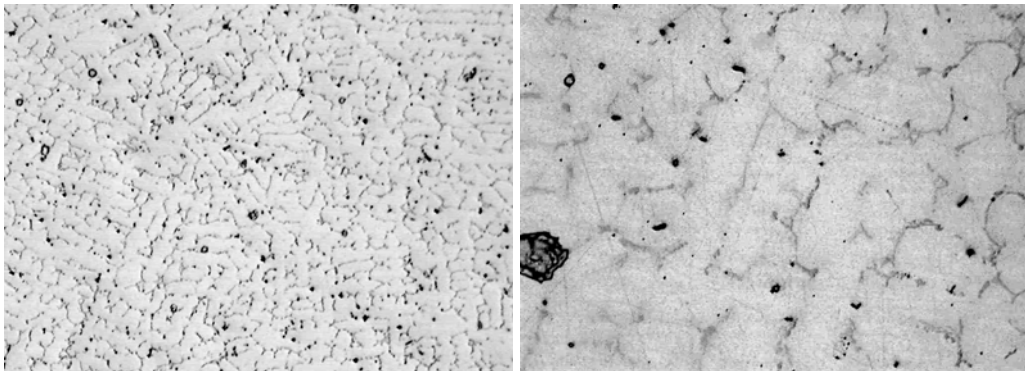
Foi selecionado um corpo-de-prova de cada material e de cada método de fundição, sendo feito o polimento até a pasta alumina II, e levados ao microscópio ótico Olympus para observação com aumento de 200X. Em seguida as amostras foram polarizadas em saliva artificial com e sem flúor até o potencial na qual a corrente começou a subir e alcançar $100\mu\text{A}$. Após polarização os corpos-de-prova foram lavados em água destilada, álcool etílico e secos. Finalmente foram levados ao mesmo microscópio ótico e a superfície analisada com o mesmo aumento, para verificação de corrosão localizada.

4 – RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados, inicialmente, os resultados das análises de superfície por microscopia ótica e eletrônica de varredura de cada material e processo de fundição. Em seguida serão apresentados os resultados de polarização anódica. Finalmente, serão indicados os resultados das observações de superfície após polarização.

4.1 - Análises de superfície por microscopia

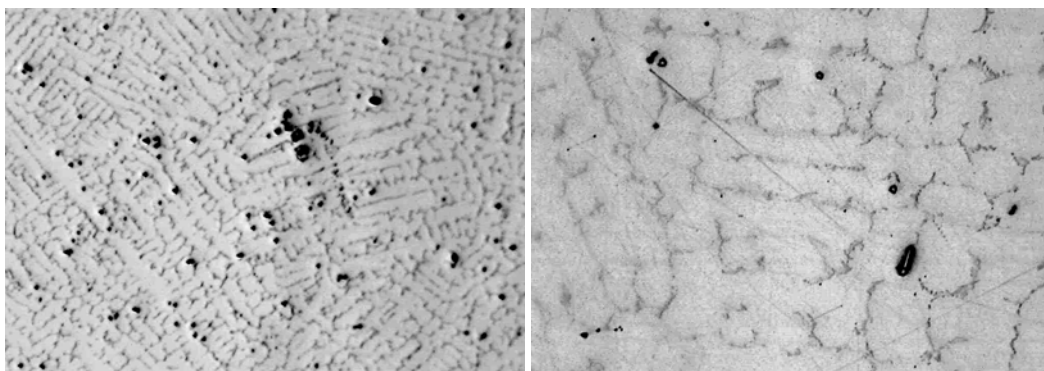
Conforme indicado anteriormente, foram feitas observações de superfícies por microscopia ótica com aumentos de 50X e 200X das amostras fundidas por maçarico e por indução. As micrografias apresentadas nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 abaixo indicam a presença de grande quantidade de pontos escuros, possivelmente de precipitados e poros que normalmente estão presentes nestes materiais.



Aumento de 50X

Aumento de 200X

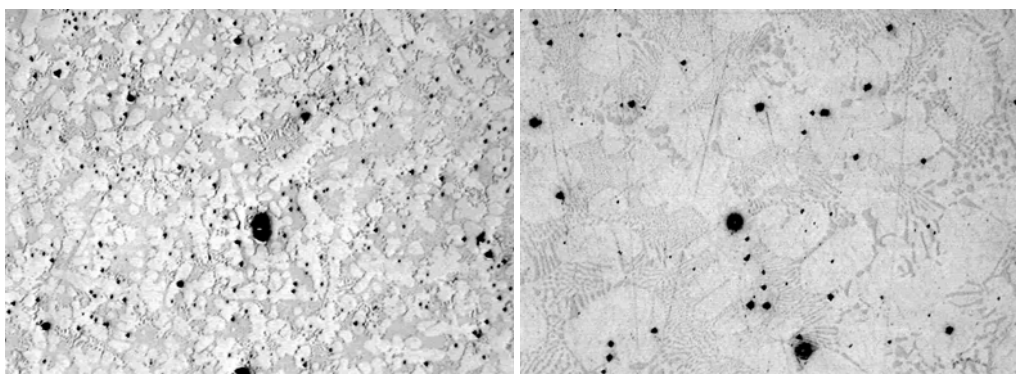
Figura 4.1 - Aspecto da superfície da liga Ni-Cr fundida por maçarico, observada por microscópio ótico.



Aumento de 50X

Aumento de 200X

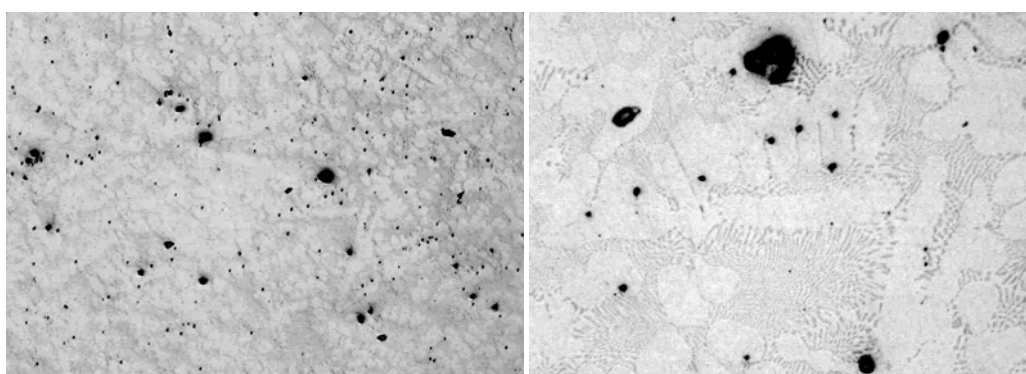
Figura 4.2 - Aspecto da superfície da liga Ni-Cr fundida por indução, observada por microscópio ótico.



Aumento de 50X

Aumento de 200X

Figura 4.3 - Aspecto da superfície da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico, observada por microscópio ótico.



Aumento de 50X

Aumento de 200X

Figura 4.4 - Aspecto da superfície da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução, observada por microscópio ótico.

As observações e as análises de superfície por microscopia eletrônica serão apresentadas a seguir. Inicialmente, as figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 mostram o aspecto geral da superfície polida, sem ataque químico. Observa-se a presença de pontos pretos identificados, uns como poros e outros como precipitados.

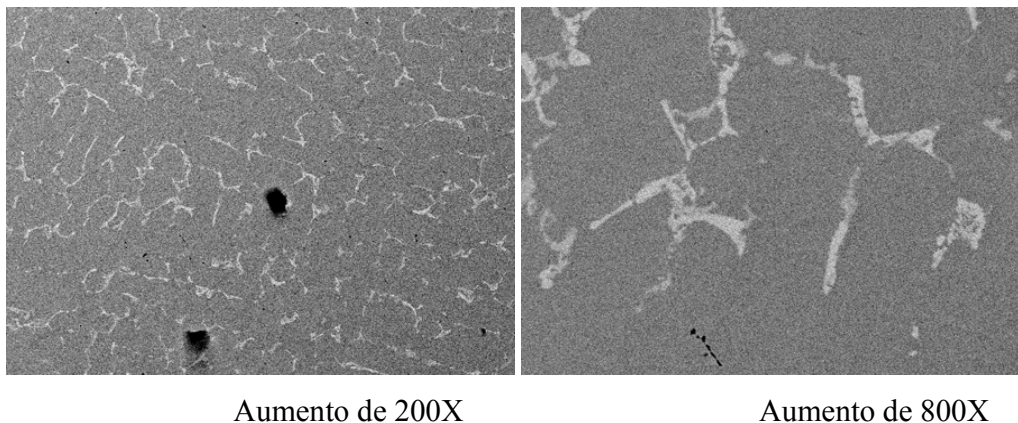


Figura 4.5 - Aspecto da superfície da liga Ni-Cr fundida por maçarico, examinada ao microscópio eletrônico de varredura.

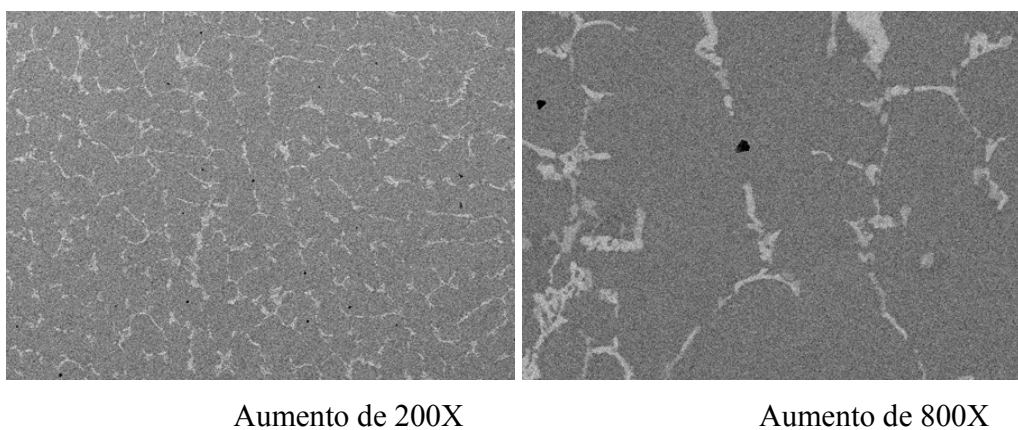
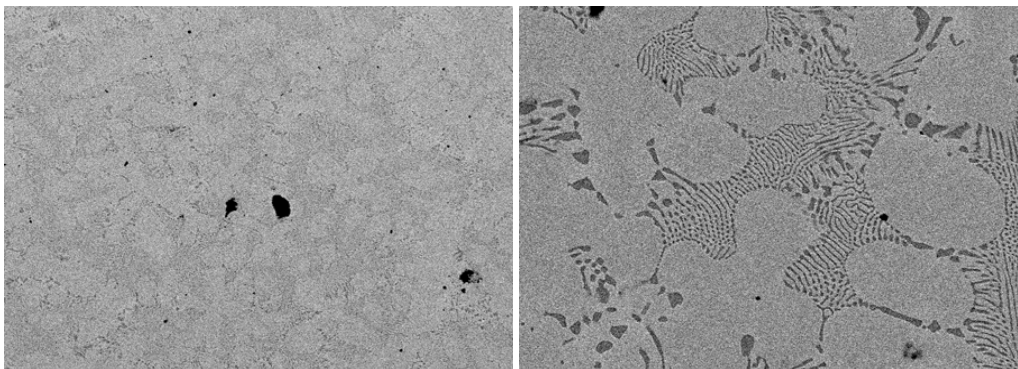


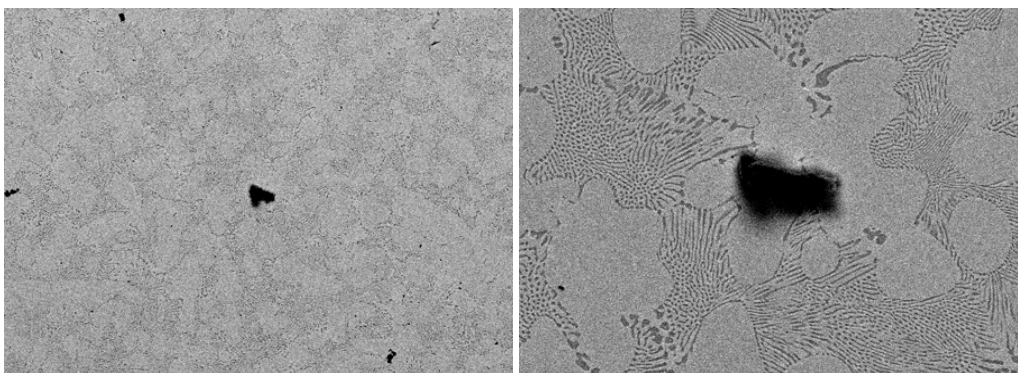
Figura 4.6 - Aspecto da superfície da liga Ni-Cr fundida por indução, examinada ao microscópio eletrônico de varredura.



Aumento de 200X

Aumento de 800X

Figura 4.7 - Aspecto da superfície da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico, examinada ao microscópio eletrônico de varredura.



Aumento de 200X

Aumento de 800X

Figura 4.8 - Aspecto da superfície da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução, examinada ao microscópio eletrônico de varredura.

Nas análises EDS da liga níquel-cromo tanto fundida por maçarico tanto por indução foram encontrados os seguintes elementos e concentrações, indicados na tabela 4.1 e figura 4.9. Verificou-se que os resultados são compatíveis com a composição indicada pelo fabricante e sem contaminação nos processos de fundição.

Tabela 4.1 – Resultados da análise EDS da liga Ni-Cr.

ELEMENTOS	CONCENTRAÇÃO (% EM PESO)
Silício	5,06
Nióbio	9,20
Cromo	6,27
Níquel	76,88
Alumínio	2,59

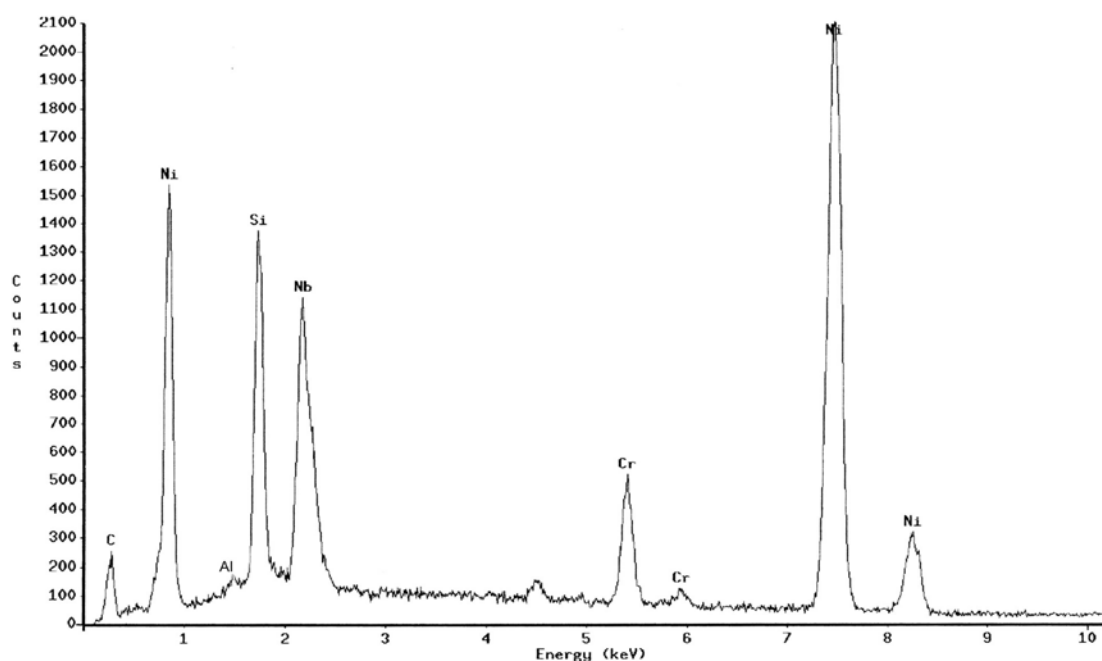


Figura 4.9 - Espectro EDS da área examinada da liga Ni-Cr.

O EDS da liga a base de Níquel-cromo-Titânio fundida por maçarico foi analisada em uma área no centro da amostra (figura 4.10), onde verificou-se a composição indicada na tabela 4.2 e figura 4.11.

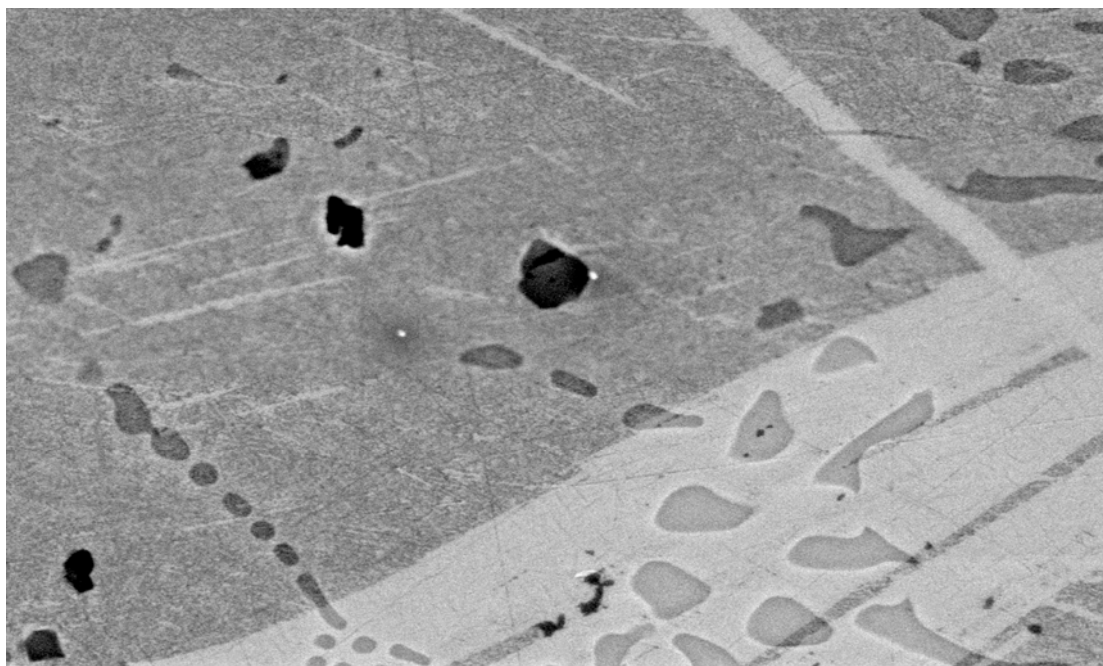


Figura 4.10 – Imagem da amostra de Ni-Cr-Ti fundida por maçarico onde foi feita análise EDS (aumento 800 X).

Tabela 4.2 – Resultado da análise EDS da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico. Análise na área central da figura 4.10.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (% EM PESO)
Alumínio	1,26
Molibdênio	2,73
Titânio	0,58
Cromo	11,58
Níquel	83,85

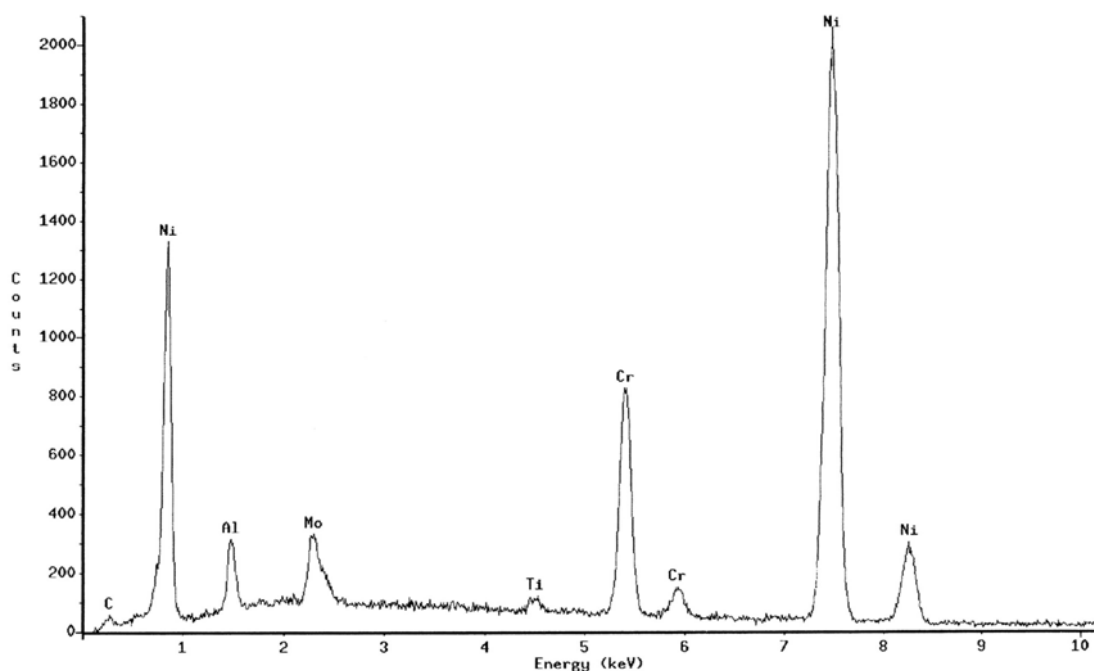


Figura 4.11 - Espectro EDS da área central da figura 4.10, da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico.

Os resultados da tabela 4.2 revelam baixa concentração de titânio (0,58%) em relação ao indicado pelo fabricante (4-6%). Na tentativa de encontrar uma resposta para tal ocorrência, foi feita uma análise pontual na área mais clara e mais escura da amostra. Os resultados são apresentados na tabela 4.3 e figura 4.12 para a área clara, e tabela 4.4 e figura 4.13, para a área escura.

Tabela 4.3 - Resultado da análise EDS da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico. Análise pontual na área clara da figura 4.10.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (% EM PESO)
Alumínio	1,53
Molibdênio	2,78
Cromo	12,86
Níquel	82,83
Titânio	0,00

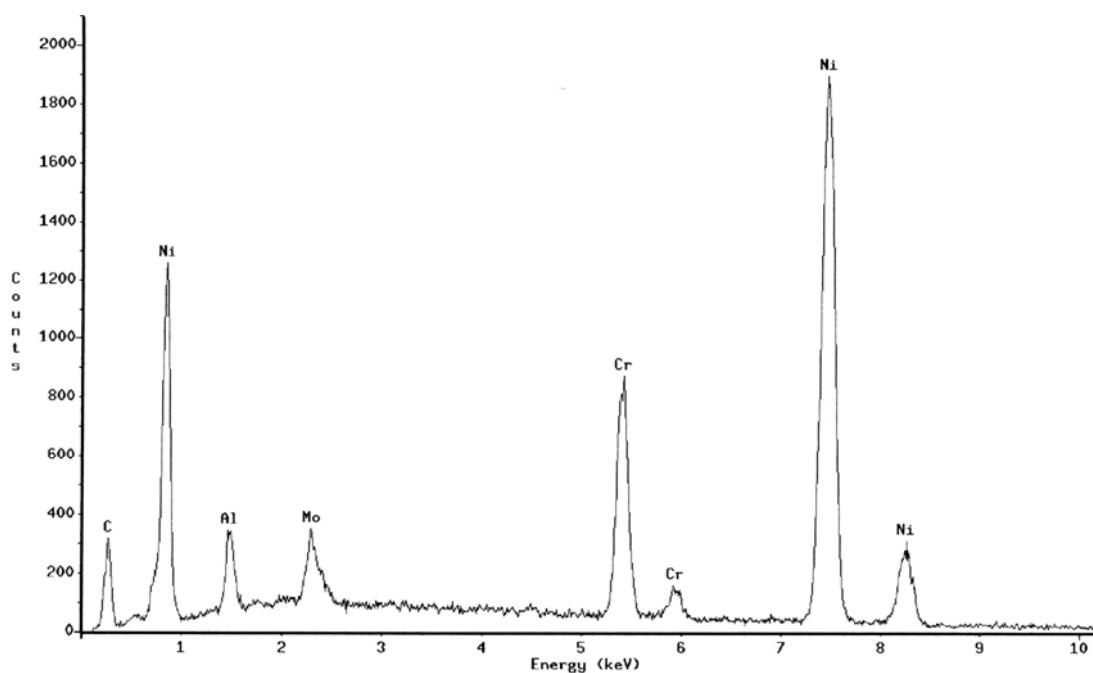


Figura 4.12 - Espectro EDS pontual da área clara da figura 4.10, da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico.

Tabela 4.4 - Resultado da análise EDS da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico. Análise pontual na área escura da figura 4.10.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (% EM PESO)
Alumínio	1,34
Molibdênio	2,36
Titânio	10,17
Cromo	11,89
Níquel	74,24

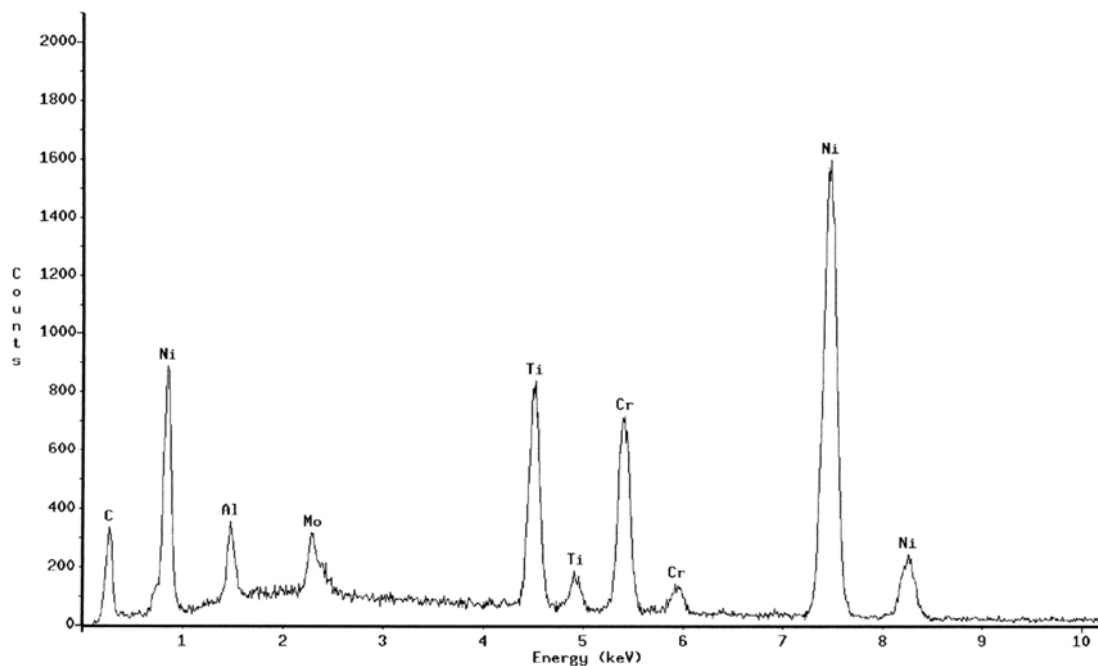


Figura 4.13 - Espectro EDS pontual da área escura da figura 4.10, da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico.

As análises indicaram ausência de titânio na área clara (tabela 4.3 e figura 4.12) e alta concentração do metal na área escura (tabela 4.4 e figura 4.13). Os resultados mostram que o titânio encontra-se na liga na forma de precipitado, e não em solução sólida.

Na análise EDS da liga a base de níquel-cromo-titânio fundida por indução foi feita também uma análise de uma área da amostra encontrada no centro da figura 4.14, onde se obteve os seguintes resultados, apresentados na tabela 4.5 e figura 4.15.

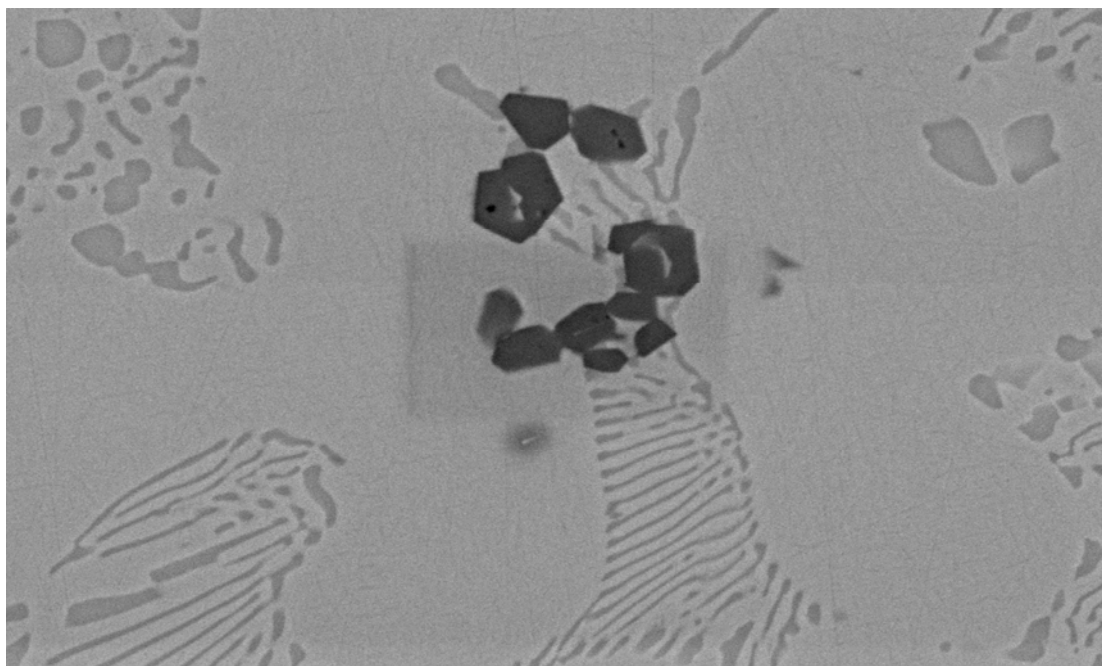


Figura 4.14 – Imagem da amostra Ni-Cr-Ti fundida por indução onde foi feita análise EDS (aumento de 800X).

Tabela 4.5 - Resultado da análise EDS da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução. Análise na área central da figura 4.14.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (% EM PESO)
Alumínio	1,21
Molibdênio	2,44
Titânio	1,90
Cromo	11,46
Níquel	82,98

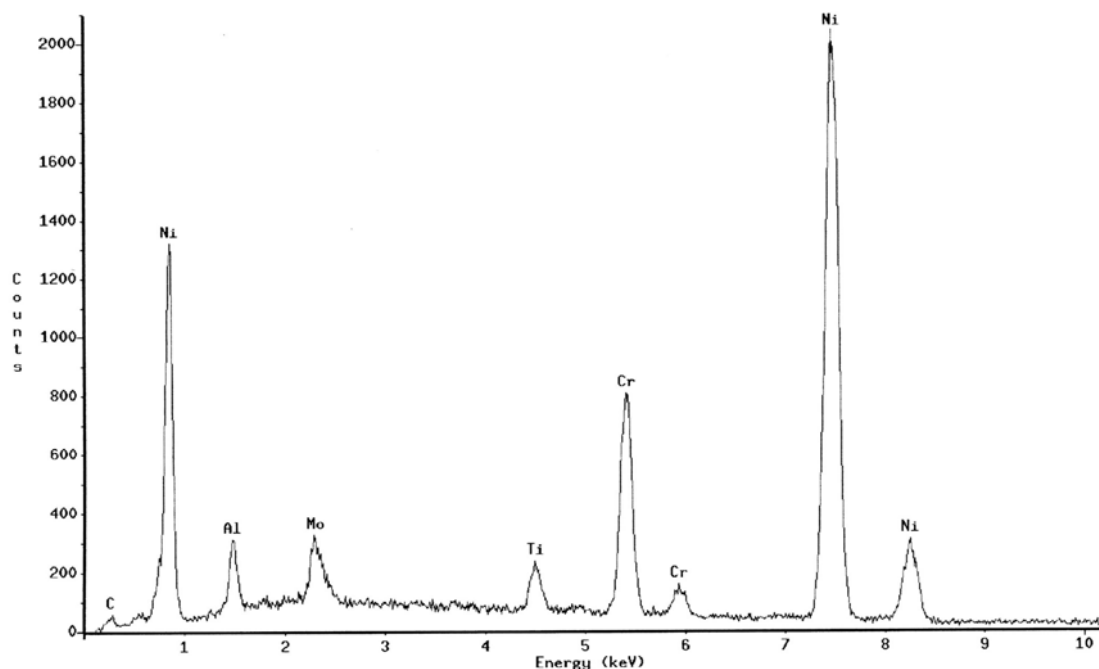


Figura 4.15 - Espectro EDS da área central da figura 4.14, da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução.

Conforme mostram os resultados da tabela 4.5 e figura 4.15, o titânio encontra-se em baixa concentração (1,90%) na análise da área.

Procedendo-se de forma semelhante, foi feita uma análise pontual na área mais clara e na área mais escura da figura 4.14. Os resultados mostraram ausência de titânio na área clara (tabela 4.6 e figura 4.16) e concentração muito elevada de titânio na área escura (tabela 4.7 e figura 4.17). Assim, chega-se a mesma conclusão para a amostra da liga a base de níquel-cromo-titânio fundida por maçarico, ou seja, o titânio encontra-se localizado no precipitado e não em solução sólida.

Tabela 4.6 - Resultado da análise EDS da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução. Análise pontual na área clara da figura 4.14.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (% EM PESO)
Alumínio	1,38
Molibdênio	2,56
Cromo	12,60
Níquel	83,45
Titânio	0,00

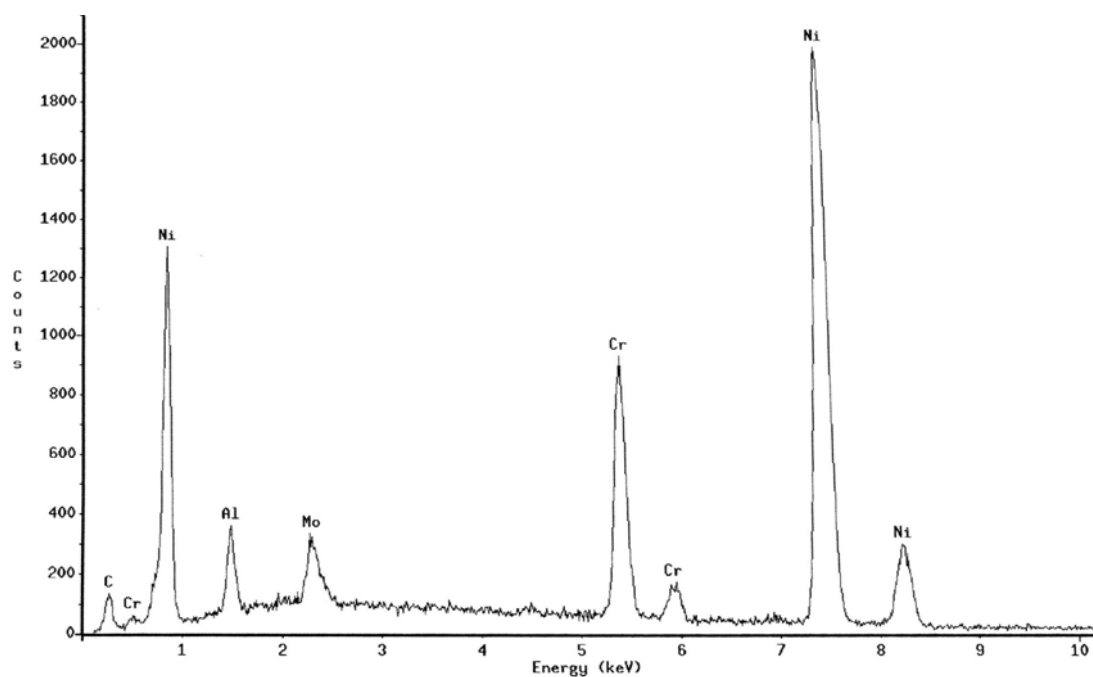


Figura 4.16 - Espectro EDS pontual da área clara da figura 4.14, da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução.

Tabela 4.7 - Resultado da análise EDS da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução. Análise pontual na área escura da figura 4.14.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (% EM PESO)
Titânio	89,07
Cromo	4,31
Níquel	6,62

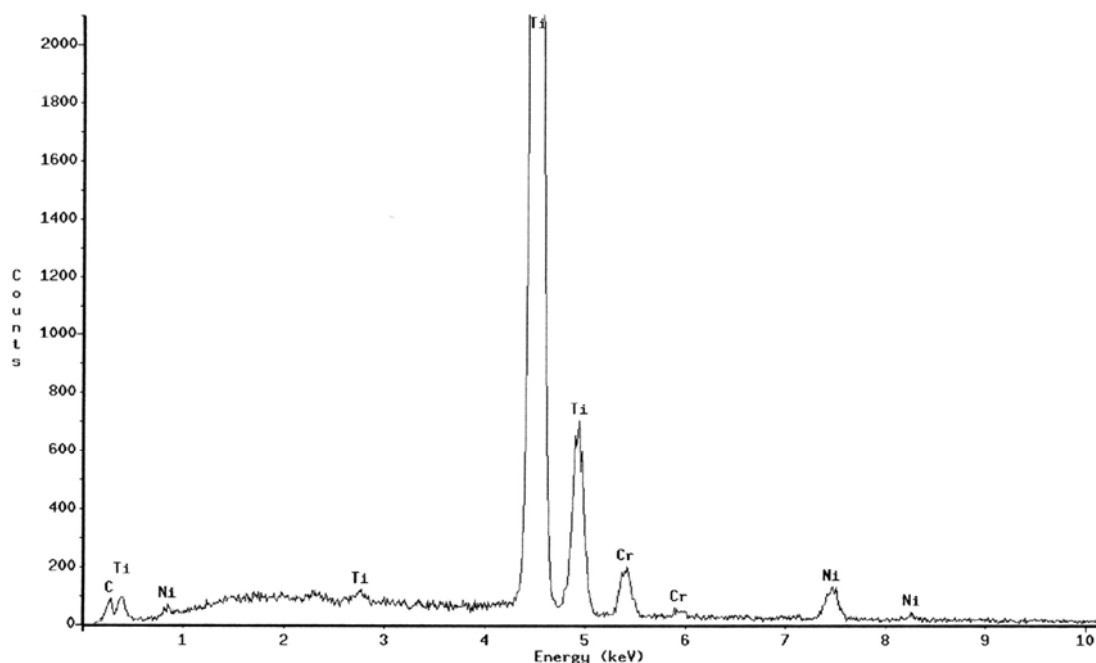


Figura 4.17 - Figura 4.13- Espectro EDS pontual da área escura da figura 4.14, da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução.

4.2 - Curvas de polarização anódica.

Foram levantadas curvas de polarização anódica a partir do potencial a circuito aberto, utilizando-se 3 corpos-de-prova diferentes para cada liga, em uma célula eletroquímica com saliva artificial com e sem fluoreto de sódio. Inicialmente são apresentados os resultados obtidos com os três corpos-de-prova de cada material para

confirmação da similaridade dos resultados de polarização. Em seguida, foi escolhida uma curva representativa para montagem de novos gráficos com o objetivo de facilitar a comparação entre os diversos grupos material/método de fundição/meio de ensaio.

As figuras 4.18 a 4.21 mostram os resultados de polarização obtidos no meio isento de flúor, enquanto as figuras 4.22 a 4.25 apresentam os resultados no meio contendo fluoreto.

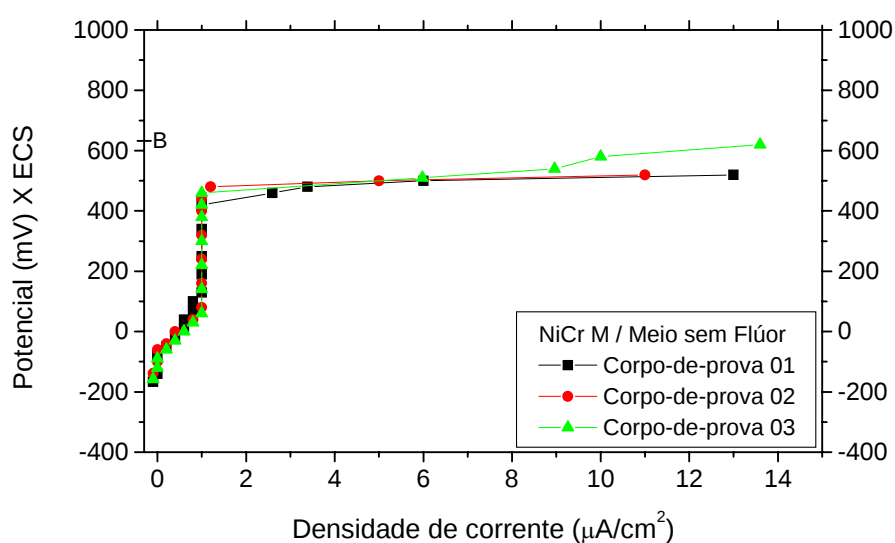


Figura 4.18 - Curvas de polarização da liga Ni-Cr fundida por maçarico em saliva artificial sem flúor. O ponto "B" no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ para pH 7 e pressão 1 atm.

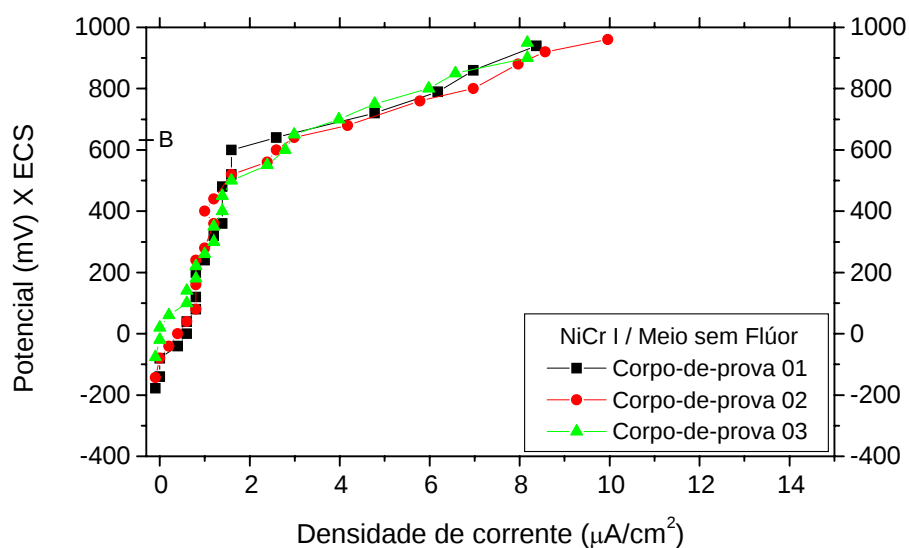


Figura 4.19 - Curvas de polarização da liga Ni-Cr fundida por indução em saliva artificial sem flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.

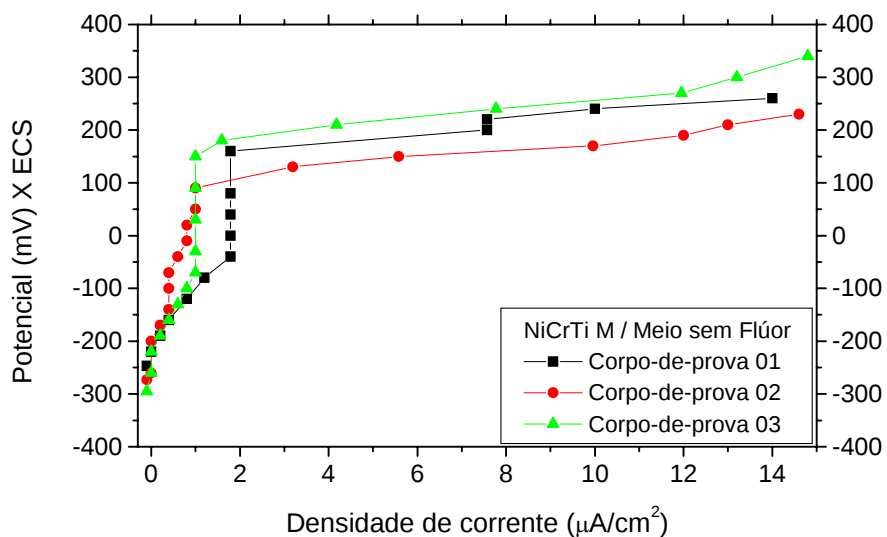


Figura 4.20 - Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico em saliva artificial sem flúor.

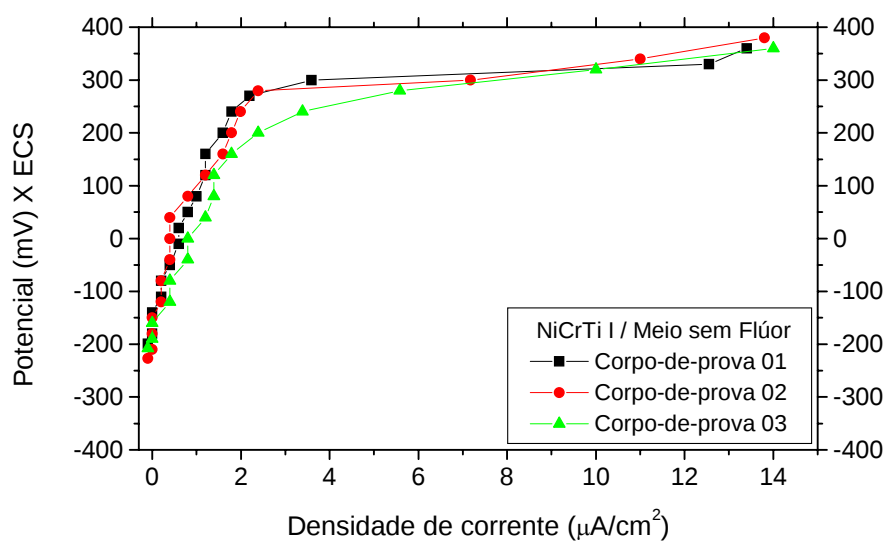


Figura 4.21 - Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução em saliva artificial sem flúor.

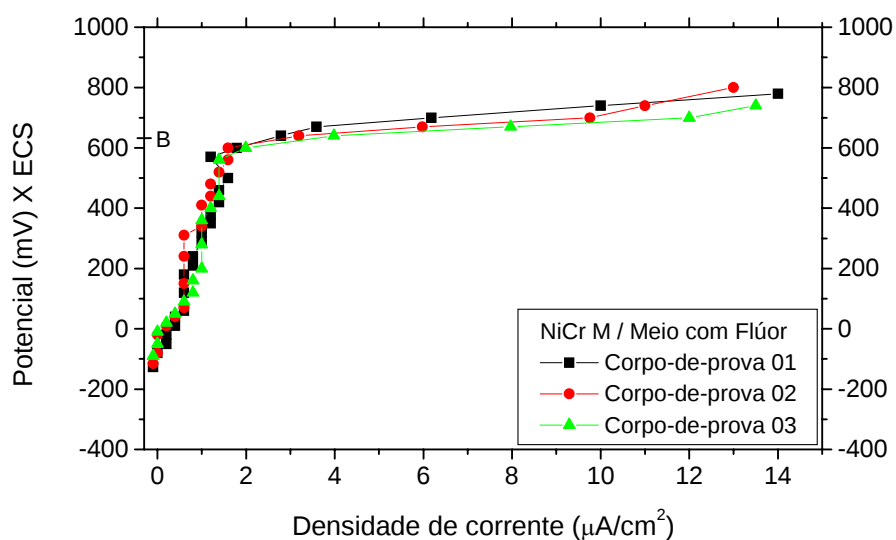


Figura 4.22 - Curvas de polarização da liga Ni-Cr fundida por maçarico em saliva artificial com flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.

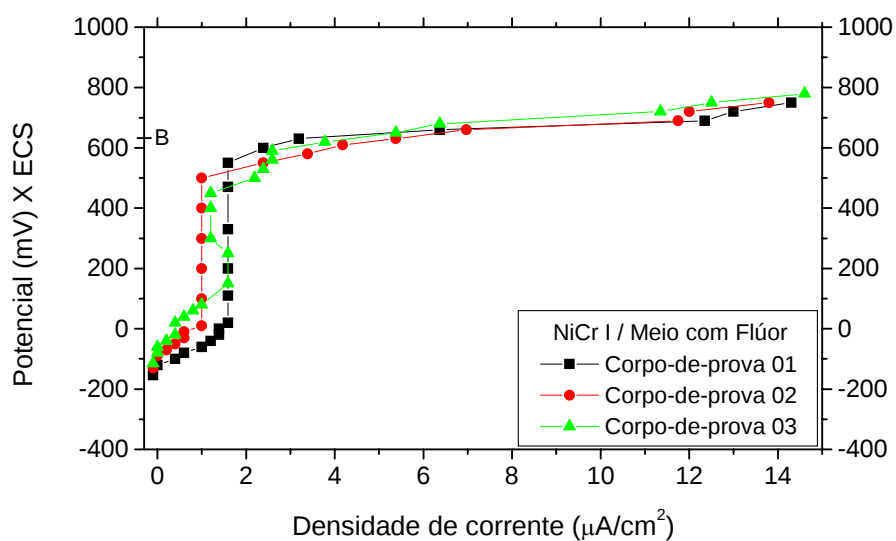


Figura 4.23 - Curvas de polarização da liga Ni-Cr fundida por indução em saliva artificial com flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.

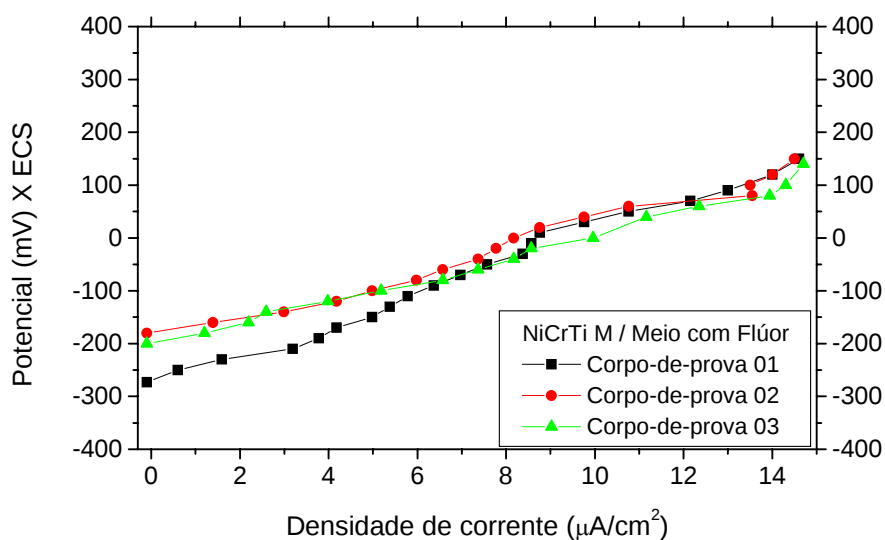


Figura 4.24 - Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico em saliva artificial com flúor.

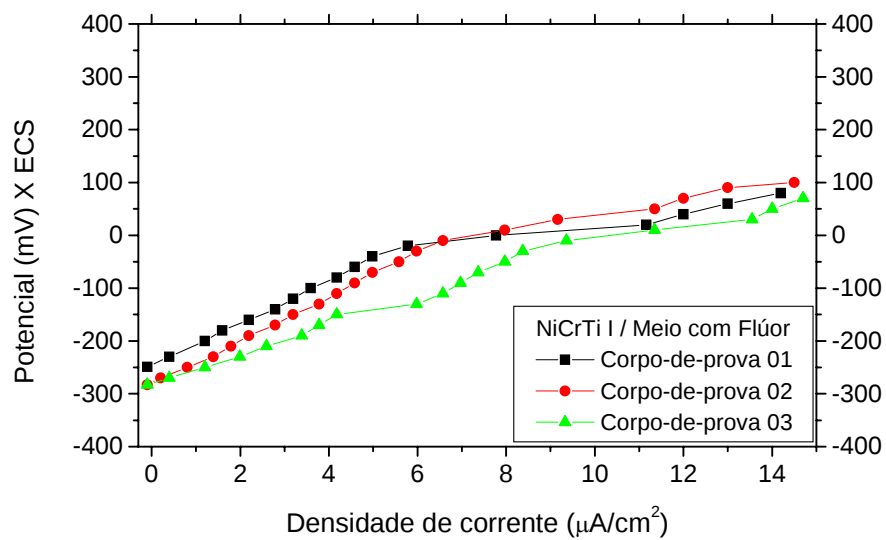


Figura 4.25 - Curvas de polarização da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução em saliva artificial com flúor.

A tabela 4.8 resume os resultados mostrados nas figuras 4.1 a 4.25 referentes ao potencial de corrosão e potencial de pite dos materiais estudados.

Tabela 4.8 - Potencial de corrosão e potencial de pite das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Ti em saliva artificial (mVxECS).

Material	Saliva sem Flúor		Saliva com Flúor	
	Ecorr	E pite	Ecorr	Epite
Ni-Cr M	1- -166	+420	-127	+570
	2- -138	+480	-115	+600
	3- -158	+460	-90	+560
Ni-Cr I	1- -178	+600	-154	+550
	2- -143	+520	-130	+500
	3- -76	+500	-115	+450
Ni-Cr-Ti M	1- -247	+160	-273	—
	2- -273	+90	-184	—
	3- -295	+150	-200	—
Ni-Cr-Ti I	1- -199	+160	-249	—
	2- -277	+160	-283	—
	3- -208	+160	-283	—

Conforme mostra a tabela 4.8, o potencial de corrosão da liga Ni-Cr variou entre aproximadamente -76 e -178 mVxECS, independente do tipo de fundição e da presença de flúor no meio. Por outro lado, a liga Ni-Cr-Ti apresentou potencial de corrosão mais baixo, entre aproximadamente -184 e -295 mVxECS.

Quanto ao potencial de pite, observa-se valores superiores para a liga Ni-Cr I em relação à mesma liga fundida por maçarico, na ausência de flúor. No meio contendo flúor os potenciais são ligeiramente inferiores para a liga Ni-Cr I.

A liga Ni-Cr-Ti não apresentou domínio de passivação na presença de flúor. A corrente cresce uniformemente com o potencial até aproximadamente -20 mVxECS,

quando então apresenta crescimento brusco. Na ausência de flúor, a liga fundida por indução apresentou melhor desempenho.

O comportamento relativo dos materiais nos meios estudados pode ser analisado utilizando as montagens das curvas apresentadas nas figuras 4.26 a 4.30. Nestas figuras, cada curva é representativa das três curvas de polarização indicadas anteriormente.

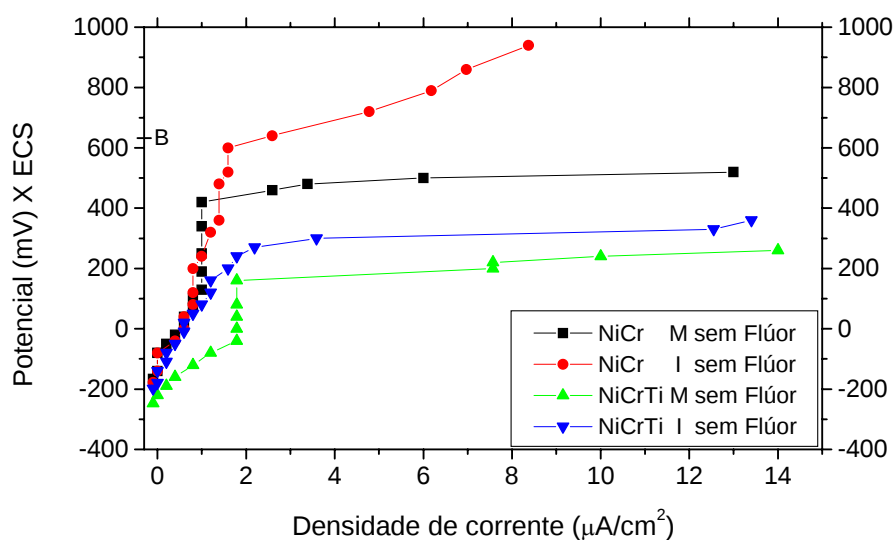


Figura 4.26 - Curvas de polarização das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Ti em saliva artificial sem flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ para pH 7 e pressão 1 atm.

Conforme indica a figura 4.26 para o meio isento de flúor, a liga Ni-Cr tanto fundida por maçarico quanto indução apresenta domínio de passivação mais amplo e potencial de pite superior, em relação à liga de Ni-Cr-Ti. Entre os tipos de fundição, o processo por indução conduziu a valores de potencial de pite superiores para os dois materiais.

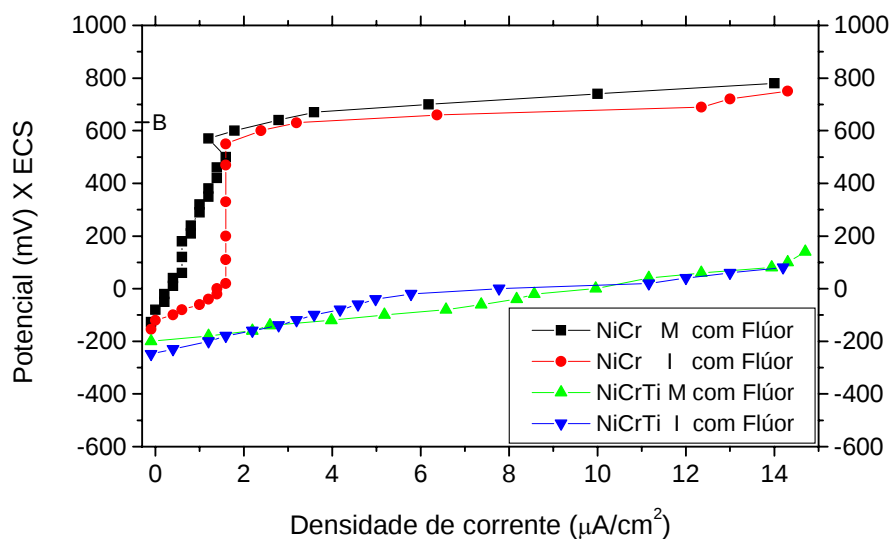


Figura 4.27 - Curvas de polarização das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Ti em saliva artificial com flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ para pH 7 e pressão 1 atm.

Na presença de flúor, a liga Ni-Cr fundida por maçarico e por indução apresenta praticamente os mesmos potenciais de corrosão e de pite. Por outro lado, a liga Ni-Cr-Ti não passiva no meio contendo flúor, e a corrente cresce continuamente com o potencial.

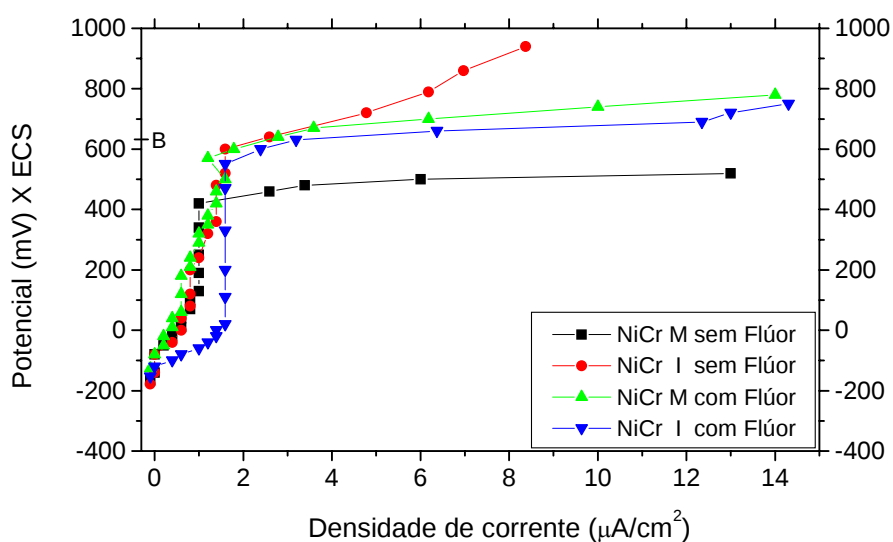


Figura 4.28 - Curvas de polarização da liga Ni-Cr em saliva artificial sem flúor e com flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ para pH 7 e pressão 1 atm.

A figura 4.28 permite analisar os efeitos do tipo de fundição e da presença do flúor no desempenho da liga Ni-Cr. A fundição por indução resultou em melhor desempenho da liga quando avaliada no meio isento de flúor. Na presença de flúor, o tipo de fundição não mostrou influenciar o comportamento anódico da liga.

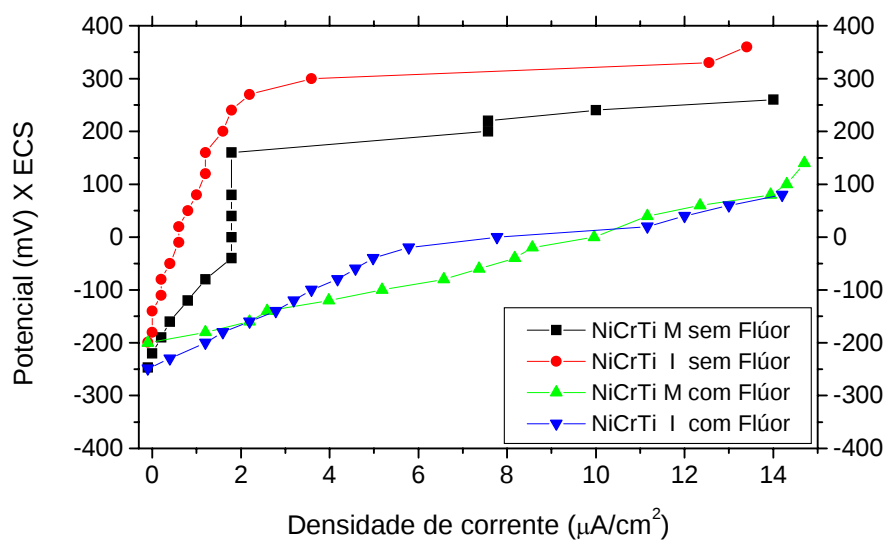


Figura 4.29 - Curvas de polarização das ligas Ni-Cr-Ti em saliva artificial sem flúor e com flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ para pH 7 e pressão 1 atm.

No caso da liga Ni-Cr-Ti (Figura 4.29) verifica-se que o desempenho da liga fundida por indução é superior no meio isento de flúor. Quando o flúor está presente, a liga fundida por maçarico e por indução apresenta praticamente o mesmo comportamento anódico.

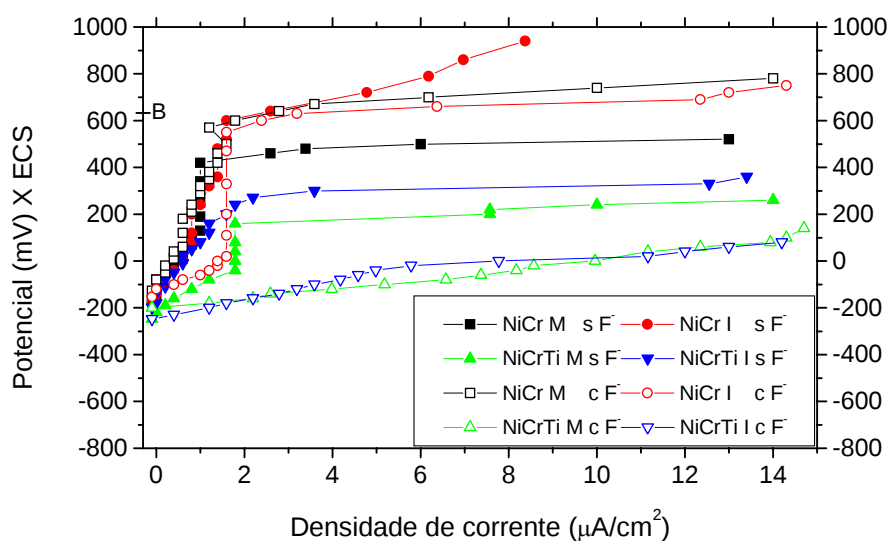


Figura 4.30 - Curva de polarização das ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Ti em saliva artificial sem flúor e com flúor. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio O_2/H_2O para pH 7 e pressão 1 atm.

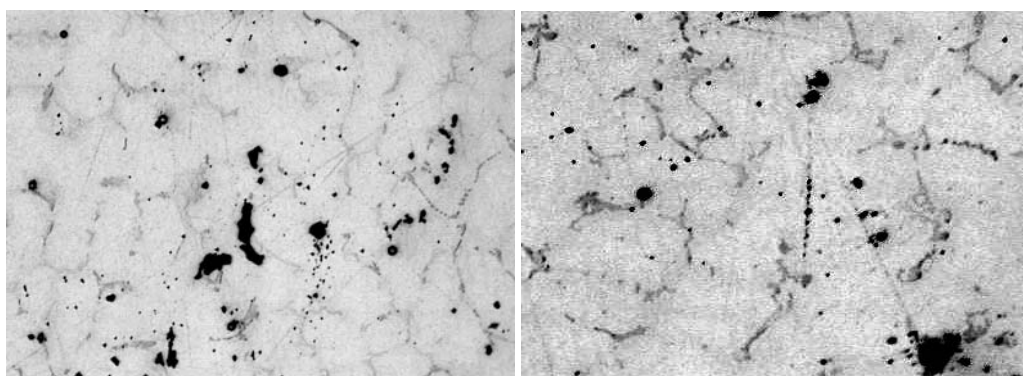
Quando todas as curvas de polarização são colocadas numa só figura, tem-se então uma representação mais clara do desempenho relativo dos materiais nos meios estudados (Figura 4.30). Verifica-se que a liga Ni-Cr é mais resistente à corrosão por pite que a liga Ni-Cr-Ti. Observa-se ainda que a fundição por indução resultou em um material com potencial de pite mais nobre, em relação à fundição por maçarico. Finalmente, os resultados indicam que a liga Ni-Cr-Ti não sofre passivação quando os íons flúor estão presentes na saliva artificial.

4.3 - Observação da superfície dos corpos-de-prova após a polarização anódica

Foi selecionado um corpo-de-prova de cada material e de cada método de fundição para observação do centro da superfície antes e após a polarização anódica, com corrente final de $100 \mu A/cm^2$. As figuras 4.31 a 4.38 mostram o aspecto da superfície dos corpos-de-prova antes e após ensaio em meio com e sem flúor. Os valores do potencial de corrosão e potencial de pite dos materiais estudados encontram-se na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e de pite (E_{pite}) das ligas fundidas polarizadas no meio sem flúor (S/ Flúor) e com flúor (C/ Flúor).

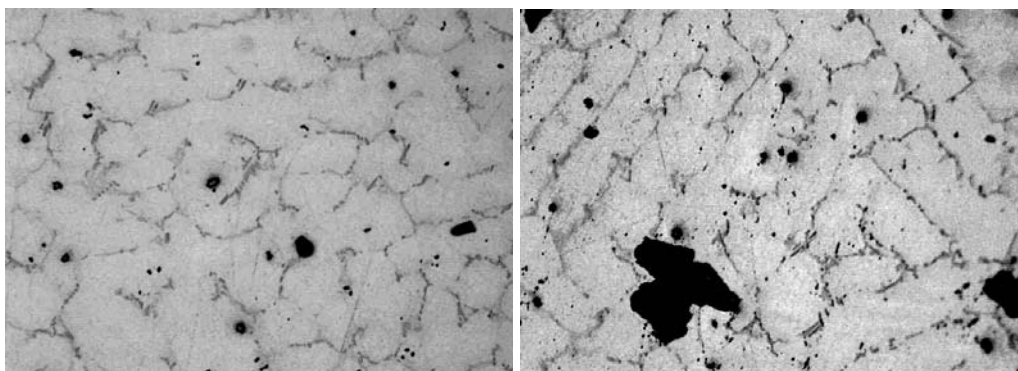
Material	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)
Ni-Cr M S/Flúor	-150	+450
Ni-Cr I S/Flúor	-145	+550
Ni-Cr-Ti M S/Flúor	-270	+160
Ni-Cr-Ti I S/Flúor	-202	+160
Ni-Cr-Ti M C/Flúor	-107	+500
Ni-Cr-Ti I C/Flúor	-150	+540
Ni-Cr I C/Flúor	-240	-
Ni-Cr M C/Flúor	-258	-



Antes da Polarização

Após Polarização

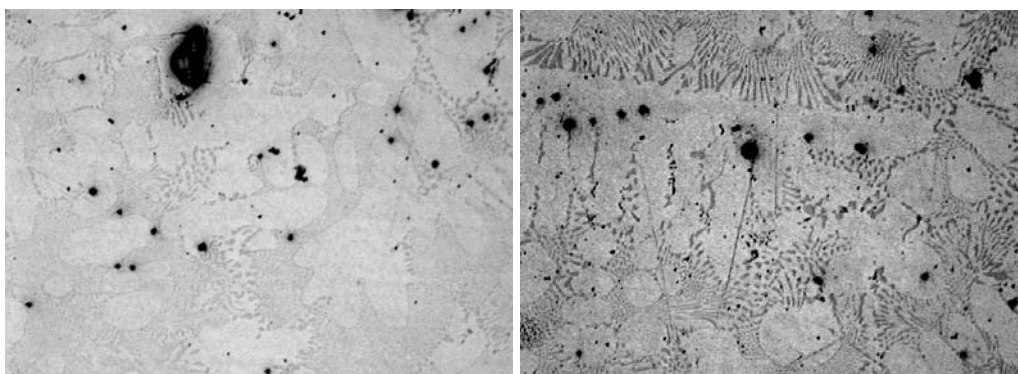
Figura 4.31 - Aspecto da liga Ni-Cr fundida por maçarico antes e após polarização, em meio sem flúor (Aumento de 200X).



Antes da Polarização

Após Polarização

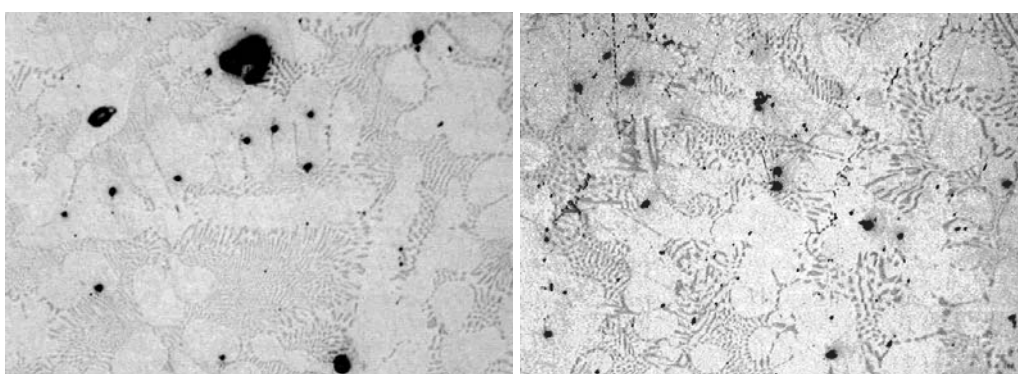
Figura 4.32 - Aspecto da liga Ni-Cr fundida por indução antes e após polarização, em meio sem flúor (Aumento de 200X).



Antes da Polarização

Após Polarização

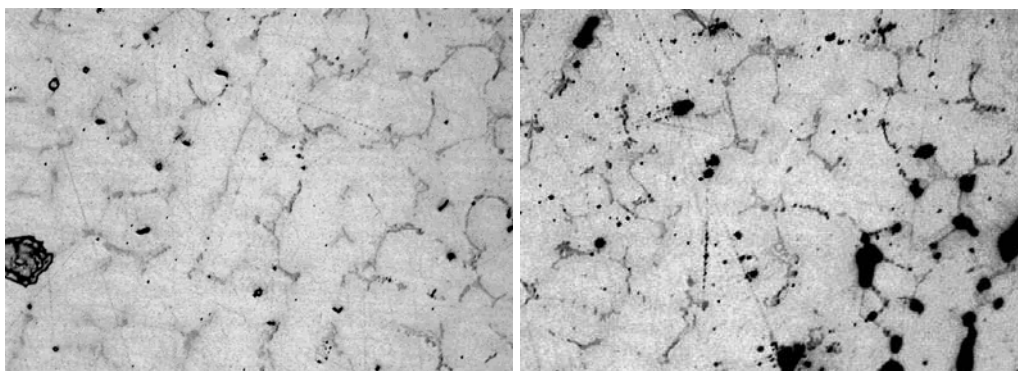
Figura 4.33 - Aspecto da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico antes e após polarização, em meio sem flúor (Aumento de 200X).



Antes da Polarização

Após Polarização

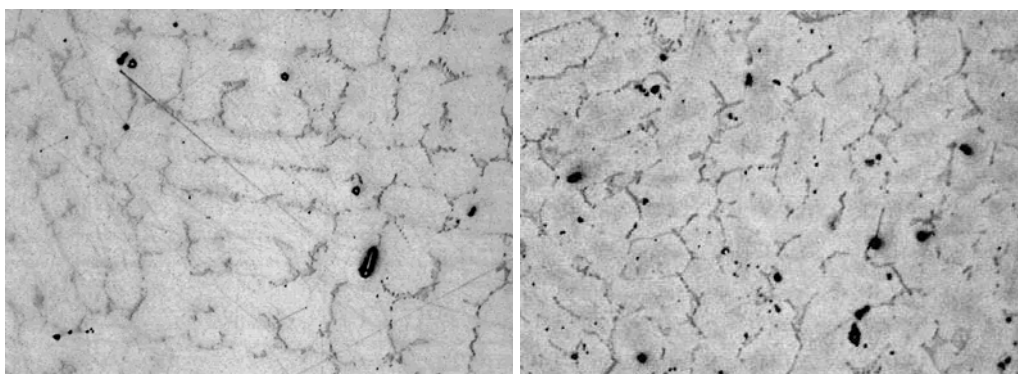
Figura 4.34 - Aspecto da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução antes e após polarização, em meio sem flúor (Aumento de 200X).



Antes da Polarização

Após Polarização

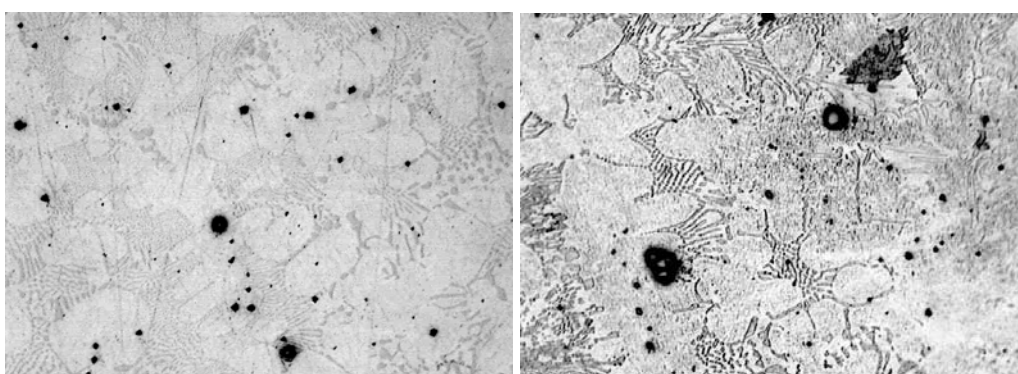
Figura 4.35 - Aspecto da liga Ni-Cr fundida por maçarico antes e após polarização, em meio com flúor (Aumento de 200X).



Antes da Polarização

Após Polarização

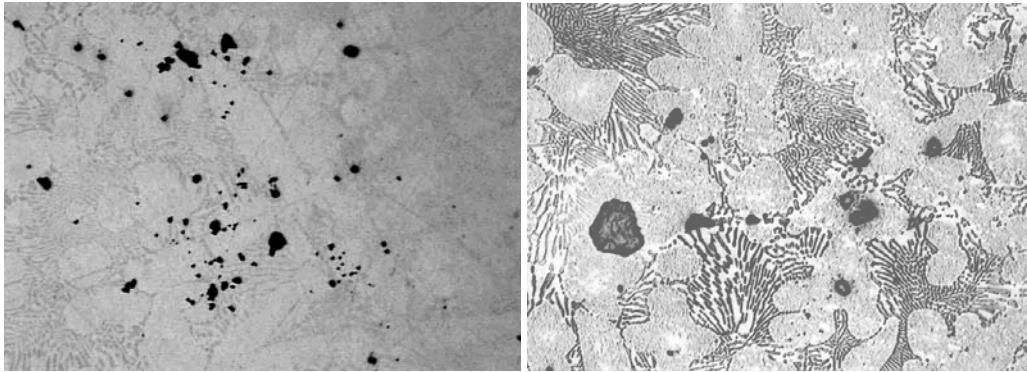
Figura 4.36 - Aspecto da liga Ni-Cr fundida por indução antes e após polarização, em meio com flúor (Aumento de 200X).



Antes da Polarização

Após Polarização

Figura 4.37 - Aspecto da liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico antes e após polarização, em meio com flúor (Aumento de 200X).



Antes da Polarização

Após Polarização

Figura 4.38 - Aspecto da liga Ni-Cr-Ti fundida por indução antes e após polarização, em meio com flúor (Aumento de 200X).

A comparação das imagens acima indica pelo parâmetro visual que a polarização aumentou os defeitos na superfície pela formação de pites. No meio sem flúor, o ataque foi maior na liga Ni-Cr fundida por indução e na liga Ni-Cr-Ti fundida por maçarico. Observa-se ainda que, no meio contendo flúor, o ataque foi mais intenso nas ligas Ni-Cr e Ni-Cr-Ti fundidas por maçarico em relação às mesmas ligas fundidas por indução.

5 - DISCUSSÃO

O cirurgião dentista utiliza rotineiramente ligas metálicas na realização de tratamentos restauradores, exigindo-se assim, um conhecimento geral sobre suas características químicas, físicas, mecânicas e estruturais. As ligas metálicas de uso odontológico, sejam elas compostas de metais nobres ou não, são utilizadas há muito tempo, tendo sua eficácia em relação ao quesito longevidade comprovada, tanto clínica como laboratorialmente, como verificado na literatura.

Com a introdução do processo de cera perdida e inclusão em revestimento estabelecido por TAGGART, em 1907, tornou-se possível a confecção de restaurações metálicas fundidas com ligas áureas. Essa técnica constitui-se em sucesso imediato. Porém, o elevado custo do ouro e o avanço das porcelanas dentais levaram ao desenvolvimento de ligas de metais básicos, buscando alcançar propriedades semelhantes às destas ligas.

Com a revisão de literatura pode-se verificar que entre as ligas utilizadas no presente estudo (níquel-cromo e níquel-cromo-titânio), a primeira é largamente difundida e usada pelo cirurgião-dentista em sua clínica diária, por apresentar características bem conhecidas, facilitando o manuseio pelo profissional. Já a liga análoga adicionada com o metal titânio, começou a ser desenvolvida pelo mercado odontológico recentemente, em função das excelentes propriedades físicas, químicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade do elemento químico titânio. Porém o titânio nestes ligas não é um constituinte essencial, sendo adicionadas também para marketing do produto.

As ligas estudadas foram fundidas por maçarico e por indução. Estes processos foram descritos no item 3.1.6, no capítulo de Materiais e Métodos. Utilizou-se para inclusão, durante o processo de fundição, de um revestimento aglutinado por fosfato, para compensar a contração durante solidificação de fundição, além de minimizar a contaminação das ligas. A espatulação dos aglutinantes com processador à vácuo não afetou a presa do material e melhorou a lisura das ligas fundidas.

Para os estudos das ligas em relação a resistência a corrosão, bem como falhas inerentes à fundição, utilizou-se métodos eletroquímicos e análise de superfície por microscopia ótica e eletrônica de varredura. Segundo MATTSON (1996) e a ASTM-DESIGNATION (1989), os testes descritos na literatura mais freqüentemente utilizados

para tal finalidade são as medidas de potencial a circuito aberto, curvas de polarização anódica e espectrometria de impedância eletroquímica, além dos ensaios de perda de massa e análise superficial por microscopia eletrônica de varredura e EDS. Existe certa dificuldade em diferenciar precipitados de vazios presentes em ligas de uso odontológico, pelo aspecto morfológico bastante semelhante entre ambos. Entretanto, os recursos de microscopia eletrônica de varredura associada à análise EDS constituem uma alternativa importante no estudo destes defeitos.

Nos exames de microscopia eletrônica de varredura com análise EDS feitos no estudo, verificou-se que as ligas à base de níquel-cromo fundidas tanto por maçarico quanto por indução não apresentavam contaminação com outros metais, o que poderia ter acontecido durante o processo de fundição. Assim as análises indicaram resultados que são compatíveis com a composição apresentada pelo fabricante, em consonância com o trabalho de SILVA (2003).

Já no exame de microscopia e análise EDS da liga à base de níquel-cromo-titânio não houve diferença entre os dois processos de fundição, mas sim foi encontrada uma concentração do metal titânio na sua composição em menor teor em relação à proposta pelo fabricante que é de 4 a 6%. Procurando uma resposta para esta constatação, foi feita uma análise pontual na matriz e no precipitado. As análises EDS da liga na matriz e nos precipitados, conforme apresentado no item 4.1 dos resultados, mostraram não haver metal titânio na matriz e titânio praticamente puro nos precipitados. Estes resultados sugerem que o titânio incorporado à liga não se encontra em solução sólida, e sim concentrado em precipitados dispersos, constituindo uma heterogeneidade microestrutural de efeito negativo no que se refere às propriedades do material relativo à resistência à corrosão.

Uma hipótese foi sugerida por WATAHA (2000), na qual a liga inicialmente apresentava um precipitado rico em titânio, incrustado na matriz, e em virtude da sua nobreza em relação a matriz causaria uma dissolução da região adjacente na matriz em contato com o precipitado, causando a liberação deste para o meio e deixando um vazio em seu lugar.

FRAKER (1988) afirmou também que pequenas mudanças na composição das ligas como as alterações microestruturais de tamanho de grão, precipitados, localização de precipitados e presença de impurezas resultam em mudanças significativas na diminuição

da resistência à corrosão, o que poderia explicar o maior processo de corrosão por pite das ligas a base de níquel-cromo-titânio, quando comparadas a ligas sem adição de titânio. Porém O'BRIEN em 1982, afirmou que a mistura de ligas de uso odontológico de diferentes composições é muitas vezes a origem da formação de micro pilhas galvânicas, pois uma parte da liga será anódica e a outra catódica, o que neste caso pode ser representado pelo precipitado rico em titânio. Concordando, BERGMAN (1986) concluiu que certas restaurações metálicas com uma composição heterogênea podem ser consideradas uma célula de corrosão galvânica, por possuírem um grande número de micro-células galvânicas. O autor observou também o efeito negativo da adição de pequenas concentrações de titânio na resistência à corrosão localizada das ligas de níquel-cromo-titânio.

A conclusão semelhante chegou HUANG (2003) afirmando que as ligas de níquel-cromo, que continham o metal titânio em sua composição, não apresentavam melhor desempenho à corrosão, quando comparadas com ligas que não continham este metal. O autor admitiu que a pequena quantidade de óxido de titânio presente no filme de passivação destas ligas não aumentaria a resistência à corrosão. A mesma conclusão havia chegado BENATTI et al. em 2000.

Para os ensaios de polarização anódica propostos no presente trabalho foi utilizado a solução de saliva artificial indicada por MONDELLI. Observou-se que a saliva artificial escolhida teve melhor comportamento comparada à outras soluções de salivas artificiais, como descrito no ANEXO I, com relação à estabilidade do pH, pH de 5,9 nas soluções sem fluoreto e um pH de 5,7 nas soluções com fluoreto, à uma temperatura constante de $37^{\circ} \pm 1$. A solução também apresentou estabilidade de potencial de oxi-redução e de polarização anódica e catódica utilizando um eletrodo de platina polida. Os ensaios de corrosão foram realizados na solução isenta de flúor e na mesma solução acrescida de 10 mg/L de fluoreto de sódio. A adição de fluoreto foi necessária para os testes, pois foi comprovado por TOUMELIN-CHEMLA et al. (1996) e NAKAGAWA et al. (2002), que o titânio é facilmente degradado na presença de íons F^{-} especialmente em soluções ácidas. Segundo os autores, os íons F^{-} são incorporados à camada de óxidos, fazendo com que as propriedades protetoras do filme de passivação fiquem consideravelmente reduzidas. Corroborando, LAING, em 1997, propôs que a formação protetora de óxido em ligas contendo titânio pode

ser afetada pelo uso excessivo de agentes preventivos em odontologia, como polimentos profiláticos e aplicação tópica de flúor acidulado.

Nos ensaios de polarização anódica, três corpos-de-prova da mesma liga e mesmo processo de fundição foram imersos em uma célula com saliva artificial contendo ou não fluoreto, obtendo suas respectivas curvas de polarização. Este procedimento teve como finalidade a verificação da similaridade dos corpos-de-prova, além de permitir descartar qualquer corpo-de-prova apresentando problemas de fundição. Nos resultados, as ligas de níquel-cromo e níquel-cromo-titânio tanto fundidas por indução, quanto por maçarico, em saliva artificial com e sem fluoreto, apresentaram uma boa reprodutividade, sem nenhum desvio entre os mesmos corpos-de-prova. E, por apresentarem as mesmas características eletroquímicas, escolheu-se uma curva representativa do comportamento anódico do corpo-de-prova.

Na polarização anódica em saliva artificial isenta de fluoreto de sódio, a liga a base de níquel-cromo fundida por maçarico apresentou um potencial de circuito aberto de aproximadamente $-158 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$ e um domínio de passivação que se estendeu até aproximadamente $+460 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$. A partir deste potencial observou-se um crescimento de corrente, indicando ocorrência de corrosão por pite. Em relação a liga fundida por indução o potencial de circuito aberto foi próximo ($-178 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$), enquanto o potencial de pite foi de $+600 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$. A liga à base de níquel-cromo-titânio fundida por maçarico apresentou um potencial a circuito aberto de $-247 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$ com uma faixa de passivação até $+160 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$ e corrosão por pite a partir deste potencial. Já a liga fundida por indução apresentou potencial de circuito aberto de $-199 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$ e uma faixa de passivação até $+160 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$.

Já na saliva artificial contendo fluoreto de sódio, a liga à base de níquel-cromo fundida por maçarico apresentou um potencial a circuito aberto de $-127 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$ e faixa de passivação até $+570 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$ onde a partir daí a corrente começa a subir a medida que o potencial aumenta. Em relação à mesma liga fundida por indução, o potencial a circuito aberto foi de $-154 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$, com a corrente subindo a partir de $+550 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$, com ocorrência de corrosão por pite. As ligas à base de níquel-cromo-titânio fundidas tanto por maçarico, como por indução apresentaram potencial de circuito aberto de $-200 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$ e $-249 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$, respectivamente, seguido de crescimento contínuo de corrente quando polarizados

anodicamente até aproximadamente $-150 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$. A partir deste potencial a corrente apresentou crescimento brusco.

Estes resultados estão de acordo com o estudo de SILVA (2003), que utilizou a mesma metodologia, porém somente com saliva artificial sem a presença de fluoreto, com os corpos-de-prova das ligas laminadas obtendo resultados semelhantes tanto para as ligas a base de níquel-cromo, com potencial de circuito aberto de $-175 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$ e $+450 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$ de potencial de pite, como para as ligas a base de níquel-cromo-titânio com $-220 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$ de potencial de circuito aberto e uma pequena faixa de passivação até $+150 \text{ mV}_{(\text{ecs})}$.

Com relação ao grupo de ligas estudadas na saliva artificial sem fluoreto, a liga a base de níquel-cromo fundida por indução apresentou menor tendência à corrosão localizada, seguida da liga a base de níquel-cromo fundida por maçarico, níquel-cromo-titânio fundida por indução e por último a liga a base de níquel-cromo-titânio fundida por maçarico, que apresentou maior tendência a corrosão localizada.

Já no grupo das ligas estudadas em saliva artificial na presença de fluoreto os resultados foram diferentes. As ligas à base de níquel-cromo tanto fundida por indução quanto por maçarico apresentaram menor tendência à corrosão localizada, quando comparadas às ligas a base de níquel-cromo-titânio. Uma hipótese para este fato é o fato do metal titânio ser degradado na presença de fluoretos. Neste grupo os processos de fundição não apresentaram nenhuma interferência importante nos resultados, em consonância com o trabalho de BAUER (2003), porém a base das ligas teve diferenças significativas, corroborando o estudo de TOUMELIN-CHEMLA et al. em 1996, onde concluiu também que o titânio é degradado na presença de meios ácidos fluoretados. Esta indesejável característica da liga a base de níquel-cromo-titânio pode causar diversos problemas no seu uso, como diminuição nas propriedades mecânicas, levando a falhas por fadiga, diminuindo a vida útil do material.

Com relação à base das ligas estudadas observou-se que a liga a base de níquel-cromo-titânio em qualquer ensaio apresentou potencial de pite mais baixo, indicando uma tendência maior à corrosão localizada se comparada à liga análoga, sem adição de titânio, corroborando os resultados obtidos por BENATTI et al. (2000), HUANG (2003) e SILVA (2003).

Nos ensaios com a liga a base de níquel-cromo, os resultados não apresentaram diferenças significativas. As amostras que apresentaram melhor desempenho em relação à tendência a corrosão localizada foram aquelas fundidas por indução em saliva artificial isenta de fluoreto, seguidas pela fundida por maçarico em saliva contendo fluoreto, fundida por indução no meio com fluoreto e fundida por maçarico na solução com fluoreto. Os resultados indicam que a presença de íons F^- nas soluções de saliva artificial não afetam o comportamento anódico da liga. Conclusões semelhantes chegaram anteriormente BUMGARDNER (1993) e WEVER et al (1998).

Já nos ensaios da liga a base de níquel-cromo-titânio, não houve diferenças com relação às técnicas utilizadas no processo de fundição, isto é, as amostras fundidas por indução tiveram comportamento semelhante às fundidas por maçarico. Porém houve diferenças com relação às salivas com e sem fluoreto. As amostras ensaiadas em saliva artificial contendo fluoreto tiveram uma tendência muito maior à corrosão em relação às ensaiadas no meio isento de flúor. Segundo TOUMELIN-CHEMLA et al. (1996) esta tendência é devido ao ataque dos íons F^- no filme de passivação do titânio. Baseado nesta afirmação, poderíamos admitir que os precipitados ricos em titânio são localizações ativas na superfície, na presença de fluoreto. Assim, a polarização anódica resulta em um aumento da corrente nestes pontos ativos da superfície, mesmo que a matriz ainda tenha filme de passivação. Com a dissolução do precipitado, a cavidade resultante seria o anodo da “célula de corrosão oclusa” contendo uma solução que deve ser, segundo POURBAIX (1983), concentrada em cátions metálicos e ânions agressivos, e de pH ácido. Neste meio, a liga não teria condições de repassar.

Foram feitas observações com microscopia ótica das superfícies dos corpos-de-prova, antes e após polarização anódica em saliva artificial com e sem flúor desde o potencial de circuito aberto até o potencial na qual a corrente começou a subir até a $100\mu A$, que durou entre 5 e 10 minutos. Observou-se um aumento de defeitos na superfície, em especial na liga a base de níquel-cromo em ambos os processos de fundição na solução isenta de fluoreto. Já nas soluções contendo fluoreto o ataque foi maior nas ligas fundidas por maçarico. Esta maior quantidade de defeitos, como as microporosidades, poderia ser explicada pela formação de corrosão localizada por pite na superfície das amostras.

Neste trabalho, considerando-se as ligas de níquel-cromo e níquel-cromo-titânio e os meios de ensaio e técnica de fundição, os resultados obtidos estão em concordância com a literatura, em especial com os trabalhos de SARKAR et al. (2000) e BENNATI et al. (2000) e principalmente com o estudo de SILVA (2003) onde foram utilizados métodos experimentais semelhantes aos descritos no presente trabalho. SILVA (2003) verificou que o desempenho quanto à corrosão das ligas de níquel-cromo é fortemente dependente da sua composição, principalmente em relação ao teor de cromo e molibdênio como fatores positivos, e de titânio como fator negativo. O autor observou também uma maior tendência à corrosão localizada das ligas a base de níquel-cromo-titânio, possivelmente por não serem monofásicas, podendo, em função disto, haver um processo de microgalvanismo entre as fases por diferença de potencial. Segundo o autor outra hipótese seria de que, além da presença dos precipitados ricos em titânio, o material teria, também, maiores quantidades de microvazios em comparação à liga análoga sem adição de titânio. Estes microvazios seriam as origens de corrosão localizada, o que explicaria o aumento de corrente observado na polarização anódica.

6- CONCLUSÕES

Ligas à base de níquel-cromo e níquel-cromo-titânio de uso odontológico fundidas por dois processos diferentes foram avaliadas quanto a sua resistência à corrosão em soluções de saliva artificial. De acordo com a metodologia empregada conclui-se que:.

1. As ligas fundidas por chama de maçarico e por indução apresentaram microporosidades equivalentes. Não foi observada diferenciação significativa quanto ao desempenho à corrosão destas ligas quando preparados pelas duas técnicas de fundição.
2. As análises de superfície mostraram que o titânio presente na liga à base de níquel-cromo-titânio encontra-se na forma de um precipitado, e não em solução sólida.
3. A liga a base de níquel-cromo apresentou resistência à corrosão em saliva artificial superior à liga a base de níquel-cromo-titânio em todas as condições de ensaio examinadas.
4. A liga a base de níquel-cromo-titânio apresentou pite a partir do próprio potencial de corrosão quando polarizada em saliva artificial contendo íons fluoreto.
5. A associação de métodos eletroquímicos e métodos de caracterização superficial, como a microscopia ótica e a micrografia eletrônica de varredura e a análise EDS, mostrou ser de grande utilidade na avaliação da resistência à corrosão de ligas odontológicas.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADA COUNCIL ON DENTAL MATERIALS, INSTRUMENTS, AND EQUIPMENT, Biological effects of nickel-containing dental alloys. *Journal of American Dental Association*, v. 104, pp. 501-505, 1982.

ADA COUNCIL ON DENTAL MATERIALS, INSTRUMENTS, AND EQUIPMENT, Status report on low-gold content alloys for fixed prostheses. *Journal of American Dental Association*, v. 100, n.2, 237-40, Feb. 1980.

ADA COUNCIL ON SCIENTIFIC AFFAIRS, Specification N. 5 for Dental Casting Alloys, *American Dental Association*, 1998.

ANSI/ADA, Specification n. 14 for Dental Base Metal Casting Alloys. *Council on Scientific Affairs*. Approved April 15, 1982.

ANUSAVICE, K. J. *Phillips, Materiais Dentários*. 10ª edição, Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1998.

ANUSAVICE, K. J. et al., *Phillips' Science of Dental Materials*. 10ª ed., W. B. Saunders, Philadelphia, 1996

ASGAR, K. and ARFAEI, A.H, Castability of crown and bridge alloys. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 54, n.1, pp.60-63, July, 1985.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS, *Metals Handbook: metallography, Structures and Phase Diagram*. Chicago, v. 8, 1973.

ARVIDSON, K. et al., Cytotoxic effects of cobalt-chromium alloys on fibroblast derived from human gingiva. *Scand Journal Dental Research*, v. 95 (4): 356-63, 1987.

ASTM-DESIGNATION: G 106-89-STANDARD PRACTICE FOR VERIFICATION OF ALGORITHM AND EQUIPMENT FOR ELECTRONICHEMICAL IMPEDANCE MEASUREMENTS, *Annual Book Of ASTM Standards*, v. 11, 1989.

ATWOOD, R. C., LEE, P. D E CURTIS, R. V., Modeling the surface contamination of dental titanium investment castings. *Article In Press, Dental Materials*, Corrected Proof, Available online 13 May 2004.

BAYRAMOGLU, G., ALEMDAROGLU, T., KEDICIS, A., The effect of Ph on the corrosion of dental metal alloys. *Journal Oral Rehabilitation*, v. 27, pp. 563-575, 2000.

BARAN, G.R., The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed prosthodontics. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 50, n.5, p.639-650, Nov., 1983.

BARRET, R. D., BISHARA, S. E., QUINN, J. K., Biodegradation of nickel and chromium in vitro in orthodontic appliances. *American Journal of Orthodontic Dentofacial Orthopedic*, 103, pp. 8-14, 1993.

BAUER, J. R. O.; REIS, A.; JOGUERCIO, A. D.; RODRIGUES FILHO, L. E., Avaliação da resistência à tração de uma liga de Ni-Cr-Ti fundida sob diferentes condições. *Pesquisa Odontológica Brasileira*; v. 17-suplemento 2, p.50, agosto, 2003.

BEDER, O. E., PLOYER, W. J., Intraoral titanium implants. *Oral Surgery Oral Medical Oral Pathology*, v.12, n.7, p.787-99, 1959.

BENATTI, O. F., MIRANDA, W. G., J., MUENCH, A., In vitro and in vivo corrosion evaluation of nickel-chromium and copper-aluminium based alloys. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 84, pp. 360-363, 2000.

BERGMAN, M., GINSTRUP, O, and NILSSON, B., Potential of and currents between dental metallic restorations. *Scandinavian Journal Dental Research*, v. 90, p. 404, 1982.

BERGMAN, M., Corrosion in the oral cavity – potential local and systemic effects. *International Dentistry Journal*, 36, p. 41-44, 1986.

BEZZON, O. L., PEDRAZZI, H., ZANIQUELLI, O. e Da SILVA, T. B., Effect of casting technique on surface roughness and consequent mass loss after polishing of NiCr and CoCr base metal alloys: A comparative study with titanium. *J Prosthet Dent*; v. 92(3):274-7, Sept. 2004.

BLANCO-DALMAU, L., The nickel problem. *Journal of American Dental Association*, v.48, n.1, p.99-101, July 1982.

BLANCO-DALMAU, L., CARRASQUILLO-ALBERTY, H. & SILVA-PARRA, J. A., Study of nickel allergy. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 52, n. 1, p. 116-9, July, 1984.

BOTTINO, M. A.; GONÇALVES, A. R.; SILVA NETO, D. R., Materiais e Técnicas de Fundição em Odontologia: Atualização em Prótese Dentária, procedimentos clínicos e laboratoriais. *VII Congresso Paulista de Técnicos em Prótese Dentária*, Livraria Santos, 1ª ed., p. 27- 54, 2001.

BUMGARDNER, J. D., LUCAS, L. C., Surface analysis of nickel- chromium dental alloys. *Dental Materials*, v. 9, pp. 252-259, 1993.

BUMGARDNER, J. D, ROACH, M, SCHEEL, T. et al., Corrosion and XPS Surface Evaluation of Nickel-Chromium Based dental Casting Alloys. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 93, pp.512- 23, 2001.

BURSE, A.B., *Tarnishability of low carat gold alloy: in vitro and in vivo*. Tese de D. Sc., Indiana University, Purdue University of Indianápolis, Scholl of Dentistry, Indianápolis, U. S. A, 1970

CALLISTER JR, W.D., *Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução*. 5^a ed., Editora LTC, 2002, 589p.

CASTELAS, I., PETIT, A., ZUKOR, et al., Cytotoxic and apoptotic effects of cobalt and chromium ions on J 774 macrophagos implication of caspase-3 in the apoptotic pathway. *Journal of Materials Science*, 12, pp. 949-953, 2001.

CAVALCANTI, E. M. S., SILVA, L. A. G., IVO, P. S. et al., Resistência à corrosão por pites de ligas inoxidáveis para implantes. Parte I – Ensaio Potenciodinâmico. *II Seminário Brasileiro de aços inoxidáveis (Inox 90)*. Associação Brasileira de Metais – ABM, p. 53-69, São Paulo, nov. 1990.

COLEMAN, R. L., Physical properties of dental materials: gold alloys and accessory materials. *National Bureau of Standards Research Paper*, Washington, U.S. Government Printing Office, n.32, p.869-911, 1928.

COVINGTON, J. S. et al., Quantization of nickel and beryllium from base metal casting alloys. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 54, July, 1985.

CRAIG, R. G. et al., *Restorative Dental Materials*. St. Louis, Missouri: Mosby, 10^a ed., 584p, 1996.

CRAIG, R. G., O'BRIEN, W. J., POWERS, J. M., *Materiais dentários, propriedades e manipulação*. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 3^a ed., 204p, 1996.

DARVELL, B. W., *Journal Oral Rehabilitation*, n. 5, v. 10, p.41, 1978.

DEGUSSA, *Informativo Técnico: Problemas causados ao organismo pelo uso de níquel e berílio na odontologia e em outras áreas de aplicação*. São Paulo, 1989.

DeLONG, R.; GOODKIND, R. J.; DOUGLAS, W. H., Corrosion-fatigue of the bond between nickel-chrome casting alloy and porcelain. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 52:344-8, 1984.

EDGAR, W. M., O'MULLANE, D. M., Saliva and dental health. *British Dental Journal*, London, 1990.

EL MAHALLAWI, O. S., ZIDAN, S. M., Effect of pH on the corrosion and ion leach of dental nickel-chromium and nickel- titanium alloys. *Egypt Dental Journal*, 46, pp. 317-326, 2000.

ESPEVIK, S., Corrosion of base metal alloys in vitro. *Acta Odontologic Scand*, v.36, n.3, p.113-7, 1978.

EVERHART, J. L., Engineering properties of nickel and nickel alloys. *Plenum Press*, Inc, New York, 1971.

FENTON, A. H., JEFFREY, J., Allergy to a partial denture casting: case report. *Journal of Dentistry*, v.44, n.10, p.466-468, Nov. 1978.

FONSECA, I., Métodos eletroquímicos em corrosão. In: *Corrosão e Proteção de Materiais*, Lisboa, v. 7, n. 4, p. 139-147. Ago/Set/Out. 1988.

FRAKER, A. C., Corrosion of metallic implants and prosthetic devices. *National Bureau of Standards*, p.p.1324-35, 1988.

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. *Journal of Dentistry*, v. 22, p. 247-251, 1994.

GENTIL, V., *Corrosão*. Rio de Janeiro, 3ª edição. LTC Editora S. A., 1996.

GLANTZ, P. O., Intraoral behavior and biocompatibility of gold versus non precious alloys. *J. Biol Buccale*, v. 12, n.1, p.3-16, Mar. 1984.

GONÇALVES, A. R., *Ligas metálicas para prótese parcial removível*. Araraquara, Monografia (Especialização em Prótese Dentária). Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, 37p, 2000.

GREENER, E. H., JONHSON, L. N., GENTLEMAN, L. et al., *Corrosion Material Science in Dentistry*. Baltimore, Williams e Wilkins, 1972.

GROSGOGGAT, B., BOINET, M., DALARD, F. e LISSAC, M., Electrochemical studies of the corrosion behaviour of titanium and the Ti-6Al-4V alloy using electrochemical impedance spectroscopy. *Biomed. Mater Eng.*, v. 14(3):323-31, 2004.

GUIA DE LIGAS TALLADIUM DO BRASIL LTDA, *Propriedades físicas das ligas TILITE*. Curitiba/ PR, 2000.

GUIA NOBELBIOCARE, *Manual clínico Procera*, 1998. In. www.nobelbiocare.se.

HARTCOURT, H. J. et al., The properties of nickel-chromium casting alloys containing boron and silicon. *British Dental Journal*, v.129, p.419-23, 1990.

NENSTEN-PETTERSEN, A., JACOBSEN, N., Toxic effects of dental materials. *International Dental Journal*, v.41, n.5, p.265-73, Oct. 1991.

HERO, H.; SYVERUD, M., WAARLI, M., Mold filling and porosity in castings of titanium. *Dental Materials*, v. 9, p. 15-18, 1993.

HODGES, R. J., The corrosion resistance of gold and base metal alloys. *In: Alternative gold alloy in dentistry. D.H.E.W. Publication No. (N.I.H) 771227*, 106-138, January 24-26, 1977.

HORNEZ, J. C., LEFÈVRE, A., JOLY, D., HILDEBRAND, H. F., Multiple parameter cytotoxicity index on dental alloys and pure metals. *Biomolecular Engineering*, 19, pp. 103-117, 2002.

HUANG, H., Surface characterization of passive film on NiCr-based dental casting alloys. *Biomaterials*, 24, pp. 1575-1582, 2003.

INFORMATIVO TÉCNICO – DEGUSSA, *Problemas causados ao organismo pelo uso do níquel e berílio na odontologia e em outras áreas de aplicação*, 1987.

IZUTSU, K. T., Physiological aspects of salivary gland function. *Compend Contin Education Dental*, Supplemet 13: pp. 450-6, 1989.

JONES, T. K. et al., Dental implications of nickel hypersensitivity. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 56, n. 4, p. 507-9, Oct., 1986.

KANEKO, T. et al., Influence of finishing on the electrochemical properties of dental alloys. *Tokyo Dental College*, vol. 41, n° 2, pp. 49-57, May, 2000.

KEDICI, P.S.; MEMİKKOĞLU, M. M.; KANSU, G. et al., Case Report: Ionisation Tendency of a Base Metal Alloy in the Oral Environment. *European Journal Prosthodontic and Restorative Dentistry*, vol 3, n° 5, pp 231-234, 1995.

KEDICI, S. P., AKSUT, A. A., KİLİÇARSLAN, M. A., et al., Corrosion behavior of dental metals and alloys in different media. *Journal of Oral Rehabilitation*, 25, pp. 800-808, 1998.

KELLY, E. S. e ROSE, T. C., Nonprecious alloys for use in fixed prosthodontics: a literature review. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 49: 363-70, 1983.

KUPHASUK, C., et al., Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys. *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 85, nº 2, pp. 195-202, Febr. 2001.

LAIN, E. S. e CAUGHRON, G. S., Eletrogalvanic phenomena of the oral cavity caused by dissimilar metallic restaurations. *Journal of American Dental Association*, 23: 1641-54, 1936.

LAING, P. G. Tissue reaction to biomaterials, *In: Symposium on Retrieval and Analysis of Orthopedic Implants*, Gaithersburg: National Bureau of Standards, p.31-9, 1997.

LAMSTER, I. B. et al., Rapide loss of alveolar bone associated with nonprecious alloy crown in two patients with nickel hypersensitivity. *Journal of Periodontology*, 58 (7): 486-92, 1987.

LANDESMAN, H. M. et al., An 18-month clinical evaluation of semiprecious and nonprecious alloy restaurations. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 46: 161-6, Aug., 1981.

LANE, J. G., The casting process as applied to gold inlays and other dental uses. *Dental Dig.*, v.15, n.7, p.497-99, July 1909.

LAUNTENSCHLAGER, E. P., MONAGHAN, P., Titanium and titanium alloys as dental materials. *International Dentistry Journal*, v.43, n.3, p.245-53, June 1993.

LEE, J., MELLER, H. J. e BARRIE, R. M., In vitro corrosion analysis of nickel-base alloys. *Journal of Dental Research*, 64 (Special Issue): 317, [Abstract No. 12851], 1985.

LEINFELDER, K. F., An evaluation of casting alloys used for restorative procedures. *The Journal of the American Dental Association*, 128, pp. 37-45, 1997.

LIGAS CERÂMICAS TILITE, *Manual Talladium do Brasil*, Curitiba, p.5-71, Agosto, 2000.

MASTROMATTEO, E. E., Nickel, a review of its occupational health aspects. *Journal of Occupation Medical*, 9: 127-36, 1967.

MATTSSON, E., *Basic Corrosion Technology for Scientists And Engineers*. 2ª edição, The Institute of Materials, Michigan, 1996.

MENDES, R., Dermatoses ocupacionais. In: *Medicina do Trabalho e Doenças Profissionais*. São Paulo: Sarvier, 1980. p. 289-93.

MEYER, J. M., Biocompatibilité et corrosion des alliages dentaires. *Revue Medicale De La Suisse Romande*, 118, pp.17-25, 1998.

MEYER, J. M. e NALLY, J. N., Influence of artificial salivas on the corrosion of dental alloys. 11th Ann Cong. I.A.D.R. – *Continental European Division*, Brussels (sep. 20-21) 1974.

MESGER, P. E VRIJHOEF, M., In vitro determination of tarnish resistance of C e B alloys. *Journal of Dental Research*, 64 (Special Issue): 318, 1985.

MESSER, R. L. W., LUCAS, L. C., Evaluations of metabolic activities as biocompatibility tools: A study of individual ions effects on fibroblasts. *Dental Materials*, 15, pp. 1-6, 1999.

METALS HANDBOOK, American Society for Metals: Microstruture of Nickel-Base and Cobalt-Base Heat-Resistant Casting Alloys. *Metals Park*, Ohio, vol. 7, p. 188, 1972.

MITCHEL, D.F., SHANKWALKER, G. D. e SHAZER, S., Determinig the tumorigenicity of dental materials. *Journal of Dental Research*, 39: 1023-8, 1980.

MJOR, I. A., HENSTEN-PETTERSEN, A., The biological compatibility of alternative alloys. *International Dental Journal*, v.33, n.1, p.35-40, Mar. 1983.

MOFFA, J. P. *Apud HODGES*, R. J., 1975.

MOFFA, J. P. et al., Allergic response to nickel containing dental alloys. Paper n. 107. *AADR*, Las Vegas, June, 1977.

MOFFA, J.P., Physical and Mechanical Properties of Gold and Base Metal Alloys - Conference proceedings. *DHEW Publication No. (NIH) -1227*, U.S. Department of Health, Education and Welfare, p.81-93, jan. 1977.

MOFFA, J. P. et al., Five -year clinical evaluation of two base-metal alloys. *Journal of Dental Research*, v.60, p.405, 1981.

MOFFA, J. P., Biological effects of nickel- containing dental alloys. *Journal of American Dental Association*, 104: 501-5, 1982.

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., Estudos sobre algumas propriedades de ligas metálicas, utilizadas na obtenção de incrustações dentais, como possíveis sucedâneas das ligas de ouro. *Revista da Faculdade de Odontologia de São Paulo*, v.7, n.1, p.41-73, jan./jun. 1969.

MONDELLI, J., Avaliação clínica de ligas alternativas. *Relatório parcial*. Bauru, FOB, 1989.

MONDELLI, J., *Ligas Alternativas para Retaurações Fundidas*. Medicina Panamericana Editora do Brasil Ltda. 1995, 353p.

MONDIN, J. G. M.; MONDIN, R. M.; RODRIGUES, R. C. S. et al., Análise comparativa de ligas de Ni-Cr-Ti e Ni-Cr baseada na avaliação do desajuste cervical de coroas totais. *Pesquisa Odontológica Brasileira*, v.17-suplemento 2, p. 149, agosto, 2003.

MORRIS, H.F., MANZ, M., STOFFER, W. et al., Casting alloys: The Materials and “The Clinical Effects. *Advisor Dental Research*, v. 6, p. 28-31, Sept. 1992.

MUELLER, H. J. e HIRTHE, R. W., Eletrochemical characterization and immersion corrosion of a consolidated silver dental biomaterial. *Biomaterials*, v. 22, p.2635-46, 2001.

MUENCH, A., Contribuição ao estudo de ligas de ouro economicamente mais vantajosas, para fins odontológicos. *Revista da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo*, 7: 237-47 1969.

MULDERS, C., DARWISH, M., HOLZE, R., The influence of alloy composition and casting procedure upon the corrosion behavior of dental alloys: an in vitro study. *Journal of Oral Rehabilitation*, v.23, n.12, p.825-31, Dec. 1996.

NAKAGAWA, M., MATSUYA, S. e UDOH, K., Effects of fluoride and dissolved oxygen concentrations on the corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys, *Dent Mater J.*, 21(2):83-92, Jun. 2002.

NEISSER, M. P.; CARVALHO, Y. R., Biocompatibilidade de algumas ligas de Cr-Ni. Estudo experimental em ratos. *Revista da Associação Paulista de Cirurgião Dentista*, Vol. 43, n 5, pp. 261-265, set/out, 1989.

NETO, H. G., CÂNDIDO, M. S. M, JÚNIOR, A. L. R. e GARCIA, P. P. N. S., Analysis of depth of the microporosity in a nickel-chromium system alloy – effects of electrolytic, chemical and sandblasting etching. *Journal of Oral Rehabilitation*, nº 30, pp. 556-558, 2003.

O' BRIEN, W. J., Eletrochemical corrosion on dental gold castings. *Dental Abstract*, 7: 46, 1982.

O'BRIEN, W.J., *Dental Materials and their Selection*. Chicago: Quintessence, 2^a ed., 421p, 1997.

ODA, Y.; OKABE, T., Effects of corrosion on the strength of soldered titanium and Ti-6Al-4V alloy. *Dental Materials*, v.12, p.167-72, 1996.

OKUNO, O. et al., Superplastic forming of titanium alloy denture base. *Shika Zairyo Kikai*, v.8, p. 129-36, 1989.

OLIVEIRA JÚNIOR, C. S., *Avaliação objetiva (espectrofotometria) e subjetiva (visual) das alterações no brilho de quatro ligas metálicas odontológicas (ouro, níquel-cromo, cobre-alumínio e amálgama), mantidas no meio bucal por 6 meses*. Tese D. Sc, Dissertação. Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

PINASCO, M. R., ANGELINI, E., CORDANO, E., et al., Reliability of Pd based dental alloys regarding to corrosion resistance and production processes. *Journal of Materials Science*, 11, pp. 837-845, 2000.

PHILLIPS, R. W., *Materiais Dentários de Skinner*. 8 ed., São Paulo: Interamericana, 1984, 467 p.

PHILLIPS, R.W., *Materiais Dentários de Skinner*. 8^a ed, Guanabara-Koogan, Rio de Janeiro, 1986.

PHILLIPS, R.W., *Materiais Dentários de Skinner*. 9^a ed, Guanabara-Koogan, Rio de Janeiro, 1993.

PHILLIPS, R.W., *Materiais Dentários de Skinner*. 10^a ed, Guanabara-Koogan, Rio de Janeiro, 1998.

PLEASURE, M., The corrosion of metals. *Dental Rec.*, 48:169, 1928.

POGGIOLI, J. L. et al., Emaillage d'un alliage non précieux avec la porcelaine dentaire. *Rev. Franc. Odont. Stomat.*, v.15, p.1215-20, 1968.

POURBAIX, M., Electrochemical corrosion of Metallic Biomaterials, *MP 2603, RT. 272, E. 182*, Brussels, Dec., 1983.

QUAAS, A. C., HEIDE, S., FREITAG, S. e KERN, M., Influence of metal cleaning methods on the resin bond strength to NiCr alloy, *Article In Press, Dental Materials* Corrected Proof, Available online 19 July 2004.

PRYSTOWSKY, S.D. et al., Allergic contact hypersensitivity of nickel, neomycin, ethylenediamine and benzocaine. *Archives of Dermatology*, 115: 959-62, 1979.

RECLARU, L., MEYER, J. M., Zonal coulometric analysis of the corrosion resistance of dental alloys. *Journal of Dentistry*, 23, pp. 301-311, 1995.

ROACH, M. D., WOLAN, J. T., PARSELL, D. E. et al., Use of X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic polarization to evaluate the corrosion behavior of six nickel-chromium alloys before and after porcelain-fused-to-metal firing. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 84, pp. 623-634, 2000.

ROBINSON, J. apud BURSE, A. B., 1881.

RUHNKE, L. A., *Contribuição ao estudo das ligas de ouro: Verificação da dureza sob influência dos tratamentos térmicos*. M. Sc.. Faculdade de Odontologia, Piracicaba, 1964.

SÁNCHEZ, G. F. J., ESPÍAS, L. A., PLANELL, J. A., In vitro corrosion behavior and metallic ion release of different prosthodontic alloys. *International Dentistry Journal*, v.49, p.361-7, 1999.

SANTOS, A. M. dos, POLITO, W. L., Desenvolvimento de ligas de níquel-cromo aplicadas à odontologia. Congresso *Brasileiro de Engenharia dos Materiais*. Unicamp, Campinas, SP, 1988.

SARKAR, N. K., BERZINS, D. W., PRASAD, A., Dealloying and electroformation in high-Pd dental alloys. *Dental Materials*, 16, pp. 374-379, 2000.

SCHMALZ, G., LANGER, H., SCHWEIKL, H., Cytotoxicity of dental alloy extracts and corresponding metal salt solutions. *Journal of Dental Research*, 77, pp. 1772-1778, 1998.

SELBACH, F. W., Gold alloys, carat standards and specific volume. *Dental Abstract* v.1, n.10, p.620, Oct. 1956.

SERHAN, H., SLIVKA, M., ALBERT, T., KWAK, S. D., Is galvanic corrosion between titanium alloy and stainless steel spinal implants a clinical concern?, *Spine J.*;4(4):379-87, Jul-Aug, 2004.

SHAFER, H. L., *Tratado de Patologia Bucal*. 4ª edição, Guanabara Koogan, São Paulo, 1987

SHELL, J. S., Metallurgic phenomena in dental alloys. *Journal of American Dental Association*, v.14, n.3, p.427-37, Mar. 1927.

SILVA, P. M. G., *Avaliação da corrosão de ligas odontológicas de ouro-paládio, prata-paládio, níquel-cromo e níquel-cromo-titânio em saliva sintética*. Tese de M. Sc – COPPE /Universidade Federal do Rio de Janeiro, maio, 2003.

SKINNER E. W. E Phillips, R. W., *A ciência dos materiais odontológicos*. 2. ed. São Paulo, Atheneu, cap. 25, p.522-46, 1962.

SKINNER, E. W. E PHILLIPS, R.W., *The science of dental materials*. 7^a ed. Philadelphia, Saunders, p. 289-300, 1973.

SKOG, E. e THYRESSON, N., The occupational significance of some contact allergeny. *Acta Dermatologic Venereol*, 33:65, 1953.

SOO, S., GARRIJA-MAJO, D., PALMER, MR. M. e CURTIS, R. V., The longitudinal accuracy of fit of titanium implant superstructures superplastically formed on investment models. *Dental Materials*, vol. 20, issue 3, pp 269-276, March 2004.

SPEVIK, S., In vitro corrosion of dental amalgam with different Cu content. *Scandinavian Journal of Dental Research*, 86: 630-6, 1977.

STANFORD, C. M. e AQUILINO, S., Evaluation for mucosal sensitivity of dental casting alloys. *Final report to Talladium, Inc.* Jul-1999.

STURDEVANT, C. M. e LEINFELDER, K. F., Two year clinical evaluation of low gold alloys. *Journal of Dental Research*, 59: 472, 1980.

SUANSUWAN, N., SWAIN, M. V., Adhesion of porcelain to titanium and a titanium alloy. *Journal of Dentistry*;31(7):509-18. Sep., 2003.

SUNDERMAN Jr e MASTOMATTEO, E. E., Nickel carcinogenesis. *Natural Academy of Science*, Washington D. C., 1975.

SYVERUD, M., OKADE, T., HER, H., Casting of Ti-6Al-4V alloy compared with pure Ti in an Ar-arc casting machine. *European Journal of Oral Scientific*, 103(5):327-30, 1995.

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.

TAGGART W. H., A new accurate method of making gold inlay. *Dent Cosmos*, 49:1117-9, 1907.

TAHER, N. M., AL JABAD A. S., Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys. *Dental Materials*, 19, pp. 54-59, 2003.

TAIRA, M.; MOSER, J.B.; GREENER, E. H., Studies of Ti alloys for dental castings. *Dental Materials*, v. 5, p. 45-50, 1989.

TAI, Y.; LONG, R. de; GOODKIND, R. J. e DOUGLAS, W. H., Leaching of nickel, chromium, and beryllium ions from base metal alloy in an artificial oral environment. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 68, n° 4, oct. 1992.

THYLSTRUP, A. & FEJERSKOV, O., *Cariologia Clínica*. 3^a ed. Santos Livraria *Dentistry*, vol. 24, n. 1-2, pp. 109-115, 1996. Editora, São Paulo, 2001.

TOUMELIN-CHEMLA, F., ROUELLE, F., BURDAIRON, G., Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. *Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 6, n. 5, p. 220-6, Jun. 1996.

TOWSEND, E. A. et al., Preliminary observations on clinical use of a base metal casting alloys. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 52, n.3, p.370-4, Sept. 1984.

VALLITTU, P. K., KOKKONEN, M., Deflection fatigue of chromium, titanium and gold alloy cast denture clasp. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 74(4):412-9, 1995.

VALLITU P. K., LUOTIO, K., Effect of cobalt-chromium alloy surface casting on resistance to deflection fatigue and surface hardness of titanium. *International Journal of Prosthodontic*, 9(6):525-31, 1996.

VIEIRA, D. F. et al., Effect of gold alloys composition, mold temperature and size, and metal temperature on the physical properties of cast rods. *Journal of Dental Research*, v.43, p.918,1964.

VIEIRA, D. F., *Metais e ligas metálicas: noções básicas para dentistas*. 12^a ed. Ver. Atual. São Paulo: Edgar Blucher, 1967.

WATAHA, J. C., Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 83, pp. 223-234, 2000.

WATAHA, J. C., NELSON, S. K., LOCKWOOD, P. E., Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein. *Dental Materials*, 17, pp. 409-414, 2001.

WATAHA, J. C., Alloys for prosthodontic restorations. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 87, pp. 351-363, 2002.

WATANABE, I. et al., Effects of pressure difference on the quality of titanium casting. *Journal of Dental Research*, v. 76, p. 773-9, 1997.

WEINSTEIN, A. B. et al. *U. S. Patents n° 3, 052, 982 and 3, 052, 983* (1962).

WEVER, D. J., VELDHUIZEN, A. G., DE VRIES, J. et al., Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy. *Biomaterials*, 19, pp. 761-769, 1998.

WILLIAMS, D. F., *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*. Boca Raton: CRC, p.44-6, 1984.

WOODY, R. D. et al., Apparent cytotoxicity of base metal casting alloys. *Journal of Dental Research*, v.56, n.7, p.739-45, July, 1977.

ZAVANELLI R. A., HENRIQUES G. E. P., ROLLO J. M. D. A. et al., Corrosion-fatigue life of commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloys in different storage environments. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 84(3):274-9, 2000.

ZAVANEELI, R. A. et al., Casting procedure of titanium and its alloys in oral rehabilitation area. *Revista Ibero-Americana de Prótese Clínica e Laboratorial*, 5(28):505-15, 2003.

ZHONG, L. F., YANG, X. D., The effect of mold temperature on the accuracy of titanium castings. *Shanghai Kou Qiang Yi Xue.*;13(4):305-307, Aug, 2004.

ZINELIS, S., TSETSEKOU, A., PAPADOPOULOS, T., Thermal expansion and microstructural analysis of experimental metal-ceramic titanium alloys. *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 90, nº 90, Oct., 2003.

8 - 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

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”, os autores avaliaram os efeitos de alguns compostos mais freqüentemente 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 (GAL et al., 2001).

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 a saliva artificial indicada por Mondelli (Mondelli, 1995) e a saliva artificial proposta por Gal et al. (Gal et al., 2001), designada SAGF. 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 e Fejerskov, 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. (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

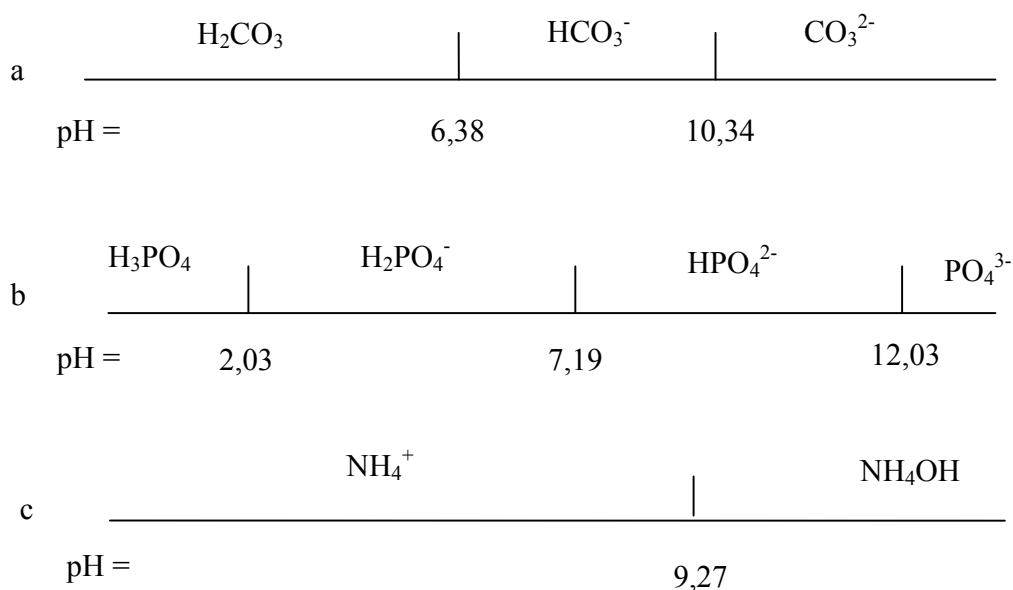
(*) Acrescentar somente na hora do uso.

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 amoniacaais 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 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 (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. (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 (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%N₂ + 5%CO₂). 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.

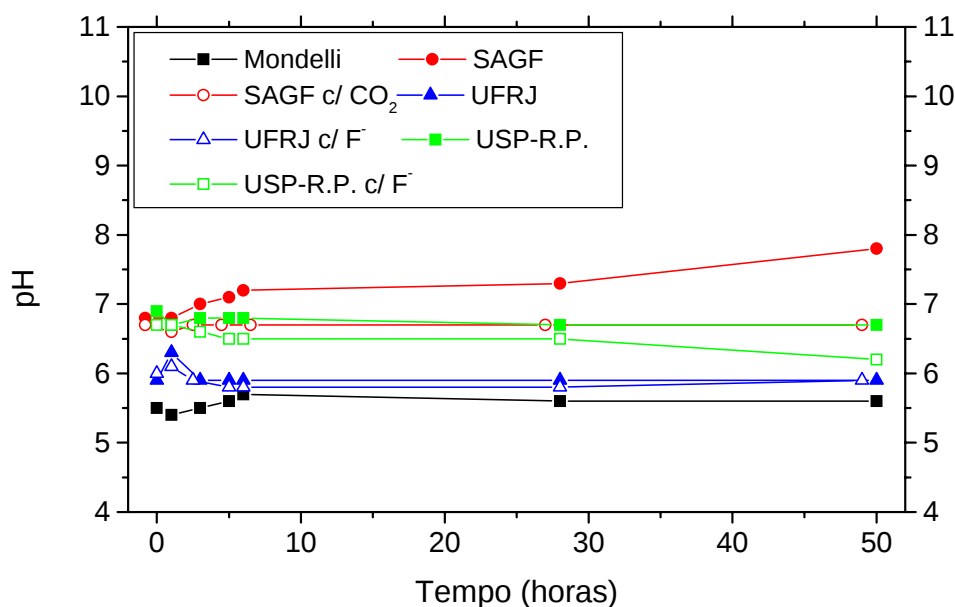


Figura 1. Curvas pH x tempo nas soluções de saliva artificial.

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

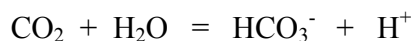
Saliva Artificial	pH
Mondelli sem F ⁻	5,4 a 5,7
SAGF sem F ⁻	6,8 a 7,8
SAGF sem F ⁻ com (N ₂ + 5%CO ₂)	6,6 a 6,7
UFRJ sem F ⁻	5,9 a 6,3
UFRJ com F ⁻	5,8 a 6,1
USP-R. P. sem F ⁻	6,7 a 6,9
USP-R. P. com F ⁻	6,2 a 6,7

Segundo Mueller (Mueller, 1989), Gal et al. (Gal et al., 2001) e Thylstrup et al. (Thylstrup et al., 2001), o sistema tampão mais importante na saliva é o sistema CO₂ / HCO₃⁻ (ou HCO₃⁻/H₂CO₃). O gás CO₂, acima de todos os outros gases, é o mais abundante na saliva, chegando a cerca de 150 vol% quando a taxa de fluxo é vigorosamente estimulada (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 (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 assinala Gal et al. (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 CO_2 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.

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.

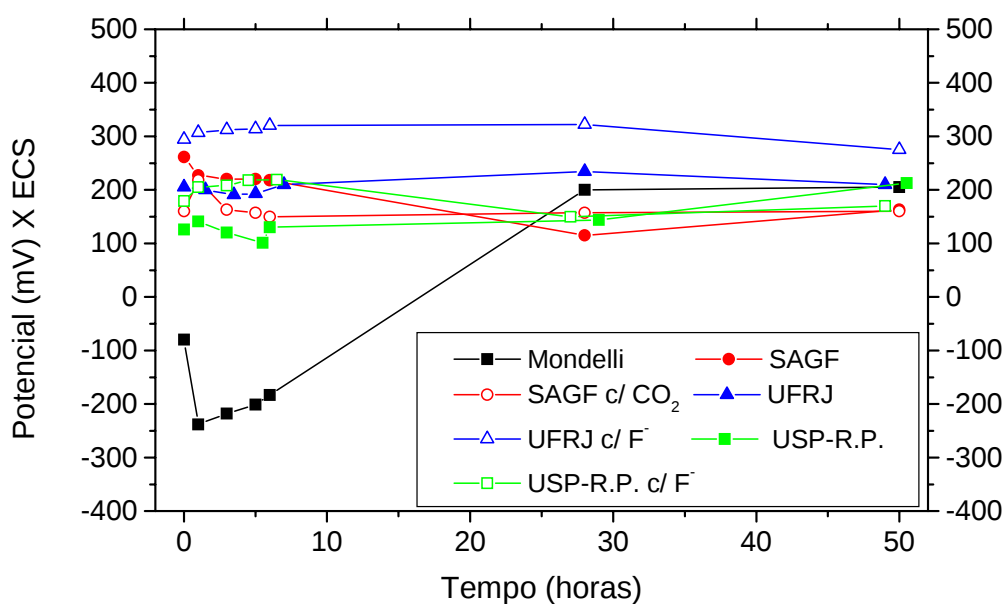


Figura 2. Variação do potencial redox das salivas artificiais Mondelli, SAGF, UFRJ e USP-Ribeirão Preto.

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

Saliva Artificial	Potencial Redox (mVECS)
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 mVECS na primeira hora de ensaio. Em seguida, o potencial aumentou, atingindo -183 mV na sexta hora, e finalmente se estabilizou em + 200 mVECS. 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 (Pourbaix, 1974), somente as formas H₂S, HS⁻, S₂⁻, S, HSO₄⁻ e SO₄²⁻ podem ser encontradas em solução, em equilíbrio. Os sulfetos H₂S, HS⁻ e S₂⁻ 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 H₂S/HS⁻. Por outro lado, os sulfetos podem ser oxidados a enxofre elementar (S) ou sulfatos (HSO₄⁻, SO₄²⁻) 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 SO₄²⁻, dependendo do poder oxidante das espécies presentes no meio.

Conforme assinala Gal et al. (Gal et al., 2001), não é possível manter baixas concentrações de sulfeto (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 do Mondelli 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 mVECS ($\sim +390$ a +540 mVEHS). 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 mmol.L^{-1}) ainda apresentou potencial redox superior de 65 mV no final do ensaio, enquanto a saliva artificial USP-Ribeirão Preto com $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de flúor apresentou inversão de potencial no tempo de 50 horas. Estes resultados mostram o poder oxidante do flúor, conforme assinala M. Pourbaix na análise do sistema Flúor - H_2O , a 25°C (Pourbaix, 1974), 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 ($\sim +160$ mVECS), 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 (Mueller, 1989), a saliva humana possui propriedades redutoras, devido à presença de bactérias redutoras e nitritos. Entretanto, o autor não indica o valor do potencial encontrado.

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 a oxidação, ou redução, na faixa de potencial examinada. Considerando que a água é termodinamicamente estável entre $-0,413$ VEHS e $+0,814$ VEHS (-654 mVECS e $+573$ mVECS) 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 $0,1 \mu\text{A}$ ($0,27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 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 anódica no meio.

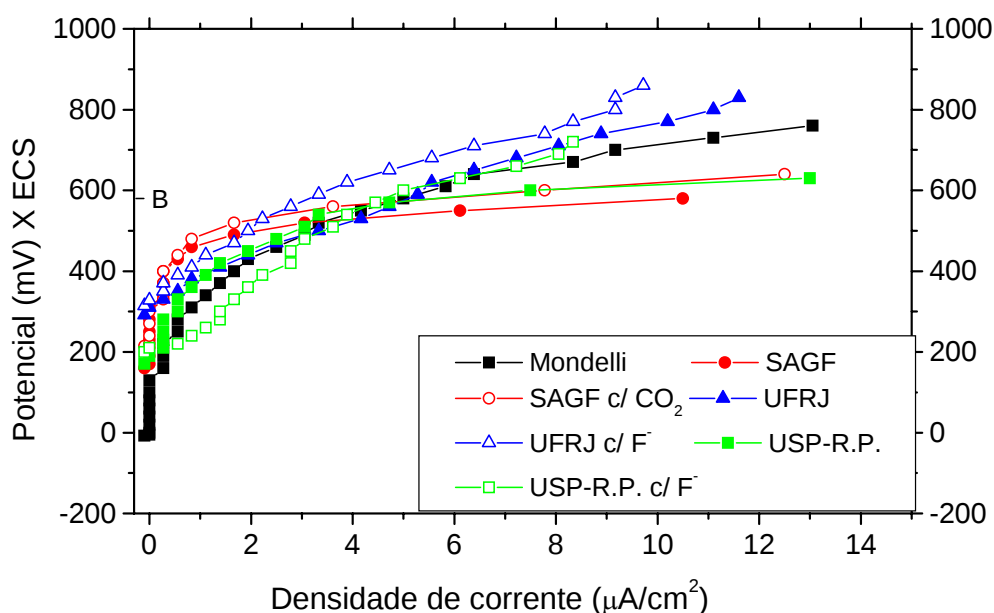


Figura 3. Curvas de polarização anódica de um eletrodo de platina nas salivas artificiais Mondelli, SAGF, UFRJ e USP-Ribeirão Preto. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ para pH 7 e pressão 1 atm.

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 $0,1 \mu\text{A}$ ($0,27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) nas soluções Mondelli e SAGF, enquanto estes valores foram sensivelmente inferiores ($\sim 30 \text{ mV}$) para a mesma corrente nas salivas UFRJ e USP-Ribeirão Preto.

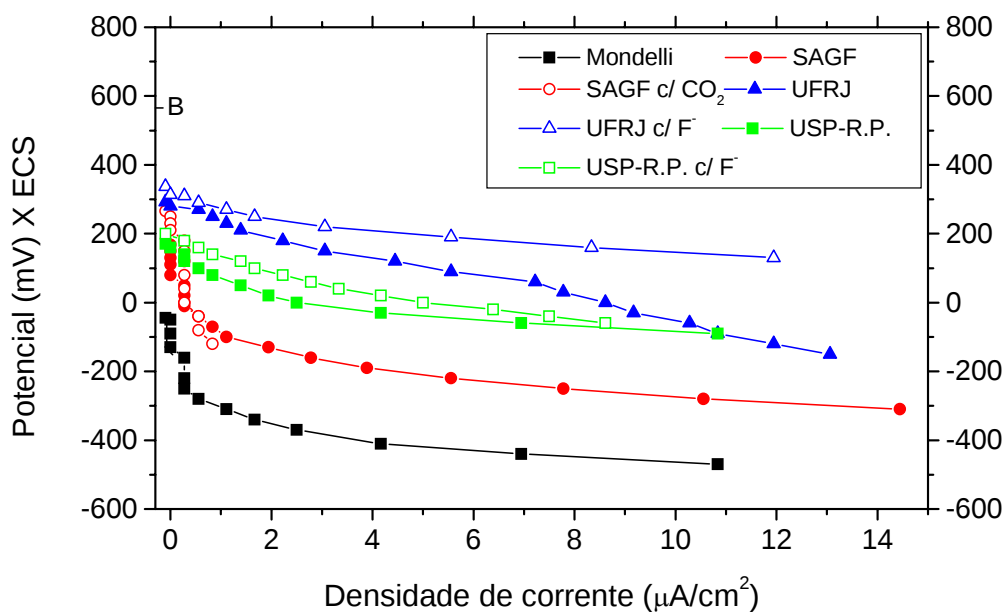


Figura 4. Curvas de polarização catódica de um eletrodo de platina nas salivas artificiais Mondelli, SAGF, UFRJ e USP-Ribeirão Preto. O ponto “B” no eixo vertical indica o potencial de equilíbrio $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ para pH 7 e pressão 1 atm.

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 mVECS), SAGF (80 a 310 mVECS) e SAGF com CO₂ (210 a 300 mVECS). Para as demais soluções, a faixa de potencial é sensivelmente inferior, sendo de 280 a 310 mVECS para a saliva UFRJ; de 314 a 328 mVECS para a saliva UFRJ com F⁻; de 160 a 190 mVECS para a saliva USP-R.P. e de 180 a 200 mVECS para a saliva USP-R.P. com F⁻.

Podemos observar que os resultados de polarização apresentados acima mostram que as soluções estudadas estão sujeitas aos processos de oxidação e redução, de acordo com a polarização do eletrodo de platina. Entretanto, se o eletrodo é de um metal ou liga não nobre, a polarização pode indicar a ocorrência de processos tanto do metal como da solução, exemplificado na polarização anódica, na qual pode acontecer dissolução do metal e/ou oxidação da solução.

Como resultado, foi observado que a saliva artificial indicada por Mondelli (Mondelli, 1995) demonstrou ter o melhor comportamento em relação à estabilidade do pH, potencial

de oxi-redução e em relação à curva de polarização anódica e catódica, sendo a escolhida para a realização do presente trabalho.

5. BIBLIOGRAFIA

HERBERT J. MUELLER., Tarnish and Corrosion of Dental Alloys. *Metals Handbook – Corrosion*, Vol. 13, pp. 1336-1366, 9ª Ed.,1989.

JEAN-YVES GAL, YANNICK FOVET E MYRIAM ADIB-YADZI, Review About a Synthetic Saliva for in Vitro Studies. *Talanta*, 53,1103-1115, 2001.

KEDICI, S.P., ABBAS AKSUT, A., ALI KÍLÍÇARSLAN, M., BAYRAMOGLU, G. GÖKDEMİR, K., Corrosion behaviour of dental metal and alloys in different media. *Journal of Oral Rehabilitation*; 25: 800-808, 1998.

MONDELLI, J., *Ligas alternativas para restaurações fundidas*. Medicina Panamericana editora do Brasil Ltda ,1995.

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).

THYSTRUP, A., FEJERSKOV, O., *Cariologia Clínica*. Livraria Santos Editora Com. Imp. Ltda. 3ª Edição,2001.

