

EFEITOS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE INDUZIDA POR TENSIONAMENTO SOBRE
A RESISTÊNCIA À CORROSÃO NAS LIGAS DE NÍQUEL-TITÂNIO EM SOLUÇÃO DE
HIPOCLORITO DE SÓDIO.

Carolina Pinheiro Teixeira Motta

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

Aprovada por:

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

Prof. Lúcio Sathler, D. Sc.

Prof. Marcos César Pimenta de Araújo, D. Sc.

Prof^a. Maria Guiomar de Azevedo Bahia. D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
MAIO DE 2008

MOTTA, CAROLINA PINHEIRO
TEIXEIRA

Efeitos de transformação de fase induzida por tensionamento sobre a resistência à corrosão nas ligas de níquel-titânio em solução de hipoclorito de sódio [Rio de Janeiro] 2008.

IX, 114 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Níquel-Titânio
2. Hipoclorito de Sódio
3. Corrosão

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedico este trabalho aos meus pais, Jorge e Rosa, e a minha irmã, Luciana e ao meu noivo e futuro esposo, Anderson, pelo carinho, dedicação e apoio incondicional, tendo grande responsabilidade no resultado final deste trabalho.

Agradecimentos:

A Deus, principal responsável pela realização deste e de todos os demais trabalhos que chegaram ao final em minha vida e pelos que ainda estão por vir.

A toda minha família, que me apoiou e incentivou para que chegasse ao final com êxito.

Ao meu noivo Anderson Schuenck pelo amor, apoio, compreensão, amizade, carinho e paciência dedicados a mim.

Ao professor José Antônio da Cunha Ponciano Gomes pela orientação, ensinamentos e atenção disponibilizada a mim ao longo de todo o trabalho.

Aos professores Lúcio Sathler e Luiz Roberto Martins de Miranda pela amizade e pelos preciosos ensinamentos.

Ao professor Marcos Araújo, pelo acréscimo de idéias e troca de conhecimentos.

À doutora Leila Yone Reznik pela companhia em todos estes meses no laboratório, com ensinamentos sobre corrosão e sobre a vida.

Aos técnicos Flávio Antunes Maia e Alecir Zenaide de Oliveira, por todo tempo e empenho aplicados à realização deste trabalho, sendo indispensáveis na preparação do material utilizado.

A todos os amigos do laboratório de corrosão, pela colaboração na realização do trabalho estando sempre dispostos a ajudar.

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

EFEITOS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE INDUZIDA POR TENSIONAMENTO
SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO NAS LIGAS DE NÍQUEL-TITÂNIO EM
SOLUÇÃO DE HIPOCLORITO DE SÓDIO.

Carolina Pinheiro Teixeira Motta

Maio/2008

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A finalidade desse estudo foi a avaliação da resistência à corrosão da liga NiTi sob tensionamento em presença da solução irrigante NaClO. Apesar da existência de um número considerável de trabalhos sobre a corrosão de limas endodônticas e fios ortodônticos no meio citado, existem poucos estudos em relação à corrosão das limas e fios tensionados, condição em que as primeiras são utilizadas em um tratamento endodôntico.

A aplicação de tensão no NiTi induz uma transformação de fase austenítica para a martensítica. Como os estudos sobre a resistência à corrosão são feitos quase em sua totalidade sob a forma austenítica, é imprescindível a avaliação dessa resistência no estado martensítico.

Esse estudo foi realizado através de um conjunto de técnicas mecânicas e eletroquímicas, que permitem a análise dos comportamentos mecânico e eletroquímico global do processo de corrosão da liga de níquel-titânio em soluções de hipoclorito de sódio nas concentrações de 1% e 5,25%. O método mecânico utilizado foi o tensionamento. e os métodos eletroquímicos foram as curvas de polarização e impedância eletroquímica.

Palavras-chave: Níquel-Titânio, Hipoclorito de Sódio e Corrosão.

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

EFFECTS OF STRESS-INDUCED PHASE TRANSFORMATION ON CORROSION
RESISTANCE IN NICKEL-TITANIUM ALLOYS IN SODIUM HYPOCHLORITE
SOLUTIONS

Carolina Pinheiro Teixeira Motta

May/2008

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The aim of this study was evaluation of stress corrosion cracking of nickel-titanium alloy in sodium hypochlorite solution. Although there is several studies about corrosion of endodontic files and orthodontic wires, there are few studies about corrosion of nickel-titanium alloy under stress.

The martensitic phase which is characterized microstructurally is the phase where nitinol can be deformed while in the austenitic phase it returns to his original shape. As almost studies focus in its austenitic phase, it is important to analyse the corrosion of martensitic phase.

This work carried out thought mechanical e electrochemical techniques that allowed the global analyses of mechanical e electrochemical behavior during a corrosion process on nickel-titanium alloys in sodium hypochlorite solution in concentrations of 1% and 5,25%. Mechanical method was used to characterize mechanical properties (tension test) and electrochemical methods were used to characterize electrochemical properties polarization curves and electrochemical impedance.

Keywords: Nickel-titanium, Sodium hypochlorite and Corrosion.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1- Anatomia Dental.....	4
2.2- Tratamento Endodôntico.....	5
2.3- Instrumentos Endodônticos.....	7
2.3.1- Instrumentos Endodônticos Manuais de Aço Inoxidável.....	7
2.3.2- Instrumentos Endodônticos Manuais e Rotatórios de NiTi.....	9
2.4- Hipoclorito de Sódio - NaClO.....	11
2.5- Aplicações Clínicas do NiTi em Endodontia.....	13
2.6- Características Gerais da Ligas Superelásticas.....	19
2.7- Diagrama de Fase.....	19
2.8- Ligas NiTi.....	23
2.9- Temperaturas de Transformação de Fases.....	26
2.9.1- Composição Química.....	28
2.9.2- Tratamento Metalúrgico.....	29
2.10- Corrosão.....	31
CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1- Materiais.....	40
3.1.1- Fios Ortodônticos.....	40
3.1.2- Preparo do Eletrólito – Hipoclorito de Sódio (NaClO).....	41
3.1.3- Células Eletroquímicas de Três Eletrodos.....	41

3.1.4- Equipamentos.....	43
3.1.4.1 – Ensaios Mecânicos.....	43
3.1.4.2 – Ensaios Eletroquímicos.....	43
3.2- Caracterização dos Fios Ortodônticos.....	44
3.3- Ensaios Mecânicos Preliminares.....	44
3.4- Ensaios Eletroquímicos Preliminares.....	45
3.4.1- Comportamento Eletroquímico das Soluções NaClO.....	45
3.5- Ensaios Mecânicos com Medidas Eletroquímicas em NaClO.....	46
3.5.1- Estabilização Inicial do Potencial com o Tempo.....	47
3.5.2- Ensaio de Tração.....	47
3.5.2.1- Curvas Tensão <i>versus</i> Deformação.....	48
3.5.3- Curvas Potencial e Tensão com o Tempo sob Tensionamento.....	49
3.5.4- Curvas Potencial X Tempo Antes, Durante e Após o Ensaio de Tração.....	49
3.5.5 - Ensaios de Polarização Potenciostática Anódica.....	50
3.5.6 - Ensaios de Impedância Eletroquímica.....	51
3.5.6.2- Descrição do Teste com o Fio Superelástico.....	51
3.5.6.3- Descrição do Teste com o Fio Termoativado.....	52
3.5.6.1- Equipamentos.....	53
 CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 55
4.1- Caracterização dos Fios Como Recebidos.....	55
4.1.1- MEV.....	55
4.1.2 - EDS.....	57
4.2- Ensaios Mecânicos Preliminares.....	59
4.3- Ensaios Eletroquímicos Preliminares.....	63
4.3.1 – Comportamento Eletroquímico das Soluções de NaClO.....	63
4.3.2 – Comportamento Eletroquímico dos Fios de liga NiTi em NaClO.....	68
4.4- Ensaios Mecânicos com Medidas Eletroquímicas em Presença de NaClO.....	74

4.4.1 – Estabilização Inicial do Potencial com o tempo.....	74
4.4.2 - Curvas Tensão <i>versus</i> Deformação.....	75
4.4.3 - Curvas Potencial e Tensão com o Tempo sob Tensionamento.....	77
4.4.3.1 – Solução NaClO 1%.....	77
4.4.3.2 – Solução NaClO 5,25%.....	81
4.4.4 - Curvas Potencial X Tempo Antes, Durante e Após o Ensaio de tração.....	85
4.4.5 – Ensaio de Polarização Anódica Potenciostática.....	86
4.4.6 – Ensaio de Impedância Eletroquímica.....	89
4.4.6.1 – Solução NaClO 1%.....	90
4.4.6.2 – Solução NaClO 5,25%.....	93
 CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES.....	 100
 CAPÍTULO 6- SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	 101
 CAPÍTULO 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 102
 ANEXO I.....	 106

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Observa-se, nos dias atuais, um aumento gradativo da utilização de ligas superelásticas em aplicações biomédicas. CHANG e READ foram os primeiros a noticiarem, em 1932, o efeito memória de forma em ligas metálicas, através da reversibilidade da transformação nas ligas de ouro-cádmio.

Contudo, somente na década de 1960, BUEHLER desenvolveu o níquel-titânio (NiTi) no Naval Ordnance Laboratory, o que originou uma sigla referente a esse composto: Nitinol - Níquel Titânio Naval Ordnance Laboratory (citado por LOPES *et al.*, 1999).

A Metalurgia e a Odontologia possuem uma longa história de interdisciplinaridade. Há uma integração entre os materiais desenvolvidos na área metalúrgica e sua aplicação em diversos setores como o industrial, naval, aeroespacial e, inclusive, no setor odontológico.

ANDREASEN, em 1971, apresentou o Nitinol à classe odontológica, através da Universidade de Iowa. A composição dessa liga consiste em 50% níquel e 50% titânio. Com isso, houve mudanças nas técnicas de tratamento, levando a grandes avanços para a odontologia, tanto nos resultados obtidos, quanto na obtenção de maior conforto para o paciente e para o profissional.

As ligas equiatômicas NiTi passaram a ser amplamente utilizadas na Odontologia devido às suas propriedades de efeito memória de forma e superelasticidade. No campo odontológico, os instrumentos fabricados com a liga NiTi são os arcos ortodônticos e as limas endodônticas, tendo a finalidade de aprimorar o resultado dos respectivos tratamentos.

Sem sombra de dúvidas, o aparecimento da liga NiTi na Odontologia foi de extrema importância. Esse fato evidencia que a troca de conhecimentos entre os profissionais de diversas áreas é imprescindível e leva ao aumento do âmbito de desenvolvimento tecnológico.

Na Endodontia, os instrumentos que utilizam os efeitos da liga NiTi são as limas. Os primeiros a apresentarem as limas endodônticas NiTi foram WALIA *et al.* em 1988, por possuírem boas propriedades mecânicas, incluindo flexibilidade e alta resistência à torção. Além disso, a liga superelástica NiTi exibe uma boa resistência à corrosão em saliva e soluções salinas. Entretanto, a corrosão de limas endodônticas de liga NiTi em solução de hipoclorito de sódio (NaClO) foram relatadas por HAÏKEL *et al.* (1998) e BUSSLINGER *et al.* (1998).

A solução de NaClO é utilizada no interior dos canais radiculares, com a finalidade de dissolver matéria orgânica e atuar como bactericida. Essa solução atua em conjunto com as limas endodônticas durante a limpeza e modelagem química e mecânica dos canais radiculares. Portanto, é de extrema importância a investigação do comportamento de corrosão e degradação das propriedades mecânicas da liga superelástica NiTi em solução de NaClO.

No campo da Endodontia, as limas endodônticas de liga NiTi atuam sob tensionamento. Com a aplicação de tensão acima de determinado nível crítico, há transformação de fase induzida por tensão, de austenita para martensita. Com a retirada dessa tensão há a transformação de fase no sentido inverso. O comportamento de corrosão nas diferentes fases da liga NiTi ainda é pouco conhecido.

HAÏKEL *et al.* (1998) e BUSSLINGER *et al.* (1998) sugerem que a solução de NaClO não possui efeitos nas propriedades mecânicas das limas endodônticas em um curto tempo de imersão. Entretanto, o efeito da aplicação de tensão no comportamento de corrosão da liga NiTi não tem sido pesquisada em solução de NaClO. Alguns materiais, que são aparentemente inertes num ambiente corrosivo, podem se mostrar susceptíveis à corrosão com a aplicação de tensão.

Como as funções das limas endodônticas de liga NiTi são exercidas sob tensionamento, é imprescindível a observação do comportamento dessa liga em solução de NaClO, um ambiente corrosivo, associado à aplicação de tensão, analisando eventuais efeitos relacionados com sua transformação de fase.

Neste trabalho, pretende-se desenvolver uma metodologia de ensaios de tensão e deformação de fios de liga NiTi em presença de uma solução de NaClO. Com isso, pretende-se simular alguns aspectos intervenientes no preparo químico-mecânico dos canais radiculares na endodontia e a transformação de fases da lima de liga NiTi. Dessa forma, será feita uma análise da susceptibilidade à corrosão das diferentes fases da ligas NiTi.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Anatomia Dental

O dente humano é composto por três estruturas básicas: esmalte, dentina e polpa (Figura 01).

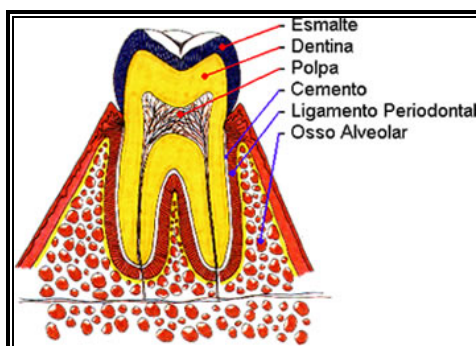


Figura 01: Anatomia Dental (ARANHA, 2008).

A polpa dentária pode ser definida como um tecido conjuntivo frouxo especializado circundado por paredes de dentina, que ocupa a câmara pulpar e o canal radicular. A especialização do tecido conjuntivo da polpa se deve às células dispostas na sua periferia, os odontoblastos, responsáveis pela formação da matriz orgânica da dentina, que mineraliza-se e recobre a polpa. Essa relação de interdependência de dentina e polpa faz com que esses tecidos sejam entendidos e reconhecidos como integrantes de um mesmo complexo, o complexo dentina-polpa (ESTRELA *et al.*, 2004).

O complexo dentina-polpa é envolvido, na coroa, por esmalte dentário, e na raiz, por cemento, ligamento periodontal e osso (Figura 01). A harmonia do complexo pode ser comprometida se os tecidos circundantes sofrerem alguma forma de agressão, que pode chegar à polpa pelo sistema de canais radiculares e pelo sistema de túbulos dentinários (ESTRELA *et al.*, 2004). A função primordial da polpa dentária é tornar o órgão dentário reativo a estímulos, agressões e mudanças de temperatura.

Os canais radiculares estão localizados na região da raiz dos dentes. Tais canais possuem forma cônica e, em geral, não apresentam trajeto retilíneo.

2.2. Tratamento Endodôntico

LEONARDO (2005) define a endodontia como a ciência e a arte que envolve etiologia, prevenção, diagnóstico e tratamento das repercussões da polpa dental na região periapical. Esta exige do cirurgião-dentista, experiência clínica, conhecimento minucioso da anatomia interna dos canais radiculares, um entendimento do potencial de variações, senso profissional, além de recursos tecnológicos que propiciem vantagens na relação custo/ benefício para se alcançar o sucesso da terapia endodôntica.

De acordo com ESTRELA *et al.* (2004), a dor decorrente da inflamação pulpar é responsável por experiências muito desagradáveis, o que leva o indivíduo a procurar o profissional. O autor enfatiza que a adoção exclusiva de uma terapêutica sistêmica não soluciona definitivamente o problema, impondo a necessidade de intervenção local, através do tratamento endodôntico.

Quando a polpa encontra-se comprometida e em processo degenerativo (Figura 02.A), faz-se necessária a intervenção do dentista através do tratamento endodôntico, que consiste no acesso à câmara pulpar, extirpação da polpa do interior da câmara pulpar e do sistema de canais radiculares, sanificação e alargamento das paredes internas e da luz dos condutos radiculares (Figura 02.B) e a posterior obturação desses condutos com um polímero termoplástico, a guta-percha (Figura 02.C). Para que a obturação seja considerada satisfatória, é imprescindível que haja um bom selamento do conduto principal, assim como de todos os condutos acessórios, isolando o meio interno do meio externo, o que proporciona condições adequadas ao processo de cura (COHEN e BURNS, 1998).

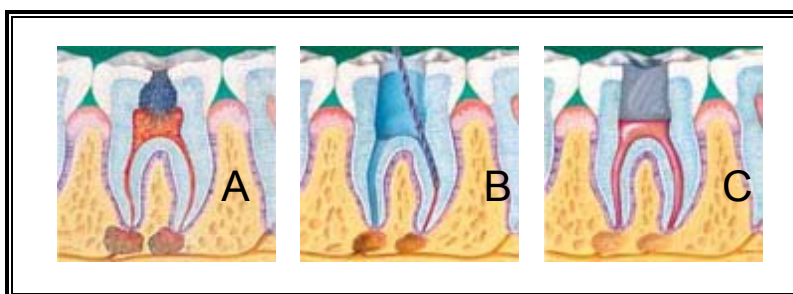


Figura 02: (A) polpa infectada; (B) remoção da polpa (lima endodôntica) e (C) obturação hermética com polímero termoplástico (Ilustração adaptada do catálogo virtual colgate; Abril, 2008).

SCHILDER (1974) preconiza a limpeza, desinfecção e modelagem do sistema de canais radiculares. Este procedimento está relacionado à ação mecânica dos instrumentos endodônticos associada às ações química e física das soluções irrigadoras como o hipoclorito de sódio (NaClO) e às diferentes substâncias usadas como medicação intracanal. ESTRELA *et al.* (2004) ratificam a importância da modelagem tridimensional desse sistema de canais radiculares – modelagens longitudinal e transversal (Figura 03).

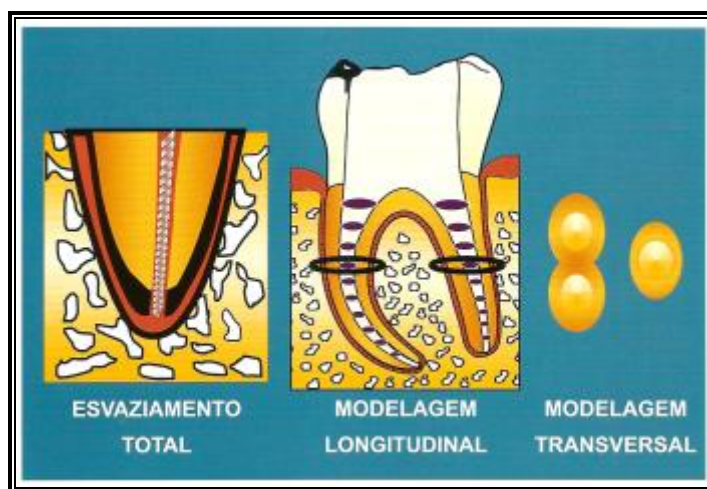


Figura 03: Modelagem do sistema de canais radiculares (ESTRELA *et al.*, 2004).

SCHILDER (1974) acrescenta que a atuação mecânica dos instrumentos endodônticos, além de limpar, tem outros objetivos como estabelecer uma forma cônica, uniforme e contínua do canal radicular – a parte mais estreita do cone voltada para o ápice – e manter o forame apical na sua posição espacial original tão constricto quanto possível, viabilizando desta forma, uma obturação hermética de todo o sistema de canais radiculares

De acordo com ESTRELA *et al.*, (2004), a atuação química e física do NaClO , utilizado em concentrações que variam de 0,5% a 5,25%, é bactericida, além de dissolver matéria orgânica (tecido pulpar e restos necróticos), o que contribui com o esvaziamento dos canais acessórios, onde a lima não consiga atuar mecanicamente.

O instrumento utilizado nessa etapa de limpeza e modelagem recebe o nome de lima endodôntica, havendo basicamente dois diferentes meios de utilização das técnicas preconizadas: manual e rotatória.

2.3. Instrumentos Endodônticos

O preparo biomecânico dos canais radiculares tem como objetivo principal a remoção do tecido pulpar e/ou seus restos necróticos, proporcionando limpeza, modelagem e aumento da permeabilidade dentinária, favorecendo a hermética obturação. Este ato é realizado através da instrumentação dos canais radiculares empregando-se limas, alargadores, fresas, instrumentos sônicos ou outros aparelhos mecânicos e, recentemente, os sistemas rotatórios com limas níquel-titânio (ESTRELA *et al.*, 2004).

2.3.1. Instrumentos Endodônticos Manuais de Aço Inoxidável

Segundo COHEN e BURNS (1998), os instrumentos endodônticos eram, tradicionalmente, fabricados em aço carbono. A sua tendência de sofrer corrosão, devido ao uso de substâncias químicas corrosivas durante a sua esterilização (iodo e cloro) e durante desinfecção dos canais radiculares (NaClO), representava um problema significativo. Devido a esse fato, os instrumentos passaram a ser fabricadas em aço inoxidável, o que possibilitou uma melhora significativa em sua qualidade.

Os instrumentos manuais compreendem todos aqueles que, geralmente, são incluídos no grupo de instrumentos denominados limas. São elas as limas tipo K, as limas tipo Flexofile e as limas Hedström (Figura 04).

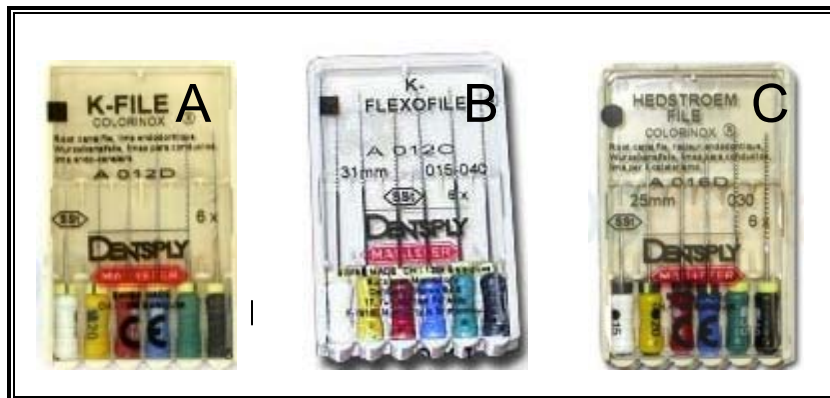


Figura 04: (A) Lima Tipo K Maillefer (Secção Quadrangular), (B) Lima Flexofile Maillefer (Secção Triangular) e (C) Lima Hedstroem Maillefer (Secção em Vírgula).

Os instrumentos manuais endodônticos fabricados em aço inoxidável do tipo K possuem secção transversal quadrangular, os do tipo flexível (flexofile) possuem secção transversal triangular e os do tipo Hedström possuem secção transversal em forma de vírgula (Figura 05).

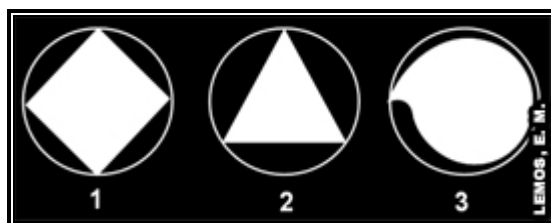


Figura 05: (1) Secção Quadrangular, (2) Secção Triangular, (3) Secção em Vírgula (LEMO, 2008).

COHEN e BURNS (1998) relatam o surgimento, em 1915, do mais antigo instrumento manual, capaz de corte de dentina infectada, a lima tipo K (Kerr Manufacturing Co). Os instrumentos são confeccionados através da torção de hastes de aço inoxidável cônicas de secção quadrada ou triangular, de modo a produzir espiras. Durante esse processo, o aço é endurecido a frio. Os autores acrescentam que se a haste sofrer maior torção ou se o instrumento for mais fino, o endurecimento a frio aumenta.

COHEN e BURNS (1998) citam a lima Hedström como outro instrumento endodôntico amplamente utilizado. Essa lima é produzida através da microusinagem de fio de aço inoxidável de secção circular, de modo a criar sulcos e lâminas longitudinais que cortam a dentina de maneira eficiente. Sua secção transversal apresenta-se no formato de uma vírgula.

O instrumento endodôntico é formado, basicamente, por: cabo, haste intermediária e parte ativa (Figura 06).

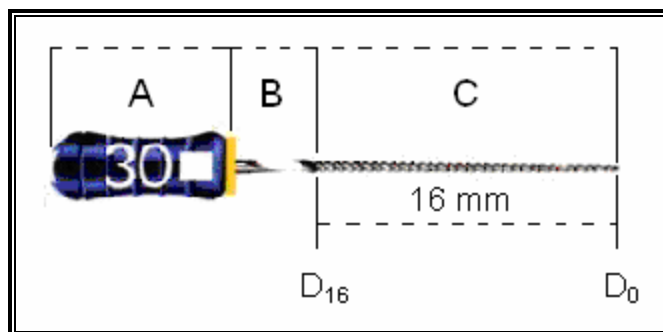


Figura 06: (A) cabo, (B) haste intermediária e (C) parte ativa. – D_0 é o diâmetro da ponta do instrumento.

ESTRELA *et al.* (2004) revelam que os instrumentos endodônticos passaram a ser fabricados obedecendo alguns critérios, a partir dos trabalhos de Levine e Ingle. Os autores enumeram as características adotadas para a padronização: (1) cabos com diferentes colorações, o que facilita a identificação; (2) parte intermediária; (3) D_0 ao D_{16} representa a parte ativa com comprimento fixo igual a 16 milímetros; (4) haste metálica confeccionada em aço inoxidável, sendo o diâmetro da ponta ativa medido em centésimos de milímetros (diâmetro – D_0); (5) a numeração correspondente a D_0 está marcada no cabo; (6) a conicidade da parte ativa (D_0 a D_{16}) recebe o aumento de 0,02 milímetros em cada milímetro e (7) as limas são comercializadas em três comprimentos: 21, 25 e 31 milímetros.

2.3.2. Instrumentos Endodônticos Manuais e Rotatórios NiTi

Ao longo dos anos, em endodontia, vêm sendo feitas várias avaliações dos instrumentos e técnicas existentes, além da forma e composição das limas endodônticas. A finalidade é o constante aperfeiçoamento do tratamento endodôntico, tornando-o cada vez mais rápido, seguro e eficaz para o preparo e limpeza dos canais radiculares. Com isso, haverá aumento cada vez maior do índice de sucesso dos tratamentos endodônticos realizados. A associação entre conhecimentos tecnológicos e odontológicos permitiu uma evolução na endodontia, a partir da introdução de instrumentos fabricados com a liga NiTi.

A primeira investigação do uso das ligas NiTi na endodontia foi realizada em 1988 por WALIA, BRANTLEY e GERSTEIN. Foram realizados estudos com limas endodônticas de secção triangular confeccionadas em NiTi, apresentando um desenho semelhante ao dos instrumentos tipo k de aço inoxidável.. Observaram, através de microscopia eletrônica de varredura, superfícies fraturadas de ambos tipos de limas manuais submetidas à torção. Concluiu-se que a lima nº. 15 NiTi apresentou superior resistência à fratura por torção quando comparada com a lima nº. 15 de aço inoxidável fabricada pelo mesmo processo. Os resultados sugeriram que as limas NiTi seriam promissoras para instrumentação de canais curvos.

A confecção de instrumentos endodônticos rotatórios NiTi foi possível devido as suas propriedades de resistência e elasticidade do NiTi, promovendo profundas mudanças nos conceitos de preparo biomecânico do canal radicular.

As características de superelasticidade e efeito memória do NiTi, diferentes do aço inoxidável, tornam possível a rotação da lima em canais curvos, possibilitando que ela atinja o comprimento total do canal, preparando-o para a obturação. A resistência a fratura e torção das limas experimentais NiTi para preparo de canais radiculares foram claramente superiores ao comportamento das limas de aço inoxidável. A fabricação dos instrumentos NiTi iniciou-se em 1992 (LOPES *et al.*, 1999).

Recentemente várias limas NiTi foram industrializadas e lançadas no mercado por causa das suas propriedades físicas e memória de forma elástica. Quanto à eficiência na instrumentação dos canais radiculares, ESPOSITO e CUNNINGHAN (1995) relataram que, após instrumentação, as limas NiTi promovem um preparo final dos canais mais fiel à sua anatomia original, quando comparadas às limas de aço inoxidável. Os autores também citam as maiores eficiência e rapidez nas etapas de limpeza e modelagem do canal radicular.

A resistência à torção dos vários instrumentos endodônticos está relacionada à fabricação e à conformação dos mesmos. De acordo com ESTRELA *et al.* (2004), o processo de fabricação desses instrumentos envolve a torção e a usinagem. As limas de aço inoxidável podem ser confeccionadas por torção e também por usinagem. As limas e sistemas rotatórios níquel-titânio são fabricados através de usinagem, uma vez que suas

propriedades mecânicas não permitem a torção. Quanto a sua forma, as limas NiTi manuais exibem um desenho semelhante às limas de aço inoxidável convencionais. Já os sistemas rotatórios NiTi apresentam secções transversais em diversas formas e conicidades, não havendo padronização.

A análise dos instrumentos endodônticos a serem utilizados durante o tratamento endodôntico é de fundamental importância. Dessa forma, podem ser evitadas possíveis falhas como a fratura. Um fator relevante é a característica da superfície do instrumento. Um estudo dos instrumentos endodônticos, considerando os conceitos teóricos e práticos de seu uso, foi realizado por LOPES e ELIAS (2001). Esses autores concluíram que defeitos de acabamento superficial podem atuar concentrando tensões e induzir à fratura, até mesmo em carregamentos inferiores aos esperados. Outro fator é a presença de deformação plástica do instrumento, o que o tornara mais susceptível à fratura sob tensionamento, condição em que a lima endoôntica é utilizada no interior dos canais radiculares.

2.4. Hipoclorito de Sódio – NaClO

O comportamento das medicações intracanal deve ser avaliado em relação ao mecanismo de ação, às propriedades biológicas e às propriedades físico-químicas.

COOLIDGE (1929) pesquisou a ação de soluções germicidas sobre os microrganismos comumente encontrados nos canais radiculares infectados. Demonstrou, assim, a penetração do cloro nascente até em espaços inacessíveis dos canais radiculares, o qual neutralizava tanto os produtos tóxicos como os gases formados pela putrefação. A conclusão do autor foi que a desinfecção de um canal contaminado é conseguida pela ação química de soluções irrigantes capazes de destruir os microrganismos e de neutralizar seus produtos tóxicos, auxiliadas pela ação mecânica de instrumentos endodônticos que removem materiais durante o processo de alargamento desses canais.

Várias substâncias irrigadoras têm sido propostas como coadjuvantes no processo de sanificação do conduto radicular. Contudo, o NaClO constitui a substância irrigadora mais indicada devido a três características significativas: eficácia antimicrobiana,

capacidade de dissolução tecidual e tolerância biológica dos tecidos periapicais em concentrações clínicas apropriadas. As ações química e física do NaClO, juntamente com a ação mecânica dos instrumentos endodônticos são imprescindíveis na etapa de limpeza, desinfecção e modelagem do sistema de canais radiculares.

HAND *et al.* (1978) verificaram que a diluição de uma solução de NaClO a 5,0% diminuía sua capacidade de dissolução de tecido necrótico, salientando ainda que quanto maior a área de superfície de contato entre o tecido e a solução de NaClO, melhor é a dissolução.

MOORER e WESSELINK (1982) estudaram a influência do fluxo líquido, do potencial hidrogeniônico e da área de contato na capacidade de dissolução da solução de NaClO. Observaram que o princípio ativo do NaClO depende da quantidade de moléculas de HClO (ácido hipocloroso) não dissociadas. Esse ácido é responsável pela forte cloraminação e oxidação de matérias orgânicas, tais como tecido e microrganismos. O HClO é consumido na interação com matéria orgânica.

SÓ *et al.* (1997) avaliaram a habilidade de dissolução tecidual de soluções de NaClO de diferentes fabricantes e concluíram que a capacidade de dissolução tecidual é diretamente proporcional à concentração da solução. Concluiu-se, ainda, que o NaClO a 0,5% apresenta limitada capacidade de dissolução tecidual.

ESTRELA *et al.* (2004) discutiram o mecanismo de ação do NaClO baseado nas suas propriedades antimicrobianas e físico-químicas. Os autores concluíram que: 1) a velocidade de dissolução do fragmento de polpa bovina é diretamente proporcional à concentração da solução de NaClO e maior sem tensoativo; 2) a variação da tensão superficial, do começo ao fim da dissolução pulpar, foi diretamente proporcional à concentração do NaClO e maior nas soluções sem tensoativos; 3) com o aumento da temperatura da solução de NaClO, a dissolução da polpa bovina é mais rápida; 4) quanto maior a concentração, menor é a redução do seu pH após a ação da dissolução tecidual.

2.5. Aplicações Clínicas do NiTi em Endodontia

Para que o sucesso do tratamento endodôntico seja alcançado, é de grande importância que haja, por parte do profissional, um conhecimento minucioso tanto da anatomia interna dos canais radiculares e de suas possíveis variações, quanto da técnica e dos instrumentos a serem utilizados. Desta forma, a integridade tanto dos canais radiculares quanto da região periapical são mantidas, reduzindo riscos de acidentes e complicações como desvio do trajeto original do canal, formação de degrau, perfuração e fratura do instrumento endodôntico no interior do canal.

Durante a instrumentação do canal, os três terços que o compõem – cervical, médio e apical – têm que estar acessíveis. Para isto, o instrumento tem que percorrer todo o canal até um limite chamado comprimento de trabalho.

As maiores dificuldades da instrumentação estão relacionadas aos canais radiculares estreitos e curvos, que promovem maiores tensões internas no interior do canal e exigem mais do instrumento endodôntico. Portanto, há uma maior tendência de alteração desse instrumento. COHEN e BURNS (1998) descrevem a instrumentação cérvico-apical e preparo anticurvatura no terço coronário, um método preconizado por ABOU-RASS *et al.* (citado por COHEN E BURNS, 1998), para a diminuição dessas tensões internas e obtenção de um grau de curvatura total do canal reduzida. Conseqüentemente, utilizando-se dessas manobras, a interferência coronária é minimizada, possibilitando melhor acesso ao terço apical, menor grau de distorção do instrumento e menor índice de fratura.

Devido à anatomia dos canais radiculares com curvaturas acentuadas e, também, pelas limitações mecânicas dos instrumentos endodônticos manuais que dificultam o preparo químico-mecânico de canais curvos, foram criadas metodologias por intermédio de estudos radiográficos para a classificação dos canais radiculares segundo seu grau de curvatura para conseqüente planejamento do tratamento endodôntico.

A visualização das curvaturas localizadas no terço apical da raiz na radiografia muitas vezes é dificultada pelas variações angulares do cilindro radiográfico no momento da tomada radiográfica e, por tal motivo, toda radiografia inicial deve ser feita com a

técnica do paralelismo, principalmente, pela presença dessas curvaturas nos canais atrésicos e achatados de raízes mesiais de molares inferiores e raízes méso-vestibulares de molares superiores. Assim, SCHNEIDER (1971), foi um dos primeiros autores a formular uma metodologia para determinar curvaturas de canais radiculares utilizando radiografias de diagnóstico.

O método descrito por SCHNEIDER (1971) para determinação da curvatura do canal utiliza um parâmetro para definição do Ângulo de Curvatura (α). O autor comparou o grau de curvatura do canal radicular com a circularidade resultante do seu preparo, utilizando dentes unirradiculares de humanos. Para determinação desse ângulo (α), duas linhas imaginárias foram traçadas: uma no longo eixo da porção apical e outra, no longo eixo da porção coronal do canal radicular. O ângulo de curvatura (α) foi determinado pelo ângulo formado pela intersecção dessas duas linhas.

De acordo com SCHNEIDER (1971), os dentes foram classificados mediante o grau do ângulo de curvatura mensurado na radiografia. Os canais radiculares foram classificados como retos, quando apresentavam 5° ou menos de curvatura, moderados de 10° a 20° e severos quando as curvaturas apresentavam variações de 25° a 70° . A instrumentação foi realizada com limas K em movimento de limagem e os canais radiculares obturados com cone de prata, sendo concluído que os canais retos são mais fáceis de obturar do que os curvos.

A representação do método de SCHNEIDER (1971) para determinação do ângulo de curvatura é realizada na Figura 07 abaixo. Os dois dentes simulados demonstram como a diferença na intensidade da curvatura (ângulo de curvatura) irá variar o grau de curvatura. De acordo com a medição realizada por esse método, a representação "A" possui um ângulo de 43° , enquanto a representação "B" possui um ângulo de 52° .

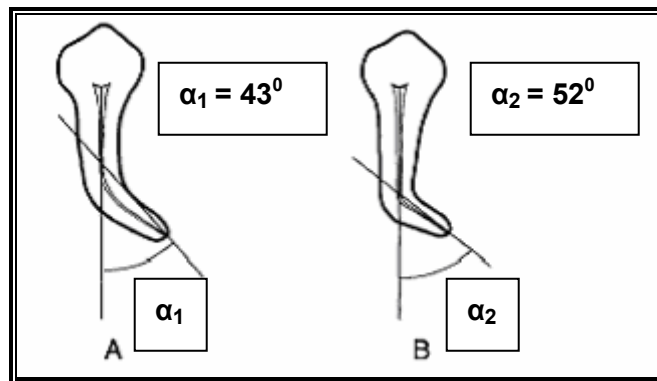


Figura 07: Ângulo de curvatura do canal radicular (PRUETT *et al*,1997).

BUCHANAN (1989) classificou as curvaturas dos canais radiculares quanto à localização: terços cervical, médio e apical; quanto ao diâmetro do raio: 1mm – acentuada e 30 mm – quase reta; as direções podem ser várias, mas, geralmente, a curvatura primária fica num plano de fácil visualização radiográfica. Segundo o autor, não é a localização da curvatura que dificulta o tratamento de canais curvos, mas sim o comprimento do raio de curvatura. Quanto menor o diâmetro do raio, maior é a acentuação da curva e, portanto, mais difícil de ser ultrapassada com a lima. Ele afirma que a maior problemática é a curvatura de difícil visualização no plano radiográfico.

PRUETT *et al.* (1997) propõem que o raio da curvatura é formado por duas linhas traçadas da seguinte forma: a primeira, linha “a”, é traçada ao longo do eixo da porção coronal do canal radicular e a segunda, linha “b”, é traçada ao longo do eixo da porção apical do canal radicular. Essas linhas formarão um ponto de encontro no desvio do canal, além de indicarem mais dois pontos, sendo um no início e outro no final da curvatura. Estes dois pontos serão tangenciados por um círculo, onde o mesmo terá seu raio medido em milímetros. Quanto menor seu raio, maior a acentuação da curvatura do canal radicular, podendo, ainda, apresentar angulações iguais, mas, com raios diferentes.

Raio de Curvatura (r) e Ângulo de Curvatura (α) são representados na Figura 08 apresentada abaixo. Esses dentes retratam os tubos do estudo de PRUETT *et al.* (1997), que apresentavam ângulo de 60° ($\alpha_1 = \alpha_2$). O ângulo de curvatura (α) é formado por duas linhas no longo eixo das porções apical e coronal do canal radicular, o que determina um arco em graus. O arco está situado em um círculo, cujo tamanho é especificado por seu raio, e o raio do círculo será considerado o raio de curvatura (r) do canal nessa localização. O raio do círculo é o raio (r_1 e r_2) da porção curva do espaço do canal radicular e define o quanto abrupta é a curvatura do canal. A geometria do canal desses dois dentes diferem somente no raio de curvatura (r_1 e r_2), enquanto os ângulos de curvatura (α_1 e α_2) se igualam a 60° . A representação “A” demonstra a trajetória de curvatura do canal com 5 mm de raio de curvatura (r_1). A representação “B” demonstra uma abrupta curvatura do canal com 2 mm de raio de curvatura (r_2). Clinicamente, Raio e Ângulo de Curvatura de qualquer espaço do canal radicular pode ser medido utilizando esta técnica com o auxílio de uma medida circular.

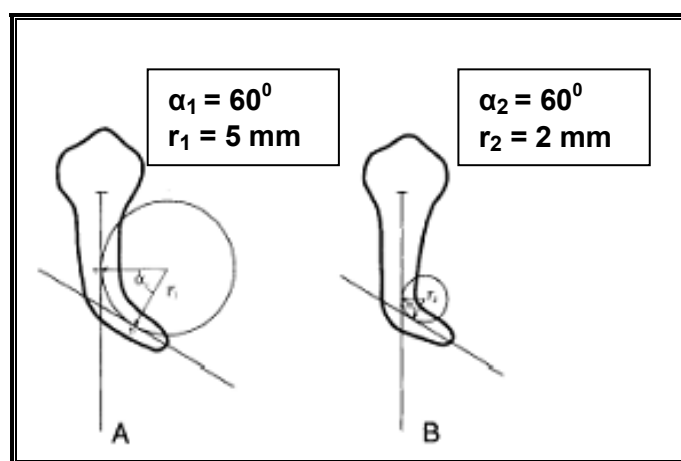


Figura 08: Descrição da geometria do canal utilizando-se dois parâmetros: Raio e Ângulo de Curvatura (PRUETT *et al.*, 1997).

Através de sua metodologia, PRUETT *et al.* (1997) avaliaram as propriedades mecânicas dos instrumentos rotatórios NiTi, através da análise da relação existente entre o raio de curvatura do canal e a velocidade de rotação do instrumento durante a fratura deste. Os resultados mostraram que o número de ciclos que as limas realizavam antes de fraturar, não dependiam da velocidade empregada; porém, quanto maior a angulação dos canais metálicos que simulavam as condições clínicas, mais rapidamente os instrumentos fraturavam.

HAIKEL *et al.* (1999) compararam as limas do sistema Profile, do sistema Hero e do sistema Quantec. Os autores avaliaram os tipos de fraturas encontradas, variando os raios de curvaturas, o diâmetro dos instrumentos e a conicidade dos mesmos. Constataram que, quanto menor o raio de curvatura, mais rapidamente as limas fraturavam. Além disso, verificaram também que quanto maior o diâmetro e a conicidade das limas, menor seria o tempo de fratura. As fraturas observadas macroscopicamente foram de natureza dúctil, apresentando superfície externa regular e lisa.

Muitos são os fatores que influenciam na fratura dos instrumentos. Um dos fatores é o raio de curvatura do canal radicular e de sua localização (PRUETT *et al.*, 1997). Quanto menor o raio de curvatura, maior tensão o instrumento sofrerá (LOPES, 1999). Clinicamente, as curvaturas de pequeno raio, estão localizadas no terço apical dos canais. Isso faz com que os instrumentos tenham maior incidência de fratura em sua ponta. Instrumentos de grande conicidade, quando realizam rotação em pequenos raios de curvatura, são mais susceptíveis à fratura. Outro fator influenciador é o aumento de pressão no sentido apical, quando alguma resistência é encontrada pelo operador (BLUM *et al.*, 1999). A velocidade de rotação dos instrumentos também foi relatada como responsável direta pela fratura (DIETZ *et al.*, 2000).

BLUM *et al.* (1999) realizaram um trabalho que tinha como objetivo avaliar as forças verticais e o torque exigido durante a instrumentação. Utilizaram o sistema Profile .04 e .06 através da técnica escalonada cérvico-apical e ápico-cervical. Os valores foram mensurados com um aparelho que se acoplava com uma pequena garra na haste dos instrumentos e produzia um gráfico com as forças necessárias durante o preparo. Os autores verificaram que a técnica cérvico-apical foi a que produziu menores forças. Concluíram também que as principais causas das fraturas dos instrumentos são: aplicação excessiva de forças verticais, utilização de torques muito altos e aplicação de força vertical antes do instrumento começar a girar.

BUCHANAN (2000) publicou um artigo que introduzia alguns conceitos sobre as novas limas GT. O autor sugeriu que uma das maneiras de evitar fraturas seria o uso dessas limas com pequena pressão apical e o descarte do instrumento após o uso em vários canais ou em canais com curvaturas acentuadas.

DIETZ *et al.* (2000), utilizando canais simulados semicirculares em ossos bovinos, avaliaram a fratura de instrumentos níquel-titânio do sistema Profile .04. Os autores compararam as fraturas, utilizando diferentes velocidades (150 rpm, 250 rpm e 350 rpm). Os resultados do trabalho demonstraram que, quanto mais baixa a velocidade de rotação, maior seria o tempo para a ocorrência de fratura. Baseado nos resultados, os autores concluíram que, quanto mais baixa a velocidade rotacional, mais segura será a utilização desses instrumentos.

GAMBARINI (2001) realizou um trabalho comparando 50 limas as quais foram divididas em 3 grupos: grupo A: 10 instrumentos novos; grupo B: 20 instrumentos utilizados em 10 molaes com um motor com alto torque; e grupo C: 20 instrumentos utilizados em 10 molaes com um motor de baixo torque. Os instrumentos novos e usados foram avaliados segundo o tempo que levavam para fraturar dentro de canais metálicos curvos. Os resultados mostraram que os instrumentos do grupo A demoraram mais tempo para fraturar. Em relação aos instrumentos usados, os utilizados na instrumentação com baixo torque demoraram mais tempo para fraturar do que os utilizados com alto torque. Os autores puderam concluir que, baseando-se nos resultados deste estudo, os instrumentos níquel-titânio podem ser utilizados 10 vezes de uma maneira segura, desde que utilizados com cuidado, isto é, aplicando uma leve pressão apical.

DAUGHERTY *et al.* (2001) avaliaram o número de fraturas e o de deformações dos instrumentos rotatórios níquel-titânio utilizados na instrumentação de molaes, nas velocidades de 350 rpm e 150 rpm. Os autores concluíram que, mesmo não havendo nenhuma fratura nas duas velocidades, houve menos deformações quando as limas foram utilizadas com velocidades de 350 rpm do que as limas utilizadas na velocidade de 150 rpm.

É imprescindível que a evolução dos instrumentos endodônticos colabore para uma instrumentação que respeite as condições anatômicas particulares de cada dente. No processo de instrumentação dos canais radiculares, os instrumentos devem acompanhar as variações anatômicas, principalmente, as grandes curvaturas, suportando aos movimentos de torção e flexão a que são submetidos, minimizando o risco de fratura.

2.6. Características Gerais das Ligas Superelásticas

As ligas de efeito memória de forma caracterizam-se pela transformação de fase austenita $\leftrightarrow$ martensita. Existe uma temperatura específica de início da transformação austenita $\rightarrow$ martensita (M_s), e outra de final da transição (M_f). O processo inverso também apresenta temperaturas de início (A_s) e término (A_f) da transformação. A transformação martensítica pode ser induzida pela redução da temperatura, originando uma estrutura “termoelástica”, mas também pode ser induzida por tensionamento, originando uma estrutura martensítica com um comportamento superelástico (AZEVEDO, 2003).

2.7. Diagrama de Fase

A importância do diagrama de fase do sistema de ligas NiTi consiste na realização de tratamento térmicos apropriados à liga e melhoria das propriedades memória de forma.

DUWEZ e TAYLOR (1950) foram os primeiros a relatar a decomposição de TiNi em Ti_2Ni e $TiNi_3$ a $800^{\circ}C$ e $650^{\circ}C$. Entretanto, MARGOLIN *et al.* (1953), analisando ligas de maior pureza, não encontraram evidências de tal decomposição.

Em 1955, POOLE e HUME-ROTHERY, analisaram o diagrama de fases, determinando, metalograficamente, o limite de solubilidade da fase NiTi acima de $900^{\circ}C$. De acordo com esse exame, determinaram que o limite de solubilidade do lado rico em Titânio (Ti) da fase NiTi é próximo a porcentagem de 50% de Níquel (Ni), caracterizando-se por ser extremamente íngreme, enquanto que, no limite do lado rico em Ni, a solubilidade decresce extremamente com a diminuição da temperatura.

PURDY e PARR (1961) estudaram o diagrama de fases através do emprego de difração de raios-X em altas temperaturas e de técnicas metalográficas. O diagrama proposto foi similar ao de MARGOLIN *et al.* (1953) no que diz respeito à fase “TiNi” estendendo-se a baixas temperaturas, porém difere deste, ao afirmar que o intervalo de solubilidade decresce rapidamente com a diminuição da temperatura no lado rico em Ni. Esse estudo é também similar ao de POOLE e HUME-ROTHERY (1955) na reduzida solubilidade no lado rico em Ni a temperaturas acima de 900⁰C, diferindo deste na ausência de decomposição eutetóide. Além disso, eles encontraram que a fase “TiNi” se transformava em uma fase que foi denominada “fase π ”, classificando-a experimentalmente como hexagonal a 36⁰C. Encontraram também que essa transformação era reversível. Eles noticiaram que essa transformação ocorria a temperaturas baixas o suficiente para impedir o processo controlado por difusão. Embora não tenham utilizado o termo “martensítico”, essa foi a primeira observação da transformação martensítica na liga TiNi.

Depois da descoberta do efeito memória em 1962, o diagrama de fase foi reexaminado, em 1971, por WASILEWSKI *et al.*, utilizando metalografia, difração de raios-X e sonda micro-analisadora de raio X. Como resultado, os autores encontraram uma nova fase Ti₂Ni₃ e, então, propuseram um diagrama de fase envolvendo uma reação perieutetóide a 625⁰C. Eles também noticiaram que o intervalo da solubilidade do NiTi é muito estreito abaixo da temperatura de 500⁰C. O diagrama de fase é característico no limite de solubilidade vertical no lado rico em Ti e em um limite largo no lado rico em Ni, que se reduz extremamente até se tornar negligível abaixo de 500⁰C. Essas características forma confirmadas por outros pesquisadores como BASTIAN e RIECK (1974).

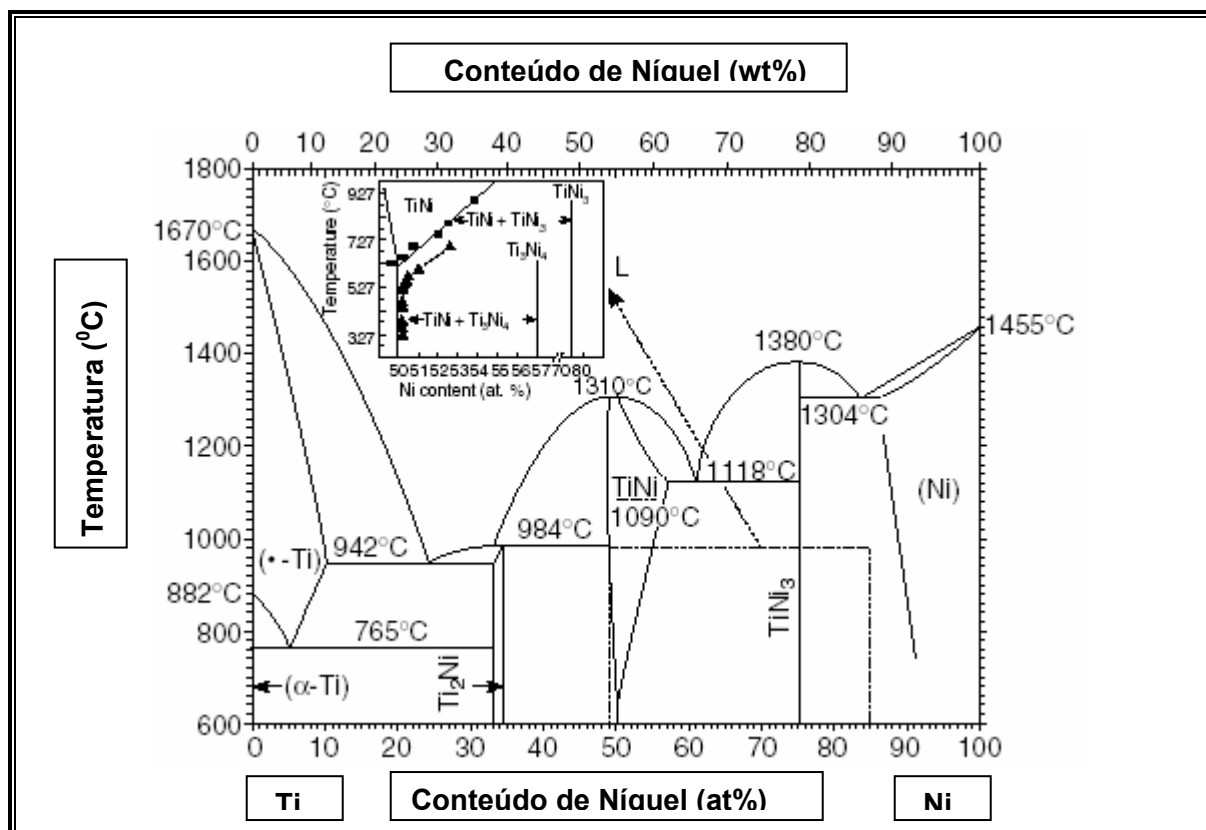


Figura 9: Diagrama de fase do NiTi e detalhes das fases TiNi e TiNi₃ (MASSALSKI *et al.*, 1990).

O diagrama de fases Ni-Ti (Figura 9) permite-nos constatar a presença de um domínio de estabilidade da fase austenítica (B2) que se caracteriza, para ligas mais ricas em Ni relativamente à composição equiatômica, por uma forte variação do limite máximo de solubilidade do Ni com a temperatura. Para as ligas mais ricas em Ti em relação à composição estequiométrica, a variação da solubilidade é reduzida com a temperatura. Esta configuração do domínio de estabilidade da austenita permite, para uma dada liga, a exploração da possibilidade de variação das temperaturas de transformação com recurso a tratamentos de solubilização seguidos de precipitação a diferentes temperaturas. Isto é possível, em virtude de a temperatura T_0 ser fortemente dependente da composição para ligas mais ricas em Ni em relação à composição estequiométrica. (FERNANDES, 2006).

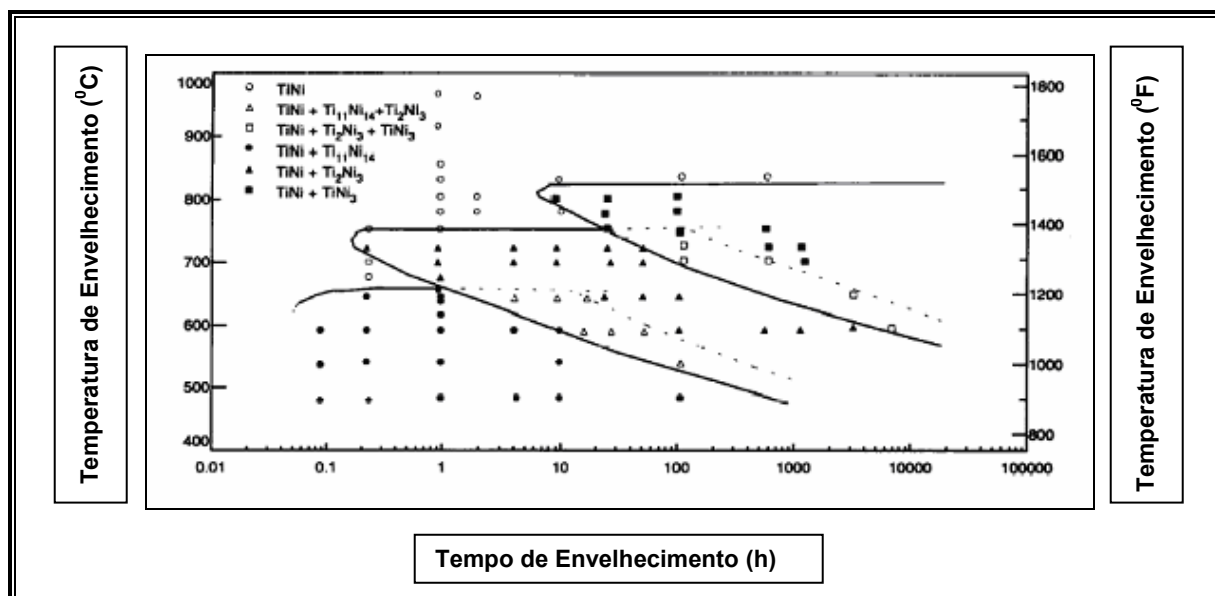


Figura 10: Curva de Transformação- Tempo- Temperatura para Ti- 51Ni, que mostra reações de precipitação como função de temperatura e tempo (DUEIRIG *et al.*, 1994).

O diagrama TTT (Figura 10) mostra que as reações de envelhecimento são instáveis (>50.6% Ni). Em geral, $\text{TiNi} \rightarrow \text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14} \rightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}_3 \rightarrow \text{TiNi}_3$, quando ocorre um aumento da temperatura de envelhecimento ou quando o tempo aumenta numa temperatura constante. Essas reações de precipitação podem ser monitoradas via temperatura de transformação ou medidas de propriedades mecânicas.

Existiam dificuldades no entendimento da presença da “fase X” e da fase “ Ti_2Ni_3 ”. Entretanto, essas dificuldades foram estreitadas através dos trabalhos de NISHIDA *et al.* (1986). Eles estudaram extensivamente as transformações controladas por difusão em altas temperaturas para uma liga Ti- 52 Ni, utilizando metalografia, microscopia eletrônica e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Como resultado, eles encontraram que três fases Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 e TiNi_3 , com cada composição confirmada pelo método EDS, apareciam dependendo da temperatura de envelhecimento e do tempo. Em baixas temperaturas de envelhecimento e menor tempo de envelhecimento, aparecia a fase Ti_3Ni_4 , enquanto que, em temperaturas de envelhecimento mais elevadas e maior tempo de envelhecimento, aparecia a fase TiNi_3 e, em temperaturas e tempos intermediários, aparecia a fase Ti_2Ni_3 . Eles também observaram que, através de um prolongado envelhecimento, a fase preexistente Ti_3Ni_4 é absorvida na matriz, e o número e tamanho da fase Ti_3Ni_4 aumentam. Eles confirmaram que, tanto Ti_3Ni_4 quanto Ti_2Ni_3 , são fases

intermediárias e que as transformações difusionais ocorrem na seguinte ordem de acordo com o aumento do tempo e temperatura de envelhecimento, sendo a fase TiNi_3 a fase de equilíbrio: $\text{Ti}_3\text{Ni}_4 \rightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}_3 \rightarrow \text{TiNi}_3$

Essas transformações são resumidas pelo diagrama TTT (tempo – temperatura – transformação) mostrado na Figura 10. O diagrama TTT também mostra o limite superior de temperatura para cada precipitado: o limite superior para a fase Ti_3Ni_4 é 680°C , o limite superior para a fase Ti_2Ni_3 é 750°C e o limite superior para a fase TiNi_3 é 820°C .

2.8. Ligas NiTi

A base do sistema de ligas níquel-titânio é o composto binário e intermetálico composto pelos elementos níquel (Ni) e titânio (Ti). OTSUKA e REN (1998) afirmam que a NiTi pode existir em duas estruturas cristalinas diferentes, a fase martensítica (monoclínica - B_{19}) e fase austenítica (cúbica - B_2). Esses autores acrescentam que pode ocorrer transformação entre essas fases através de indução por temperatura ou indução por tensão.

As temperaturas características da transformação de fase das ligas NiTi são quatro: (1) M_s – martensita inicial – temperatura de início da transformação de austenita para martensita, na qual aparece, espontaneamente, uma camada de martensita; (2) M_f – martensita final – término da transformação de austenita para martensita, na qual o espécime inteiro é transformado em martensita; (3) A_s – austenita inicial – temperatura de início da transformação de martensita para austenita, na qual aparece, espontaneamente, uma variante de austenita; (4) A_f – austenita final – temperatura final da transformação de martensita para austenita, na qual o espécime inteiro é transformado em austenita (SHAW e KYRIKIADES, 1995).

Segundo SHAW e KYRIKIADES (1995) a propriedade de memória de forma caracteriza-se por uma transformação estrutural em baixas temperaturas, que origina uma martensita auto-acomodada, auto-reversível e termoelástica. Os autores complementam que, em baixas temperaturas, a liga possui estrutura martensítica (B_{19}' – monoclínica) e pode aparentemente ser deformada plasticamente, em torno de 3% a 8%. Esta estrutura apresenta propriedades mecânicas diferentes da estrutura austenítica original, possuindo

módulo de elasticidade, tensão de escoamento e limite de resistência mais baixos. Porém, esta deformação “permanente” pode ser recuperada em função da elevação da temperatura (Figura 11). Este mecanismo de recuperação ocorre pela transformação da estrutura martensítica de volta a sua estrutura original austenítica (B2 – cúbica de corpo centrado).

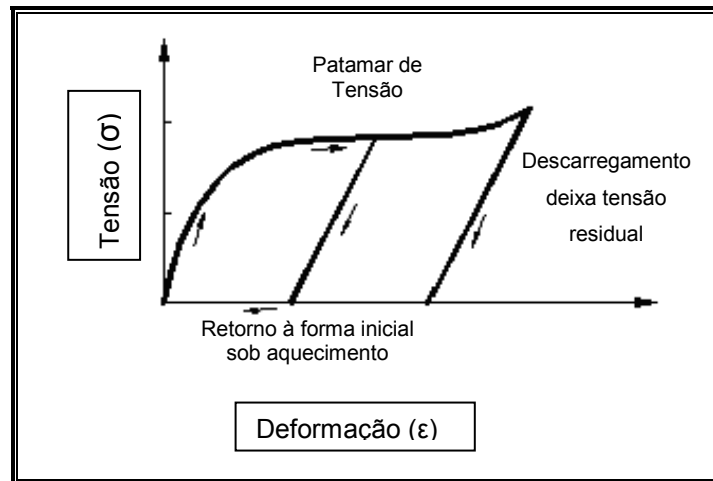


Figura 11: Curva tensão- deformação idealizada do efeito memória de forma. DESROCHES *et al.* (2003).

HODGSON *et al.* (1990) caracteriza as martensitas termoelásticas pela baixa energia das suas interfaces, que, possuem mobilidade, quando submetidas a pequenas variações quer de temperatura, quer de tensão (Figura 12).

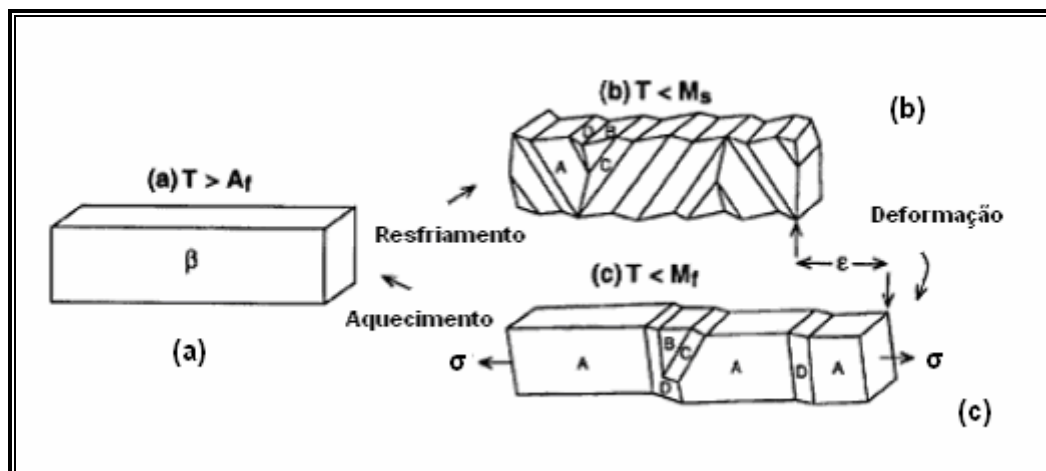


Figura 12: (a) Um cristal austenítico. (b) Variantes autoacomodantes macladas A, B, C e D, após esfriamento e transformação em martensita. (c) A variante A torna-se dominante quando a tensão σ é aplicada; com o aquecimento o cristal retorna à fase inicial austenítica (HODGSON *et al.*, 1990).

DESROCHES *et al.* (2003) citam que o efeito da superelasticidade ocorre em temperaturas mais elevadas, quando a liga NiTi apresenta estrutura austenítica. Quanto a superelasticidade ou pseudoelasticidade, SHAW e KYRIKIADES (1995) a conceituam com sendo a capacidade se deformar de forma reversível, quando submetida a até 8% de deformação, retornando a sua forma inicial quando a tensão é retirada (Figura 13). Caso ocorra uma deformação maior que 8% da estrutura martensítica, passa a não ser possível a acomodação de suas variantes. A partir deste ponto, começa a haver um deslizamento de discordâncias e qualquer deformação apresenta caráter permanente.

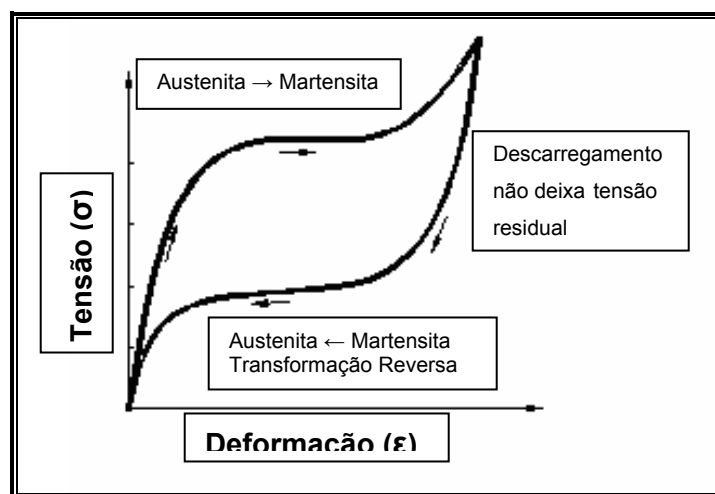


Figura 13: Curva tensão- deformação idealizada do efeito superelástico (DESROCHES *et al.*, 2003).

A seguir, pode ser observada e analisada a Figura 14. A Figura 14a representa a fase austenita com um comportamento semelhante ao previsto em sua curva tensão x deformação clássica correspondente. Esta curva apresenta uma região correspondente à deformação elástica e outra região, à deformação plástica. No regime elástico, a tensão e a deformação são proporcionais. Uma vez retirada a carga, os átomos retornam à sua posição original, não permanecendo nenhuma deformação no material. Em geral, o regime elástico admite apenas deformações de aproximadamente 0,5%. Já no regime plástico, a tensão e a deformação não são proporcionais e, mesmo depois de removida a carga, os átomos não retornam à sua posição original. Este fenômeno confere ao material uma deformação permanente (CALLISTER, 2002). A Figura 14b representa o efeito de superelasticidade citado por DESROCHES *et al.* (2003), MACHTOU (1998) e SHAW e KYRIKIADES (1995). A Figura 14c representa o efeito memória de forma citado por SHAW e KYRIKIADES (1995).

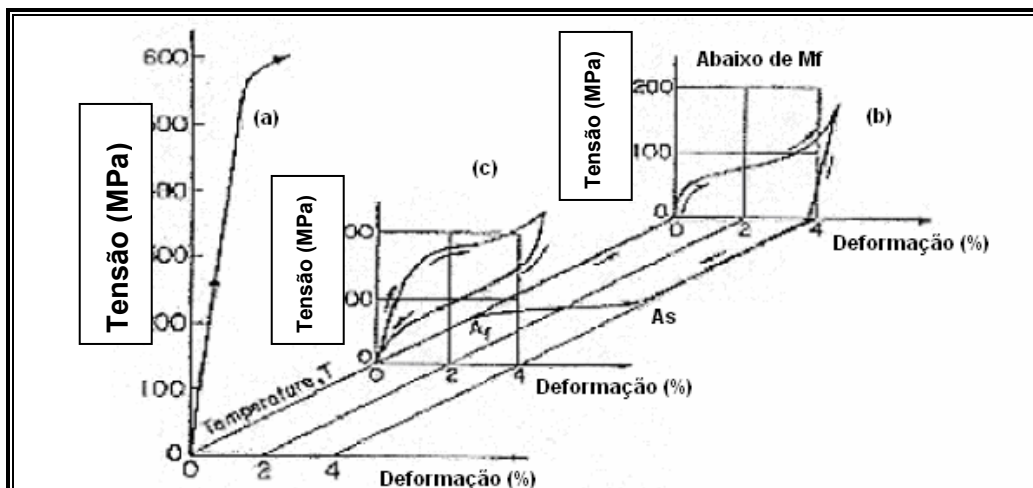


Figura 14: Curvas σ - ϵ traduzindo (a) a deformação da austenita por escorregamento de discordâncias, (b) a deformação da martensita e (c) a deformação superelástica da austenita (MIZAR, 2005).

2.9. Temperaturas de Transformação de Fases

A transição de fases da liga NiTi ocorre entre a estrutura cristalina monoclinica da martensita e a estrutura cúbica da austenita. Segundo LIU *et al.* (1997), as características dessas ligas são determinadas por sua composição química, tratamento térmico e tratamento mecânico (processamento de trabalho a frio). Ao alterar um desses fatores haverá alteração das propriedades da liga NiTi e modificações em suas temperaturas de transformação de fases.

De acordo com KIM (2000), o método mais direto de caracterização do material é por calorimetria diferencial de varredura (DSC), tendo sua representação gráfica apresentada na Figura 15. Essa técnica mede a absorção de calor por uma pequena amostra do material estudado, assim que ela é aquecida e resfriada através dos seus limites de temperatura de transformação. Como essa amostra não está tensionada, este não será um fator a ser considerado na medida.

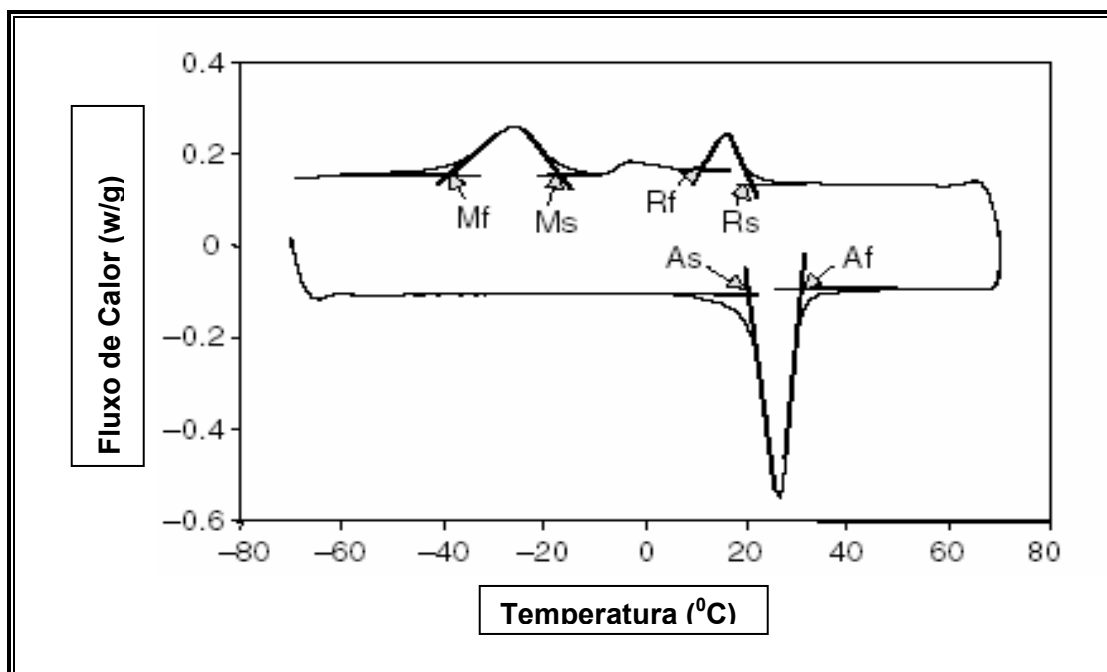


Figura 15: Curva cíclica DSC de aquecimento e resfriamento específicos de -70°C a $+70^{\circ}\text{C}$ para fio de liga NiTi. A parte inferior e a superior da curva cíclica representam aquecimento e resfriamento, respectivamente (KIM, 2000).

A curva cíclica DSC é mostrada na Figura 15 acima picos endotérmico e exotérmico ocorrem de acordo com a absorção ou liberação máximas de energia, momento em que ocorre a sua transformação de fase. Esses picos são medidos facilmente pelo início, formação de um pico e fim da mudança de fase em cada direção: uma no sentido de aquecimento e outra no de resfriamento (KIM, 2000).

BAHIA *et al.* (2005) realizaram estudos com limas endodônticas rotatórias de liga NiTi ProFile 30.06 e com fios de liga NiTi. Foram realizadas análises por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e por calorimetria diferencial de varredura (DSC). A finalidade da primeira análise foi a determinação semiquantitativa do Níquel e do Titânio, além da identificação das fases presentes nas amostras de limas e fios. A segunda análise teve o objetivo de determinação das temperaturas de transformação de fase das liga. Os resultados da análise EDS encontrados por esses autores revelam composições similares de 51 at.% Ni - 49 at.% Ti para os fios e limas de liga NiTi, além da presença de fase β , com estrutura cúbica de corpo centrado, como o principal constituinte de ambas as amostras à temperatura ambiente. Os resultados da análise DSC mostram que as médias das temperaturas e transição são para a lima ProFile 30.06 $M_s=18,2\pm0,4$; $M_f=-2,3\pm3,6$; $A_s=3,4\pm4,7$ e $A_f=22,9\pm1,0$, enquanto que as médias para os fios NiTi foram

$M_s=17,5\pm1,3$; $M_f=-5,0\pm1,2$; $A_s=1,1\pm1,1$ e $A_f=21,8\pm3,6$. A conclusão dos autores foi a compatibilidade da composição química dos fios NiTi como recebidos, suas fases presentes e suas temperatura de transição com sua aplicação final como lima endodôntica.

Análise por calorimetria (DSC) foram realizadas em cinco tipos de lima de liga NiTi por MIYAI *et al.* (2006), com a finalidade de estudo da transformação de fase. Mediu-se que as temperaturas de início e final de transformação martensítica (M_s e M_f) e as temperaturas de transformação inversa austenítica foram para a Lima de NiTi EndoWave $M_s=28,5\pm1,2$; $M_f=-3,2\pm2,0$; $A_s=-21,2\pm7,4$ e $A_f=36,0\pm1,7$; para a Lima de NiTi Hero 642 $M_s=5,5\pm2,6$; $M_f=-41,0\pm1,9$; $A_s=-38,1\pm6,9$ e $A_f=9,3\pm1,5$; para a Lima de NiTi K3 $M_s=9,2\pm9,3$; $M_f=-43,7\pm2,3$; $A_s=-41,0\pm3,3$ e $A_f=5,4\pm6,8$; para a Lima de NiTi ProFile .06 $M_s=22,5\pm1,9$; $M_f=-14,6\pm6,1$; $A_s=-20,5\pm3,0$ e $A_f=29,6\pm2,4$; e para a Lima de NiTi ProTaper $M_s=19,1\pm1,6$; $M_f=-10,4\pm1,9$; $A_s=-17,0\pm8,1$ e $A_f=32,1\pm5,9$. Os instrumentos com temperaturas de transição mais baixas mostraram maiores valores de tensão. Os autores concluíram que as propriedades mecânicas dos instrumentos endodônticos podem estar fortemente relacionadas ao comportamento e transformação de liga.

2.9.1. Composição Química

DUERIG *et al.* (1994) afirma que a liga NiTi é extremamente sensível à variação da proporção de níquel e titânio (Figura 16). Geralmente, ligas com composição entre 49.0 e 50.7 at% de titânio são comercialmente comuns, com ligas superelásticas, no intervalo entre 49.0 e 49.4 at%, e ligas de efeito memória de forma, no intervalo entre 49.7 e 50.7 at%. Ligas binárias com menos de 49.4 at% de titânio são, geralmente, instáveis. Existem disponíveis ligas binárias com M_s variando entre -50°C e $+100^{\circ}\text{C}$ e ligas ternárias com temperatura M_s abaixo de -200°C . A liga NiTi também é sensível à adição de elementos de liga.

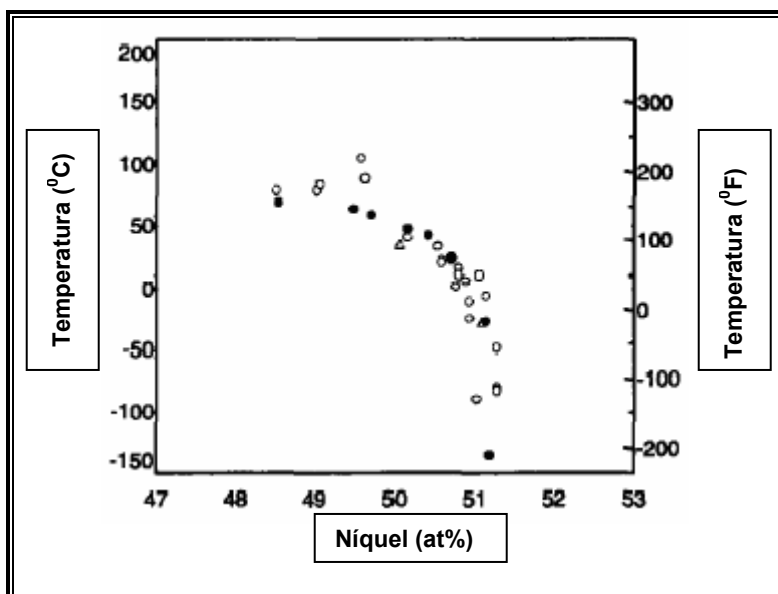


Figura 16: Efeito da Composição de Níquel em Ms (DUEIRIG *et al*, 1994).

De acordo com DUEIRIG e PELTON (1994), quando realizada a substituição de Ni por Paládio (Pd) ou Platina (Pt), há uma elevação da temperatura de transição para altos valores, enquanto que a substituição de Ni por pequena quantidade de Cobalto (Co), Ferro (Fe), Alumínio (Al) e Cromo (Cr) promove uma redução substancial da temperatura de transição (M_s), enquanto mantêm a ductibilidade e estabilidade da liga. Os autores acrescentam que o Oxigênio, quando adicionado à liga NiTi, tende a diminuir o M_s , retardar crescimento de grão e aumentar a resistência dessa liga.

2.9.2. Tratamento Termo-Mecânico

O tratamento termo-mecânico relaciona-se com as mudanças nas condições do material: tratamento térmico ou trabalho a frio. O trabalho a frio influi na intensidade do encruamento resultante. A liga trabalhada a frio deve passar pelo procedimento de tratamento térmico para que possa exibir as propriedades superelástica e memória de forma (KIM, 2000).

O tratamento térmico influencia sob dois aspectos: temperatura e tempo de aquecimento e velocidade de resfriamento. O tempo de aquecimento, sob o ponto de vista de crescimento de grão ou de solução de carbonetos, atua praticamente como a temperatura, e modo que as mesmas observações feitas a este último fator se aplicam no

caso do tempo e aquecimento. O esfriamento, depois do material ter sido convenientemente aquecido, de acordo com as condições que o material é levado até a temperatura ambiente, vai determinar a estrutura final, apesar de sua natureza permanecer a igual (KIM, 2000).

MILLER *et al.* (2001) afirmam que, com o aumento do percentual de trabalho a frio, em amostras com temperaturas de tratamento térmico similares, ocorre um aumento dos valores de patamar de tensão e de resistência à tensão. Os autores também analisaram a diminuição do tratamento térmico, em amostras com porcentagens a frio similares. Notaram um aumento dos valores de patamar de tensão e de resistência à tensão.

LIU *et al.* (1997) avaliaram a influência do tempo e da temperatura utilizados em diferentes tratamentos térmicos sobre as temperaturas de transformação de fases do NiTi. Foi realizado pelos autores um primeiro tratamento térmico a 900⁰C por um período de 30 minutos, seguido de resfriamento por água. A seguir, realizaram tratamento térmico de envelhecimento a temperaturas com variações de 325 a 425⁰C em intervalos compreendidos entre 0 e 100 horas. A análise por DSC revela que, após tratamento a 325⁰C, ocorre uma mudança na transformação durante o resfriamento, de uma única etapa austenita para martensita para duas etapas: austenita para fase R e fase R para martensita. A temperatura de transformação austenita para fase R permanece constante, mesmo com a alteração tempo de envelhecimento, indicando que é independente desta variável. A temperatura de transformação de austenita para martensita não alterou significativamente até que aparecesse a fase R. A partir dessa formação, a transição austenita para fase R passou a diminuir e a transformação da fase R para martensita passou a aumentar com a elevação do tempo de envelhecimento.

Durante o aquecimento, LIU *et al.* (1997) observaram que a transformação apresenta uma etapa única, sendo que a temperatura de transformação de martensita para austenita apresenta uma elevação gradual com o aumento do tempo de envelhecimento.

2.10. Corrosão

A fratura dos instrumentos rotatórios de liga NiTi no interior dos canais radiculares é uma das principais causas de insucesso endodôntico. Quando presentes, a maior incidência de fraturas aparecem nos últimos 3mm dos instrumentos, segundo PRUETT *al.* (1997); GABEL *et al.* (1999); DAUGHERTY *et al.* (2001); YARED *et al.* (2002a). É de extrema importância a avaliação de uma possível susceptibilidade à corrosão do NiTi ao NaClO, já que durante o tratamento endodôntico, a lima e a solução irrigante atuam em íntimo contato. A susceptibilidade à corrosão poderia culminar com a fratura do instrumento endodôntico.

A resistência à corrosão baseia-se na formação de uma camada passiva protetora. Determinados ambientes podem causar a ruptura nesse filme passivo, deixando na liga uma região susceptível ao ataque corrosivo. Em alguns metais o filme de óxido pode ser rompido com facilidade, bastando a presença de um determinado íon agressivo para que o filme localmente se deteriore. Alguns outros filmes não são tão sujeitos a destruição, mesmo quando o metal é solicitado mecanicamente, porque podem ser refeitos, se a velocidade de repassivação for superior à velocidade de iniciação da corrosão localizada (POURBAIX, 1988).

Estudos efetuados com titânio puro e com ligas NiTi demonstraram que a camada de passivação pode ser dissolvida pelo contato com flúor gel acidulado, utilizado em profilaxia odontológica, sendo recomendados cuidados em sua utilização, quando o paciente faz uso de implantes de titânio para reposição protética (RONDELLI & VINCENTINI, 1999).

As ligas NiTi, como outros metais, estão sujeitas a corrosão em certos meios. Uma de suas formas primárias é a corrosão por pite, que consiste em um ataque localizado, na forma de uma cavidade, que ocorrem em materiais passivos expostos a meios que contém, principalmente, íons cloreto. Esse íon possui a capacidade de romper de maneira localizada o filme passivo protetor, acarretando a formação do pite. Esse tipo de corrosão é caracterizado pela existência de um potencial de eletrodo, a partir do qual tem início a nucleação e crescimentos de pites e, abaixo do qual, o pite não ocorre. Este potencial é conhecido como potencial de nucleação de pite. Quanto maior seu valor, mais resistente à

corrosão por pite é o metal. Seu valor pode ser determinado por métodos eletroquímicos de ensaio (Potenciodinâmicos e Potenciostáticos).

A resistência à corrosão do material em um determinado meio é determinante na diminuição da ocorrência de possíveis falhas, entre elas a fratura. Essa resistência à corrosão é influenciada por diversos fatores como: a composição química da liga (RONDELLI & VICENTINI – 1999; DUERIG e PELTON – 1994), a rugosidade da superfície do material (BOURAUUEL *et al.* – 1998; SOUNI – 2002; LOPES *et al.* – 2000; PRYMAK *et al.* – 2004) e a transformação de fases.

Segundo estudo efetuado por RONDELLI & VICENTINI (1999), a resistência à corrosão das ligas NiTi não depende da estrutura cristalográfica, mas sim da composição química da liga.

A resistência à corrosão depende de fatores como a qualidade da liga, a quantidade de resíduo presente em sua superfície e o grau de homogeneidade das microestruturas (SOUNI, 2002). O acabamento de superfície metálica é um fator determinante na maior ou menor resistência à corrosão. Observando a superfície de acabamento através da microscopia eletrônica de varredura, pode-se confirmar a rugosidade da superfície do material.

Uma grande preocupação que se tem hoje em dia são os defeitos encontrados nos instrumentos que podem levar à fratura dos mesmos durante o processo de instrumentação. Esses defeitos são encontrados comumente após usos sucessivos dos instrumentos e também antes mesmo de serem usados. LOPES *et al.* (2000) levando em consideração o alto índice de fratura de limas acionadas a motor, descreveram o mecanismo de fratura dos instrumentos endodônticos, que podem ser fabricados com aço inoxidável austenítico da série AISI 301, 302 e 303 ou com ligas NiTi com percentuais atômicos de níquel entre 50 e 55%. E concluíram que em função da microestrutura das ligas metálicas empregadas na fabricação das limas endodônticas a fratura é do tipo transgranular por cisalhamento, também chamada de dúctil ou transgranular por coalescência de microcavidades.

Através de imagens por microscopia eletrônica de varredura, PRYMAK *et al.* (2004) observaram que todos os fios NiTi apresentaram superfície rugosa em seu perímetro. Esses defeitos podem ser os responsáveis pela fadiga num menor intervalo de tempo, especialmente sob imersão em fluidos através de corrosão sob tensão.

BOURAUDEL *et al.* (1998) avaliaram a superfície dos fios ortodônticos de diversos fabricantes e classificaram os fios de acordo com a rugosidade de superfície. Denominou de liso os fios onde a rugosidade era $< 0,2 \mu\text{m}$, média rugosidade onde esta era $< 0,4 \mu\text{m}$ e rugoso onde a rugosidade era $> 0,4 \mu\text{m}$. Segundo o autor, observar o acabamento de superfície do material é essencial. Quanto mais rugoso o material, maior a possibilidade de desenvolvimento de corrosão localizada nas frestas e nas cavidades presentes no fio. Ao contrário, quanto maior o acabamento superficial dos fios, menor será a possibilidade de desenvolvimento de corrosão localizada e, conseqüentemente, melhor será a qualidade do fio.

O objetivo do estudo de KIM e JOHNSON (1999) foi determinar se há uma diferença significativa no potencial corrosivo dos fios ortodônticos de aço inoxidável, de titânio e de níquel-titânio: puro, o revestido com nitreto e o revestido com epóxi. Pelo menos, dois espécimes de cada fio foram submetidos a dissolução anódica potencioestática em uma solução de NaCl a 0,9% com pH neutro em temperatura ambiente. Usando um potencioestato Wenking MP95 e um corrosivo eletroquímico celular, determinou-se o potencial de decomposição química de cada fio. Foram tiradas fotografias das amostras dos fios utilizando um microscópio eletrônico de varredura e as mudanças de superfícies de cada fio foram avaliadas qualitativamente. Os potenciais da decomposição química do aço inoxidável, de titânio e de quatro fios de níquel-titânio: dois sem revestimento, um revestido com nitreto e outro revestido com epóxi e, foram 400mV, 300mV, 750mV, 300mV, 1800mV e $> 2000\text{mV}$, respectivamente. As fotografias do MEV revelaram que alguns fios de níquel titânio e de aço inoxidável foram susceptíveis a depressões e corrosão localizada. Os resultados indicaram que a corrosão ocorreu facilmente no aço inoxidável. A variabilidade do potencial de decomposição química dos fios com liga de níquel titânio diferiram entre os distribuidores de materiais. O revestimento de nitreto não afeta a corrosão da liga, mas o de epóxi reduziu a corrosão. Os fios de titânio e os de níquel titânio revestido com epóxi exibiram o menor potencial corrosivo.

SOUNI *et al.* (2002) investigaram as propriedades de corrosão em duas ligas usando testes potenciodinâmicos em solução Ringer (Merck, pH 7). As ligas analisadas possuíam composições similares: Ni 57.6 Ti 42.4 (Neosent) e Ni 57.8 Ti 42.8 (SeNiTi). As composições químicas das ligas foram determinadas no microcópio eletrônico de varredura (MEV) (Philips XL 30, EDAX SUTW Spahire detector) usando análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O comportamento de transformação de fases foi investigado com calorimetria diferencial de varredura (DSC, Perkin Elmer Pyris I), no intervalo de temperatura de -80°C a 80°C numa taxa de 10K min^{-1} . Foi verificada uma superfície lisa na primeira liga, com uma microestrutura bifásica, consistindo de áreas martensíticas e austeníticas, além de partículas de superfície distribuídas homogeneamente. Já na segunda liga, foram verificadas cavidades longitudinais ao longo de todo o comprimento do fio. O teste potenciodinâmico mostrou uma maior resistência à corrosão na liga Neosent. Como as ligas investigadas possuem quase a mesma composição, o diferente comportamento de corrosão resultou da diferença do acabamento final da superfície.

WANG *et al.* (2007) observaram fratura de fio de liga NiTi em saliva artificial devido à corrosão sob tensionamento. Dois fios ortodônticos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da superfície de fratura e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para determinação da composição química superficial da liga. Foi realizada polarização anódica para remoção de produtos superficiais. Amostras de liga NiTi foram submetidas a teste de carga constante para estudo do comportamento de corrosão sob tensionamento em saliva artificial. Concluíram que, com a temperatura de trabalho no intervalo entre A_s e A_f , em um elevado valor de tensão e em saliva mais ácida, os fios foram mais susceptíveis à corrosão sob tensionamento.

As limas de liga NiTi foram introduzidas na Endodontia devido a excelentes propriedades mecânicas incluindo sua flexibilidade e alta resistência a torção. O preparo mecânico do canal radicular é realizado através dessas limas associadas ao preparo químico através de soluções como o hipoclorito de sódio.

Uma importante propriedade das ligas NiTi é uma satisfatória resistência à corrosão. De acordo com RONDELLI *et al.* (1999), é essencial a presença de um filme passivo na superfície da liga, para que seja desenvolvida uma boa resistência à corrosão.

Portanto, deve ser dada importância aos métodos de avaliação da resistência à ruptura dos filmes passivos, como também à propensão do filme ao reparo quando danificado.

Segundo RONDELLI e VICENTINI (1999), os fios NiTi possuem suficiente resistência à corrosão por pite em saliva artificial e em solução salina. Nenhuma formação de pite ocorreu até altos valores de potenciais.

MIZE *et al.* (1998) realizaram um estudo, avaliando se a esterilização aumenta o tempo de vida útil dos instrumentos rotatórios de níquel-titânio. Utilizaram para este experimento canais simulados de aço inoxidável com raios de curvatura de 2mm e 5mm. Os instrumentos foram introduzidos nos canais com uma velocidade de 300 rpm e o tempo que as limas levaram para fraturar foram mensurados. Os autores concluíram que a esterilização não teve influência na vida clínica dos instrumentos rotatórios de níquel-titânio.

SILVAGGIO *et al.* (1997) desenvolveram um trabalho avaliando o efeito da esterilização nas propriedades mecânicas dos instrumentos Profile Series 29 .04. Os autores submeteram os instrumentos a múltiplas esterilizações e posteriormente realizaram os testes de fratura por torção e de deflexão angular. Segundo os resultados, os ciclos de esterilizações não afetaram a resistência do sistema Profile em questão.

YARED *et al.* (1999), investigando as propriedades mecânicas das limas de níquel titânio, realizaram um trabalho para avaliar a resistência à fratura desses instrumentos após a instrumentação e esterilização a calor seco. Os autores utilizaram o sistema Profile .06 no experimento e concluíram que os instrumentos em questão podem ser usados e esterilizados de uma maneira segura por até 10 vezes antes de serem descartados.

No ano posterior, YARED *et al.* (2000) realizaram um trabalho avaliando a fratura dos instrumentos do sistema Profile .06. Os autores compararam o número de rotações dos instrumentos antes de fraturarem, quando introduzidos em tubos metálicos com angulação de 90° e diâmetro de 2mm. Os instrumentos foram previamente utilizados e esterilizados no preparo químico-cirúrgico de quatro molares humanos. Os autores concluíram que a esterilização e a instrumentação na presença de NaClO não afetaram o

número de rotações dos instrumentos antes de fraturarem dentro dos tubos metálicos, quando comparados com o grupo controle.

DARABARA *et al.* (2004) avaliaram o comportamento de limas endodônticas de NiTi em solução de NaClO através de polarização potenciodinâmica cíclica. As limas foram processadas para que todas as superfícies apresentassem um mesmo padrão de rugosidade e acabamento. A partir do critério de interpretação das curvas de polarização potenciodinâmica adotado, os autores concluíram que o NiTi não foi suscetível a corrosão por pite nem por crêvice nesta solução.

PRYMAK *et al.* (2004) simularam um carregamento dinâmico de fios de liga NiTi, para que fosse avaliado seu comportamento corrosivo em diversos fluidos. Concluíram que, sem submeter os fios a algum tipo de fluido, os fios NiTi mostraram uma vida útil satisfatória. Após imersão em líquidos, independente de sua composição química, os fios NiTi apresentaram redução de sua vida útil. Entretanto não observaram corrosão e citam o fato que o tempo de imersão foi curto, na ordem de horas.

BARBOSA (2006) avaliou a resistência mecânica de limas endodônticas rotatórias de liga NiTi. A exposição destas limas ao hipoclorito de sódio foi estudada, considerando-se a possibilidade de redução na resistência destes instrumentos devido à corrosão por pite em meio a esta solução. A adoção de um tratamento superficial por processo eletroquímico foi avaliada como recurso para se obter uma melhora na resistência à torção e à fadiga das limas de níquel-titânio. Concluiu-se que as limas endodônticas rotatórias K3 de liga NiTi não sofrem corrosão quando expostas à solução de hipoclorito de sódio 5.25%. O polimento eletroquímico não afetou a resistência mecânica destas limas.

Esses estudos simulam uma condição que se aproxima da prática clínica através da esterilização dos instrumentos a cada uso e da utilização da solução de NaClO durante o preparo químico-cirúrgico. Diante desse fato, é lícito realçar que esses trabalhos demonstram que a esterilização e o NaClO não diminuem a resistência das limas de níquel-titânio MIZE *et al.* (1998); SILVAGGIO *et al.* (1997), YARED *et al.* (2000), DARABARA *et al.* (2004), PRYMAK *et al.* (2004) e BARBOSA (2006).

A corrosão em limas endodônticas é uma grande preocupação na odontologia, devido a consequências negativas tanto para o profissional quanto para o paciente. Essas limas são constantemente submetidas à ação de substâncias químicas auxiliares na desinfecção dos canais radiculares durante a prática clínica. Uma possível falha provocada por corrosão, poderá levar à ocorrência de fratura de limas no interior do canal.

O contato da superfície do material de liga NiTi com a solução de NaClO (eletrólito) pode provocar reações químicas e eletroquímicas que resultariam no aparecimento de trincas, provenientes de corrosão. Após a formação das trincas, estas tendem a se propagar, podendo haver a ruptura do material (MELTON, 1995).

A corrosão pode ser resultado das interações de fatores físicos e químicos, portanto, ela pode ocorrer quando a lima endodôntica é colocada em trabalho, realizando a limpeza e modelagem dos canais radiculares, o que faz com que essa lima seja tensionada nos limites das paredes do endodonto. Este tensionamento provoca uma alteração no NiTi, que faz com que haja transformação de fases nessa liga. Essa transformação de fase pode revelar uma susceptibilidade maior em uma das fases presentes no estado sólido dessa liga (austenita e martensita), o que pode vir a aumentar o risco de fratura da lima de liga NiTi no interior do elemento dentário.

YOKOYAMA *et al.* (2004) avaliaram a fratura de ligas NiTi superelásticas em solução de hipoclorito de sódio em diversas concentrações. A fratura da liga NiTi superelástica foi examinada através de testes de carregamento em soluções de 0,1; 1,0; e 5,0% de NaClO. O tempo de fratura reduziu quando a tensão aplicada excedeu a tensão crítica para transformação martensítica (martensita induzida por tensão). A fratura da liga ocorreu num curto tempo, mesmo quando a concentração da solução foi de 0,1%. YOKOYAMA *et al.* (2004) concluíram que a fratura foi principalmente causada pela dissolução preferencial do níquel na solução e que uma das razões para a fratura dos instrumentos de liga NiTi durante uso clínico é a corrosão sob tensão aplicada acima da tensão crítica para transformação martensítica em soluções de NaClO.

LOPES *et al.* (2002) avaliaram a corrosão dos instrumentos de liga NiTi Profile-Tulsa, Profile-Maillefer e Quantec-Tycon, onde após 72 horas de teste de imersão e emersão em NaClO a 2,4 % as amostras foram avaliadas em MEV e através da perda de peso. Na avaliação no MEV, 80 % das amostras apresentaram áreas de corrosão. Constataram que, na análise de perda de peso, não houve diferença estatisticamente significativa entre as três marcas comerciais testadas.

BUSSLINGER & BARBAKOW (1998) avaliaram a corrosão de limas endodônticas provocada pelo NaClO, com concentrações variando de 0,5% a 5,5%. A lima utilizada foi a do sistema *Lightspeed*. O método utilizado para a definição das quantidades liberadas de níquel e titânio foi a absorção atômica. A concentração do íon titânio variou de $10 (\pm 9) \text{ pg g}^{-1}$ para $25 (\pm 20) \text{ pg g}^{-1}$ ao final de 1h de imersão em NaClO 1%. Para 1h de imersão em NaClO 5% esse valor foi calculado em uma diferença de $0,9 (\pm 0,1) \mu\text{g.}$. Os autores concluíram que, quanto ao titânio, a quantidade de íons liberada é clinicamente insignificante, pois as limas costumam trabalhar em um tempo muito menor que 1 hora. Quanto ao níquel, as quantidades liberadas foram tão ínfimas que não puderam ser determinadas com precisão.

COSTA *et al* (2000) compararam a resistência à corrosão por pite dos instrumentos endodônticos rotatórios de liga níquel-titânio Quantec series 2000, Pow-r e ProFile, bem como a morfologia desta corrosão. Os instrumentos foram submetidos à instrumentação com NaClO 1% e autoclavagem entre os preparos. Cada instrumento foi posicionado no interior de uma célula de polarização eletroquímica contendo NaClO a 1%. A partir deste circuito foi determinada a variação do potencial de corrosão, até 20 min de imersão, de cada amostra e, em seguida, fez-se a polarização potenciodinâmica para a determinação dos potenciais de pite. Os instrumentos foram examinados em microscópio eletrônico de varredura (MEV), a fim de determinar os aspectos morfológicos da corrosão. Os resultados mostram que ocorreu corrosão por pite em todos os instrumentos estudados. Concluiu-se que não há diferença significativa entre as marcas, quanto à resistência à corrosão.

SVEC *et al.* (2002) avaliaram as limas do sistema Profile. 04. As limas foram utilizadas durante a instrumentação de canais curvos (entre 20° e 50°) e avaliadas com o auxílio de um microscópio eletrônico antes e depois de cada uso. Os autores verificaram que, mesmo após um único uso, já era possível a observação de sinais de desgaste, de pites e de trincas. Sugeriram ainda que novos estudos fossem feitos, para melhor determinar quantas vezes essas limas rotatórias de liga NiTi poderiam ser utilizadas antes de fraturarem.

NÓVOA *et al.* (2007) avaliaram a resistência à corrosão dos instrumentos rotatórios endodônticos de liga NiTi em imersão em solução de hipoclorito de sódio (NaClO) 5,25%. O instrumento selecionado foi S1 25 mm ProTaper (Dentsply Maillefer). As soluções utilizadas foram NaClO 5,25% comercial (pH = 12,3), além dessa mesma solução parcialmente neutralizada por H₂SO₄ para que fosse alcançado um pH = 10,1. Medidas eletroquímicas foram realizadas com um potenciostato equipado com um amperímetro de resistência zero para medidas de correntes galvânicas. Os instrumentos foram seccionados em três partes: parte cortante, parte não cortante e cabo. A limpeza desses instrumentos foi realizada com acetona, seguida de lavagem com água desmineralizada e secagem para posterior imersão em solução NaClO para o teste. Cada conjunto de três partes constituiu um instrumento “virtual” através do amperímetro de resistência zero, permitindo acesso às corrente galvânicas que circulam entre as três partes. Foi verificada a reprodutibilidade das medidas eletroquímicas. O potencial de corrosão (E_{CORR}) da liga NiTi alcançou o domínio de passividade em aproximadamente 20 segundos de imersão na solução com pH = 10,1. Após este período inicial, o potencial permaneceu constante, indicando que uma passivação estável foi atingida. Entretanto, em solução de pH = 12,3, não foi atingido um estado estacionário mesmo após 6000 segundos de imersão. A resistência à corrosão da liga NiTi foi intensificada pela redução do pH da solução de NaClO para 10,1, o que permite ao sistema, alcançar o domínio de estabilidade das espécies passivantes TiO₂ e NiO₂.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais, soluções, equipamentos e procedimentos empregados na caracterização e avaliação da resistência à corrosão das fases martensítica e austenítica dos fios níquel-titânio (NiTi) em solução de hipoclorito de sódio (NaClO) nas concentrações de 1% e 5,25%.

3.1 – Materiais

3.1.1. Fios Ortodônticos

O material utilizado no presente trabalho foi fornecido pela Empresa Morelli em dois lotes de fios de secção circular e diâmetro de 0,020 polegadas, com composições químicas diferentes.

A origem desses lotes é na Empresa Special Metals, New Hartford, USA, sob a marca registrada Udimet Nitinol Wire[®]. Estes foram fornecidos na condição de deformado a frio e decapado (livre de óxidos). A Empresa Morelli identificou o lote 1 para a produção de liga codificada como superelástica ($A_s = -12^{\circ}\text{C}$) e o lote 2 como termoativada ($A_s = 31^{\circ}\text{C}$).

A tabela 1 apresenta a composição química fornecida do lote 1 referente à liga superelástica e do lote 2 referente à liga termoativada.

Tabela 1 – Composição química dos lotes formados de ligas NiTi com a marca registrada Udimet Nitinol com porcentagem em peso (wt%).

ELEMENTO	Lote 1 Superelástica	Lote 2 Termoativada
Níquel	55,92	55,57
Titânio	44,08	44,42
Oxigênio	Max. 0,05	Max. 0,05
Carbono	Min. 0,05	Min. 0,05
Hidrogênio	< 0,005	< 0,01
Si, Cr,Co, Mo, W, V	< 0,01	–
Mn, Si, Cr, Co, Mo, W, V	–	< 0,01
Nb, Al, Zr, Cu, Ta, Hf	< 0,01	< 0,01
Ag, Pb, Bi, Ca, Mg, Sn, Cd	< 0,01	< 0,01
Zn, Sb, Sr, Na, As, Be, Ba	< 0,01	< 0,01
Fe	< 0,05	< 0,05
B	< 0,001	< 0,001

3.1.2 – Preparo do Eletrólito - Hipoclorito de Sódio (NaClO)

A solução usada como eletrólito nos ensaios foi o hipoclorito de sódio (NaClO) fornecido pela VETEC com a concentração variando de 10 a 12%. A definição do teor de NaClO foi realizada através da titulação da solução com três réplicas. Foi realizada a média aritmética dos três resultados e verificado que seu teor era de 10,2734%. A seguir, foram realizadas as diluições para as concentrações de 1% e 5,25%. O procedimento para verificação da dosagem de hipoclorito de sódio encontra-se descrito no Anexo 1.

3.1.3 – Célula Eletroquímica de Três Eletrodos

A célula eletroquímica utilizada nos ensaios preliminares para a caracterização da solução, da platina e do fio foi a convencional de três eletrodos (Figura 17), constituída por um recipiente de vidro, contendo aproximadamente 600 mililitros da solução usada como eletrólito, e por uma tampa de acrílico, onde os eletrodos eram acoplados.

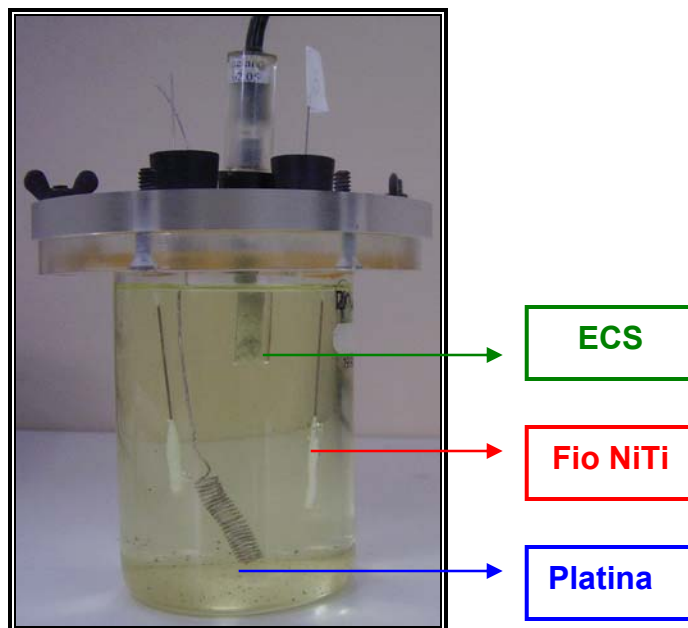


Figura 17: Célula Eletroquímica a três Eletrodos Convencional.

Para a realização do ensaio mecânico, uma célula eletroquímica de três eletrodos foi confeccionada em acrílico e adaptável à máquina de tração, com a finalidade de avaliação da resistência à corrosão durante o tensionamento (Figura 18).

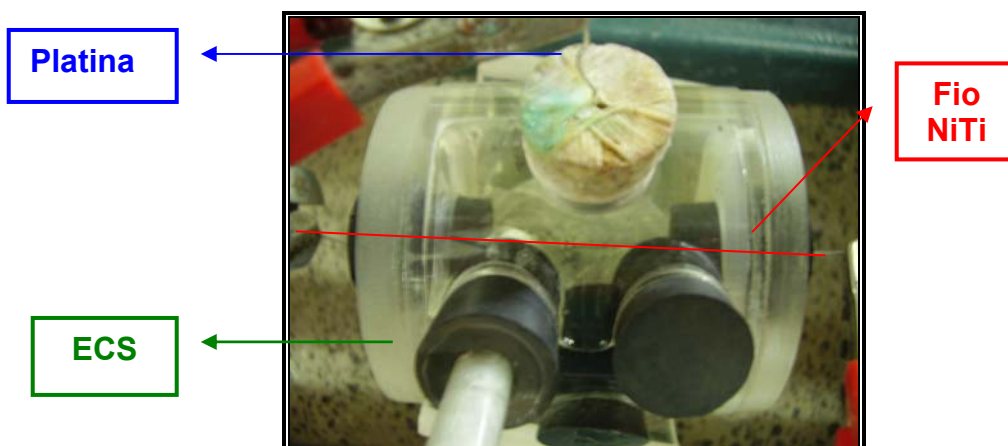


Figura 18: Célula Eletroquímica a três Eletrodos adaptável à máquina de tração para que fossem realizados ensaios mecânicos e eletroquímicos dos fios NiTi sob tensionamento.

Foram utilizados os eletrodos de calomelano saturado (ECS) como referência e a platina como contra-eletródo em todos os ensaios eletroquímicos.

3.1.4 – Equipamentos

3.1.4.1 – Ensaio Mecânicos

Os sistemas utilizados para os ensaios mecânicos foram compostos pelos seguintes dispositivos:

- ✓ Máquina de tração horizontal de marca *Monsanto*;
- ✓ Redutor de velocidade;
- ✓ Relógio comparador digital como sensor de deslocamento, gerenciado por software desenvolvido no próprio laboratório;
- ✓ Célula de carga modelo 3102 da empresa Alfa Instrumentos, gerenciada pelo software *Peso Exato*;

3.1.4.2 – Ensaio Eletroquímicos

Os sistemas de instrumentação utilizados para os ensaios eletroquímicos foram compostos pelos seguintes dispositivos:

- ✓ Multímetro digital *Agilent 34401A 6 ½*, gerenciado pelo software *Excel IntuiLink for Multimeters* para registro do potencial, acoplado a 1 computador.
- ✓ Equipamento modular *AutoLab/PGSTAT30* controlado por computador com uso do software *GPES – General Purpose Electrochemical System*, versão 4.9 – *Eco Chemie B.V.*;
- ✓ Potenciostato *Omnimetria* modelo PG-19;
- ✓ Filtro variável de dois canais *Kemo® Ltd* Modelo VBF8 mk4 (0,01 Hz – 99,9 kHz);
- ✓ Osciloscópio Digital *Tektronix 2230* – 100 MHz;
- ✓ Analisador de Espectro *Hewlett Packard* modelo 35665A, gerenciado pelo software *HpVEE*, versão 4.0 – *Agilent Technologies, Inc.* ;

✓ 01 computador equipado com Placa Analógica/Digital marca *AqDados* fabricada pela Lynx Tecnologia Eletrônica Ltda e gerenciada pelo *software AqDados* versão 5.06;

✓ Computador Advantech conectado à célula de carga, modelo 3102, da empresa Alfa Instrumentos e ao relógio comparador digital.

3.2 – Caracterização dos Fios Ortodônticos

O estudo da microestrutura dos fios NiTi foi feito por microscopia eletrônica de varredura (MEV) num microscópio JEOL-JSM, modelo 6460LV, equipado com microsonda que permite a análise por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS). A finalidade dessa análise foi a caracterização das condições superficiais do material antes e após a realização dos ensaios.

Antes de ser realizada a análise microscópica, os fios foram imersos em $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (acetona) e inseridos em um aparelho de ultra-som (Marca “Ultra Sonic Cleaner USC 700”) para a limpeza da superfície dos mesmos. Os corpos-de-prova ficaram imersos no período de 10 minutos e, em seguida, foram lavados com água destilada e secados. Assim, as amostras ficaram livres de impurezas ou resíduos da solução, o que facilitou a sua visualização e caracterização e análise.

3.3 – Ensaios Mecânicos Preliminares

Os ensaios de tração ao ar foram feitos para que as características mecânicas dos fios NiTi fossem determinadas e com o objetivo de definir as condições de realização dos ensaios eletroquímicos sob tração dos fios em solução de NaClO.

Para a realização dos ensaios de tração, os fios ortodônticos de liga NiTi foram utilizados como corpos-de-prova, com suas dimensões padronizadas, para que os resultados obtidos pudessem ser comparados e reproduzidos. Os fios foram adaptados às garras da máquina de tração, um equipamento projetado com sensor de carga e deslocamento adaptados para esse ensaio. O valor do diâmetro nominal do fio era 0,508 mm e valor de seu comprimento inicial total era 370 mm, sendo que foi estabelecido que o comprimento útil do fio entre as garras da máquina de tração seria 130 mm.

Houve um cuidado para que os corpos-de-prova não fossem deformados durante a montagem na máquina. Foram selecionados 5 ensaios para cada tipo de fio, sendo descartadas as amostras prejudicadas por esmagamento, deslize provocado pelas garras ou quando o rompimento do fio não ocorresse na região útil, entre as garras de acoplamento.

Foram realizados ensaios de tração preliminares com os fios Ti- β , para fins de comparação, do NiTi Superelástico e do NiTi Termoativado.

Os resultados foram fornecidos em forma de gráficos e tabelas, onde puderam ser retirados dados como: tensão no patamar (MPa), deslocamento máximo no patamar (%), tensão máxima (MPa) e deslocamento máximo (%).

3.4 – Ensaios Eletroquímicos Preliminares

3.4.1 – Comportamento Eletroquímico das Soluções de NaClO

Os estudos *in vitro* envolveram a caracterização eletroquímica da liga NiTi em imersão na solução de NaClO, utilizando-se células eletroquímicas de três eletrodos e o equipamento AUTOLAB PGSTAT 30 (Figura 19).

A análise do comportamento eletroquímico foi feita utilizando duas células eletroquímicas, contendo 600 ml de solução NaClO: a primeira com concentração 1% e a segunda com concentração 5,25%. Acoplados a cada célula eletroquímica, estavam eletrodo de referência de calomelano saturado, contra-eletrodo de platina, 1 fio superelástico e 1 fio termoativado de 10 cm de comprimento, sendo que somente 3 cm desse fio mantiveram contato com a solução.

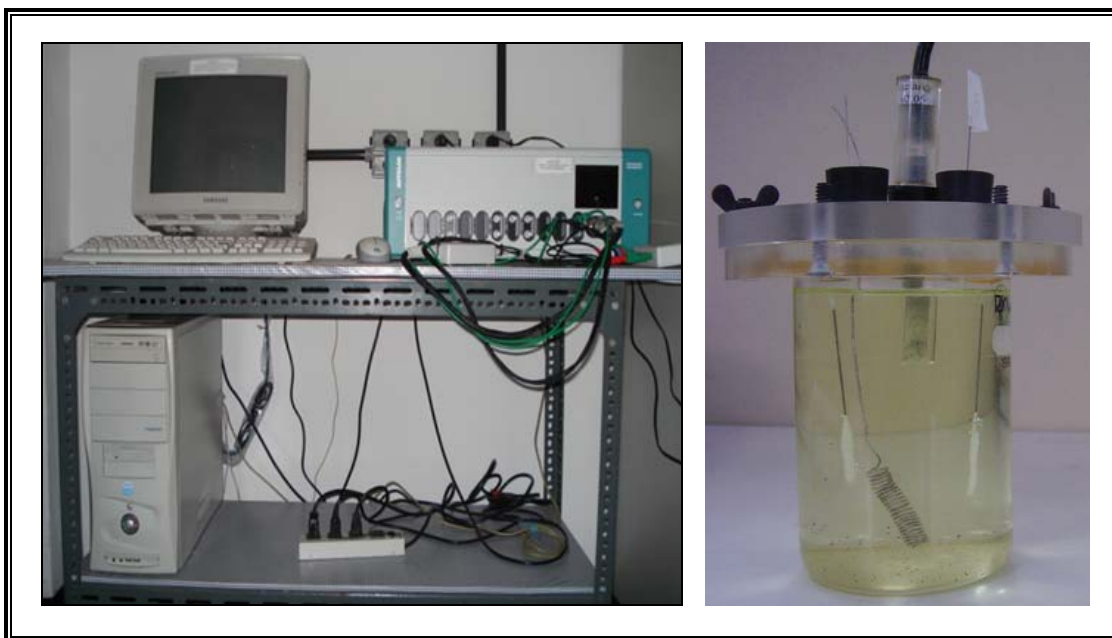


Figura 19: Equipamento AUTOLAB PGSTAT 30 e montagem experimental dos ensaios eletroquímicos com a célula eletroquímica a três eletrodos convencional.

No ensaio com a platina plana, foram registrados os períodos de estabilização inicial do potencial e depois, realizadas as curvas redox das soluções. No ensaio com os fios, foram realizadas medidas de estabilização do potencial e de polarização potencioestática anódica para cada tipo de fio em NaClO 1% e 5,25%.

3.5 – Ensaios Mecânicos com Medidas Eletroquímicas em NaClO

Os ensaios sob tração foram realizados em presença de NaClO, de forma que fosse avaliada a susceptibilidade a corrosão das diferentes fases presentes na liga NiTi. A célula eletroquímica de três eletrodos, mostrada na Figura 20, foi adaptada à máquina de tração, sendo instrumentada por um potencioestato convencional. Além do potencioestato, foram utilizados um multímetro digital e computadores para registro de valores de carga, deformação, potencial de corrosão, corrente e impedância eletroquímica. Através desses registros, foram obtidas medidas de potencial de circuito aberto, curvas de tração e curvas de polarização anódica de forma que fosse avaliado o comportamento eletroquímico da ligas NiTi sob tensionamento.

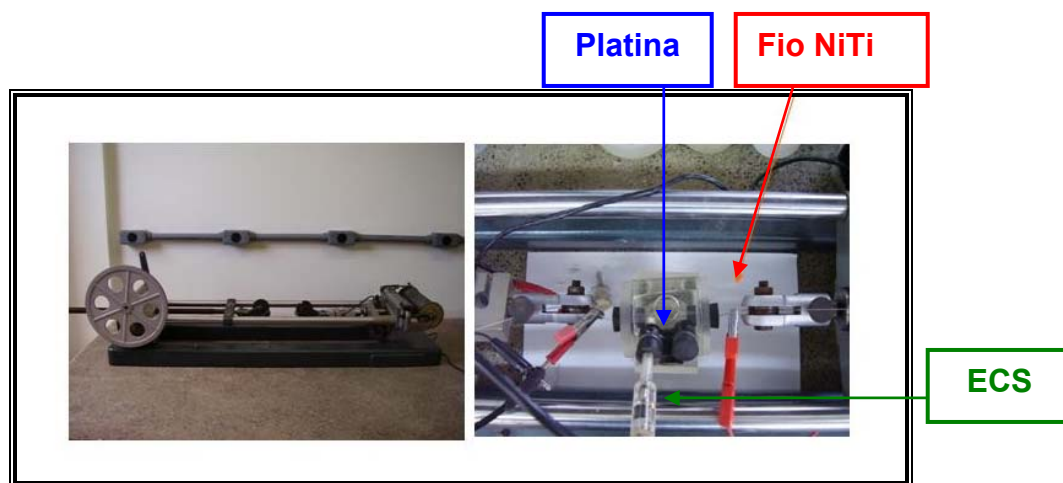


Figura 20: (a) Vista frontal da máquina de tração e (b) Vista superior da célula eletroquímica a três eletrodos com o eletrólito e o fio em seu interior: o fio está acoplado às duas garras da máquina de tração.

3.5.1 – Estabilização Inicial do Potencial com o Tempo

Anterior a cada ensaio de tração, o potencial era registrado até que sua estabilização fosse atingida. O tempo dessa estabilização foi padronizado em 1400 minutos (23 horas e 30 minutos).

3.5.2 – Ensaio de Tração

O equipamento utilizado para a realização de ensaios mecânicos de tração e de carga constante foi a máquina de ensaios de tração de marca “Monsanto”. A Figura 20 apresentada anteriormente mostra uma máquina de tração dotada de célula de carga (sensor da força de tração), sensor de deslocamento (relógio comparador) e sistema de garra (dispositivo de fixação do corpo-de-prova pela máquina de tração). A célula de carga utilizada tem a capacidade máxima de 1500 MPa.

A análise e registro de dados foram feitos através da utilização de programas de computador especializados acoplados ao sistema: “Peso Exato” para registro de carga, “Programas Feitos” para registro de deslocamento e “Excel IntuiLink for Multimeters for Toolbar Addin” para registro do potencial.

Colocado o corpo de prova em posição, acionou-se o equipamento com velocidade constante de 0,08 mm/min e taxa de deformação de 10^{-3} mm.s⁻¹. A temperatura de ensaio foi ambiente, em torno de 22°C, em laboratório. A Figura 20 ilustra o equipamento utilizado nos testes de tração em uma visão geral.

3.5.2.1 – Curvas Tensão *versus* Deformação

A relação entre a tensão aplicada e a deformação resultante pode ser acompanhada pelo diagrama tensão deformação. Os valores para a construção deste diagrama foram obtidos ao submeter o fio ao ensaio de tração. A deformação medida com o auxílio do relógio comparador e a carga medida com o indicador de pesagem, ambos acoplados à máquina de ensaio.

Quando ocorria o deslocamento do corpo de prova, era registrada a força em (Kgf). Os valores foram transformados em Newton (Unidade de força) e, para isto, multiplicava cada dado por 9,807, uma vez que um Kgf é igual a 9,807 Newton. A seguir, calculou-se a tensão de tração (σ), que é obtida pela equação I:

Equação I:
$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Onde " σ " é a tensão de tração em Mega Pascals (MPa), "F" é intensidade da força de tração em Newtons (N), e "A" é a área da superfície em milímetros quadrados (mm²).

Como os fios possuem diâmetro nominal de 0,508 mm, a área é obtida pela equação (II):

Equação II:
$$A = \pi \cdot R^2$$

Onde "A" é igual a área de secção transversal do fio em milímetros quadrados (mm²), "R" é o raio da secção transversal do fio em milímetros (mm), igual a 0,254 mm e " π " é igual a 3,1416. Assim, a área determinada é constante e igual a 0,2026 mm².

A seguir, com a área determinada e constante, utilizando-se da equação I, determinavam-se os valores de tensão de tração em Mega Pascals (MPa), necessários para determinar as curvas tensão *versus* deformação.

3.5.3 – Curvas Potencial e Tensão com o Tempo sob Tensionamento

O início da medida do potencial *versus* tempo coincidiu com o início do ensaio de tração, após 1400 minutos de imersão do fio de liga NiTi em NaClO nas concentrações de 1% e 5,25%. A medida de potencial foi registrada durante todo o tracionamento até a tensão de 600 MPa. Para o registro do potencial, o Multímetro digital *Agilent 34401A 6 ½* era utilizado, sendo gerenciado pelo *software* Excel IntuiLink for Multimeters for Toolbar Addin. De forma similar, a tensão foi medida ao longo do tempo, partindo de 0 MPa até 600 MPa, com auxílio de uma célula de carga modelo 3102 da empresa Alfa Instrumentos, acoplada à máquina de tração e gerenciada pelo *software* Peso Exato. Os gráficos de potencial e tensão *versus* tempo referentes ao tensionamento nos fios de liga NiTi superelástico e termoativado em cada solução de NaClO 1% ou 5,25% são mostrados e analisados simultaneamente para cada tipo de fio e de concentração da solução avaliada.

No capítulo seguinte, no item relacionado a este tópico serão apresentados os gráficos de potencial e de tensão *versus* o tempo somente durante o tracionamento (em torno de 1400 e 1560 minutos).

3.5.4 – Curvas Potencial x Tempo Antes, Durante e Após o Tensionamento

Com o potencial estabilizado após o período de 0 a 1400 minutos, eram iniciados os ensaios de tração e o potencial era registrado até o período em torno de 1500 minutos, quando a tensão atingisse 600 MPa. O comportamento do fio sob tensionamento constante foi avaliado através da medida do potencial até o final do tensionamento a uma tensão constante de 600 MPa. Essa medida de potencial *versus* tempo continuou a ser registrada, enquanto a tensão se mantinha constante a 600 MPa, até que atingisse o tempo padronizado de 1700 minutos. Para o registro do potencial, o Multímetro digital *Agilent 34401A 6 ½* era utilizado, sendo gerenciado pelo *software* Excel IntuiLink for Multimeters for Toolbar Addin.

Durante a estabilização do potencial, o fio não estava sob tensionamento. Com o potencial estabilizado, iniciava-se o tensionamento, havendo o registro da tensão ao longo de todo ensaio de tração até que fosse atingida a tensão de 600 MPa e o registro da tensão após a interrupção do tensionamento. Este último teve a finalidade da certificação de que a tensão permaneceria constante em 600 MPa. Esses registros foram realizados com o auxílio do Indicador de Pesagem (sensor de carga), modelo 3102, da empresa Alfa Instrumentos, gerenciado pelo *software* Peso Exato.

No capítulo seguinte, no item relacionado a este tópico será apresentado o gráfico de potencial *versus* tempo na etapa de estabilização do potencial anterior ao tensionamento, seguido da medida de potencial durante o tracionamento e, também, registro do potencial após o fim do tensionamento com tensão constante de 600 MPa. O período de registro de potencial foi de 1 minuto a 1700 minutos.

3.5.5 – Ensaio de Polarização Potenciostática Anódica

Foram realizadas medidas de polarização potenciostática anódica para os fios de liga NiTi dos tipos superelástico e termoativado nas soluções de NaClO 1% e 5.25% com o auxílio do Potenciostato Omnimetria modelo PG-19. Os ensaios de polarização demonstram o comportamento eletroquímico da liga NiTi para as diferentes concentrações do NaClO.

As curvas de polarização anódica foram realizadas após ensaios de tração com medidas eletroquímicas, a uma tensão constante de aproximadamente 600 MPa, seguida de estabilização de potencial. O período total de imersão do fio em solução foi de 1700 minutos. As medidas foram realizadas a partir do potencial de circuito aberto, a uma velocidade de varredura de 20 mV / min e em condições de aeração natural.

3.5.6 – Ensaios de Impedância Eletroquímica

Para os ensaios de impedância eletroquímica, foram feitos novos ensaios de tração, divididos em três etapas. Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados nos estágios A, B e C da curva tensão *versus* tempo (Figura 21) para cada fio de liga NiTi (superelástico e termoativado) em soluções de NaClO 1% e 5,25%. Anterior a cada medida de impedância, o potencial era registrado até que sua estabilização fosse atingida.

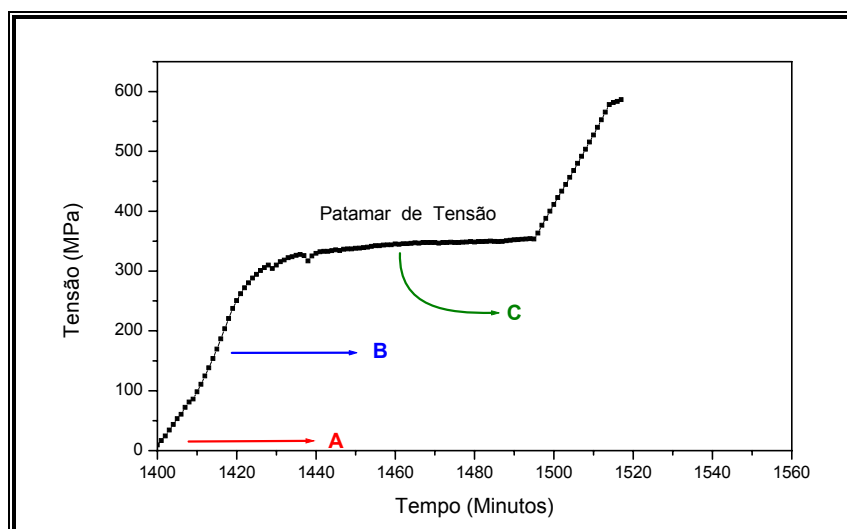


Figura 21: Curva Tensão *versus* Tempo com indicação dos estágios A, B e C.

3.5.6.1 – Descrição do Teste com Fio Superelástico

- ✓ Fio Superelástico;
- ✓ Montagem do Fio Superelástico na Máquina de Tração com Célula Eletroquímica acoplada;
- ✓ Contra Eletrodo de Platina;
- ✓ Referência: Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS);
- ✓ Preenchimento de Solução NaClO nas concentrações de 1% e 5,25% na Célula Eletroquímica;
- ✓ Estabilização do Potencial - Medição Potencial *versus* tempo;
- ✓ Medição de Impedância com Tensão igual a 0 MPa;
- ✓ Tensionamento até 200 MPa (Antes do Patamar de Tensão do fio superelástico);

- ✓ Estabilização do Potencial - Medição Potencial *versus* tempo;
- ✓ Medição de Impedância com Tensão igual a 200 MPa;
- ✓ Tensionamento até 400 MPa (Patamar de Tensão do fio superelástico);
- ✓ Estabilização do Potencial - Medição Potencial *versus* tempo;
- ✓ Medição de Impedância com Tensão igual a 400 MPa.

3.5.6.2 – Descrição do Teste com Fio Termoativado

- ✓ Fio Termoativado;
- ✓ Montagem do Fio Termoativado na Máquina de Tração com Célula Eletroquímica acoplada;
 - ✓ Contra Eletrodo de Platina;
 - ✓ Referência: Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS);
 - ✓ Preenchimento de Solução NaClO nas concentrações de 1% e 5,25% na Célula Eletroquímica;
 - ✓ Estabilização do Potencial;
 - ✓ Medição de Impedância com Tensão igual a 0 MPa;
 - ✓ Tensionamento até 100 MPa (Antes do Patamar de Tensão do fio termoativado);
 - ✓ Estabilização do Potencial - Medição Potencial *versus* tempo;
 - ✓ Medição de Impedância com Tensão igual a 100 MPa;
 - ✓ Tensionamento até 200 MPa (Patamar de Tensão do fio termoativado);
 - ✓ Estabilização do Potencial - Medição Potencial *versus* tempo;
 - ✓ Medição de Impedância com Tensão igual a 200 MPa.

A análise da impedância eletroquímica é importante na avaliação da resistência à corrosão da liga NiTi em NaClO. Os fatores a serem considerados neste ensaio são listados a seguir:

- ✓ Diminuição da Resistência de Polarização, medida realizada nas três diferentes tensões aplicadas, está relacionada com redução da resistência à corrosão;
- ✓ Relaxação da tensão aplicada está associada à corrosão localizada e redução da resistência do fio de liga NiTi em determinado ponto;
- ✓ No caso do NaClO, em potenciais mais baixos, a probabilidade de corrosão localizada é maior.

3.5.6.3 – Equipamentos

A concepção de instrumentação da impedância eletroquímica, nesse estudo, foi baseada em Equipamentos Modulares (Figura 22), onde há um maior controle do processo de medidas, devido à possibilidade de verificação de toda a configuração das condições dessas medidas passo a passo.

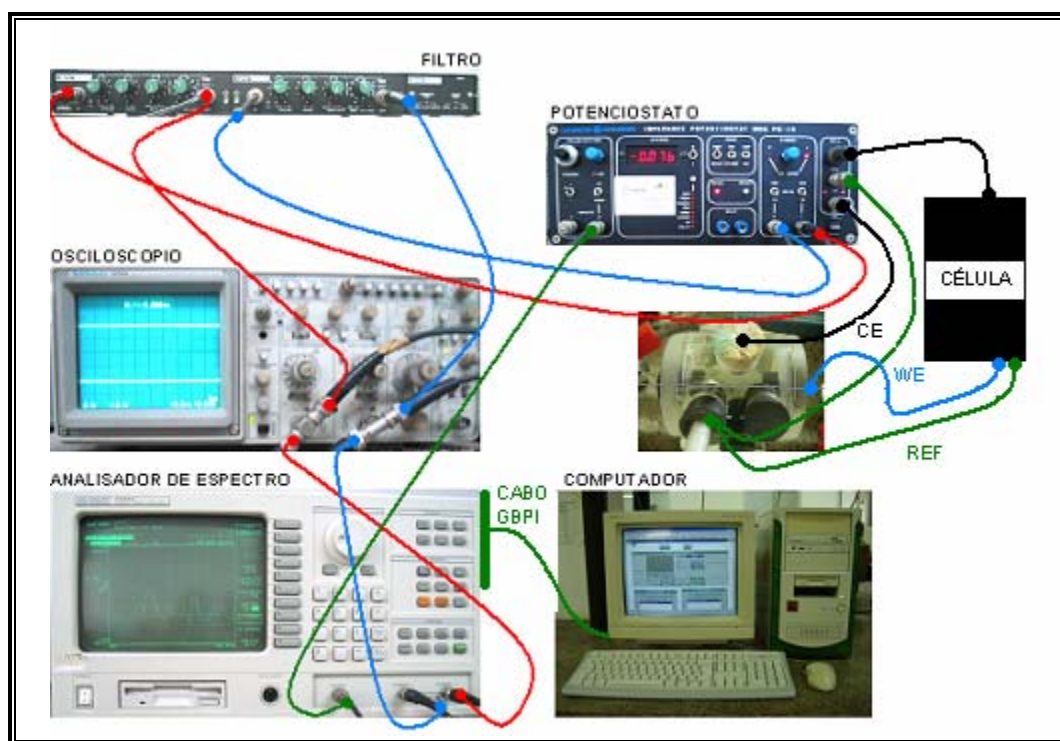


Figura 22: Esquema com a representação dos instrumentos utilizados para medição de impedância eletroquímica, em diferentes estágios de tensionamento do corpo de prova, com utilização da célula eletroquímica a três eletrodos adaptável a máquina de tração (Ilustração adaptada de OLIVEIRA, 2007).

Os equipamentos modulares são compostos por:

- ✓ Potenciostato Omnimetria modelo PG-19;
- ✓ Filtro variável de dois canais Kemo[®] Ltd Modelo VBF8 mk4 (0,01 Hz – 99,9 kHz);
- ✓ Osciloscópio Digital Tektronix 2230 – 100 MHz;
- ✓ Analisador de Espectro *Hewlett Packard* modelo 35665A, gerenciado pelo software HpVEE, versão 4.0 – *Agilent Technologies, Inc.*

Os ensaios seguem o seguinte procedimento:

I. Estabilização do potencial de corrosão entre os eletrodos de trabalho e de referência;

II. Configuração do conjunto de dispositivos

- a. Verificar conexões e cabeamento;
- b. Configurar o Potenciostato com fundo de escala 10 μ A;
- c. Eliminar a componente DC do sistema através do Potenciostato;
- d. Verificar se há variações da componente DC no Osciloscópio e ajustar, caso necessário;
- e. Ajustar o filtro passa-baixa para 25 kHz;
- f. Iniciar a comunicação do computador com o analisador de espectro através da placa GPIB e *software HpVEE* ;
- g. Configurar o programa desenvolvido para adquirir os dados do ensaio com o *software HpVEE*, gerenciador do analisador de espectro

III. Executar o ensaio via *software HpVEE* ;

IV. Configurar os dados adquiridos durante o ensaio

V. Realizar ensaio com intervalos entre as medidas A, B e C de 1 hora aproximadamente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo traz os resultados experimentais obtidos e sua discussão para a análise da resistência à corrosão através do tracionamento dos fios níquel-titânio (NiTi) superelástico e termoativado em contato com a solução de hipoclorito de sódio (NaClO) nas concentrações de 1% e 5,25%.

4.1 – Caracterização dos Fios Ortodônticos Como Recebidos

4.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Conforme indicado anteriormente, foram feitas observações de superfícies por MEV com aumentos de 30X, 100X, 300X e 500X das amostras como recebidas de fios NiTi Superelástico e Termoativado. As imagens apresentadas nas Figuras 23 e 24 abaixo indicam superfícies lisas e livres de precipitados ou poros.

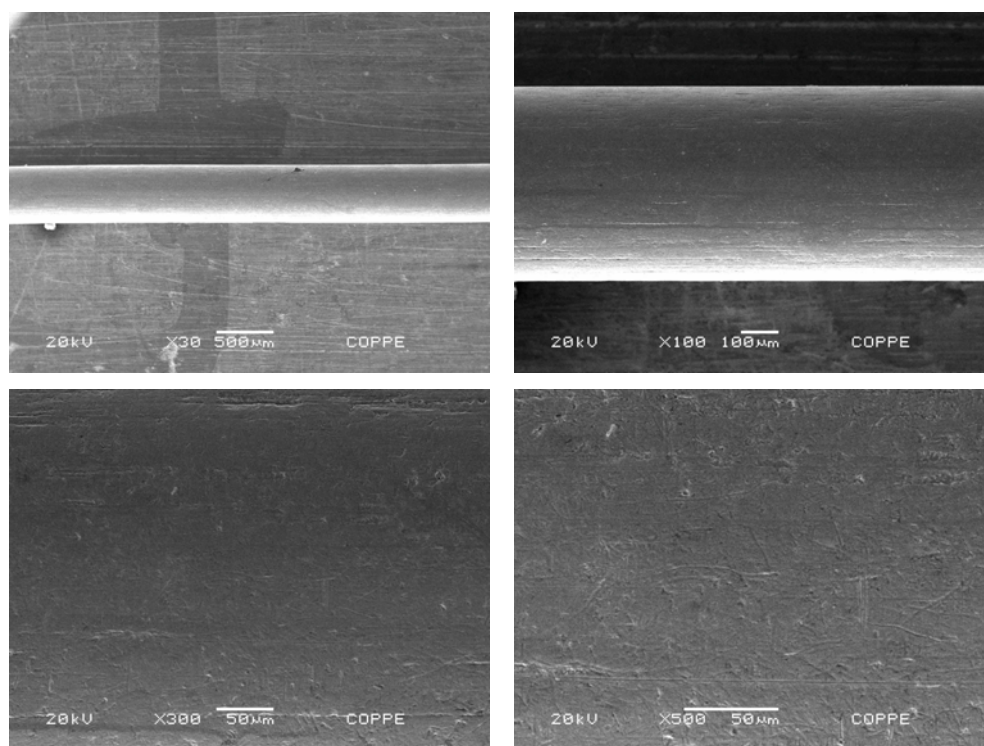


Figura 23: MEV do fio Superelástico “como recebido”
Aumentos 30X, 100X, 300X e 500X

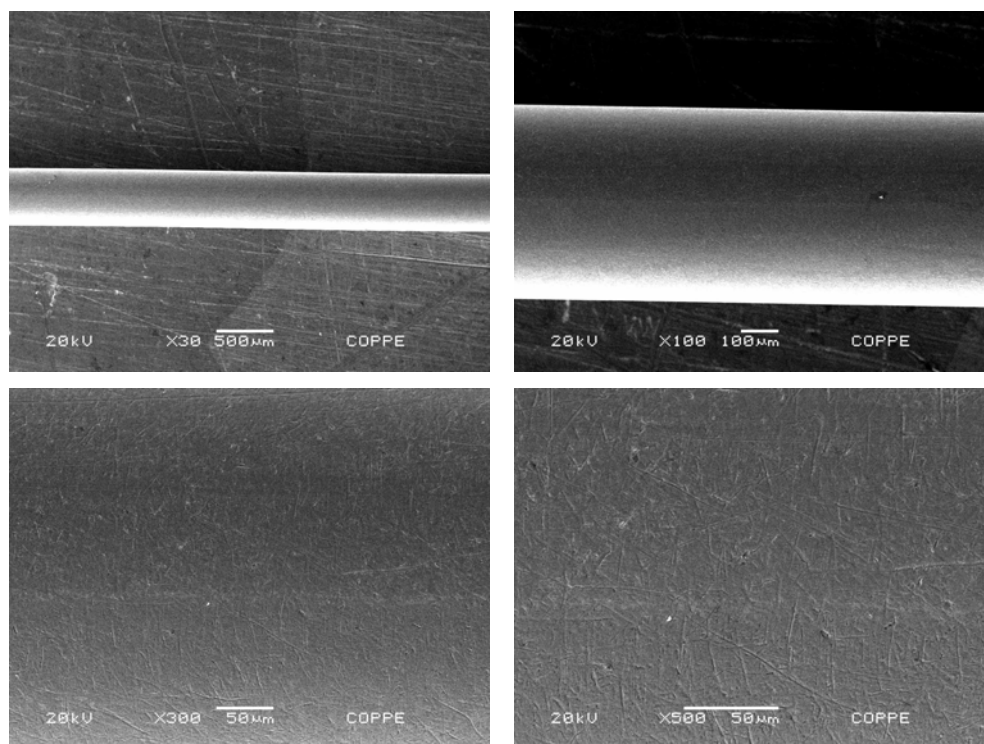


Figura 24: MEV do fio Termoativado “como recebido”
Aumentos 30X, 100X, 300X e 500X

De acordo com BOURAUDEL *et al.* (1998), é essencial a observação do acabamento de superfície do material. Quanto mais rugoso o material, maior a possibilidade de desenvolvimento de corrosão localizada nas frestas e nas cavidades presentes no fio. Ao contrário, quanto maior o acabamento superficial dos fios, menor será a possibilidade de desenvolvimento de corrosão localizada e, conseqüentemente, melhor será a qualidade do fio.

Pode ser analisado nas Figuras 23 e 24 acima uniformidade da superfície do fio, comparando-se com o trabalho de AZEVEDO (2003). De acordo com a autora, os fios de liga NiTi exibiram resistência à corrosão diferenciada em saliva artificial com ou sem fluoreto, sem apresentarem diferenças significativas na composição química e na microestrutura do fio. Ela atribui a diferença a resistência à corrosão a rugosidade da superfície desses materiais, o que não foi observado nos fios do presente trabalho.

4.1.2 – EDS

As análises EDS das mesmas amostras (Figuras 25 e 26) identificaram a presença dos elementos químicos níquel e titânio, componentes esperados da liga estudada. Verificou-se que os resultados são compatíveis com a composição indicada pelo fabricante. Não houve diferença significativa na porcentagem de Ni e Ti na composição da liga nos dois tipos de fio.

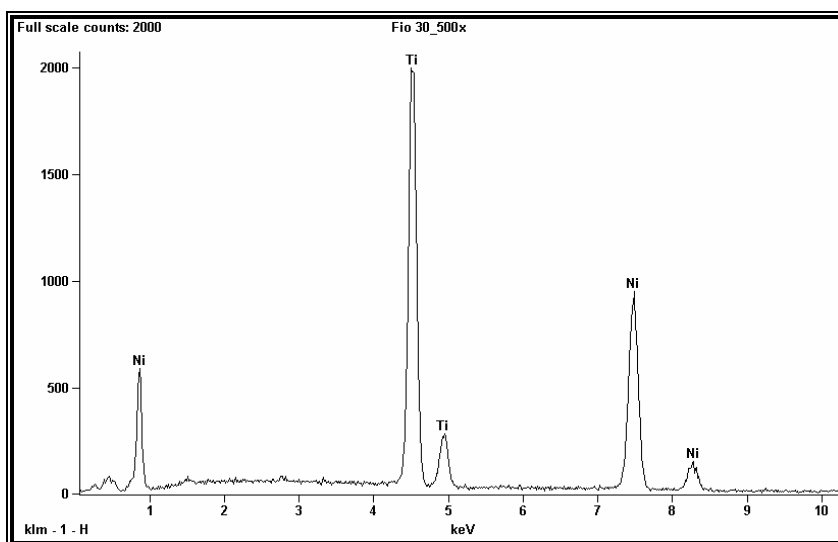


Figura 25: EDS do Fio NiTi Superelástico (Aumento 500x).

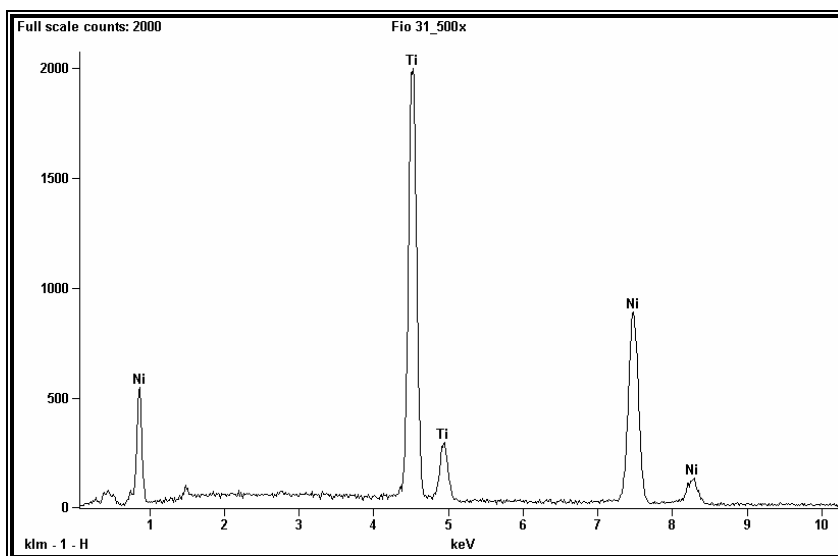


Figura 26: EDS do Fio NiTi Termoativado (Aumento 500x).

As amostras dos materiais NiTi superelástico e termoativado foram submetidas à análise EDS de forma a definir seus principais componentes. Os elementos Ni e Ti foram identificados, com uma distribuição próxima a equiatômica. Essas análises EDS revelaram que os dois materiais apresentam composições equivalentes, sem a presença de um terceiro elemento em sua formulação, dentro da sensibilidade do método EDS.

Confrontando-se as composições dos fios de liga NiTi informadas pelo fornecedor dos fios, mostrados na Tabela 1 (Página 41) e aquelas encontradas na análise EDS do presente trabalho, constata-se também que a presença de outros elementos nas duas ligas não foi observada dentro dos limites de detecção do método de análise empregado, indicando coerência com o resultado das análises por EDS.

Nos fios estudados não há adição de elementos de liga. A função dos elementos, além do Ni e do Ti, de acordo com DUERIG e PELTON (1994), quando, por exemplo, é feita a substituição de Ni por Paládio (Pd) ou Platina (Pt), é elevar a temperatura de transição para altos valores, enquanto que a substituição de Ni por pequena quantidade de Cobalto (Co) ou Ferro (Fe), promove uma redução substancial dessa temperatura de transição.

A finalidade desse estudo foi a avaliação da resistência à corrosão da liga NiTi sob tensionamento em presença da solução irrigante NaClO. Apesar da existência de um número considerável de trabalhos sobre a corrosão de limas endodônticas e fios ortodônticos no meio citado, existem poucos estudos em relação à corrosão das limas e fios tensionados, condição em que as primeiras são utilizadas em um tratamento endodôntico.

A aplicação de tensão na liga NiTi induz uma transformação de fase austenítica para a fase martensítica. Como os estudos sobre a resistência à corrosão são feitos quase em sua totalidade sob a forma austenítica, é imprescindível a avaliação dessa resistência no estado martensítico.

4.2 – Ensaios Mecânicos Preliminares

Para que esse estudo pudesse ser realizado, foi de fundamental relevância a medição de tensão e de deformação, de forma a serem estimados: a variação de tensão da fase austenita, o patamar de tensão, a variação de tensão da fase martensita e suas respectivas deformações percentuais. Dessa forma, o material de trabalho escolhido foi o fio ortodôntico e não a lima endodôntica. O ensaio de tração não levou o fio à fratura, de modo a ser possível realizações de medidas eletroquímicas como potencial através do tempo, polarização anódica e impedância eletroquímica tanto na fase austenita quanto na martensita.

Assim, foram utilizados fios ortodônticos com composição e temperaturas de transformação similares às das limas endodônticas, para que pudessem ser realizados ensaios de tração.

Os ensaios de tração ao ar serão apresentados, a seguir, na Figura 27. O ensaio mecânico preliminar do NiTi teve o objetivo determinar as características do fio de liga NiTi como a curva tensão versus deformação e identificação dos patamares de tensão relacionados com transformação de fase austenítica para martensítica através do tensionamento. Houve aparecimento do patamar de tensão no regime de deformação elástica para os dois tipos de fios de liga NiTi, em tensões de 348 MPa (superelástico) e 191 MPa (termoativado). A deformação máxima percentual no patamar de tensão para o fio superelástico foi de 8,1%, enquanto para o termoativado foi de 6,9% (Tabela 2). Já o ensaio do titânio- β foi característico de deformação inteiramente na fase β , sem o aparecimento do patamar de deformação elástica.

Os valores de patamares de transformação medidos estão coerentes com as temperaturas de transformação informadas para os dois tipos de fios ensaiados. O fio superelástico, com temperatura de transformação $A_s = -12^\circ\text{C}$, apresentou uma tensão no patamar mais elevada do que o fio termoativado, com temperatura de transformação A_s de 31°C .

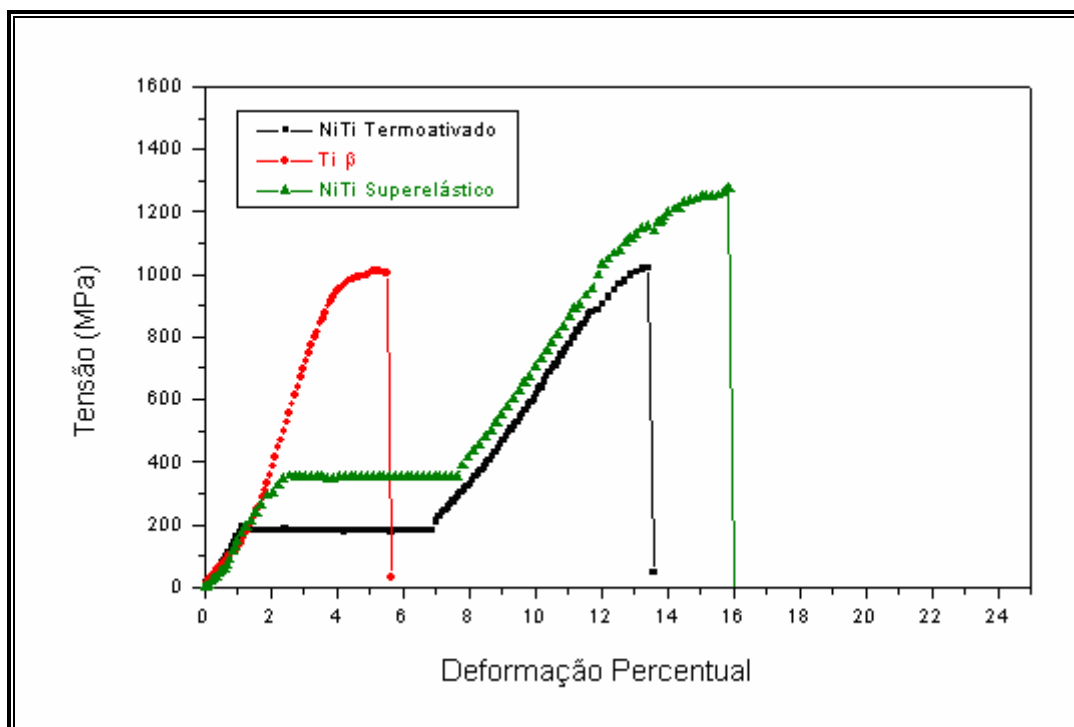


Figura 27: Gráfico Tensão versus Deformação de fios Ti- β , NiTi Superelástico e NiTi Termoativado.

Uma mesma tensão aplicada nos três diferentes fios promoveu deformações percentuais diferentes. Quando foi aplicada uma tensão de 600 MPa, os valores de deformação foram: 9,8% para o NiTi superelástico, 9,9% para o NiTi termoativado e 2,7% para o titânio- β . A deformação obtida com os fios de liga NiTi são consideravelmente superiores.

Na tabela 2 são apresentados os valores do limite de escoamento, patamar de tensão na transformação, de resistência e deformação percentual, obtidos nos ensaios de tração realizados na ausência de solução de NaClO, retirados das curvas acima.

Tabela 2: Dados de tensão e deformação obtidas nos ensaios de tração

AMOSTRA	Patamar de Tensão (MPa)	Deformação Máxima no Patamar (%)	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)
Titânio- β	x	x	925	1002	5,5
NiTi Superelástico	348 a 353	8,1	x	1276	16,3
NiTi Termoativado	191 a 180	6,9	x	1022	13,4

Através do ensaio de tração foram obtidos os dados para a obtenção do gráfico de deformação percentual *versus* o tempo em minutos (Figura 28). A partir dele foram feitos os cálculos da velocidade de deformação dos fios de liga de níquel-titânio durante os ensaios, encontrando-se o valor de $0,08 \text{ mm.min}^{-1}$, e da taxa de deformação, encontrando-se o valor de $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

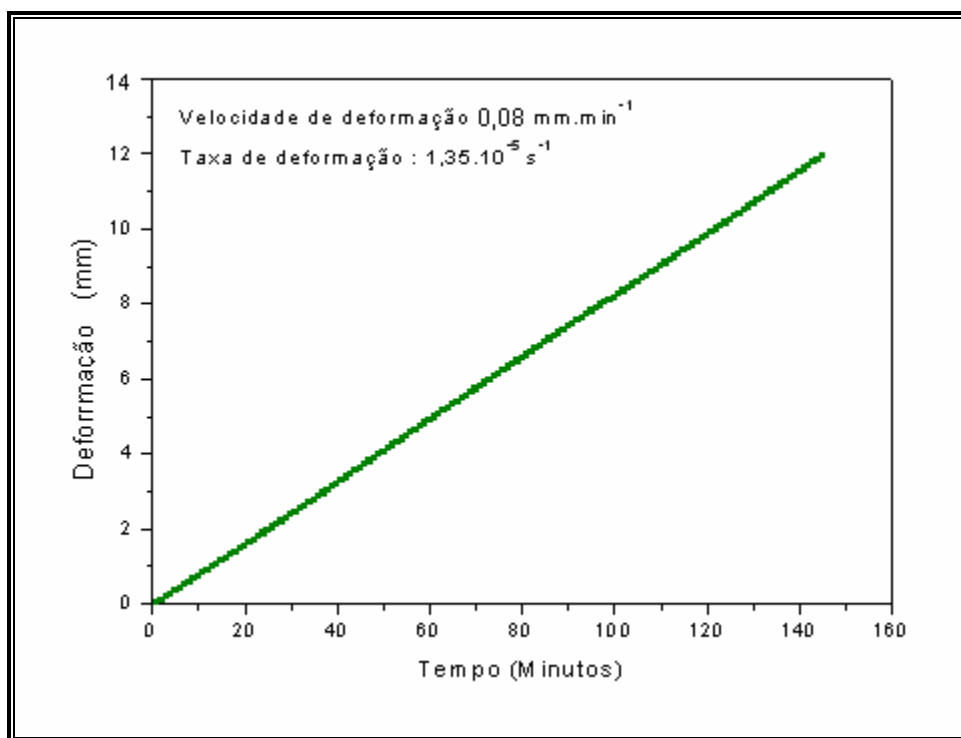


Figura 28 - Curva deformação *versus* tempo para caracterizar o ensaio e a velocidade de deformação e taxa de deformação.

As Figuras 29 e 30 mostram as imagens em MEV dos fios superelástico e termoativado submetidos à tensão ao ar. Em ambos os casos, são observados pequenas marcas e ranhuras, principalmente na direção do eixo principal dos fios. A fotografia do MEV com aumento de 500 vezes do fio termoativado revela pequenas fissuras e sulcos em seu eixo longitudinal. Comparando-se com o trabalho de AZEVEDO (2003), podemos afirmar que as alterações não são significativas e, portanto, o fio não apresenta relevante influência da deformação.

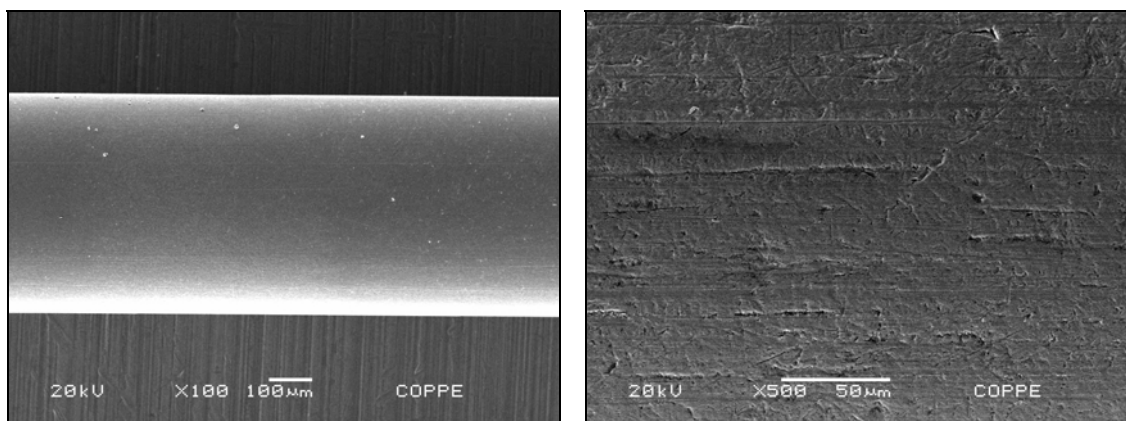


Figura 29: Fio superelástico ao ar após ensaio de tração

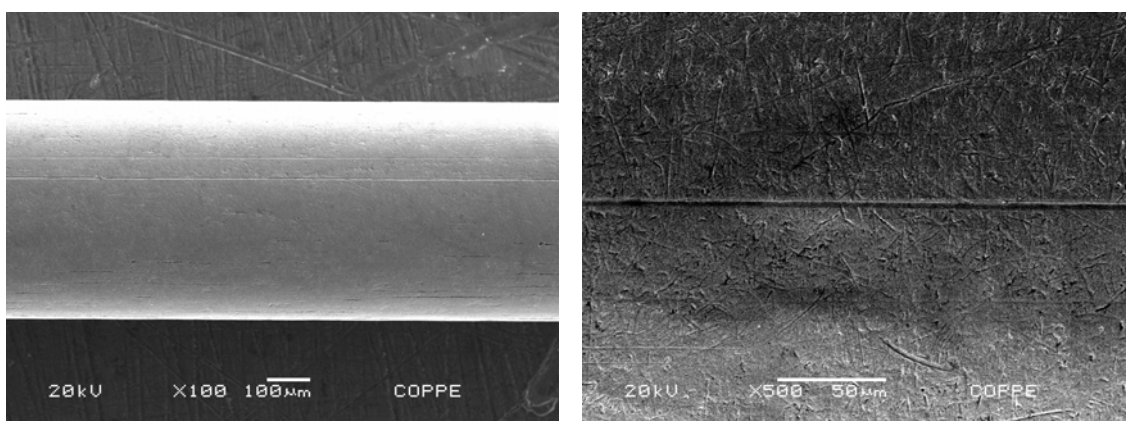


Figura 30: Fio termoativado ao ar após ensaio de tração

4.3 – Ensaios Eletroquímicos Preliminares

De acordo com COSTA *et al.* (1998), as ligas NiTi estão sujeitas a corrosão localizada classificada como corrosão por pites. Essa é uma forma de ataque localizado, que ocorre em materiais passivos expostos a meios que contêm, principalmente, íons cloreto. EDIE, MIZE e STROKES (1998) observaram a formação de pites por íons cloreto em superfícies de materiais passivos como nos instrumentos rotatórios endodônticos de liga NiTi.

4.3.1 – Comportamento Eletroquímico das Soluções de NaClO

A Figura 31 mostra o comportamento do potencial da platina plana com o tempo, para cerca de 3 horas de imersão. O potencial de eletrodo da platina plana foi de 537,4 mV_{ECS} para a medida realizada em solução de NaClO 1% e de 565,5 mV_{ECS}, em solução de NaClO 5,25%. Os resultados foram bastante semelhantes, apresentando-se na mesma faixa de potencial. As soluções tanto na concentração de 1% como na de 5,25% mostraram ser muito oxidantes. Essa pequena diferença de potencial redox sugere que o poder oxidante da solução se mantém após a sua diluição de 5,25% para 1%. Essa medida, isoladamente, não permite identificar diferença de comportamento eletroquímico entre as duas soluções. Não foram, também, medidas variações significativas de pH entre as duas soluções: o pH da solução NaClO 1% apresentou o valor de 11,94 e o pH da solução NaClO 5,25% apresentou o valor de 12,15. O valor considerado para o cálculo das linhas “b” e linha Cl^-/ClO^- foi pH=12, por ser um valor intermediário e próximo daqueles medidos previamente.

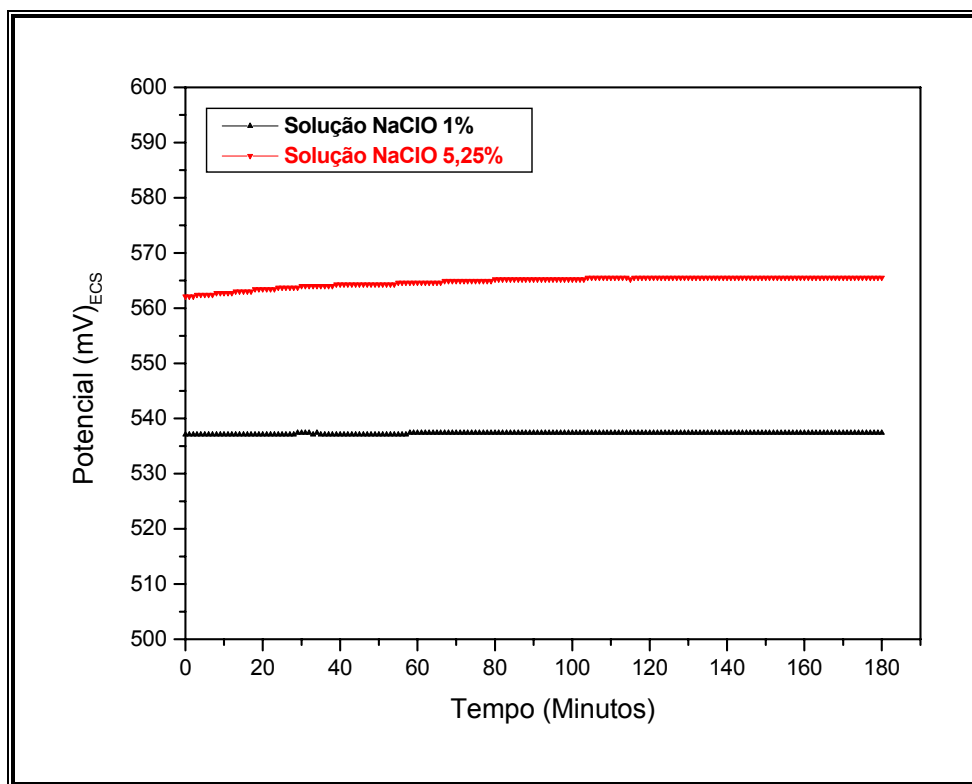


Figura 31: Potencial de eletrodo da platina plana nas soluções de NaClO.

A Figura 32 apresenta as curvas anódica e catódica das soluções NaClO 1% e 5,25%, determinadas também para um eletrodo de platina plana. O potencial redox da primeira solução é de +406,6 mV_{ECS} e o da segunda, é de +488,1 mV_{ECS}. A análise das curvas redox indica que a solução mais diluída (NaClO 1%) é a que apresenta maiores valores de densidade de corrente quando comparada à solução mais concentrada (NaClO 5,25%).

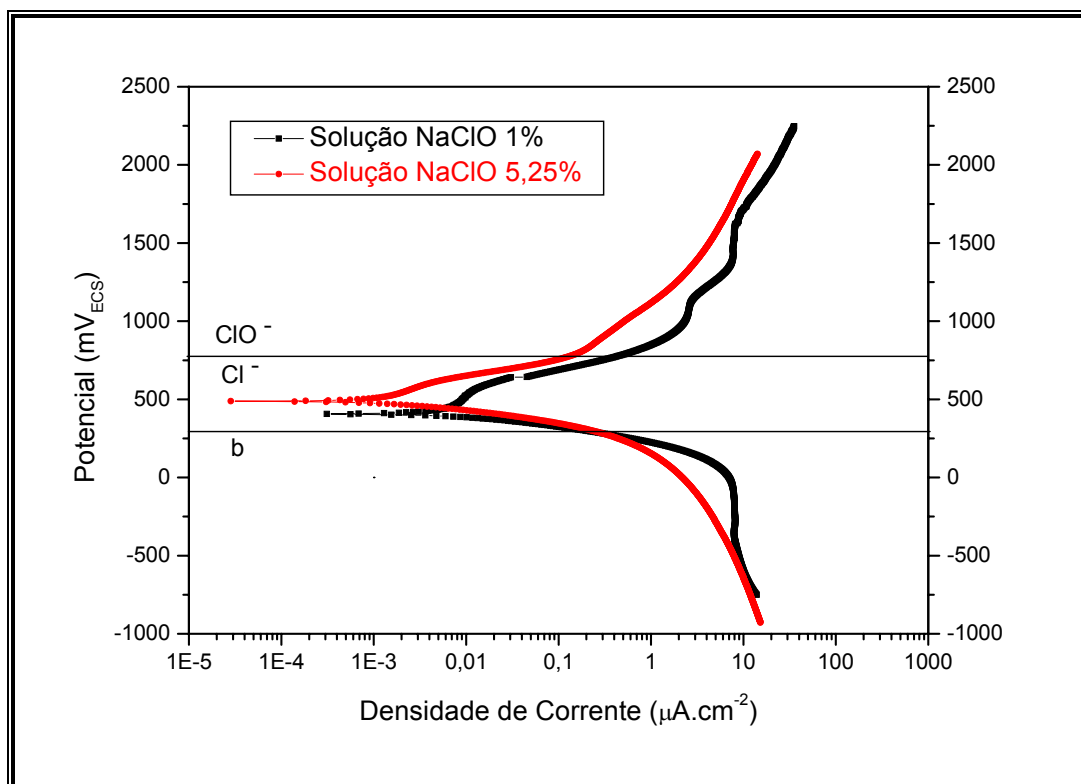


Figura 32: Curvas Redox determinadas em eletrodo de platina plana nas soluções de NaClO em concentrações 1% e 5,25%.

A realização da curva redox da platina plana (Figura 32) tem a finalidade de analisar o comportamento eletroquímico da solução em diferentes potenciais, de forma que seja definida a estabilidade eletroquímica da solução. A platina foi o material de escolha para atuar como eletrodo de trabalho por sua resistência a ataques químicos e por ser inerte, assim, não tem a sua fase metálica envolvida em reações eletroquímicas. Portanto, a utilização da platina como eletrodo de trabalho leva a análise somente dos componentes do eletrólito (NaClO) envolvidos em reações eletroquímicas em sua superfície.

Observando-se as duas curvas redox, pode ser representada a linha “b”, que indica o potencial de equilíbrio termodinâmico da reação $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$, referente ao diagrama de estabilidade termodinâmica da água, que, em um pH = 12, que corresponde ao valor de 278 mV_{ECS}. Acima desse potencial, haverá oxidação da água. Constata-se que, os potenciais a circuito aberto, em ambas as soluções se encontram acima da linha b. Isso indica que as soluções são instáveis, sendo possível sua oxidação

com a geração de O_2 . Essa reação corresponde provavelmente ao aumento de corrente anódica registrado no início da polarização.

Para o mesmo $pH = 12$, medido anteriormente e definido como o pH das duas soluções, verifica-se também, em potenciais mais elevados, a transição do domínio de estabilidade dos íons cloreto (Cl^-) para o domínio de estabilidade do íon hipoclorito (ClO^-), que é de 758 mV_{ECS} . Acima desse potencial, haverá a reação de oxidação do íon Cl^- para ClO^- , sendo a reação correspondente a essa transição: $Cl^- + H_2O = ClO^- + 2H^+ + 2e^-$ (Figuras 32 e 33). A ocorrência dessa reação adicional de oxidação pode ser verificada nas curvas de polarização, a partir de pontos de inflexão dos valores de corrente, contudo em um potencial inferior ao valor teórico de equilíbrio, indicando uma sobretensão negativa para a reação de oxidação do cloreto a hipoclorito sobre a superfície da platina.

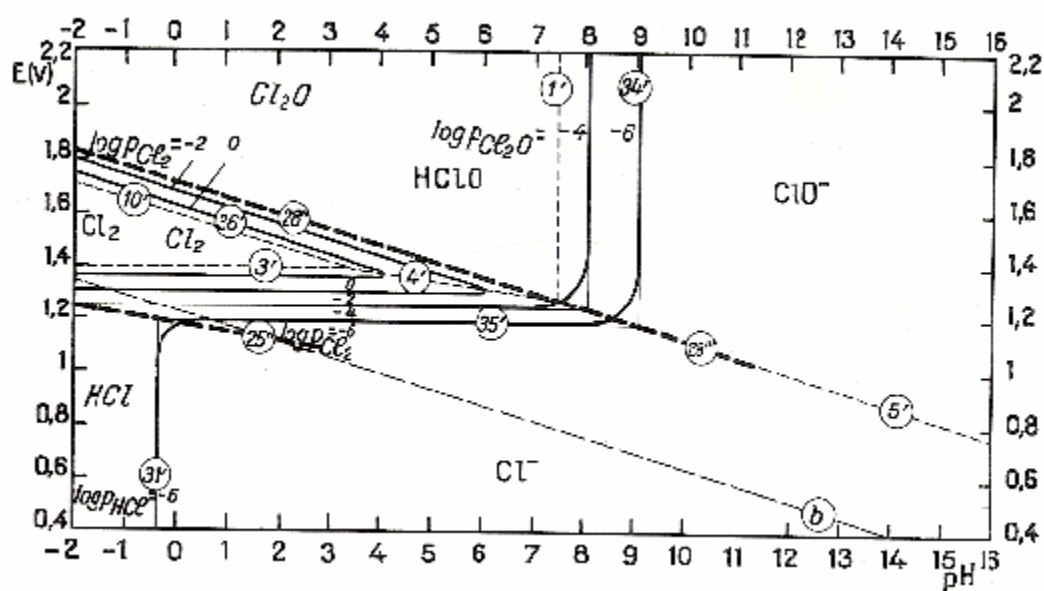
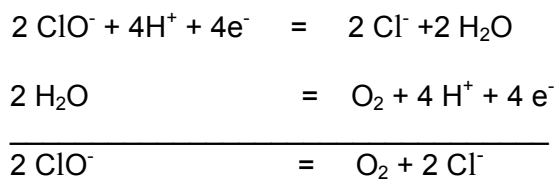


Figura 33: Diagrama de Pourbaix – Estabilidade dos hipocloritos (POURBAIX, 1974).

O equilíbrio metaestável do hipoclorito pode ser entendido através da análise da Figura 33 (POURBAIX, 1974). Constata-se que o domínio de estabilidade de espécies como o ClO^- encontra-se acima do domínio de estabilidade da água. Acima dos potenciais de equilíbrio definidos pela linha b, haverá oxidação da água. Em condição de oxidação da água, há também a possibilidade de redução de parte dos íons hipoclorito para cloreto. Esse processo pode ser descrito pelas reações:



A análise dessas reações revela que a redução de ClO^- envolve consumo de H^+ , o que significa aumento de pH, elevando a alcalinidade da solução.

A curva de polarização anódica da platina inicia no domínio de estabilidade do íon cloreto, já com um aumento significativo de corrente, correspondendo provavelmente à reação de oxidação da solução como mencionado anteriormente, até se atingir um valor de corrente limite. Há um novo aumento de corrente logo abaixo do potencial de transição do domínio de estabilidade dos íons Cl^- para o ClO^- .

Na curva de polarização catódica da platina, parte-se também do domínio de estabilidade do íon cloreto, havendo um aumento de corrente catódica até um valor limite, correspondendo a reações de redução do hipoclorito para cloreto juntamente com uma reação de redução do O_2 dissolvido.

Cabe observar que, como a platina é um material inerte, os aumentos de densidade de corrente anódica em ambas as concentrações não podem ser atribuídos a reações de oxidação do metal, não significando corrosão, sendo na verdade resultantes de processos de oxidação de outras espécies contidas na solução.

O resultado é compatível com o estudo de BARBOSA (2006), que avaliou a exposição de limas endodônticas rotatórias de liga NiTi ao hipoclorito de sódio 5,25%, considerando-se a possibilidade de redução na resistência destes instrumentos devido à corrosão por pite em meio a esta solução. A autora também realizou ensaios redox e utilizou a platina por ser um eletrodo de trabalho inerte, verificando um aumento de densidade de corrente, o que também foi observado no presente trabalho. A conclusão de BARBOSA (2006) foi a ausência de corrosão das limas endodônticas rotatórias K3 de NiTi quando expostas à solução de hipoclorito de sódio 5.25%.

4.3.2 – Comportamento Eletroquímico dos Fios de Liga NiTi em NaClO

As curvas de polarização anódica dos fios de liga NiTi na solução NaClO (Figura 34) tiveram o objetivo de análise preliminar do comportamento da liga sem tensionamento, nas diferentes concentrações do NaClO. Ambos os fios, apresentam início da curva de polarização no domínio de estabilidade do íon cloreto (Cl^-).

Na Figura 34 são apresentadas polarizações anódicas de fios ortodônticos NiTi superelástico e termoativado, utilizando-se NaClO 1% e 5,25%. Na célula eletroquímica com solução de NaClO 1%, o potencial de corrosão foi de 546 mV_{ECS} para o fio superelástico e 551 mV_{ECS} para o fio termoativado. Na célula eletroquímica com solução de NaClO 5,25%, o potencial de corrosão foi de 585 mV_{ECS} para o fio superelástico e 586 mV_{ECS} para o fio termoativado.

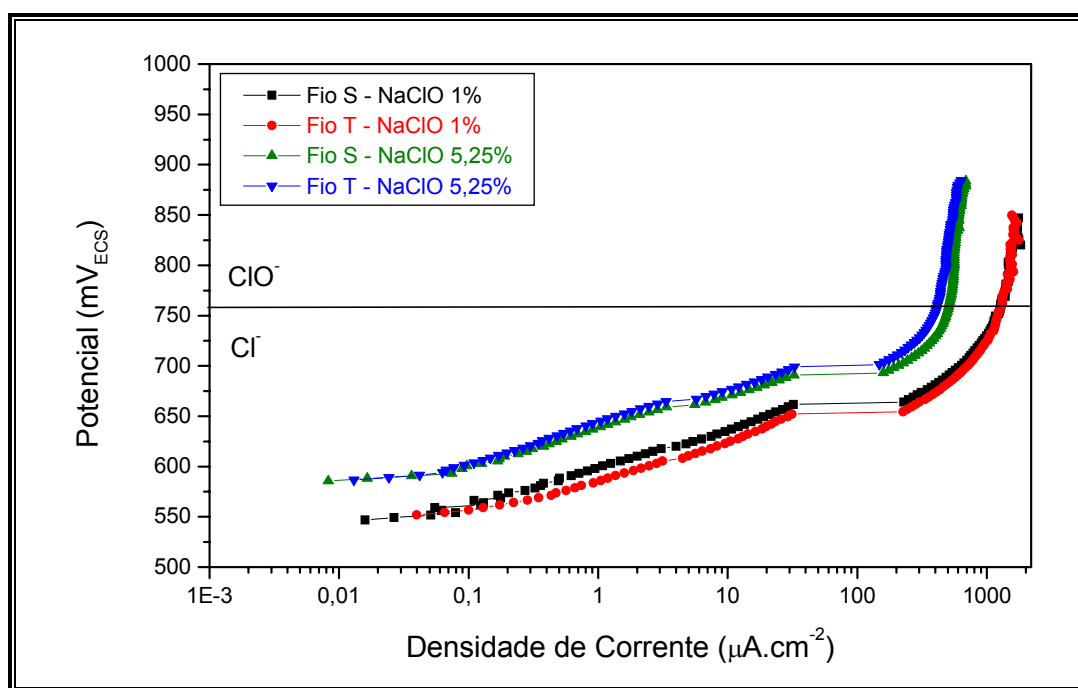


Figura 34: Polarização Anódica dos Fios Superelástico e Termoativado em soluções NaClO 1% e 5,25%.

As curvas de polarização dos fios NiTi superelástico e termoativado em NaClO 1% são praticamente sobrepostas. O mesmo ocorre com as curvas dos fios superelástico e termoativado em NaClO 5,25%. Os valores de densidade de corrente dos fios na solução mais concentrada são inferiores aos valores da solução diluída, a exemplo do que se verificou nas curvas redox, determinadas em platina. Uma tendência de potenciais iniciais de polarização mais elevados na solução de maior concentração também foi constatada para os fios NiTi, de forma similar ao que se observou em eletrodos de platina.

Os resultados revelam que há um aumento significativo da densidade de corrente a partir do potencial a circuito aberto. Em potenciais inferiores, os dois fios se localizam no domínio de estabilidade do íon cloreto, assim como ocorre em eletrodos de platina. A possibilidade de passivação do NiTi, nessa condição dependerá da estabilidade dos óxidos de Níquel e de Titânio, que pode ser avaliada a partir dos diagramas de Pourbaix para os dois elementos em questão (POURBAIX, 1974). Consultando-se ambos os diagramas, é constatado que os fios NiTi nas soluções de hipoclorito de sódio se encontram dentro dos domínios de estabilidade termodinâmica do óxido de titânio e do hidróxido de níquel, com características passivantes. Pode-se considerar, conseqüentemente, que apresente baixas taxas de corrosão no meio, exceto por efeitos de corrosão localizada, podendo ser induzidos pela presença de cloreto e de fluoreto. Os aumentos de corrente, em potenciais superiores, poderiam ser atribuídos a processos de corrosão localizada ou a reações similares àquelas verificadas no eletrodo de platina. Esse aspecto será discutido a partir dos resultados obtidos e apresentados a seguir.

A princípio poderia ser sugerido que o aumento da densidade de corrente decorreria do efeito de corrosão localizada (pite). SEDRIKS (1986) afirma que a ocorrência de pite gera um grande aumento de densidade de corrente numa curva de polarização. O potencial eletroquímico onde há ocorrência de pite é chamado potencial de pite (Ep_{ite}). A resistência do material à formação de pites de corrosão será maior, quanto mais elevado for este potencial. A corrosão por pite pode danificar prematuramente a região anódica passiva.

Apesar disso, existem outros fatores a serem considerados como visto no ensaio da curva redox da platina plana. Foi possível observar aumento da densidade de corrente da platina plana em solução de NaClO 1% e 5,25%, apesar de ser um material inerte e, portanto, não susceptível à corrosão. Observamos, nesse caso anterior, que o aumento dessa densidade de corrente poderia ocorrer devido a reações do eletrólito, com a transição do domínio de estabilidade do íon cloreto (Cl^-) para o domínio do íon hipoclorito (ClO^-) e não à quebra do filme de passivação ou ocorrência de pite. A elevação da densidade de corrente em ambas as soluções, provavelmente, ocorre devido à transição do domínio de estabilidade do Cl^- para o domínio de estabilidade do ClO^- e também a reação de oxidação do próprio meio, com a geração de O_2 .

Após medida do potencial com o tempo e polarização anódica, os fios superelástico e termoativado foram mantidos nas soluções NaClO 1% e 5,25% por um período de 120 horas.

No caso de soluções de hipoclorito de sódio mais concentrada, ao final do ensaio, não foram observados pontos de corrosão localizada na superfície metálica do fio superelástico em NaClO 5,25% (Figura 35). Nesse caso, o potencial inicial apresentou valor inicial de 585 mV_{ECS}, mantendo-se em valores elevados, com um potencial, 120 horas após a polarização, de 772 mV_{ECS} (Tabela 3 – Página 73).

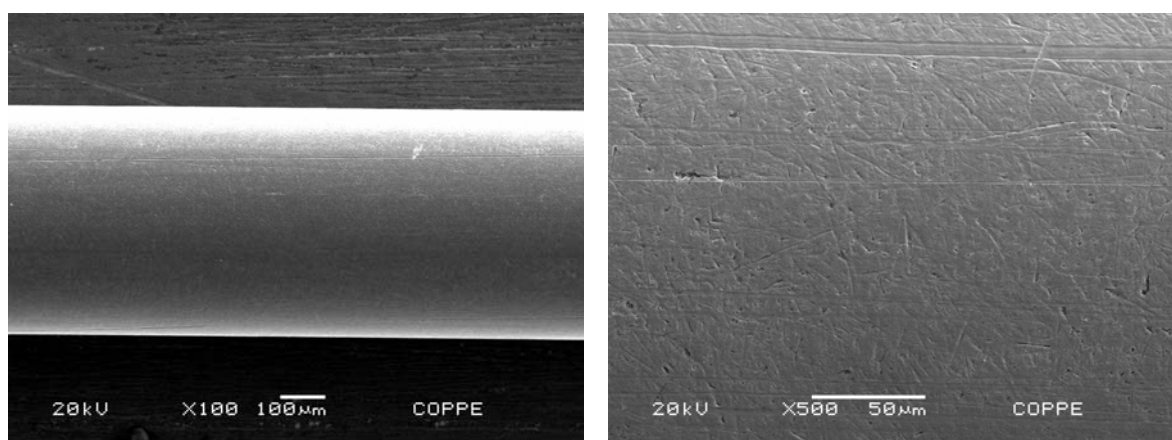


Figura 35: MEV em fio superelástico em NaClO 5,25% após polarização anódica e 120 horas de imersão.

A superfície metálica do fio termoativado em NaClO 5,25% (Figura 36) não apresentou pontos de ataque químico, mesmo após imersão de longa duração. O corpo de prova apresentou um potencial inicial de 586 mV_{ECS} e, ao final de 120 horas, o potencial era 769 mV_{ECS} (Tabela 3 – Página 73).

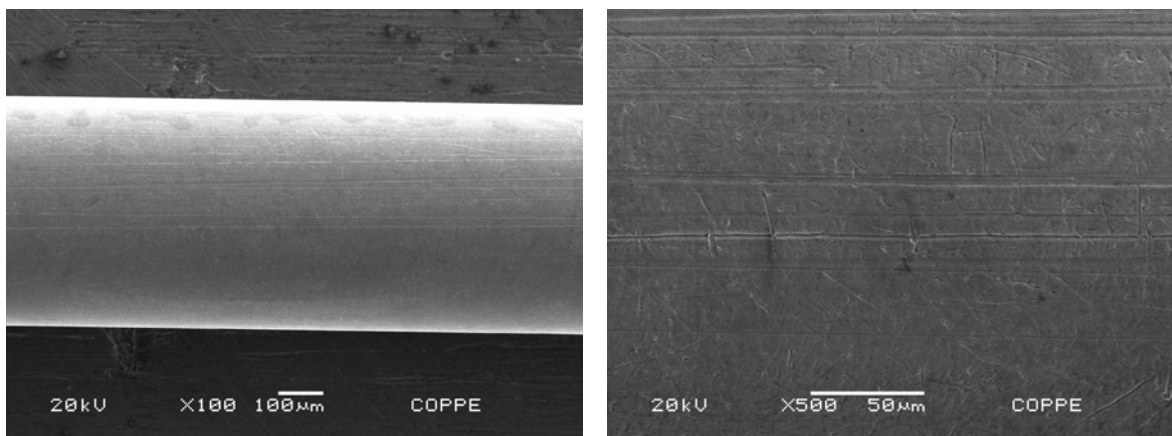


Figura 36: MEV em fio termoativado em NaClO 5,25% após polarização anódica e 120 horas de imersão.

A observação por MEV mostra que o contato do fio superelástico com a solução NaClO 1% pelo longo período de 120 horas promoveu corrosão intensa por toda a sua extensão (Figura 37). Ao final do ensaio, pôde ser observada uma camada considerável de produtos de corrosão. Nesse caso específico, constatou-se que o potencial reduziu significativamente de 546 mV_{ECS}, atingindo o valor de +5 mV_{ECS} em um período de 120 horas (Tabela 3 – Página 73).

Esse resultado, como se poderá constatar com a análise do conjunto de resultados, foi observado apenas nesse ensaio, na solução de menor concentração de hipoclorito e para tempos maiores de imersão, correspondendo a uma única condição experimental na qual o potencial de eletrodo ao longo do ensaio se manteve em valores mais negativos. A incidência de corrosão localizada, nesse caso, pode ser atribuída a uma maior estabilidade dos íons cloreto na solução, com danos ao filme passivo protetor e conseqüente corrosão localizada. Uma maior concentração de cloreto é possível em potenciais mais negativos, aumentando a corrosividade da solução de hipoclorito de sódio.

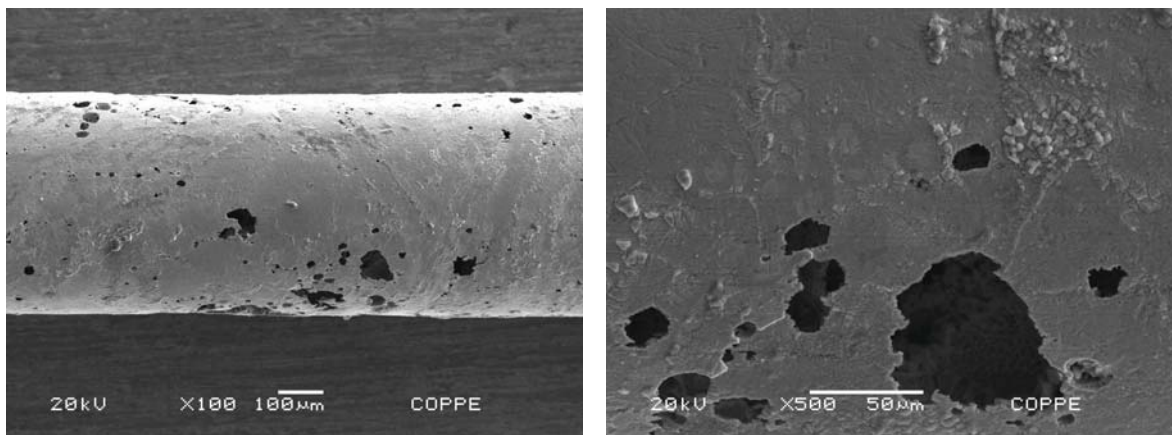


Figura 37: MEV em fio superelástico em NaClO 1% após polarização anódica e 120 horas de imersão.

Comportamento similar foi observado com o fio termoativado em NaClO 1% (Figura 38), que apresentou pontos de corrosão localizada segundo linhas longitudinais, porém de forma menos severa. Da mesma forma que o fio anterior, houve queda do potencial de 551,9 mV_{ECS} para 33 mV_{ECS} após 120 horas (Tabela 3 – Página 73).

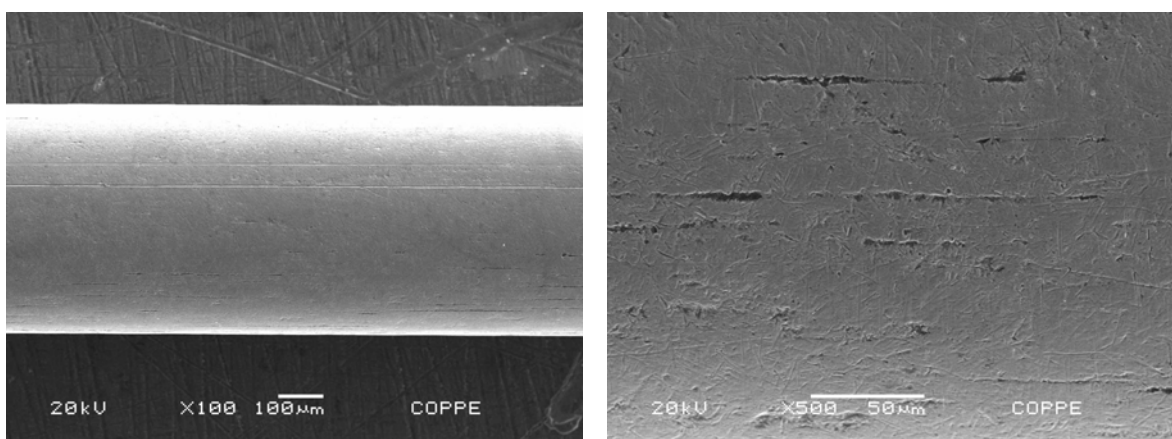


Figura 38: MEV em fio termoativado em NaClO 1% após polarização anódica e 120 horas de imersão.

Tabela 3: Potenciais de Eletrodo da Platina, Fio Superelástico e Termoativado após polarização anódica e imersão de 120 horas.

Potencial de Eletrodo (mV _{ECS})			
	Platina	Fio Superelástico	Fio Termoativado
Solução NaClO 5,25%	+746	+772	+769
	Platina	Fio Superelástico	Fio Termoativado
Solução NaClO 1%	+800	+ 5	+ 33

A solução mais concentrada (NaClO 5,25%) possui maior poder oxidante. Com isso, houve aumento do potencial ao final de 120 horas, melhorando o filme protetor. Já a solução mais diluída (NaClO 1%) não é suficientemente oxidante para tempos longos de exposição a este meio, já que ocorre redução de ClO^- , fazendo com que haja aumento do pH (Página 67).

Consultando o diagrama de Pourbaix do Ni, existe pequena região de domínio de corrosão para pH acima de 12, em uma faixa de potencial entre -700 mV e -1000 mV. No diagrama de Pourbaix do Ti, no caso de passivação por óxido de titânio hidratado, também há região de domínio de corrosão para pH acima de 12, em uma faixa de potencial entre 1200 mV e -1300 mV.

Conclui-se dos ensaios preliminares de que a solução de hipoclorito de sódio não apresenta corrosividade em relação ao NiTi em concentrações mais elevadas de 5,25%. Entretanto, na solução mais diluída, 1%, constatou-se a possibilidade de corrosão localizada quando o potencial de eletrodo tende a se manter em valores mais negativos. Esse comportamento pode ser atribuído a uma maior concentração de cloreto em potenciais mais negativos, resultante da redução de ClO^- e elevação do pH. Para pH maior que 12, os diagramas do Ni e do Ti indicam corrosão. A incidência de corrosão localizada mais intensa é maior na solução NaClO 1%. Este resultado está de acordo com o trabalho de NÓVOA *et al.* (2007), que afirma que a resistência à corrosão da liga NiTi foi intensificada pela redução do pH da solução de NaClO, o que permite ao sistema alcançar o domínio de estabilidade das espécies passivantes TiO_2 e NiO_2 .

4.4 – Ensaios Mecânicos com Medidas Eletroquímicas em Presença de Solução de NaClO.

Depois das análises preliminares do comportamento eletroquímico das soluções de NaClO em platina plana e fio ortodôntico de liga NiTi , foram realizados estudos em fios de mesma composição sob tensionamento. A seguir são apresentados gráficos da variação de potencial conforme o aumento da tensão aplicada, partindo do 0 MPa até atingir 600 MPa, quando a tensão foi mantida constante. A seguir, foram realizados ensaios eletroquímicos para caracterizar seu comportamento eletroquímico sob tensionamento.

4.4.1 – Estabilização Inicial do Potencial com o Tempo

As curvas potencial *versus* tempo dos fios superelástico e termoativado em NaClO 1% e 5,25% anterior aos ensaios de tração estão mostradas abaixo na Figura 39.

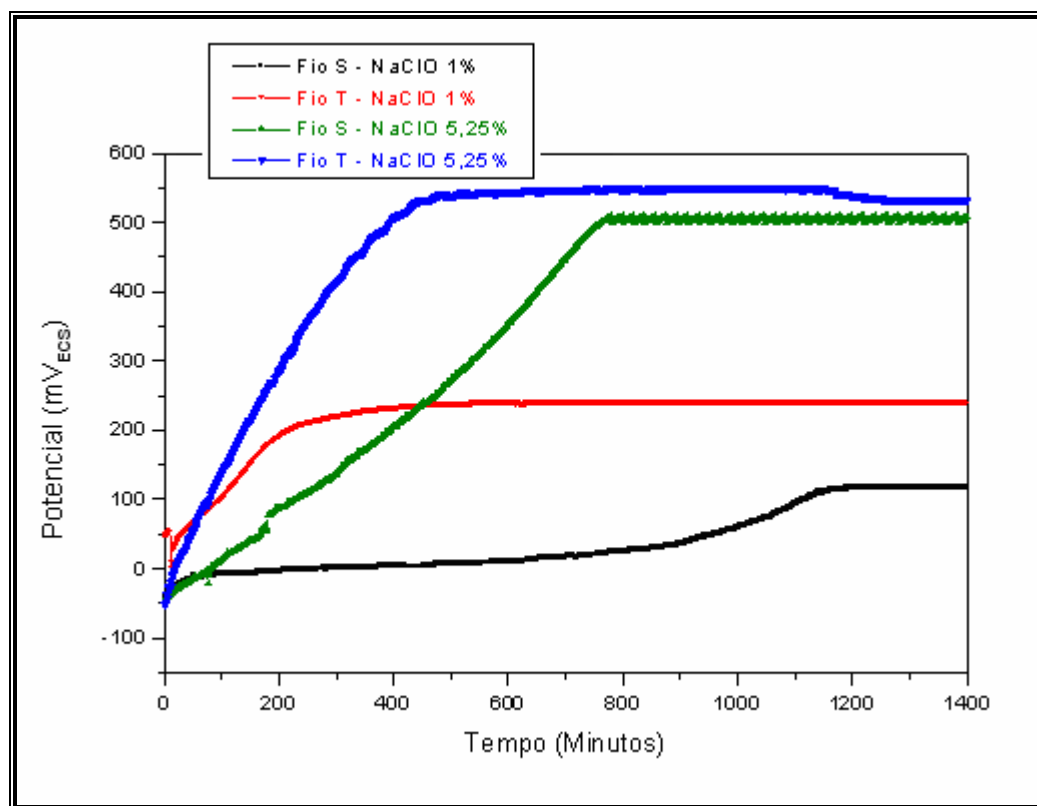


Figura 39: Estabilização do Potencial anterior ao Tracionamento dos Fios NiTi Superelástico e Termoativado imerso em solução NaClO nas concentrações de 1% e 5,25%.

O potencial tornou-se estável no fio NiTi superelástico em NaClO 1% em 119 mV_{ECS}, no fio NiTi termoativado em NaClO 1% em 239 mV_{ECS}, no fio NiTi superelástico em NaClO 5,25% em 508 mV_{ECS} e no fio NiTi termoativado em NaClO 5,25% em 532 mV_{ECS}.

Na tabela 4 são apresentados os valores de tempo de estabilização e do potencial de corrosão dos fios NiTi superelástico e termoativado em solução NaClO 1% e 5,25% medidos em fios montados na máquina de tração antes do início do tracionamento.

Tabela 4 – Potencial de Corrosão (mV_{ECS}) e tempo de Estabilização do Potencial (minutos) anterior ao Tracionamento dos Fios de liga NiTi Superelástico e Termoativado imersos em solução NaClO.

Tipo de Fio	Concentração da Solução NaClO	Potencial de Corrosão (mV _{ECS})	Tempo de Estabilização do Potencial (Minutos)
Superelástico	1%	119	1200
Termoativado	1%	239	200
Superelástico	5,25%	508	750
Termoativado	5,25%	532	400

A estabilização dos potenciais em solução NaClO 1 % se deu em valores de potenciais inferiores em relação aos potenciais em solução 5,25% e diferente daqueles registrados na Figura 34 para o potencial de corrosão (Página 68).

4.4.2 – Curvas Tensão versus Deformação

As curvas que confrontam a tensão com a deformação percentual dos ensaios de tração estão apresentadas abaixo na Figura 40. As curvas dos fios NiTi superelásticos apresentaram-se bastante similares, com os patamares de tensão em torno de 340 MPa para o fio imerso em NaClO 1% e 350 MPa para o imerso em NaClO 5,25% (Tabela 05). O mesmo ocorreu com os fios termoativados, com patamares de tensão em torno de 119 MPa para o fio imerso em NaClO 1% e 210 MPa para o imerso em NaClO 5,25% (Tabela 05).

A deformação percentual máxima no patamar de tensão foi maior nos fios de liga NiTi superelásticos, atingindo 7,18% e 7,46%. Os valores para os fios de liga NiTi termoativados foram 6,49% e 6,64%.

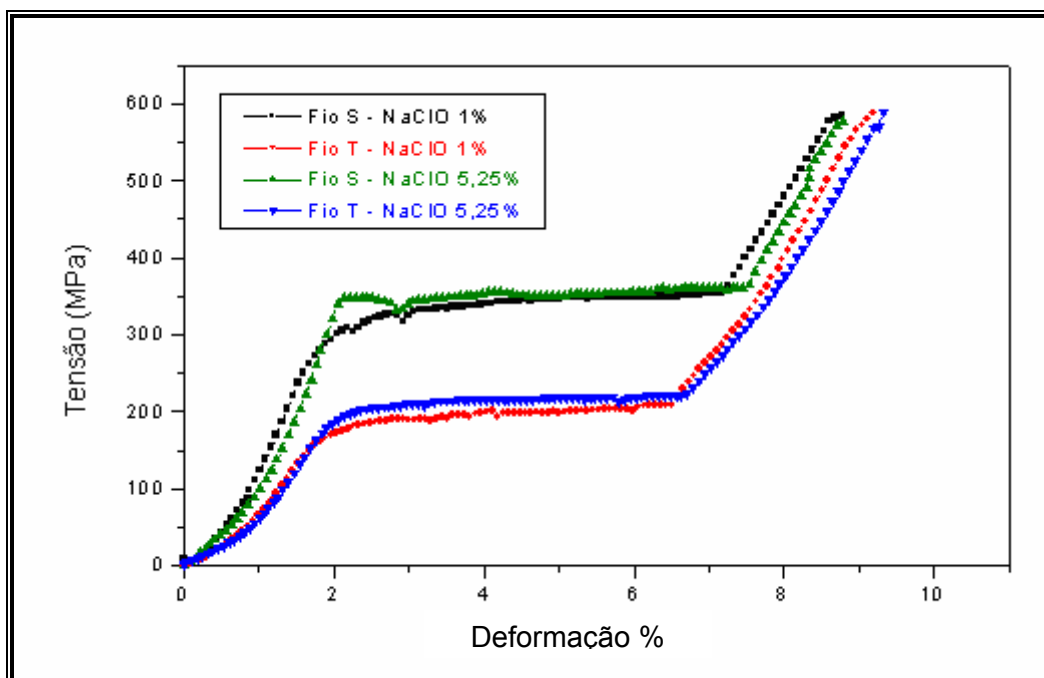


Figura 40: Curva Tensão *versus* Deformação dos Fios Superelástico e Termoativado imerso em soluções NaClO 1% e 5,25%.

Os valores referentes a tensão máxima (MPa), deformação máxima (%), tensão no patamar elástico (MPa) e deformação no patamar (%) das amostras superelásticas e termoativadas ensaiadas nas soluções NaClO nas concentrações de 1% e 5,25% estão indicados na tabela 5. Os valores dos patamares de tensão dos fios tracionados em solução estão compatíveis com os valores dos patamares de tensão dos fios tracionados ao ar (Tabela 2 – Página 60).

Tabela 5 – Dados obtidos da Curva Tensão x Deformação dos Fios NiTi Superelástico e Termoativado imersos em NaClO 1% e 5,25%.

AMOSTRA	Tensão no Patamar (MPa)	Deformação Máxima no Patamar (%)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)
NiTi Superelástico NaClO 1%	332 a 353	7,18	586	8,77
NiTi Termoativado NaClO 1%	189 a 209	6,49	584	9,19
NiTi Superelástico NaClO 5.25%	340 a 360	7,46	576	8,79
NiTi Termoativado NaClO 5.25%	200 a 221	6,64	589	9,33

4.4.3 – Curvas Potencial e Tensão com o Tempo sob Tensionamento

As curvas de carregamento em cada solução para os dois fios estudados, juntamente com as variações de potencial durante somente esse carregamento são mostradas nas Figuras 41, 43, 45 e 47 e suas respectivas imagens obtidas por MEV são apresentadas nas Figuras 42, 44, 46 e 48.

4.4.3.1 – Solução NaClO 1%

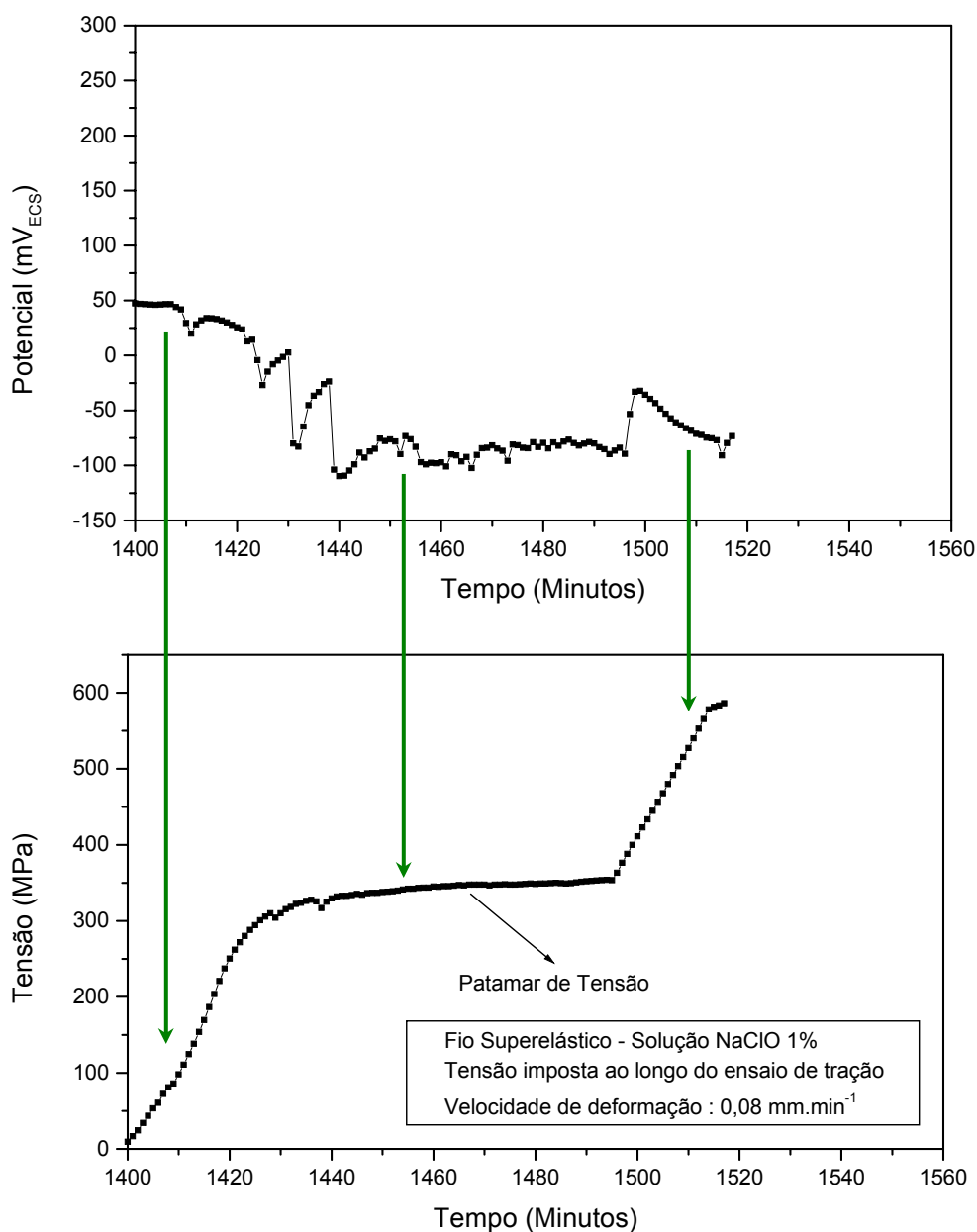


Figura 41: (a) Curvas Potencial x tempo e (b) Tensão x tempo durante tracionamento do fio superelástico imerso em solução NaClO 1%.

A avaliação da superfície lateral do fio superelástico em NaClO 1% (Figura 42) sob MEV revelou ranhuras e trincas no eixo longitudinal do fio, decorrente, provavelmente, do processo de trefilação do fio, evidenciadas após o tracionamento. O aspecto da superfície foi semelhante ao observado nos fios não tensionados após imersão no mesmo meio. Os sulcos na superfície são mais profundos, sugerindo processo de corrosão localizada incipiente.

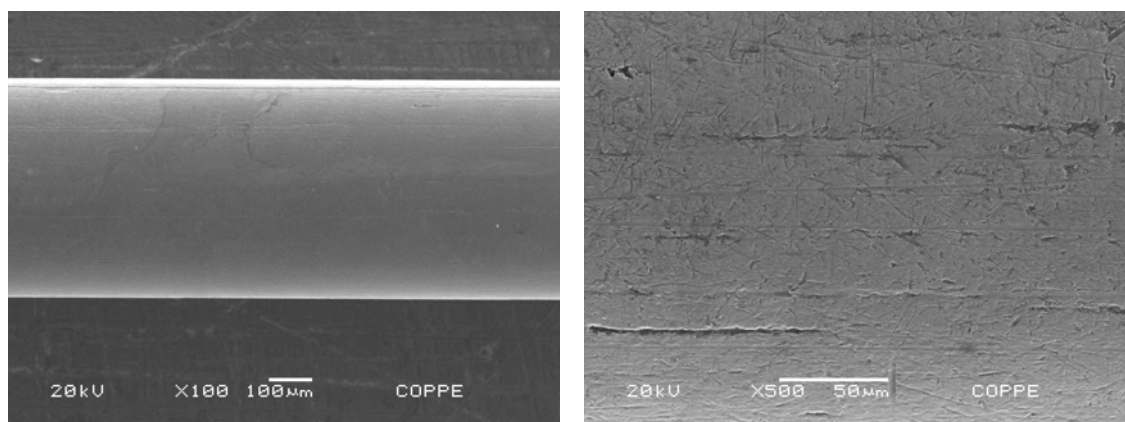


Figura 42: MEV em fio superelástico em NaClO 1% após ensaio de tração.

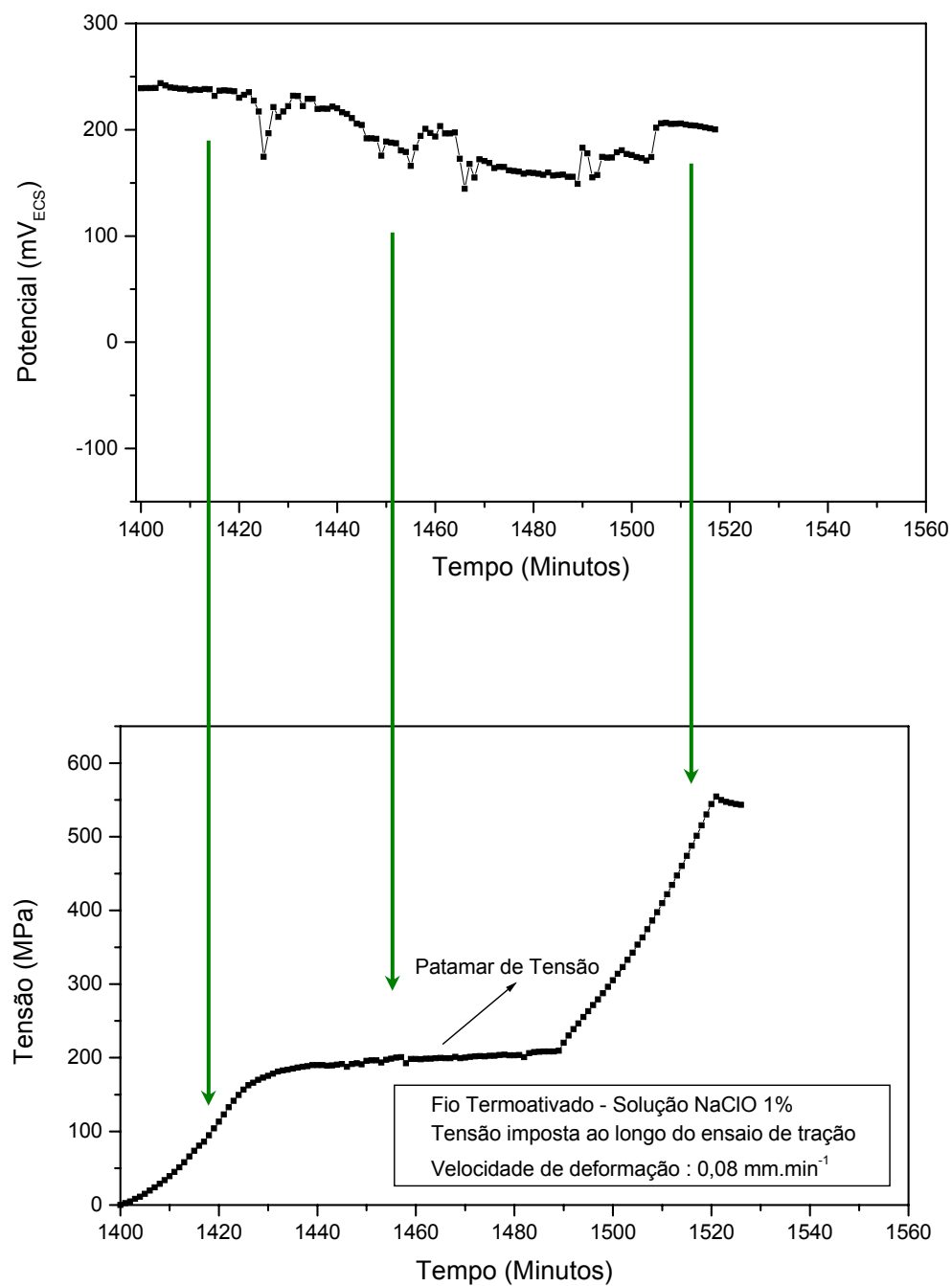


Figura 43: (a) Curvas Potencial x tempo e (b) Tensão x tempo durante tracionamento do fio termoativado imerso em solução NaClO 1%.

A observação por MEV da superfície metálica do fio superelástico em NaClO 5,25% (Figura 44). Nota-se a presença de marcas e ranhuras no eixo longitudinal do fio, provavelmente decorrente do processo de trefilação do fio, evidenciadas após o tracionamento. Uma mesma característica da superfície do fio da Figura 44 foi observada, sugerindo corrosão localizada incipiente.

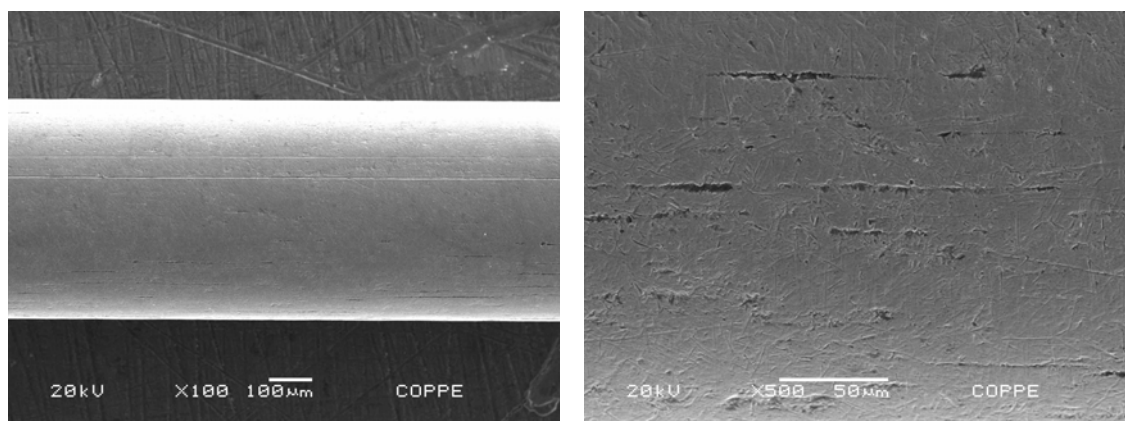
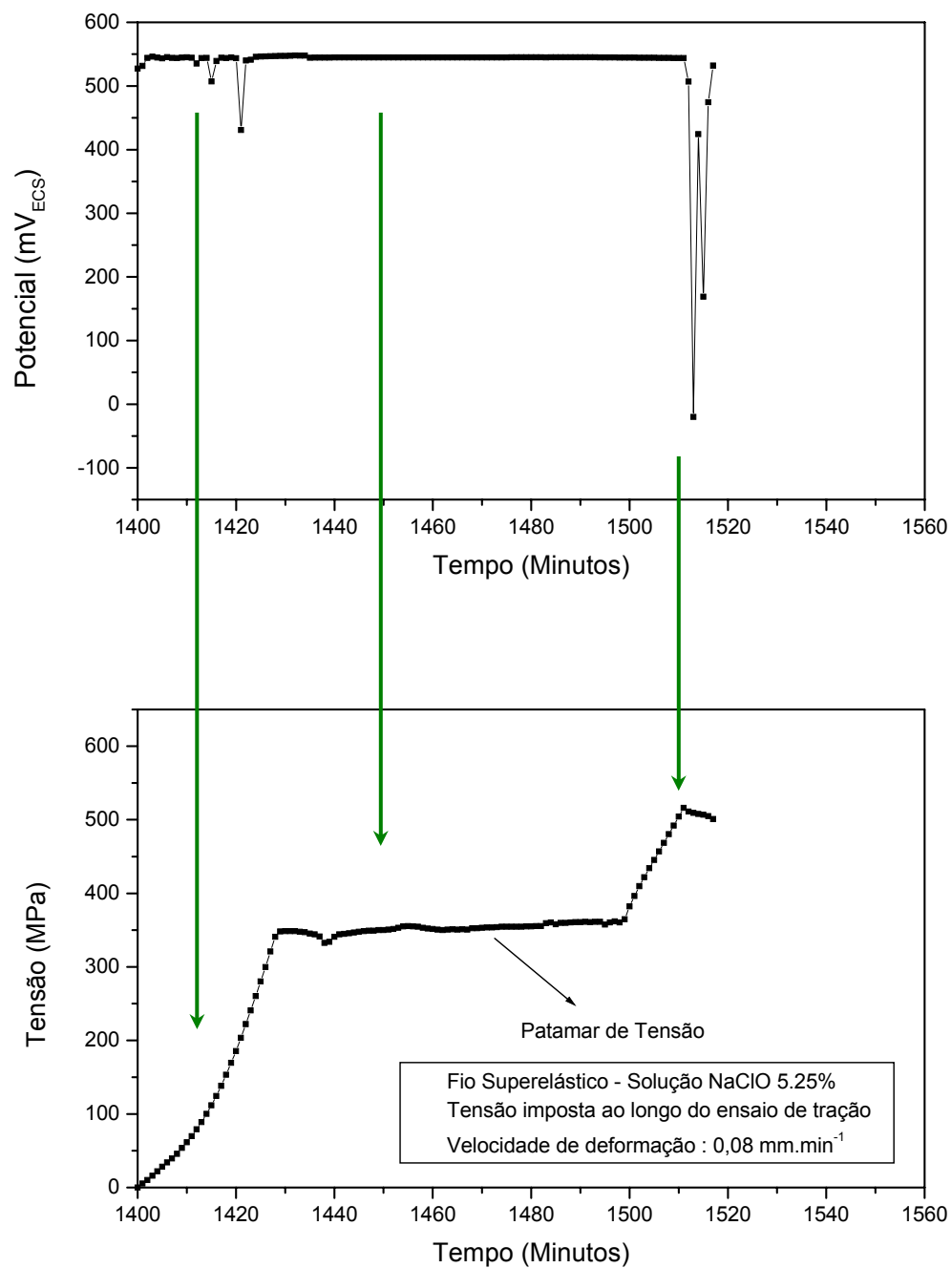


Figura 44: MEV em fio termoativado em NaClO 1% após ensaio de tração.

4.4.3.2 – Solução NaClO 5,25%



A observação por MEV da superfície metálica do fio superelástico em NaClO 5,25% (Figura 46) mostrou pequena alteração de sua superfície, não sendo visualizados pontos de ataque químico localizado. Nota-se a presença de marcas suaves dispersas na superfície do fio.

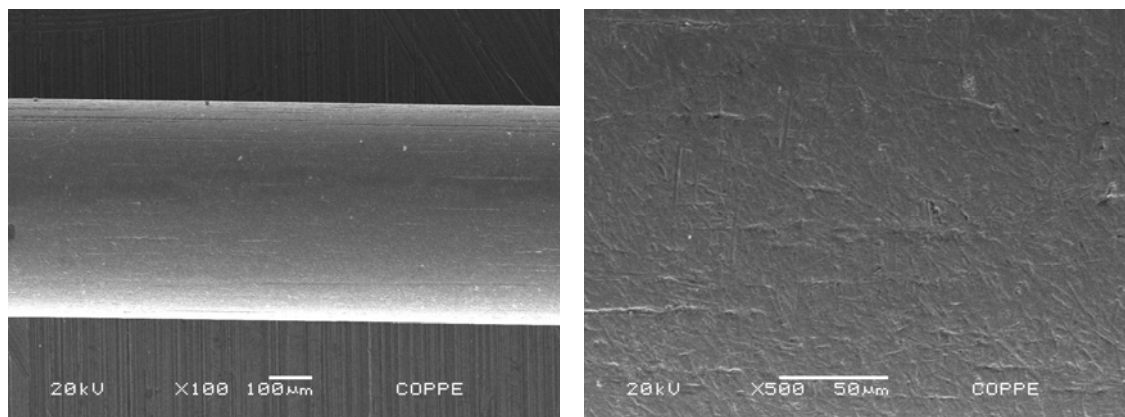


Figura 46: MEV em fio superelástico em NaClO 5,25% após ensaio de tração.

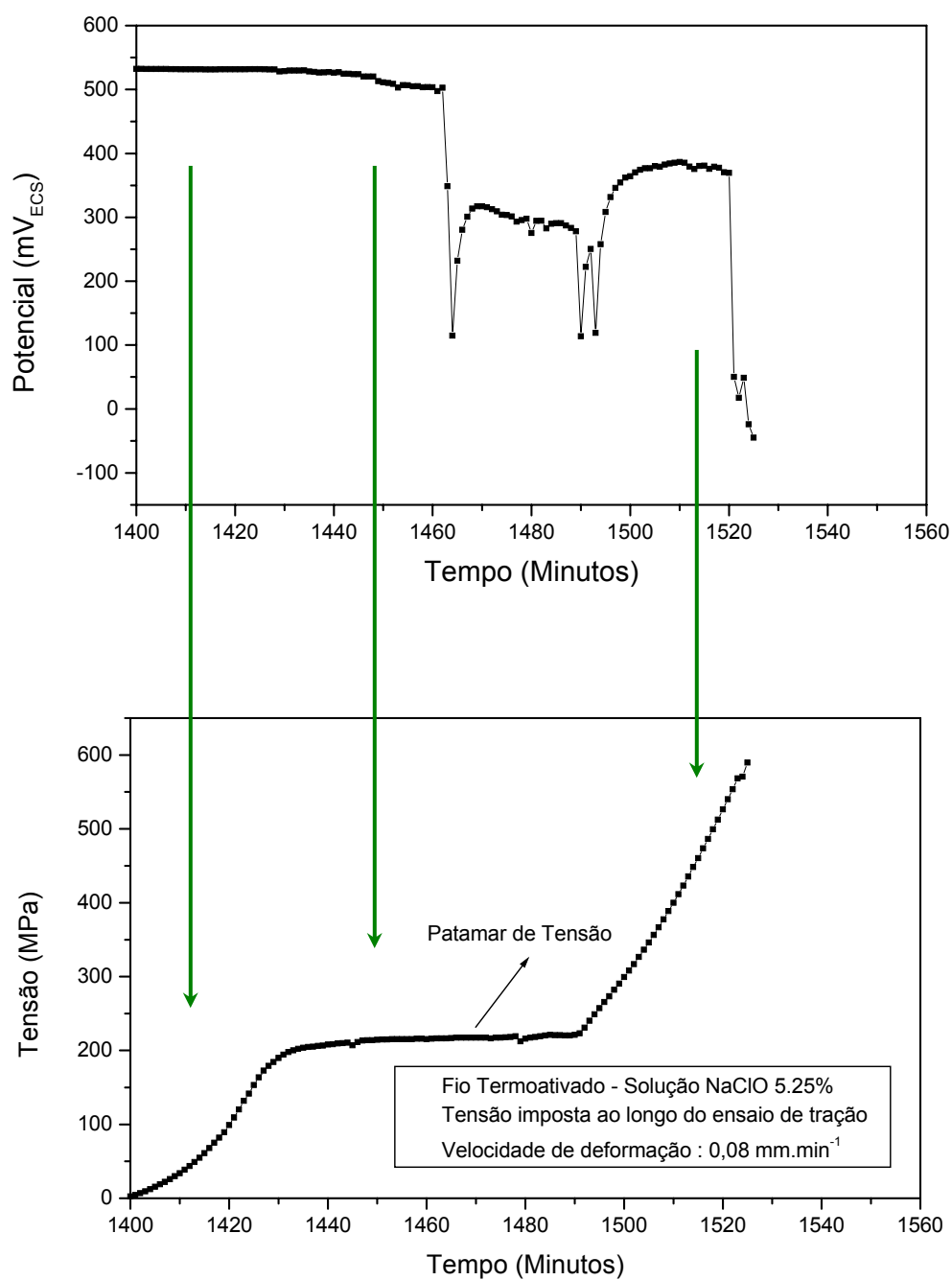


Figura 47: (a) Curvas Potencial x tempo e (b) Tensão x tempo durante tracionamento do fio termoativado imerso em solução NaClO 5,25%.

Na análise por MEV da superfície metálica lateral do fio termoativado em NaClO 5,25% (Figura 48), observa-se que permaneceu praticamente intacto, apresentando uniformidade e lisura, não sendo evidenciados pontos de ataques químicos localizados.

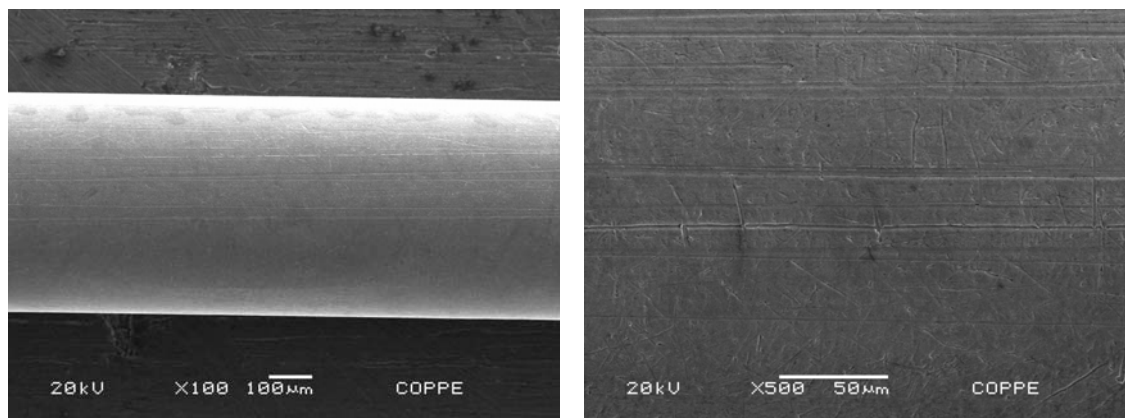


Figura 48: MEV em fio termoativado em NaClO 5,25% após ensaio de tração.

4.4.4 – Curvas Potencial *versus* Tempo Antes, Durante e Após o Ensaio de Tração

O item anterior 4.4.3 (Página 77 a 84) apresenta as curvas potencial *versus* tempo somente no período de tracionamento do fio de liga NiTi. Com a finalidade de uma apresentação mais abrangente da oscilação do potencial, a seguir, são mostrados os gráficos apresentando a variação do potencial com o tempo dos fios NiTi em solução NaClO 1% e 5,25% anterior ao tracionamento, juntamente com as variações de potencial durante o ensaio de tração e após este referido ensaio, com a manutenção da tensão constante em 600 MPa (Figura 49).

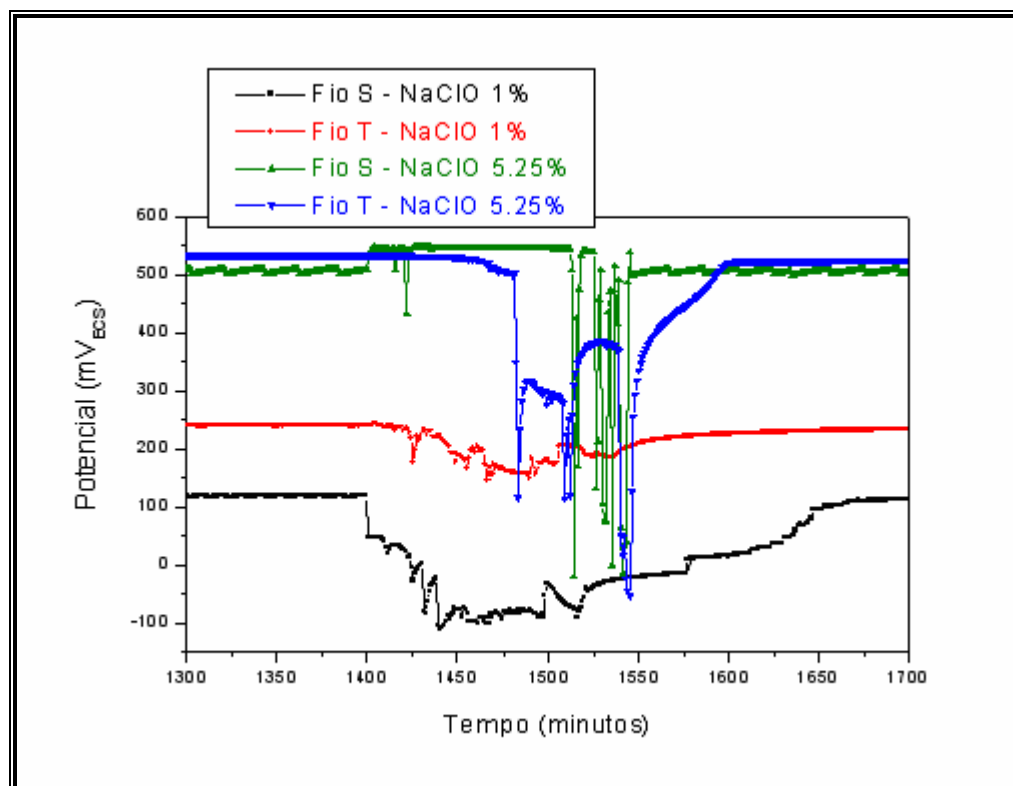


Figura 49: Curvas Potencial *versus* Tempo dos Fios de liga NiTi Superelástico e Termoativado.

Em todos os ensaios, houve estabilização dos potenciais num período de 1400 minutos, para que o tracionamento fosse realizado. Com o potencial estabilizado, foi realizado o ensaio de tração. O tracionamento foi realizado no período compreendido entre 1400 e 1520 minutos. Com esse ensaio, houve uma mudança esperada nas características da superfície do fio, que foi verificada com a instabilidade do potencial durante a tração. Quando a tensão de 600 MPa foi atingida, o tracionamento foi interrompido, a instabilidade foi reduzindo gradativamente e o potencial retornou a um valor próximo ao inicial. Os potenciais de estabilização iniciais (anteriores ao tracionamento) e finais (posteriores ao tracionamento) são relacionados na Tabela 6.

Tabela 6: Potenciais estabilizados do fio em tensões constantes de 0 MPa e 600 MPa.

AMOSTRA	Potencial em Anterior ao Tensionamento (mV_{ECS})	Potencial após Tração em Tensão Constante de 600 MPa (mV_{ECS})
NiTi Superelástico NaClO 1%	119	111
NiTi Termoativado NaClO 1%	239	232
NiTi Superelástico NaClO 5,25%	508	503
NiTi Termoativado NaClO 5,25%	532	524

4.4.5 – Ensaios de Polarização Potenciostática Anódica

A Figura 50 apresenta as curvas de polarização potenciostática anódica de dois fios superelásticos em soluções de NaClO de diferentes concentrações (1% e 5,25) após o tracionamento. Os fios foram previamente deformados até 600 MPa, sendo a tensão mantida constante. Após estabilização dos respectivos potenciais, foram iniciados os ensaios de polarização. A figura também apresenta indicações do potencial de equilíbrio Cl^-/ClO^- , considerando o pH = 12.

Os potenciais de corrosão a circuito aberto dos fios superelásticos foram 214 mV_{ECS} em NaClO 1% e 510 mV_{ECS} em NaClO 5,25%, em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS), cujo potencial é de - 242 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Cabe esclarecer que as curvas de polarização potenciostática anódica mostradas na Figura 50 foram feitas após períodos de 1700 minutos de imersão, referente à estabilização inicial do potencial com o tempo (Item 4.4.1 – Página 74), à realização da curva tensão versus deformação (Item 4.4.2 – Página 75), à variação do potencial e da tensão sob tracionamento (Item 4.4.3 – Página 78) e à estabilização do potencial após tensionamento (apresentado no Item 4.4.4 – Página 84).

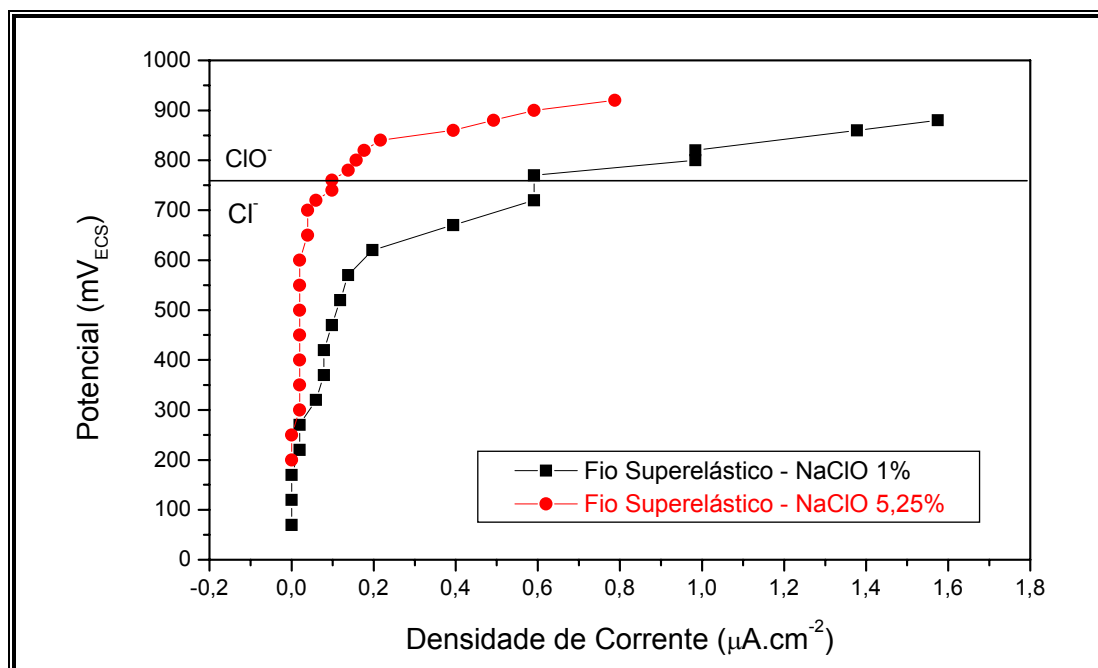


Figura 50: Polarização potenciostática anódica de dois fios superelásticos em NaClO 1% e 5,25% após o ensaio de tração.

As curvas de polarização potencioestática (Figura 50) sugerem uma diferença no comportamento anódico do fio superelástico nas duas concentrações de NaClO 1% e 5,25%. Há um deslocamento para a esquerda da curva que representa o fio em NaClO 5,25%, indicando menores valores de densidade de corrente, quando comparados à solução NaClO 1% em potenciais mais elevados. Esses valores mais elevados de corrente na solução de hipoclorito 1% foram observados nas polarizações anódicas já apresentadas, com resultado compatível com aqueles dos ensaios eletroquímicos preliminares. O aumento da densidade de corrente ocorreu no potencial em torno de 750 mV_{ECS}, que coincide com a transição do domínio de estabilidade de íon cloreto para o íon hipoclorito. Esse resultado está de acordo com o estudo de BARBOSA (2006).

Os resultados do presente trabalho não foram compatíveis aos de YOKOYAMA *et al.* (2004). Esses autores avaliaram a fratura de ligas NiTi superelásticas em solução de hipoclorito de sódio em diversas concentrações. A fratura da liga NiTi superelástica foi examinada através de testes de carregamento em soluções de 0,1, 1,0 e 5,0% de NaClO. O tempo de fratura reduziu quando a tensão aplicada excedeu a tensão crítica para transformação martensítica (martensita induzida por tensão). No presente trabalho, verificou-se que a tensão crítica para transformação martensítica apresentou valor em torno de 200 MPa para os fios termoativados e de 350 MPa para os fios superelásticos. A fratura da liga ocorreu num curto tempo, mesmo quando a concentração da solução foi de 0,1%. Nesse presente estudo, ao contrário do estudo de YOKOYAMA *et al.* (2004), as imagens em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a não relaxação de carga, mesmo acima da tensão crítica para transformação martensítica, são indícios da ausência de corrosão localizada (pite) nas duas soluções de NaClO. Apesar de uma pequena elevação das densidades de corrente encontrada na polarização anódica (Item 4.4.5 – Página 86), estas não são consideradas significativas (as densidades de corrente de ambos os fios são inferiores a 1 $\mu\text{A.cm}^{-2}$).

HAÏKEL *et al.* (1998) e BUSSLINGER *et al.* (1998) sugerem que a solução de NaClO não possui efeitos nas propriedades mecânicas das limas endodônticas em um curto tempo de imersão, o que está compatível com os resultados encontrado no presente estudo.

As Figuras 51 e 52 apresentam as imagens em MEV dos fios superelásticos após os ensaios de polarização anódica sob tensionamento descritos. Embora as densidades de corrente tenham sido mais elevadas na solução diluída, as análises das superfícies laterais dos fios em MEV nas duas soluções de NaClO mostram características semelhantes. São observadas ainda marcas e ranhuras, orientadas principalmente no eixo longitudinal dos fios, em ambos os casos. Um aspecto adicional relevante observado foi uma maior porosidade presente nos dois fios.

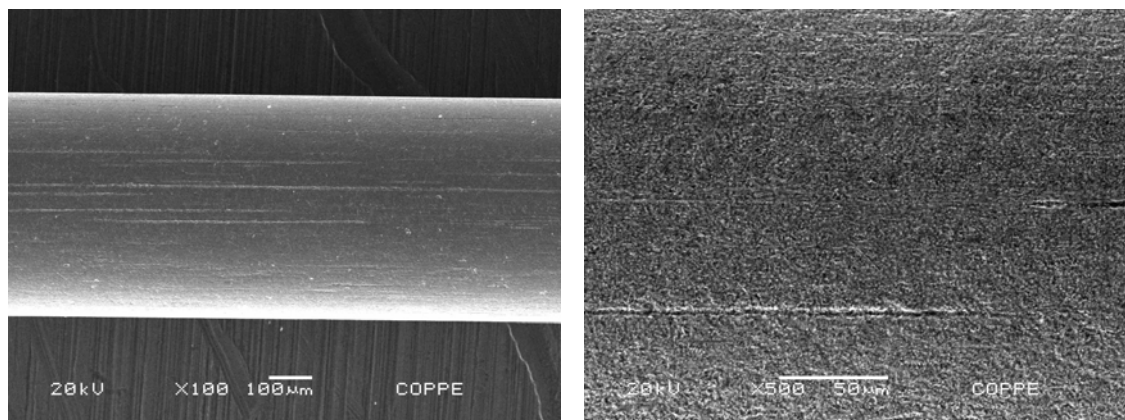


Figura 51: MEV do fio superelástico em NaClO 1% após ensaio de tração seguido de polarização potencioestática anódica.

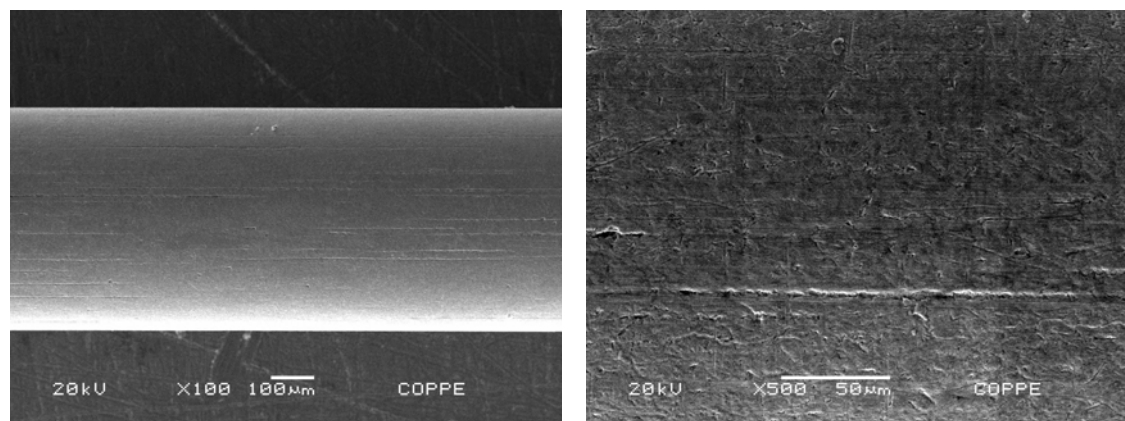


Figura 52: MEV do fio superelástico em NaClO 5,25% após ensaio de tração seguido de polarização potencioestática anódica.

A incidência ou não de corrosão localizada nos fios ensaiados nas soluções de hipoclorito de sódio sob tração pode ser melhor avaliada pelo comportamento da tensão imposta durante os ensaios de polarização.

Uma característica de grande importância foi a manutenção da tensão imposta (Figura 53), sem a ocorrência de relaxação de tensão, indicando que os eventuais processos de corrosão localizada incipiente identificados não levaram a uma perda de resistência dos fios de liga NiTi. Isso implica em uma baixa corrosividade das soluções de hipoclorito de sódio em relação aos materiais estudados e ao tempo de exposição estabelecido.

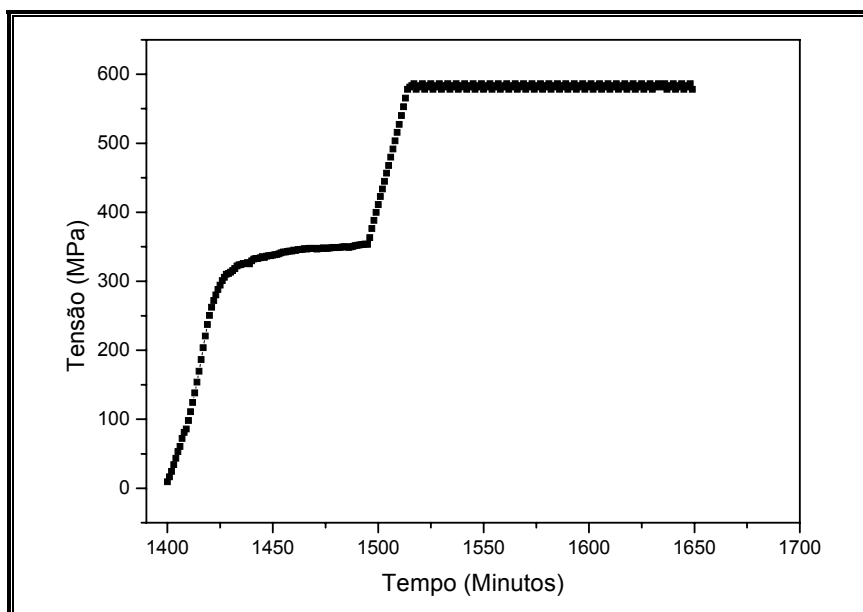


Figura 53: Tensão versus tempo durante tração, seguida de polarização. Medição realizada até 60 minutos após polarização.

4.4.6 – Ensaios de Impedância Eletroquímica

Neste tópico são abordados os resultados obtidos com a técnica de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy – sigla “EIS”) aplicada aos fios superelástico e termoativado nas soluções NaClO 1% e 5,25%. Essa técnica foi utilizada para caracterização eletroquímica do sistema utilizado.

A impedância eletroquímica envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente alternada, normalmente de baixa intensidade e diferentes valores de frequência, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável (DAMOS, 2004).

Neste ensaio, a perturbação do sistema foi feita através da aplicação de um potencial contínuo (potencial central aplicado) sobre a qual foi superimposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude. Os valores experimentais foram alocados diretamente num gráfico $-Z_i$ versus Z_r , denominado Diagrama de Nyquist, representados por um semi-círculo de raio $0,5 R_p$, referente a Resistência de Polarização (WOLYNEC, 2003). Quanto maior o raio do semi-círculo, maior será a resistência de polarização (R_p) e, conseqüentemente, maior será resistência à corrosão do material pelo eletrólito.

A seguir, são apresentadas as figuras referentes aos ensaios de impedância eletroquímica realizados nos fios superelástico e termoativado em NaClO 1% e 5,25%.

4.4.6.1 – Solução NaClO 1%

O diagrama de Nyquist apresentado na Figura 54 mostra que há uma tendência à elevação dos valores de R_p com o aumento da tensão imposta ao corpo-de-prova. Essa R_p atingiu o maior valor quando o fio encontrava-se tracionado com uma tensão constante de 400 MPa (fase martensita). O potencial nas medidas do fio não tensionado, em 200 MPa e 400 MPa eram respectivamente 345 mV_{ECS}, 350 mV_{ECS} e 335 mV_{ECS}.

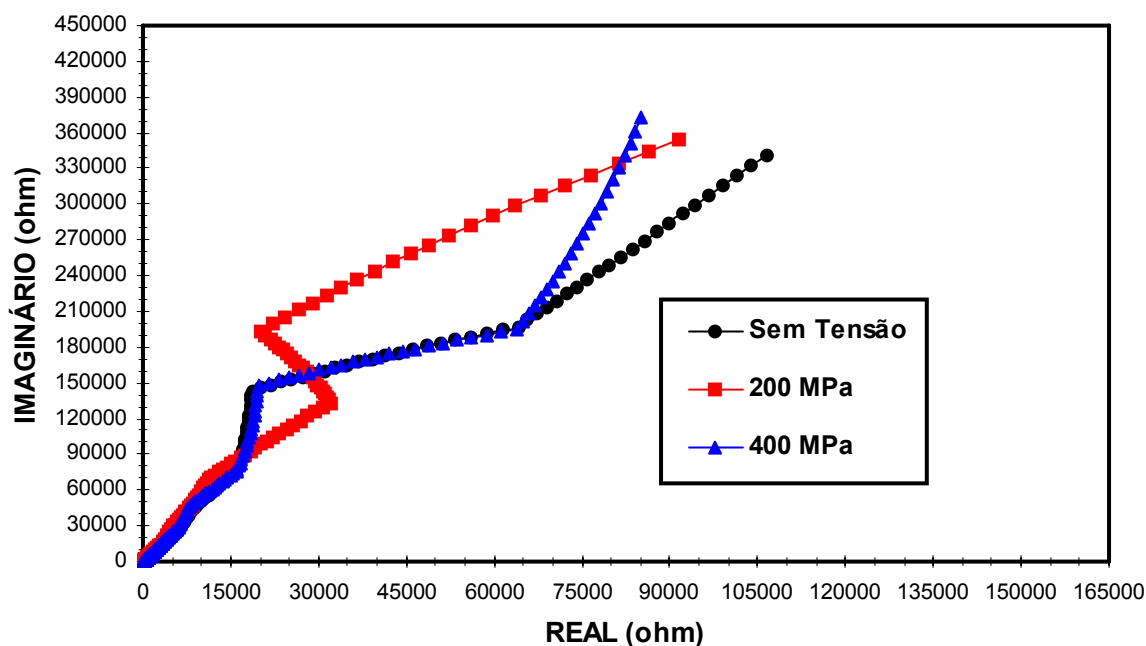


Figura 54: Medidas de Impedância do fio superelástico em solução NaClO 1% após estabilização do Potencial nas tensões 0, 200 e 400 MPa.

O ensaio de impedância com este fio superelástico em solução NaClO 1% foi seguido de MEV. A seguir, a Figura 55 mostra as imagens em MEV desses fios nos aumentos de 100 e 500 vezes. A análise em MEV do fio mostra ausência de rugosidade em sua superfície, porém marcas e ranhuras são observadas, principalmente no eixo longitudinal dos fios.

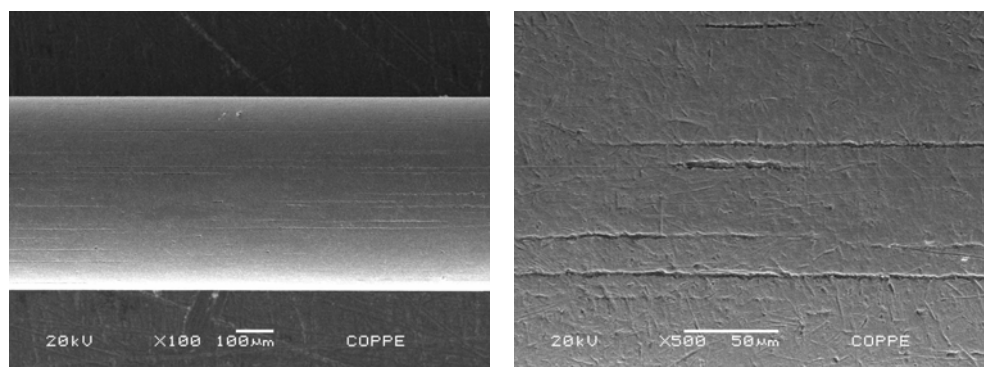


Figura 55: MEV do fio superelástico em NaClO 1% após ensaio de tração com medidas de impedância nas tensões 0, 200 e 400 MPa.

Analisando-se o diagrama de Nyquist da Figura 56, pode ser observada uma clara tendência de aumento dos valores de R_p com o aumento da tensão aplicada. A R_p era menor quando o fio não se encontrava tracionado (fase austenita). Essa resistência aumentou com o tracionamento do fio (fase martensita). O potencial nas medidas do fio não tensionado, em 100 MPa e 200 MPa eram respectivamente 242 mV_{ECS}, 260 mV_{ECS} e 270 mV_{ECS}.

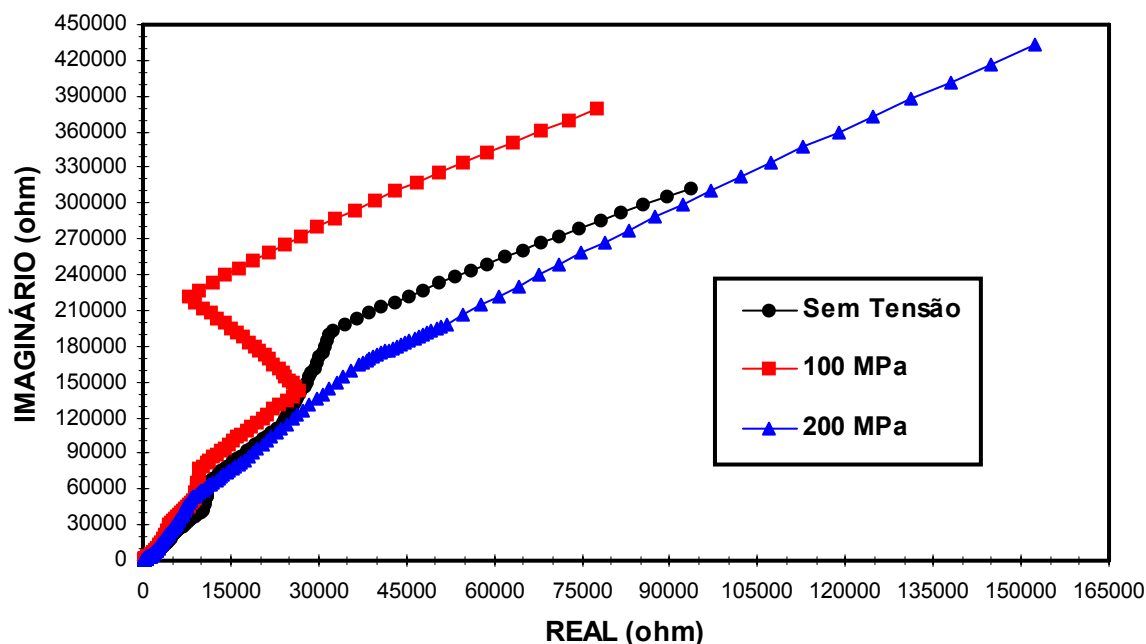


Figura 56: Medidas de Impedância do fio termoativado em solução NaClO 1% após estabilização do Potencial nas cargas 0, 100 e 200 MPa.

A avaliação da superfície lateral por MEV do fio termoativado em NaClO 1% (Figura 57) revela uniformidade, não sendo observados pites, defeitos ou precipitados.

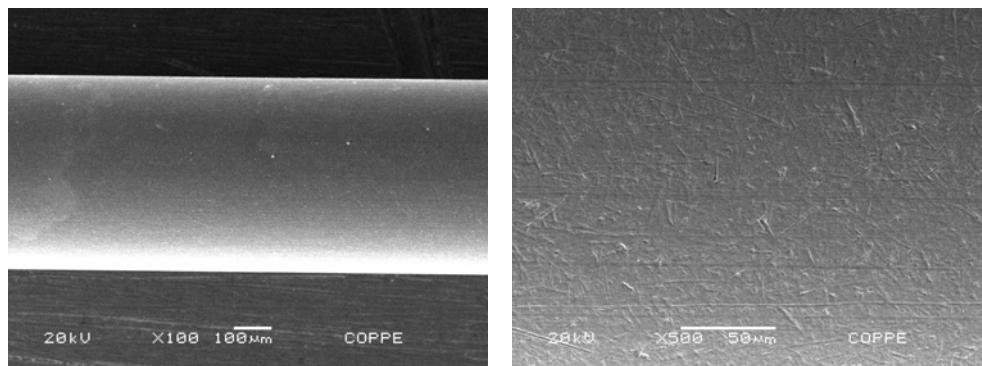


Figura 57: MEV do fio termoativado em NaClO 1% após ensaio de tração com medidas de impedância nas tensões 0, 100 e 200 MPa.

4.4.6.2 – Solução NaClO 5,25%

O diagrama de Nyquist da Figura 58, ao longo das medidas iniciais de impedância, apresenta arcos capacitivos bastante semelhantes. Nas medidas finais, verifica-se uma ligeira tendência ao aumento do valor de R_p com a aplicação de tensão no valor de 400 MPa (fase martensita). O potencial nas medidas do fio não tensionado, em 200 MPa e 400 MPa eram respectivamente 535 mV_{ECS}, 537 mV_{ECS} e 539 mV_{ECS}.

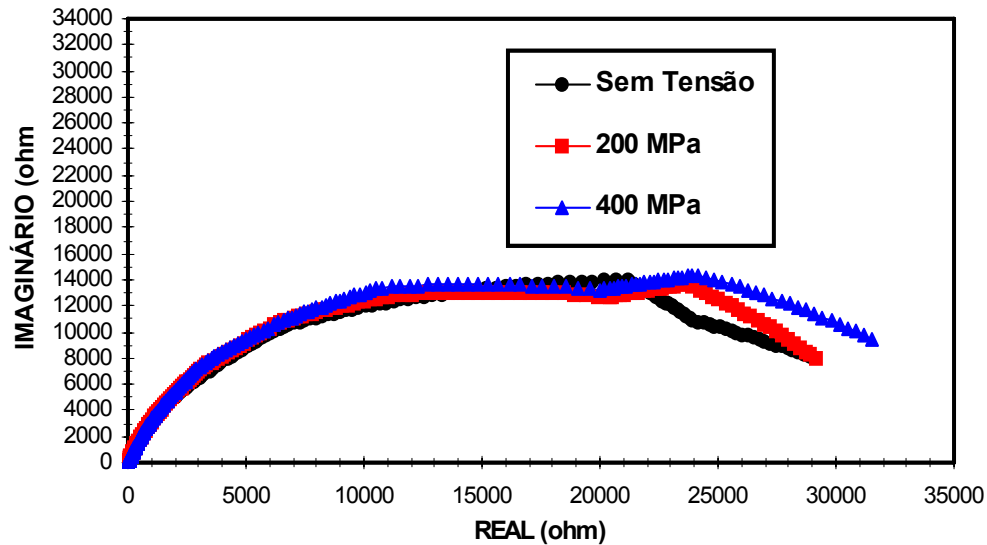


Figura 58: Medidas de Impedância do fio superelástico imerso em solução NaClO 5,25% após estabilização do Potencial nas cargas 0, 200 e 400 MPa.

A observação por MEV da superfície do fio superelástico em NaClO 5,25% (Figura 59) manteve-se praticamente inalterada, não sendo visualizados pontos de corrosão localizada. Nota-se a presença de marcas suaves no longo eixo do fio, provavelmente, devido ao processo de trefilação do fio, evidenciadas após o tracionamento.

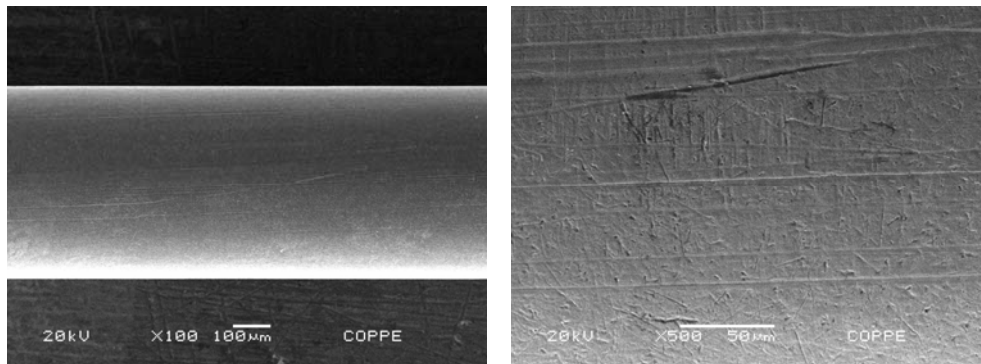


Figura 59: MEV do fio superelástico em NaClO 5,25% após ensaio de tração com medidas de impedância nas tensões 0, 200 e 400 MPa.

A Figura 60 apresenta um diagrama de impedância com um claro aumento da R_p com a elevação do tensionamento do fio. O potencial nas medidas do fio não tensionado, em 100 MPa e 200 MPa eram respectivamente 546 mV_{ECS}, 554 mV_{ECS} e 554 mV_{ECS}.

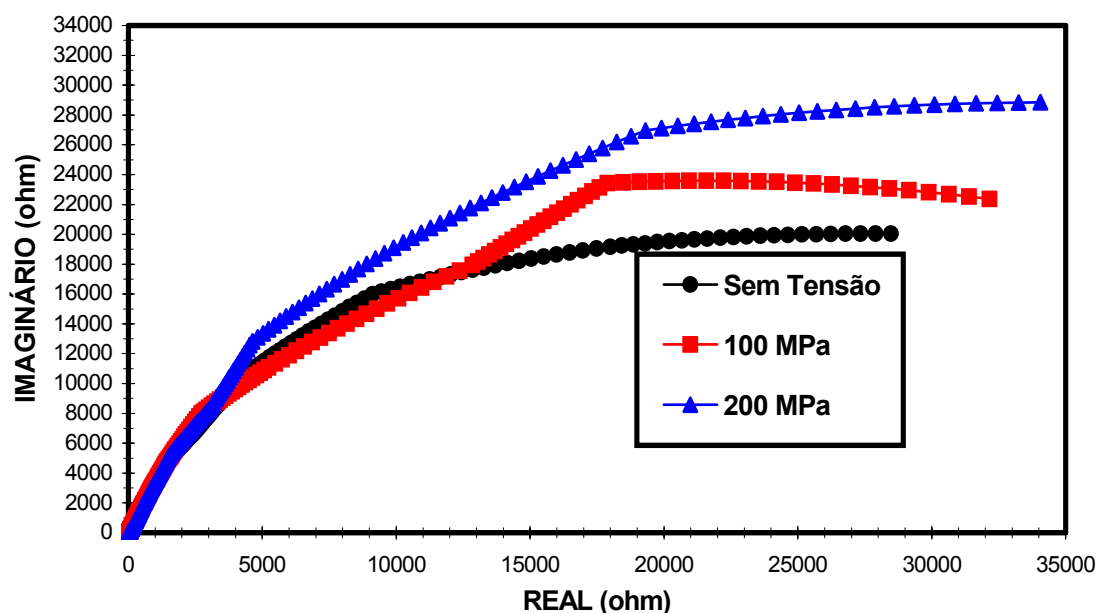


Figura 60: Medidas de Impedância do fio termoativado imerso em solução NaClO 5,25% após estabilização do Potencial nas cargas 0, 100 e 200 MPa.

Na análise por MEV da superfície metálica do fio termoativado em NaClO 5,25% (Figura 61), constatou-se sua uniformidade, não sendo observados pontos de ataques químicos localizados.

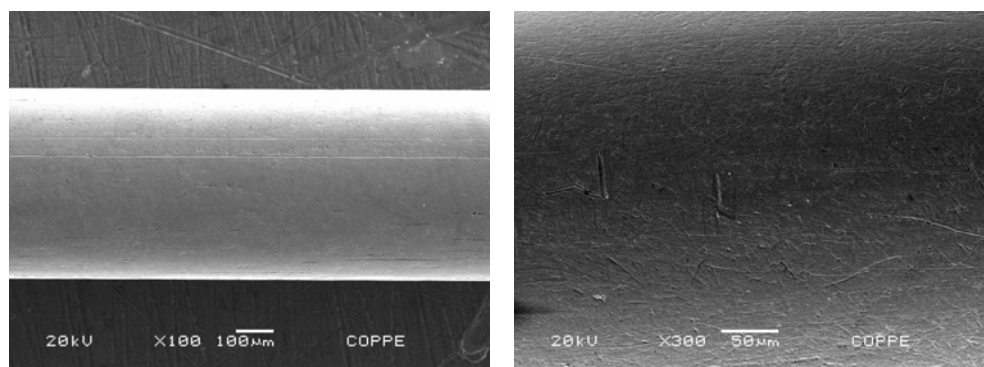


Figura 61: MEV do fio termoativado em NaClO 5,25% após ensaio de tração com medidas de impedância nas tensões 0, 100 e 200 MPa.

Os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica assemelharam-se nos experimentos, havendo aumento de resistência de polarização, conforme a tensão aplicada era elevada.

O comportamento eletroquímico sob tração dos fios de liga NiTi avaliados nas soluções de hipoclorito de sódio pode ser melhor entendido pela análise das figuras 62 a 65, onde se representa os valores dos potenciais de eletrodo ao longo dos ensaios de tração em função da tensão imposta ao material. Consta-se que as variações de potencial induzidas pela deformação são transientes. O potencial tende a se tornar mais negativo com o tensionamento, mas retorna para seus valores iniciais quando a tensão se estabiliza.

No fio superelástico em NaClO 1% (Figura 62), houve grande variação de potencial, sendo que houve aumento da instabilidade do potencial no patamar de tensão. A estabilização inicial do potencial no fio não tensionado ocorreu em 119 mV_{ECS}. Com o início do tensionamento, o potencial reduziu, tornando-se bastante instável no patamar de tensão. Com o final do patamar de tensão, o material apresenta-se totalmente na fase martensita induzida por tensão. Nesse estágio, o potencial aumenta ligeiramente. O tracionamento é interrompido em 600 MPa, onde a tensão é mantida constante. O potencial aumenta gradativamente até se estabilizar em 111 mV_{ECS}, retornando a um potencial próximo ao inicial.

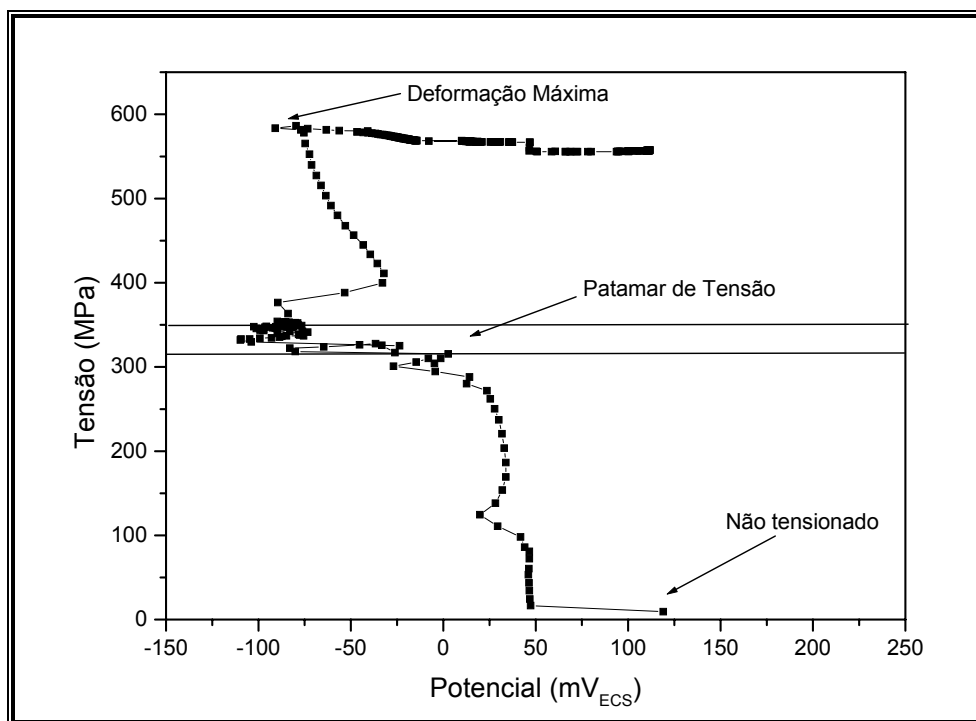


Figura 62: Gráfico Tensão x Potencial do fio superelástico em NaClO 1%.

Após 60 minutos, foi constatado que não houve relaxação da tensão. Essa manutenção da tensão imposta é uma indicação importante da inexistência de processo mais severo de corrosão localizada. A ocorrência de pites levaria a uma relaxação da carga por um efeito de relaxação de tensões, o que não ocorreu efetivamente, apesar das variações de potencial.

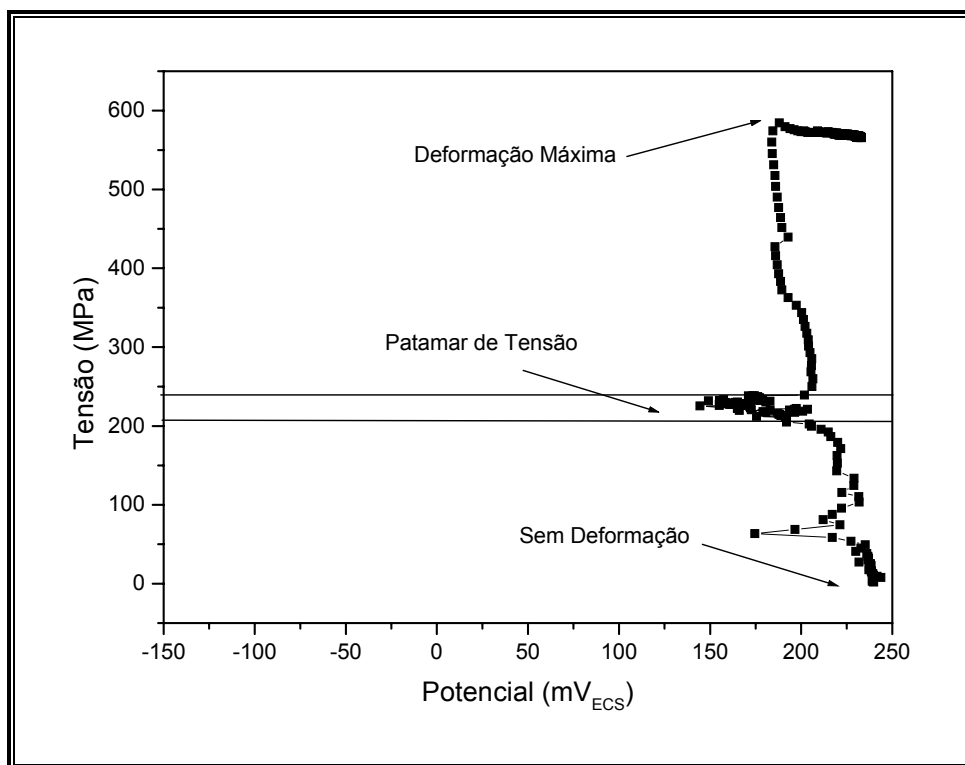


Figura 63: Gráfico Tensão x Potencial do fio termoativado em NaClO 1%.

No fio termoativado em NaClO 1% (Figura 63), o potencial apresentou variações moderadas, havendo aumento da instabilidade de potencial no patamar de tensão.

O potencial do fio não tensionado se estabilizou em 239 mV_{ECS}. Houve uma redução significativa do potencial no patamar de tensão, seguido de uma elevação desse potencial após seu término. O potencial final com tensão constante em 600 MPa estabilizou em 232 mV_{ECS}. Foi constatado também que não houve relaxação da tensão.

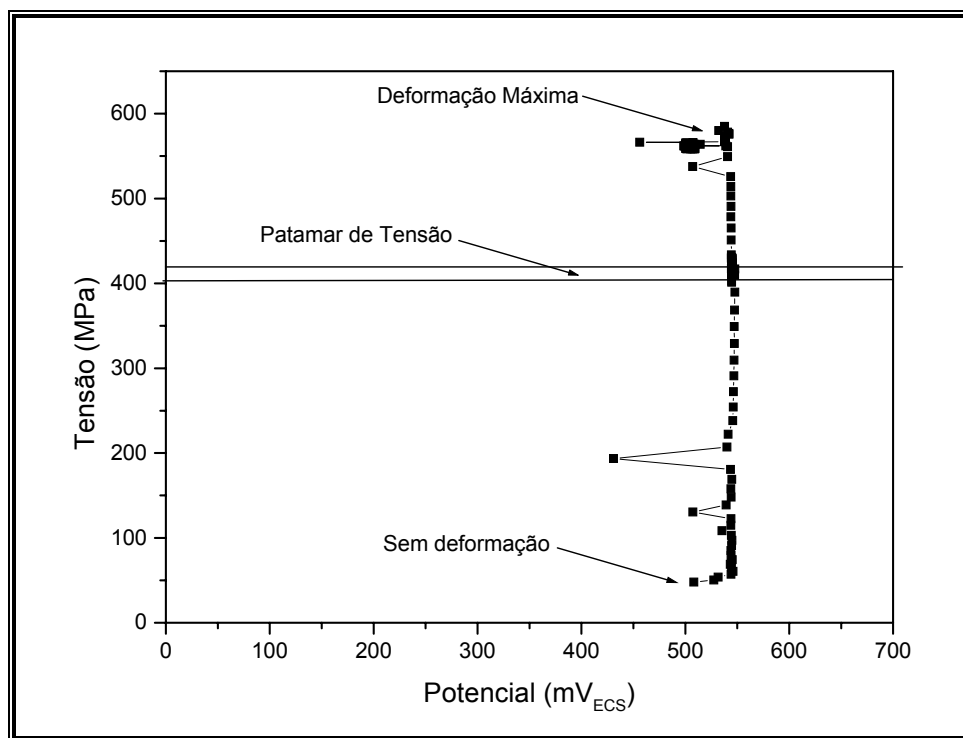


Figura 64: Gráfico Tensão x Potencial do fio superelástico em NaClO 5,25%.

O fio superelástico em NaClO 5,25% (Figura 64) não apresentou grande variação de potencial. No patamar de tensão, não houve aumento da instabilidade do potencial.

O fio não tensionado teve o potencial estabilizado no valor de 508 mV_{ECS}. O potencial pouco variou ao longo do tracionamento, inclusive durante o patamar de tensão. O potencial do fio mantido a uma tensão constante de 600 MPa estabilizou em 503 mV_{ECS}. Verificou-se a mesma condição dos fios anteriores, onde não houve relaxação de tensão.

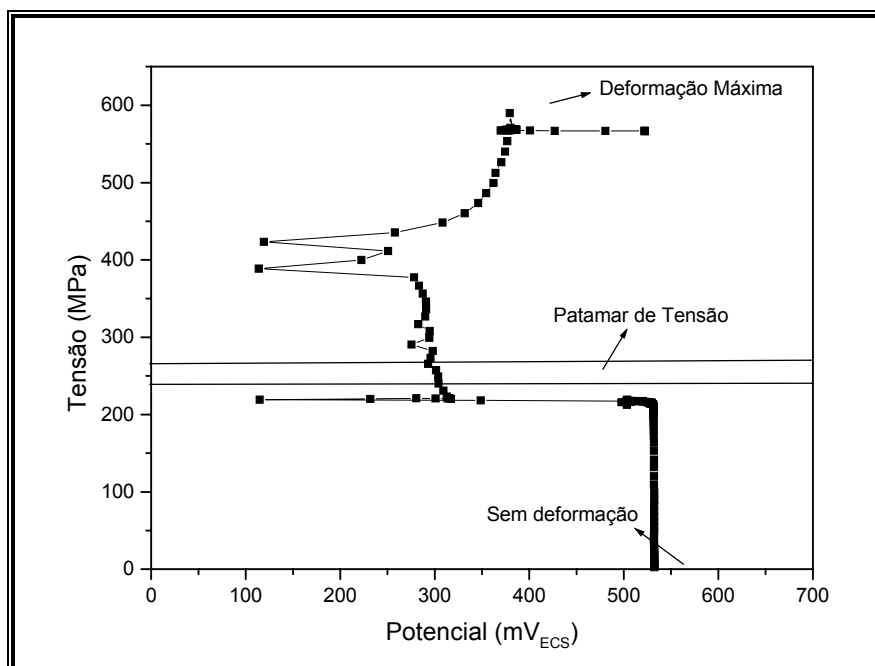


Figura 65: Gráfico Tensão x Potencial do fio termoativado em NaClO 5,25%.

No fio termoativado em NaClO 5,25% (Figura 65), houve grande variação de potencial não só no patamar de tensão, mas também ao longo de todo ensaio de tração.

A estabilização do potencial do fio de liga NiTi, antes do tensionamento, se deu em 532 mV_{ECS}. Antes mesmo do patamar de tensão, houve redução significativa do potencial. A elevação desse potencial iniciou com o fio em tensão constante de 600 MPa até atingir 524 mV_{ECS}. Constatou-se, como nos fios anteriores, a ausência de relaxação da tensão.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por meio de ensaios de tração, associados à polarização anódica e impedância eletroquímica realizados com a finalidade de avaliar a resistência à corrosão em solução de hipoclorito de sódio (NaClO), nos conduz às seguintes conclusões:

1) Apesar das densidades de corrente elevadas nas soluções de hipoclorito de sódio 1% e 5,25%, não foi verificada corrosão localizada intensa. As soluções de hipoclorito de sódio nas duas concentrações não promovem corrosividade intensa no níquel-titânio. Aumento da densidade de corrente nos ensaios de polarização anódica é interferido por reações eletroquímicas envolvendo o eletrólito na transição do domínio de estabilidade dos íons cloreto (Cl^-) para os íons hipoclorito (ClO^-). solução mais diluída (NaClO 1%) apresentou densidade de corrente superior do que a mais concentrada (NaClO 5,25%). Mesmo considerando a presença de reações eletroquímicas envolvendo o eletrólito, o NaClO 1% apresentou comportamento ligeiramente mais agressivo do que o NaClO 5,25%.

2) A deformação induzida por tensionamento do NiTi não influencia sua resistência à corrosão ao hipoclorito de sódio. Durante o tracionamento, o potencial se torna consideravelmente instável, porém não é afetado pela deformação já que, quando o tensionamento é interrompido, ele retorna a um valor próximo ao inicial. A análise das imagens em MEV e a não relaxação de tensão indicam a não ocorrência de corrosão localizada.

3) A solução mais diluída apresenta valores inferiores de potencial em relação à solução mais concentrada, o que implica em menor poder oxidante, que foi verificado nas curvas redox com a platina, e maior possibilidade de corrosão.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1) Avaliação da resistência à corrosão da liga NiTi ao NaClO sob tensionamento em concentrações mais baixas e em concentrações mais altas do que as utilizadas no presente estudo.

2) Realização de curvas redox em concentrações mais baixas e mais altas do que as utilizadas no presente estudo.

3) Realização de ensaios eletroquímicos do NaClO com controle de potencial anódico e catódico.

4) Avaliação da resistência à corrosão sob tensionamento de limas endodônticas rotatórias de liga NiTi em solução NaClO.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREASEN G.F., BIGELOW H., ANDREWS J.G. *55 Nitinol wire: Force developed as a function of "elastic memory"*. Australian Dental Journal Vol. 24, nº3, pp. 146 - 149 (1979).
- ANDREASEN G.F., HILLEMANN T.B. *An evaluation of 55 cobalt substituted Nitinol wire for use in orthodontics*. J Am Dent Assoc Vol. 82, nº 6, pp. 1373 - 1375 (1971).
- ARANHA, V.M.S. www.dente.odo.br/endo.htm (Abril, 2008).
- AZEVEDO, L.B.C. *Avaliação da resistência à corrosão de fios NiTi termo-ativado e superelástico em presença de íons fluoreto*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BAHIA M.G.A., MARTINS R.C., GONZALEZ B.M., BUONO V.T.L. *Physical and Mechanical characterization and the influence of cyclic loading on the behaviour of nickel-titanium wires employed in the manufacture of rotary endodontic instruments*. International endodontic Journal, Vol. 38, pp. 795 - 801 (2005).
- BARBOSA, F.O.G. *Estudo do Mecanismo de Fratura por Fadiga sob Corrosão de Limas Endodônticas Rotatórias K3 de NiTi – Influência do NaClO*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2006).
- BASTIN G.F., RIECK G.D. *Diffusion in the Titanium-Nickel System: Occurrence and Growth of the various intermetallic compounds*. Metallurgical Transactions, Vol. 5, pp. 1817 - 1826 (August, 1974).
- BOURAUUEL C., FRIES T., DRESCHER D., PLIETSCH R. *Surface roughness of orthodontic wires via atomic force microscopy, laser specular reflectance and profilometry*. European journal of orthodontic, pp. 79 - 92 (1998).
- BLUM J.Y., COHEN A., MACHTOU P., MICALLEF J.P. *Analysis of forces developed during mechanical preparation of extracted teeth using ProFile NiTi rotary instruments*. I Endod J, Vol. 32, pp. 24 - 31 (1999).
- BUCHANAN L.S. *Anti-curvature dental root canal shaping file*. US Patent: 4836780 (June, 1989).
- BUCHANAN L.S. *The standardized-taper root canal preparation - Part 1. Concepts for variably tapered shaping instruments*. International Endodontic Journal 33 (6): 516 – 529 (November, 2000).
- BUEHLER, W. and WILEY, R.[1961] *"The Properties of TiNi and Associated Phases"* Rept. NOLTR 61-75 [AD 266607], U.S. Naval Ordnance Laboratory.

- BUSSLINGER, B. SENER & F. BARBAKOW *Effects of Sodium Hypochlorite on Nickel-Titanium Lightspeed Instruments*. International Endodontic Journal Vol. 31, pp. 290 -4 (1998).
- CAMPISTA, C.S. *Comportamento mecânico de ligas com efeito memória – relação do processamento termomecânico com a eficiência em tratamento ortodôntico*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2005).
- CALLISTER JR, W. D. *Materials Science and Engineering a Introduction*. Sexta edição, New York, (2002).
- COHEN S., BURNS R.C. *Caminhos da Polpa*. Sétima Edição, Guanabara Koogan, 1998.
- COLGATE
<http://www.colgate.com.br/app/Colgate/BR/OC/Information/OralHealthBasics/CheckupsDentProc/RootCanalTreatments/WhatIsRootCanalTreatment.cvsp>
- COOLIDGE E.D. *Studies of germicides for the treatment of root canals*. J. Am. Det. Assoc., Vol. 16, nº 4, pp. 698 - 712 (1929).
- COSTA C., ALONSO-FALLEIROS N., Santos M. *Análise Morfométrica da Corrosão de Três Instrumentos Rotatórios de Níquel-Titânio*. Endod. 2 (2000).
- DAMOS F.S., MENDES R.K., KUBOTA L.T. *Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores*. Química Nova. Vol. 27, nº.6, São Paulo (Nov./Dec. 2004).
- DARABARA, M., BOURITHIS, L., ZINELIS S., et al. *Susceptibility to localized corrosion of stainless steel and NiTi endodontic instruments in irrigating solutions*. International Endodontic Journal, Vol. 37, pp. 705 - 710 (2004).
- DAUGHERTY D., GOUND T., COMER T. *Comparison of Fracture Rate, Deformation Rate, and Efficiency Between Rotary Endodontic Instruments Driven at 150 rpm and 350 rpm*. J Endod, Vol. 27, nº2: 93 - 95 (2001).
- DESROCHES, R. e SMITH, B. *"Shape memory Alloys in Seismic Resistant Design and Retrofit a Critical Review of the State of the Art, Potential and Limitations"*. Engineering Structures (April, 2003)
- DIETZ D.B., DI FIORI P.M., BAHCALL J.K., LAUTENSCHLAGER E.P. *Effect of rotational speed on the breakage of nickel-titanium rotary files*. J Endod, Vol. 25, nº 2, pp. 68 - 71 (2000).
- DUERIG T.W., PELTON A.R., STOCKEL D. *The utility of superplasticity in medicine*. Biomed Mater Engng 6: 255 - 266 (1996).
- DUERIG T.W., PELTON A.R. *Ti-Ni Shape Memory alloys*. Materials Properties Handbook: Titanium alloys, pp. 1035 - 1048 (1994).

- DUWEZ P., TAYLOR J.L. *The Structure of Intermediate Phases in Alloys of Titanium with Iron, Cobalt and Nickel*. Transactions AIME, Vol. 188, Journal of Metals, pp. 1173 - 1176 (September, 1950).
- ESPOSITO P., CUNNINGHAM C. *A comparison of canal preparation with nickel-titanium and stainless steel instruments*. Journal of Endodontics , Vol. 21 , Issue 4 , pp. 173 - 176 (1995).
- ESTRELA C. *Ciência Endodôntica*, Volume 1, Artes Médicas, São Paulo (2004).
- FERNANDES F.M.B. *Ligas com Memória de Forma*. Dissertação de M.Sc., Departamento de ciência dos Materiais / CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa (Abril, 2006).
- GABEL W., HOEN M., STEIMAN H.R. Effect of rotational speed on nickel-titanium file distortion. Journal of Endodontics, Vol. 25, pp. 752 - 754 (1999).
- GAMBARINI G. *Cyclic fatigue of ProFile rotary instruments after prolonged clinical use*. International Endodontic Journal. 34(5): 386 - 389, (July, 2001).
- HAND R.E., SMITH M.L., HARRISON J.W. *Analysis of the effect of dilution on the necrotic tissue dissolution property of sodium hypochlorite*. Journal of Endodontics 4(2): 60 - 64 (February, 1978).
- HAIKEL Y., SERFATY R., WILSON P., SPEISSER J.M., ALLEMANN C. *Mechanical properties of nickel-titanium endodontic instruments and the effect of sodium hypochlorite treatment*. J. of Endodontics vol. 24, n^o 11, pp. 731 - 735 (November, 1998).
- HAIKEL Y., SERFATY R., WILSON P., SPEISSER J.M., ALLEMANN C. *Cutting efficiency of nickel-titanium endodontic instruments and the effect of sodium hypochlorite treatment*. J. of Endodontics vol. 24, n^o 11, pp. 736 - 739 (November, 1998).
- HODGSON D.A., WU M.H., BIERMANN R.J. *Capítulo Shape memory Alloys*. Metals Handbook – Vol. 2, Ed. 10, Properties and selection: Non Ferrous Alloys and special- Purpose materials, ASM International, 1990.
- KIM H., JOHNSON J.W. *Corrosion of stainless steel, nickel-titanium, coated nickel-titanium and titanium orthodontic wires*. The Angle Orthodontist. Vol. 69, n^o 1, pp. 39 - 44, Janeiro/Fevereiro. 1999.
- LEE J.H., PARK J.B., ANDREASEN G.F., LAKES R.S. *Thermomechanical study of NiTi alloys*. J Biomed Mater Res 22(6), pp. 573 - 588 (June, 1988).
- LOPES, H.P., SIQUEIRA JR F., ELIAS C. Instrumentos Endodônticos. In: LOPES, H.P., SIQUEIRA JR F. *Endodontia. Biologia e Técnica*. 1^a ed., Cap. 16, pp. 273 - 318, Medsi, Rio de Janeiro (1999).

- LOPES H.P., ELIAS C.N. *Fratura dos instrumentos endodônticos de níquel-titânio acionados a motor. Fundamentos teóricos e práticos*. Ver. Bras. Odontol. Vol. 58, pp. 207 - 210 (2001).
- LOPES H.P., ELIAS C.N., SIQUEIRA JUNIOR J.F. Defeitos do processo de fabricação de instrumentos endodônticos tipo K. *Revista Paulista de Odontologia* 24(5): 4-7 (Setembro/Outubro, 2002).
- LEONARDO M. *Endodontia: Tratamento de Canais Radiculares, Princípios Técnicos e Biológicos*. Artes Médicas, São Paulo, 2005.
- LEMOS. www.endo-e.com/prep_quimico_cirurg.htm (2008)
- LIN H.C., LIN K. M., CHEN Y. C. *A Study on the Machining Characteristics of NITI Shape Memory Alloys*. *Journal of Materials Processing Technology* Vol. 105, pp. 327 - 332 (2000).
- LIU Y, CHEN X, MC CORMICK P.G. *Effect of low temperature ageing on the transformation behaviour of near-equiatomic NiTi*. *J. Mat. Sci.* Vol. 32, pp. 5979 - 5984 (1997)
- MACHTOU P. *Endodontic Canal Preparation: Advances in Rotary Instrumentation*. *Pract. Periodont. Aest. Dent.* Vol. 10, pp. 937 - 940 (1998).
- MACHTOU P., AMOR J., MARTIN D. *Mechanized endodontics: the ProTaper system – Principles and clinical protocol*. *Rev. Odont. Stomat.* Vol. 31, pp. 33 - 42 (2002).
- MAGNABOSCO R. *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 1995, 181 p.
- MARGOLIN H., ENCE E., NIELSEN J.P. *Titanium-Nickel Phase Diagram*. *Transactions AIME, Journal of Metals*, pp 243-247 (February, 1953)
- MASSALSKI T.B., OKAMOTO H., SUBRAMANIAN P.R., KACPRZAK L. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Segunda Edição, Vol. 3, ASM International (1990).
- MELTON K.N., HARRISON J.D. *Corrosion of NiTi based shape memory alloys*. SMTS-94: The First Conference on Shape Memory and superelastic Technologies; Pacific Grove, CA, USA, 7- 10 March 1994. pp. 187-196 (1995).
- MILLER D.A, LAGOUDAS D.C. *Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi*. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 308, Issues 1 – 2, pp. 161 – 175 (June, 2001).
- MIYAI K., EBIHARA, A., HAYASHI, Y. *Influence of phase transformation on the torsional and bending properties of nickel-titanium rotary endodontic instruments*. *International Endodontic Journal*, Vol. 39, pp. 119-126 (2006).

- MIZAR S.P. *Thermomechanical characterization of Nitinol and Nitinol based structures using ACES methodology*. Tese de D.Sc., Worcester Polytechnic Institute (2005). Shape Memory Alloys, Inc <http://www.wpi.edu/Pubs/ETD/Available/etd-021606-104515/unrestricted/SMIZAR.pdf>
- MIZE S.B., CLEMENT D.J., PRUETT J.P. Effect of sterilization on cyclic fatigue of rotary nickel-titanium endodontic instruments. *Journal of Endodontics*, Vol. 24, pp. 843 – 847 (1998).
- MOORER, W. R. ; WESSELINK, P. R. *Factors promoting the tissue dissolving capability of sodium hypochlorite*. *Int Endod J*, Vol. 15, n^o 4, pp. 187-196 (October, 1982).
- NISHIDA M., WAYMAN C.M., HONMA T. *Precipitation Processes in Near-Equiatomic TiNi Shape memory Alloys*. *Metallurgical Transactions A*, Vol. 17A, pp. 1505 - 1515 (September, 1986).
- NÓVOA X.R., MARTIN-BIEDMA B., VARELA-PATIÑO P., COLLAZO A., MACÍAS-LUACES A., CANTATORE G., PÉREZ M.C., MAGÁN-MUÑOZ F. The corrosion of nickel-titanium rotary endodontic instruments in sodium hypochlorite. *International Endodontic Journal*, Vol. 40, pp. 36 – 44 (2007).
- OLIVEIRA J.R. *Aplicação de Métodos Eletroquímicos para a Avaliação da Corrosividade do Solo*. Tese de M.Sc., Prog. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, UFRJ (2007), 17 p.
- OTSUKA K., REN X. The role of softening in elastic constant c_{44} in martensitic transformation. *Scripta Materialia*, Vol. 38 ; Issue11 (May, 1998).
- PÉCORA D.J. *Aspectos Gerais dos Instrumentos Endodônticos de Níquel-Titânio Rotacionados de 150 a 600 rpm* http://www.forp.usp.br/restauradora/endodontia/temas/instrumental/niti_rotatorios.html
- POOLE D.M., HUME-ROTHERY W. *The equilibrium diagram of the system nickel-titanium*. *J. Inst. Metals*; Vol: 83, pp. 473 - 480 (1955).
- POURBAIX M. *Lições e Corrosão Eletroquímica*. NACE Cebelcor (1988)
- POURBAIX M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions*. NACE Cebelcor (1974).
- PRUETT J., CLEMENT D., CARNES JR. D. *Cyclic fatigue testing of nickel-titanium endodontic instruments*. *Journal of Endodontics*, Vol. 23 , Issue 2, pp. 77 - 85 (February, 1997).
- PRYMAK O., KLOCKE A., NIEKE B.K., EPPL M. *Fatigue of orthodontic nickel-titanium (NiTi) wires in different fluids under constant mechanical stress*. *Materials Science and Engineering* Vol. 378, pp. 110 - 114 (2004).
- PURDY G.R., PARR J.G. *A study of the Titanium-Nickel between Ti_2Ni and $TiNi$* . *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 221, pp. 636 - 639 (June, 1961).
- RONDELLI G., VICENTINI B. *Localized corrosion behaviour in simulated human body fluids of commercial NiTi orthodontic wires*. *Biomaterials* Vol. 20, pp. 785 - 792 (1999).

- SARKAR N.K., REDMOND W., SCHWANINGER B.M., GOLDBERG J.A. *The chloride corrosion behaviour of four orthodontic wires*. J Dent Res (Suppl Issue A) 53: 98 (1997).
- SCHÄFER E., KATIA Z. *A Comparative Scanning Electron Microscopic Investigation of the Efficacy of Manual and Automated Instrumentation of Root Canals*. Journal of Endodontics Vol. 26, pp. 660 - 667 (2000).
- SCHILD H. *Cleaning and shaping the root canal*. Dent Clin North Am, Vol. 18, n^o 2: 269 - 296 (April, 1974).
- SCHNEIDER S.W., TEXAS A. *A comparison of canal preparation in straight and curved canals*. Oral Surgery, Vol. 32, pp. 271 - 275 (1971)
- SEDRIS, A.J. *Effects of alloy composition and microstructure on the pasivity of stainless steels*. Corrosion, n^o 7, Vol. 42, pp. 376 - 389 (July, 1986).
- SHABALOVSKAYA S., RONDELLI G., ANDEREGG J., SIMPSON B., BUDKO S. *Effect of Chemical Etching and Aging in Boiling Water on the Corrosion Resistance of Nitinol Wires with Black Oxide Resulting from Manufacturing Process*. Journal of Biomedical Material Research – Part B Applied Biomaterials Vol. 66, pp. 331- 340 (July, 2003).
- SHAW J.A., KYRIAKIDES S. *Thermomechanical Aspects of Níquel-titânio*. J. Mech. Phys. Solids. 43 (8): 1243 - 1281 (1995).
- SILVA, M.A.C. *Caracterização da vida em fadiga de limas endodônticas rotatórias de Níquel-Titânio*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2004).
- SILVAGGIO J., HICKS L. *Effect of Heat Sterilization on the Torsional Properties of Rotary Nickel-Titanium Endodontic Files*. J. of Endodontics Vol.. 23, n^o 12, pp. 731 - 734 (December, 1997).
- SÓ M.V., CEMIM A., PEREIRA, E.P., IRALA, L.E.D. *Tissue dissolution ability of sodium hypochlorite from different manucacturers*. Bras Endod J, Vol.. 2, n^o 2, pp. 33 - 35 (1997).
- SOUNI M.E., SOUNI M.E., BRANDIES H.F. *On the properties of two binary NiTi shape memory alloys. Effects of surface finish on the corrosion behaviour and in vitro compatibility*. Biomaterials Vol. 23, pp. 2887- 94 (2002).
- SVEC, T., POWERS, J.M. *The deterioration of rotary nickel-titanium files under controlled conditions*. Journal of Endodontics, Vol. 28, pp. 105 - 107 (2002).
- YARED G.M., BOU DAGHER F.E., MACHTOU P. *Cyclic fatigue of ProFile rotary instruments after simulated clinical use*. International Endodontic Journal 32 (2): 115 – 119 (March, 1999).
- YARED G.M., BOU DAGHER F.E., MACHTOU P. *Cyclic fatigue of ProFile rotary instruments after clinical use*. International Endodontic Journal 33 (3): 204 – 207 (May, 2000).

- YOKOYAMA K., KANEKO K., YABUTA E., ASAJOA K., SAKI J. *Fracture of nickel-titanium superelastic alloy in sodium hyochlorite solution*. Materials Science and Engineering A369: pp. 43 -48 (2004).
- WALIA H., BRANTLEY W.A., GERSTEIN n H. *An Initial Investigation of the Bending and Torsional Properties of Nitinol Root Canal Files*. J. of Endodontics 14: 346-351 (1988).
- WALIA H., COSTAS J., BRANTLEY W., GERSTEIN H. *Torsional Ductility and Cutting Efficiency of the NiTinol File*. J. of Endodontics Vol. 15, p. 174 (1989).
- WANG J., Li N., RAO G., HAN E., KE W. *Stress corrosion cracking of NiTi in artificial saliva*. Dental Materials, Vol. 23 , Issue 2 , pp. 133 - 137 (2006).
- WASILEWSKI R.J., BUTLER S.R., HANLON J.E., WORDEN D. *Homogeneity Range and the Martensitic Transformation in TiNi*. Metallurgical Transactions, Vol. 2, pp. 229 - 238 (January, 1951).
- WOLYNEC S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo. (2003).

ANEXO 1

Titulação e Preparo das Soluções NaClO

A) Padronização do Tiossulfato de Sódio

I. Os reagentes utilizados para a determinação do teor de NaClO são:

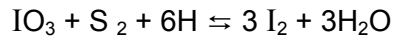
- ✓ Solução NaClO com concentração de 10 a 12%;
- ✓ Solução de Iodeto de Potássio (KI) 10% p.a.;
- ✓ Ácido Acético 1:3 comercial;
- ✓ Solução de Tiossulfato de Sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1N – padronizado;
- ✓ Indicador Amido 0,5% p.a.;
- ✓ Água destilada.

II. A aparelhagem utilizada na titulação consiste de:

- ✓ Pipetas volumétricas de 5 e 10 ml;
- ✓ Erlenmayer de 250 ml de capacidade;
- ✓ Bureta graduada de 50 ml;
- ✓ Balão volumétrico de 100 ml;
- ✓ Proveta graduada de 50 ml.

III. Procedimento

- ✓ Pipetar 10 ml de amostra de NaClO para o balão de 100 ml, avolumar o balão com água destilada e homogeneizar;
- ✓ Adicionar 10 ml da solução de KI 10% no erlenmayer, utilizando a proveta;
- ✓ Pipetar 5 ml da solução preparada no item III.a. para o erlenmayer;
- ✓ Adicionar 20 ml de Ácido Acético 1:3 e titular rapidamente com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N até a cor amarelo claro;
- ✓ Colocar 10 gotas do Indicador Amido 0,5% – solução azulada;
- ✓ Continuar a titulação até que a cor azul desapareça;
- ✓ Anotar o volume gasto.



1 mol de IO_3 equivale a 3 mols de I_2

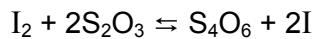
1 mol de $\text{IO}_3 = 126,9 + (3 \times 16) = 174,9 \text{ g/mol}$

3 mols de $\text{I}_2 = 3 \times 126,9 = 380 \text{ g/mol}$

174,9 g/mol	-----	380 g/mol
0,14g	-----	Z

Z = 0,3041 gramas de I_2 a ser titulado

O volume gasto na titulação foi = 20 ml



1 mol de $\text{I}_2 = 1 \times (2 \times 126,9) = 253,8 \text{ g}$

2 mols de $\text{S}_2\text{O}_3 = 2 \times (2 \times 32 + 3 \times 16) = 224 \text{ g}$

1 mol de $\text{S}_4\text{O}_6 = 1 \times (4 \times 32 + 6 \times 16) = 224 \text{ g}$

2 mols de $\text{I} = 2 \times 126,9 = 253,8 \text{ g}$

253,8 g I_2	-----	224 g S_2O_3
0,3041 g I_2	-----	Y

Y = 0,2684 gramas de S_2O_3

0,2684 g S_2O_3	-----	20 ml
X	-----	1000 ml

X = 13,42 gramas de S_2O_3 / litro

Tiossulfato de Sódio Penta-hidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

1 mol de ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) = 248 gramas/ mol

248,18 g ----- 1 mol
13,42 g ----- N

N = 0,054 mol de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

0,054 mol/L = 0,5

0,1

Cálculo da Normalidade do Tiossulfato de Sódio Pentahidratado:

$\text{Normalidade do } \text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Normalidade do } \text{IO}_3 \cdot 10 \text{ ml}}{\text{Volume de } \text{S}_2\text{O}_3 \text{ gasto na Titulação}}$
--

1) Colocar num bécher de 150 ml:

- a) 50 ml de H_2O
- b) 1 ml de H_2SO_4
- c) 0,5 ml de Iodeto Alcalino
- d) 0,5 ml de Cloreto de Manganês II

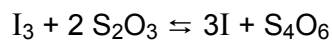
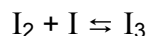
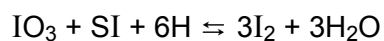
2) Agitar a solução após adição de cada ingrediente

3) Adicionar 10 ml de solução padrão de iodato de potássio 0,1 N

4) Realizar Titulação até a obtenção da cor amarela

5) Adicionar 1 ml de Amido

6) Realizar Titulação até a obtenção da cor incolor



Iodeto Alcalino:

- 60 gramas de KI e 30 gramas de KOH
- Diluir separadamente
- Transferir para balão de 100 ml e avolumar
- KI 3,6 M e KOH 5,4 M

Peso Molecular KI = 170 gramas/ mol

170 gramas de KI ----- 1 mol

Q ----- 3,6 M

Q = 612 gramas de KI/ Litro = 61,2 gramas de KI/ 100 ml

Equação I: $\text{IO}_3 + \text{SI} + 6\text{H} \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Equação II: $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{I} + \text{S}_4\text{O}_6$

Equação III: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$

Na “Equação I”, 1 mol de IO_3 equivale a 3 mols de I_2 .

1 mol de IO_3 = 174,9 gramas

3 mols de I_2 = 3 x 253,8 = 761,4 gramas

174 g de IO_3 ----- 761,4 g de I_2

0,1227 g ----- W

W = 0,5369 gramas de I_2

Na “Equação II”, 1 mol de I_2 equivale a 2 mols de S_2O_3 .

1 mol de I_2 = 253,8 gramas

2 mols de S_2O_3 = 2 x (2x32 + 3x16) = 224 gramas

253,8 g de I_2 ----- 224 g de S_2O_3

0,5369 g de I_2 ----- Q

Q = 0,4739 g de S_2O_3 .

0,4339 g de S_2O_3 ----- 34,50 ml

L ----- 1000 ml

L = 12,5 gramas / Litro

1 mol de S₂O₃ ----- 112 g
 R ----- 12,5 g

R = 0,11 mol/ Litro

Fator de Correção = Normalidade Experimental

 Normalidade Teórica

Fator de Correção = 0,1116 = 1,116

 0,1

Fator de Correção = 0,1 x 1,116

1 ml da amostra ----- C = ?
 Volume de Tiossulfato de Sódio = 32,60 ml

Normalidade da solução de Tiossulfato de Sódio = (N x Fator de Correção) = 0,1 x 1,2
Normalidade da solução de Tiossulfato de Sódio = 0,12

B) Padronização do Hipoclorito de Sódio

- 1) Hipoclorito de Sódio de 10 a 12% fornecido pela empresa VETEC
- 2) Quantidade de NaClO: 1 ml.
- 3) Volume gasto 32,60ml

0,12 mol ----- 1000 ml
 H ----- 32,60 ml

H = 0,003912 mols de S₂O₃

Equação I: $\text{ClO}^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Equação II: $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

Na Equação II, 1 mol de I_2 reage com 2 mols de S_2O_3

1 mol de I_2 2 mols de S_2O_3
0,003912 mols de I_2 F

F = 0,001956 mols de I_2

0,001956 mols de I_2 equivale a 0,001956 mols de ClO^-

1 mol de ClO^- = 51,5 gramas

1 mol de ClO^- 51,5 g
0,001956 mols de ClO^- G

G = 0,100734g de ClO^-

0,100734g de ClO^- 1 ml
T 100 ml

T = 10,0734 % de ClO^-

Foram realizadas três titulações: o resultado da primeira foi 10,0734%, o da segunda foi 10,5232% e o da terceira foi de 10,2236%. A definição do teor do NaClO é feita através da média dos três valores encontrados: 10,2734%.