EDUARDO INADA

**ESTUDOS ELETROQUÍMICOS *IN VITRO* E *IN VIVO* DA LIGA
NÍQUEL–CROMO–MOLIBDÊNIO–TITÂNIO APLICADA EM
SUPRAESTRUTURAS DE IMPLANTES ORAIS**

São Paulo

2005

Eduardo Inada

**Estudos eletroquímicos *in vitro* e *in vivo* da liga níquel–cromo–
molibdênio–titânio aplicada em supraestruturas de implantes orais**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o título de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Área de Concentração: Prótese Dentária

Orientador: Prof. Dr. Pedro Tortamano Neto

Co-orientadora: Profa. Dra. Sílvia M L Agostinho

São Paulo

2005

Catálogo-na-Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Inada, Eduardo

Estudos eletroquímicos in vitro e in vivo da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio aplicada em supraestruturas de implantes orais / Eduardo Inada; orientador Pedro Tortamano Neto. -- São Paulo, 2005.

157p. : fig., tab., 30 cm.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Prótese Dentária) -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

1. Ligas metálicas – Implantes dentários – Comportamento eletroquímico 2.
Prótese dentária

CDD 617.69
BLACK D762

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE E COMUNICADO AO AUTOR A REFERÊNCIA DA CITAÇÃO.

São Paulo, ____/____/____

Assinatura:

E-mail: inada@usp.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Inada E. Estudos eletroquímicos *in vitro* e *in vivo* da liga níquel–cromo–molibdênio–titânio aplicada em supraestruturas de implantes orais [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2005.

São Paulo, / /2005

Banca Examinadora

1) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

2) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

3) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA ESPECIAL

À DEUS por todas as oportunidades que tenho em minha vida!

À JULIANA, minha mãe, com amor, admiração e gratidão por tudo que fez na vida, carinho, presença e incansável apoio. Verdadeira merecedora de todas as minhas conquistas.

À FERNANDA, minha irmã, pelo apoio e presença constante na minha vida.

À Professora Doutora SÍLVIA MARIA LEITE AGOSTINHO do Laboratório de Eletroquímica II do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, minha Co-Orientadora, que me acolheu em seu laboratório, sempre muito paciente e me ensinou como se eu fosse um filho.

Ao Professor Doutor PEDRO TORTAMANO NETO do Departamento de Prótese da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, meu Orientador e amigo, acreditou no meu potencial e me deu a oportunidade de cursar o Mestrado no Departamento.

Aos meus PACIENTES pela confiança no meu trabalho e pela amizade.

DEDICATÓRIA

Aos Professores(as) Doutores(as): TETSUO SAITO, TOMIE NAKAKUKI DE CAMPOS, JOSE ANTONIO LUPI DA VEIGA, HIDEKI YOSHIDA, MATSUYOSHI MORI, IVO CONTIN, CLAUDIO LUIZ SENDYK, FERNANDO DA CUNHA RIBEIRO, MARIA CECÍLIA MILUZZI YAMADA, MARIA LUIZA MOREIRA ARANTES FRIGERIO, ROBERTO NOBUAKI YAMADA, VYTO KIAUSINIS, CARLOS GIL, DALVA CRUZ LAGANÁ, GERSON DE ARRUDA CORREA, HAMILTON NAVARRO, BRUNO COSTA e ROBERTO CHAIB STEGUN, da Disciplina de Prótese da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, por tudo que nos passaram nesses anos de convivência científica, não só como verdadeiros Mestres e exemplos a serem seguidos, mas como pessoas humanas. Com muito orgulho fui e serei aluno dos(as) senhores(as).

Aos colegas JOCICLER CLÁUDIO VIEIRA (mestrando) e CARLOS VINICIUS GUENKITI ARAÚJO (iniciação científica) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo – IQ-USQ, pelos amigos que são em primeiro lugar, a convivência durante os experimentos, as chateações que passamos juntos e em fim, a dedicação de cada um a sua forma para que tudo desse certo. Grandes amigos!

Aos Professores Doutores ATLAS MOLEIROS NAKAMAE e REGINA TAMAKI, responsáveis pela Clínica de Reabilitação Oral da Disciplina de Prótese Total da Universidade de São Paulo, pela atenção e permissão para os meus experimentos *IN VIVO*.

Ao Professor Doutor FRANCISCO FERNANDO TODESCAN, Coordenador do Curso de Especialização em Implantodontia da FUNDECTO – USP, ao qual tenho muita honra de pertencer a sua equipe desde Agosto de 1999, pela amizade, exemplo de pessoa, ética, compreensão, apoio, ensinamentos e oportunidades.

Aos amigos e amigas, RUTH F V VILLAMIL, MÓNICA LUÍSA CHAVES DE ANDRADE AFONSO, LÚCIA HELENA TERRA, KAREN SEGALA, CÉLIA APARECIDA LINO DOS SANTOS, MAICO TARAS DA CUNHA, GISELE CRISTIANE BECHER RIBAS, JULIANA VIEIRA CUSTÓDIO e ÍSIS DOS SANTOS do Curso de Pós-Graduação em Prótese e do Instituto de Química, e NIVALDA DA CONCEIÇÃO JESUS – funcionária do IQ-USP, pelos momentos alegres, ensinamentos químicos, paciência e companheirismo.

Aos assistentes TATIANA DE CARVALHO GUARNIERI, FLÁVIO JUN YAMAGUSHI, ÉDER JUN HATUSHIKANO, RICARDO JUN FURUYAMA, ROGER NISHYAMA, da Clínica de Reabilitação Oral da Disciplina de Prótese Total da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, coordenada pelos Professores Doutores ATLAS MOLEIROS NAKAMAE e REGINA TAMAKI.

Aos Amigos e Amigas do Curso de Pós-Graduação do Departamento de Prótese da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

Às amigas LUCIANA C. FONSECA, PATRÍCIA FREITAS, SIBELE PEREIRA DE OLIVEIRA, ALESSANDRA COUTINHO da Pós-Graduação da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

Aos Professores (as) Doutores (as) ANDRÉ TORTAMANO, MARCELO JOSÉ STRAZZERI BÖNECKER e SANDRA KALIL BUSSADORI, pela amizade.

Às secretárias e funcionários (as): CORACI APARECIDA MORAIS, SANDRA MARIA GOMES DA SILVA, VALDINÉIA BARRETO DA SILVA SANTOS, REGINA DE CARVALHO TOGNOSOLI, ALDECIR FERREIRA DA SILVA MATOS, LUIZ CLÁUDIO R. CAVALHEIRO, ANA PAULA REINGRUBER CAVALHEIRO, MARLENE SOAREZ DA SILVA, ANA CLÁUDIA GOMES, MARCOS ANTÔNIO M. DA SILVA, MARIA JOSÉ DE SOUSA BARROS, MARIA DA GLÓRIA DANTAS COLEN, MARIA CRISTINA F. C. PURUCA, HÉLIO JOSE DA SILVA, LAFAIETE SILVA DE OLIVEIRA, do Departamento de Prótese da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, pela amizade e respeito na convivência do dia a dia.

À CÁTIA TIEZZI DOS SANTOS, NAIR HATSUKO TANAKA COSTA e ALESSANDRA MOREIRA LIMA do serviço de Pós-graduação, sempre atenciosas.

Ao Professor LUIZ ROBERTO GIUGNI, professor do Curso de Especialização em Implantodontia da FUNDECTO – USP, pela amizade, convivência do dia a dia.

Aos Assistentes do Curso de Especialização em Implantodontia da FUNDECTO, RODRIGO BIAGGIONI (meu parceiro de cirurgias), RITA CRISTINA ZENARO GARCIA, JOSÉ CARLOS SILVA DE ANDRADE JR, ROGÉRIO CUNHA DUARTE, SUSAN CLARA ARTIOLI LUDOVICO, THÉO PERES COLFERAI, CHRISTINE CAMPELO, JOÃO PAULO DAMICO, JOELLE-MARIE GARCÍA MORALES e LEILA SOARES FERREIRA.

Aos ALUNOS e ALUNAS que espero ter contribuído um pouco para suas formações.

Aos funcionários e funcionárias: LEILA CRISTINA MARIA, GRAZIELA GANZERLI, LUIZ CARLOS PINTO COSTA, ANGELA VERA DE PAIVA ALVES TEIXEIRA, ELAINE APARECIDA INÁCIA ANSALONE, SALETE CASSIANO DOS SANTOS, LUCI APARECIDA PEREIRA MOREIRA, ELOISA HELENA MAIANTE, VANDIR ADOLFI LONFO, DALMO LUIS DE CASTRO, CRISTINA FRANCISCA DE AZEVEDO SOARES, JOELMA PEREIRA MELO, JULIA SANTOS DE AZEVEDO, MARIA DO SOCORRO RODRIGUES, MIRIAM CASSIANO DOS SANTOS, MIRIAM APARECIDA DE ALMEIDA SANTOS, RICARDO EMÍLIO DA SILVA, AGAMENON GOMES SOBRINHO, ANDERSON SOARES FERRATINO, ANTONIO DOS SANTOS ROCHA MARTINS, EDIMAR BARBOSA SILVA, EDMILSON TORRES DINIZ, JAQUES DE LIMA RIBEIRO, LAURO SOUSA SILVA JÚNIOR, MARCOS AURÉLIO DA SILVA, RONEY GOMES DE SOUSA, RUBENS FERREIRA ALVES JÚNIOR, MARCO AURÉLIO ALVES, da Fundação para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico da Odontologia – FUNDECTO – USP.

Aos Amigos e Amigas da APCD. Dos 16 anos de Conselho de Regionais – CORE, dos 12 anos de APCD – CENTRAL (EAP, JORNAL, CIOSP's, COLÔNIA DE FÉRIAS), que sempre torceram e torcem por mim, pela convivência e amizade.

Aos Amigos e Amigas do CROSP, principalmente do CROSP – seccional LAPA, pelos anos de convívio e amizade.

Ao técnico em aplicações ANTÔNIO CARLOS JOAQUIM da Metalurgia – POLI – USP, pelos momentos e ensinamentos nos trabalhos das análises dos materiais por MEV e EDS.

Aos funcionários e funcionárias da Biblioteca da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

AGRADECIMENTOS

À Profª. Dra. SÍLVIA MARIA LEITE AGOSTINHO por me colocar a disposição todo o seu laboratório e equipamentos do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, e acreditar no meu potencial, mesmo não sendo período integral como os seus orientandos (as).

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo IQ-USP.

À CAPES/PROAP pelo financiamento de parte dos meus experimentos.

À ERO Prótese, nas pessoas de FLÁVIO ROSA e ELIAS ROSA.

À GLAUCI da Biblioteca da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

"Nós precisamos fazer um grande esforço para ser bom no meio de pessoas que já são boas."

Adib Jatene

Inada E. Estudos eletroquímicos *in vitro* e *in vivo* da liga níquel–cromo–molibdênio–titânio aplicada em supraestruturas de implantes orais [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2005.

RESUMO

Este trabalho avaliou o comportamento eletroquímico da liga de níquel–cromo–molibdênio–titânio em relação à liga ouro–platina–paládio em meio de NaCl 0,15 mol.L⁻¹ a 36,5°C. Os estudos *in vitro* também envolveram a caracterização eletroquímica do titânio, uma vez que as referidas ligas são empregadas em supraestruturas de implantes osseointegrados. Os estudos *in vivo* foram feitos com as ligas formando par com titânio comercialmente puro grau IV. Nos estudos *in vitro*, foram utilizadas técnicas de medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização anódica e espectrofotometria de absorção atômica de chama. Os estudos *in vivo* foram interpretados utilizando a microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia por dispersão de energia. A liga de ouro–platina–paládio e o titânio apresentaram resultados reprodutíveis. Suas superfícies são homogêneas e os valores de potencial de circuito aberto estacionário dos dois materiais diferem de menos de 100 mV. A permanência da liga ouro–platina–paládio junto do titânio, por seis meses no ambiente oral, mostrou por microscopia eletrônica de varredura, a estabilidade da liga áurica e do titânio. A liga de níquel–cromo–molibdênio–titânio não apresentou reprodutibilidade nos resultados de potencial de circuito aberto e nas curvas de polarização anódica, apresentando uma faixa de pontencial muito reduzida de passividade, 100 mV. Na análise pela espectrofotometria de absorção atômica de chama, a liga ouro–platina–paládio apresentou pequena divergência com

os dados fornecidos pelo fabricante, mostrando conter, além do ouro, platina e paládio, cerca de 1% de prata. A liga níquel-cromo-molibdênio-titânio, na análise pela espectrofotometria de absorção atômica, apresentou grandes divergências com os dados fornecidos pelo fabricante, fora da faixa de composição em que foi patenteada. Foi detectada a presença de alumínio em quantidade significativa, elemento não declarado pelo fabricante. O teor de níquel está acima da especificação, enquanto que o teor de titânio e de cromo se encontram abaixo. A análise por microscopia eletrônica de varredura com igual amplificação empregada para o estudo da liga áurica e do titânio, revelou que a liga níquel-cromo-molibdênio-titânio apresenta superfície heterogênea, caracterizada por quatro fases distintas: (fase 1 – rica em titânio; fase 2 – rica em níquel; fase 3 – rica em níquel e cromo; fase 4 – rica em molibdênio). A permanência da liga de níquel-cromo-molibdênio-titânio junto ao titânio, por seis meses no ambiente oral, mostrou por microscopia eletrônica de varredura, na análise por elétrons secundários, depressões na superfície da amostra na fase 2, sugerindo oxidação da fase rica em níquel, evidenciada pela presença de oxigênio superficial, quando comparada à mesma fase na superfície apenas polida.

Palavras-Chave: implante dentário – implante dentário endoósseo – liga dentária – prótese dentária – corrosão

Inada E. *In vitro* and *in vivo* electrochemical studies of nickel-chromium-molybdenum-titanium alloy applied to oral implant suprastructures [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2005.

ABSTRACT

The electrochemical behavior of the nickel-chromium-molybdenum-titanium (Ni-Cr-Mo-Ti) alloy was studied and compared to a gold-platinum-palladium (Au-Pt-Pd) alloy in 0.15 mol.L⁻¹ NaCl medium at 36.5°C. *In vitro* studies also involved the electrochemical titanium characterization since these alloys are employed in osseointegrated implant suprastructures. *In vivo* studies were made using alloy-titanium (Ti cp) couples. Open circuit potential (OCP) measurements, anodic polarization curves (APC) and flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) were used as techniques in *in vitro* experiments. Scanning electronic microscopy (SEM) and energy dispersion spectroscopy (EDS) were used in order to interpret *in vivo* experiments. The Au-Pt-Pd alloy and Ti showed reproducible results. Their surfaces are homogeneous and the stationary OCP values of the two materials differ by a value less than 100 mV. The permanence of Au-Pt-Pd alloy near titanium for six months in oral environment showed by SEM the stability of the two materials. The Ni-Cr-Mo-Ti alloy did not show reproducibility in OCP and APC results, exhibiting narrow potential range of passivity about 100 mV. The Au-Pt-Pd alloy, under FAAS analysis, presented some divergence in the chemical composition when compared to that one previously provided by the manufacturer. FAAS detected 1% weight of silver. The Ni-Cr-Mo-Ti alloy, however, presented significant divergences and a chemical composition different from that one corresponding to the patent. The

presence of aluminum not declared by the manufacturer was detected in meaningful amounts. SEM analysis of Ni-Cr-Mo-Ti alloy with the same amplification used for Au-Pt-Pd alloy and Ti showed a heterogeneous surface characterized by four phases: phase 1 – rich in titanium; phase 2 – rich in nickel; phase 3 – rich in nickel and chromium; phase 4 – rich in molybdenum. The permanence of Ni-Cr-Mo-Ti alloy, for six months in oral environment, showed by SEM using secondary electrons, depressions on the phase 2 area, suggesting oxidation of the rich nickel phase, with a significant oxygen presence, when compared to the correspondent area on the polishing surface.

Keywords: dental implantation – dental Implantation, endosseous – dental alloys – dental prosthesis – corrosion

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4.1 – Eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS)	67
Figura 4.2 – Eletrodo auxiliar ou contra eletrodo	68
Figura 4.3 – Cuba aquecedora	68
Figura 4.4 – Voltímetro	69
Figura 4.5 – Esquema elétrico de um “ <i>shunt</i> ”	69
Figura 4.6 – Potenciostato	70
Figura 4.7 – Eletrodo de trabalho	72
Figura 4.8 – Eletrodo de trabalho sendo tratado com lixas d’água	72
Figura 4.9 – Circuito elétrico do potencial de circuito aberto.....	73
Figura 4.10 – Circuito elétrico da polarização potencioestática anódica	75
Figura 4.11 – Corpos de prova das ligas após polimento para análise por MEV e EDS	77
Figura 4.12 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) com EDS	77
Figura 4.13 – Vista oclusal de uma prótese total superior apresentando os corpos de prova instalados na região palatina de primeiro e segundo molares	79

Figura 5.1 – Gráfico das medidas do pontencial de circuito aberto do titânio	82
Figura 5.2 – Gráfico das medidas do pontencial de circuito aberto da liga de ouro-platina-paládio	83
Figura 5.3 – Gráfico das medidas de potencial de circuito aberto da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio	84
Figura 5.4 – Gráfico das medidas de polarização potencioestática anódica do titânio	85
Figura 5.5 – Gráfico das medidas de polarização potencioestática anódica da liga ouro-platina-paládio	86
Figura 5.6 – Gráfico das medidas de polarização potencioestática anódica da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio	87
Figura 5.7 – Titânio após polimento por “elétrons secundários” na análise por MEV	90
Figura 5.8 – Gráfico da análise por EDS do titânio após polimento	90
Figura 5.9 – Titânio após polimento por “backscatter” com silício na análise por MEV	91
Figura 5.10 – Gráfico da análise média superficial por EDS da área do titânio acusando a presença de silício após polimento	92
Figura 5.11 – Titânio após polimento por “backscatter” na análise por MEV apontando regiões por setas	93
Figura 5.12 – Gráfico da análise da região 1 do titânio por EDS após polimento	93
Figura 5.13 – Gráfico da análise da região 2 do titânio por EDS após polimento	93

Figura 5.14 – Liga ouro-platina-paládio após polimento por “backscatter” na análise por MEV	95
Figura 5.15 – Liga ouro-platina-paládio após polimento por elétrons secundários na análise por MEV	96
Figura 5.16 – Gráfico da análise média superficial por EDS da área da liga ouro-platina-paládio após polimento	96
Figura 5.17 – Liga níquel-cromo-molibdênio-titânio após polimento por “backscatter” na análise por MEV	97
Figura 5.18 – Liga níquel-cromo-molibdênio-titânio após polimento por elétrons secundários na análise por MEV.....	98
Figura 5.19 – Gráfico da análise média superficial por EDS da área da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio após polimento	98
Figura 5.20 – Liga níquel-cromo-molibdênio-titânio após polimento por “backscatter” na análise por MEV apontando regiões por setas	100
Figura 5.21 – Gráfico da análise da região 1 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio por EDS após polimento	100
Figura 5.22 – Gráfico da análise da região 2 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio por EDS após polimento	100
Figura 5.23 – Gráfico da análise da região 3 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio por EDS após polimento	101
Figura 5.24 – Gráfico da análise da região 4 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio por EDS após polimento	101
Figura 5.25 – Titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 1	103
Figura 5.26 – Gráfico da análise média superficial por EDS da área do titânio – Paciente nº 1	103

Figura 5.27 – Gráfico da análise da região 1 do titânio por EDS – Paciente nº 1	104
Figura 5.28 – Gráfico da análise da região 2 do titânio por EDS – Paciente nº 1	104
Figura 5.29 – Liga ouro-platina-paládio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 1	106
Figura 5.30 – Gráfico da análise média superficial por EDS da área da liga ouro-platina-paládio – Paciente nº 1	106
Figura 5.31 – Gráfico da análise por EDS da região 1 da liga ouro-platina-paládio – Paciente nº 1	107
Figura 5.32 – Gráfico da análise por EDS da região 2 da liga ouro-platina-paládio – Paciente nº 1	107
Figura 5.33 – Titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 2	109
Figura 5.34 – Gráfico da análise média por EDS da área do titânio – Paciente nº 2	110
Figura 5.35 – Gráfico da análise da região 1 do titânio por EDS – Paciente nº 2	110
Figura 5.36 – Gráfico da análise da região 2 do titânio por EDS – Paciente nº 2	110
Figura 5.37 – Liga ouro-platina-paládio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 2	112
Figura 5.38 – Gráfico da análise média superficial por EDS da área da liga ouro- platina-paládio – Paciente nº 2	112
Figura 5.39 – Análise da região 1 da liga ouro-platina-paládio por EDS – Paciente nº 2	113

Figura 5.40 – Análise da região 2 da liga ouro-platina-paládio por EDS – Paciente nº 2	113
Figura 5.41 – Titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 3	115
Figura 5.42 – Gráfico da análise média superficial por EDS da área do titânio – Paciente nº 3	115
Figura 5.43 – Gráfico da análise da região 1 do titânio por EDS – Paciente nº 3	116
Figura 5.44 – Gráfico da análise da região 2 do titânio por EDS – Paciente nº 3	116
Figura 5.45 – Liga ouro-platina-paládio por elétrons secundários na análise por MEV – Paciente nº 3	118
Figura 5.46 – Gráfico da análise média superficial por EDS da área da liga ouro-platina-paládio – Paciente nº 3	118
Figura 5.47 – Gráfico da análise da região 1 da liga ouro-platina-paládio por EDS – Paciente nº 3	119
Figura 5.48 – Gráfico da análise da região 2 da liga ouro-platina-paládio por EDS – Paciente nº 3	119
Figura 5.49 – Titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 4	121
Figura 5.50 – Gráfico da análise média superficial por EDS da área do titânio – Paciente nº 4	121
Figura 5.51 – Gráfico da análise da região 1 do titânio por EDS – Paciente nº 4	122
Figura 5.52 – Gráfico da análise da região 2 do titânio por EDS – Paciente nº 4	122

Figura 5.53 – Liga níquel-cromo-molibdênio-titânio por elétrons secundários na análise por MEV – Paciente nº 4	124
Figura 5.54 – Liga níquel-cromo-molibdênio-titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 4	124
Figura 5.55 – Gráfico da análise média superficial por EDS da área da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 4	125
Figura 5.56 – Gráfico da análise por EDS da região 1 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 4	125
Figura 5.57 – Gráfico da análise por EDS da região 2 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 4	125
Figura 5.58 – Gráfico da análise por EDS da região 3 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 4	126
Figura 5.59 – Titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 5	127
Figura 5.60 – Gráfico da análise média superficial por EDS da área do titânio – Paciente nº 5	128
Figura 5.61 – Gráfico da análise por EDS da região 1 do titânio – Paciente nº 5	128
Figura 5.62 – Gráfico da análise por EDS da região 2 do titânio – Paciente nº 5	128
Figura 5.63 – Gráfico da análise por EDS da região 3 do titânio – Paciente nº 5	129
Figura 5.64 – Liga níquel-cromo-molibdênio-titânio por elétrons secundários na análise por MEV – Paciente nº 5	131
Figura 5.65 – Liga níquel-cromo-molibdênio-titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 5	132

Figura 5.66 – Gráfico da análise superficial média por EDS da área da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 5	132
Figura 5.67 – Gráfico da análise por EDS da região 1 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 5	133
Figura 5.68 – Gráfico da análise por EDS da região 2A da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 5	133
Figura 5.69 – Gráfico da análise por EDS da região 2B da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 5	133
Figura 5.70 – Gráfico da análise por EDS da região 3 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 5	133
Figura 5.71 – Gráfico da análise por EDS da região 4 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 5	134
Figura 5.72 – Titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 6	136
Figura 5.73 – Gráfico da análise média superficial por EDS da área do titânio – Paciente nº 6	137
Figura 5.74 – Gráfico da análise por EDS da região 1 do titânio – Paciente nº 6	137
Figura 5.75 – Gráfico da análise por EDS da região 2 do titânio – Paciente nº 6	137
Figura 5.76 – Liga níquel-cromo-molibdênio-titânio por elétrons secundários na análise por MEV – Paciente nº 6	139
Figura 5.77 – Liga níquel-cromo-molibdênio-titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 6	140
Figura 5.78 – Gráfico da análise superficial média por EDS da área da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 6	140

Figura 5.79 – Gráfico da análise por EDS da região 1 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 6	141
Figura 5.80 – Gráfico da análise por EDS da região 2 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 6	141
Figura 5.81 – Gráfico da análise por EDS da região 3 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 6	141
Figura 5.82 – Gráfico da análise por EDS da região 4 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 6	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Distribuição dos pacientes e dos corpos de prova colocados nas próteses	78
Tabela 5.1 – Valores quantitativos dos componentes da liga ouro-platina-paládio fornecidos pelo fabricante e os resultados da análise da liga pelo método da espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS)	80
Tabela 5.2 – Valores quantitativos dos componentes da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio fornecidos pelo fabricante e os resultados da análise da liga pelo método da espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS).....	81
Tabela 5.3 – Valores de potencial de corrosão, potencial de elevação de corrente, faixa passiva e densidade de corrente nesta faixa passiva das ligas de ouro-platina-paládio e a de níquel-cromo-molibdênio-titanio e do titânio	88
Tabela 5.4 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio após polimento	91
Tabela 5.5 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio após polimento com a presença de silício	92
Tabela 5.6 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 da amostra de titânio com silício	94
Tabela 5.7 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga ouro-platina-paládio após polimento	96
Tabela 5.8 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio após polimento	99

Tabela 5.9 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS dos elementos constituintes das regiões apontadas pelas setas da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio das quatro fases distintas	101
Tabela 5.10 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio – Paciente nº 1	104
Tabela 5.11 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 do titânio – Paciente nº 1	104
Tabela 5.12 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga ouro-platina-paládio – Paciente nº 1	107
Tabela 5.13 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 da liga ouro-platina-paládio – Paciente nº 1	108
Tabela 5.14 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio – Paciente nº 2	110
Tabela 5.15 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 do titânio – Paciente nº 2	111
Tabela 5.16 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga ouro-platina-paládio – Paciente nº 2	113
Tabela 5.17 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 da liga ouro-platina-paládio – Paciente nº 2	114
Tabela 5.18 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio – Paciente nº 3	116

Tabela 5.19 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 do titânio – Paciente nº 3	116
Tabela 5.20 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga ouro-platina-paládio – Paciente nº 3	119
Tabela 5.21 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 da liga ouro-platina-paládio – Paciente nº 3	119
Tabela 5.22 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio – Paciente nº 4	122
Tabela 5.23 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 do titânio – Paciente nº 4	122
Tabela 5.24 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga ouro-platina-paládio – Paciente nº 4	125
Tabela 5.25 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1, 2 e 3 da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio – Paciente nº 4	126
Tabela 5.26 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio – Paciente nº 5	128
Tabela 5.27 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1, 2 e 3 do titânio – Paciente nº 5	129
Tabela 5.28 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga níquel-cromo- molibdênio-titânio – Paciente nº 5	133
Tabela 5.29 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1, 2A, 2B, 3 e 4 da liga níquel-cromo- molibdênio-titânio – Paciente nº 5	134

Tabela 5.30 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio – Paciente nº 6	137
Tabela 5.31 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 do titânio – Paciente nº 6	138
Tabela 5.32 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga níquel-cromo- molibdênio-titânio – Paciente nº 6	141
Tabela 5.33 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1, 2, 3 e 4 da liga quaternária – Paciente nº 6	142

LISTA DE ABREVIATURAS

mV	milivolts
$\mu\text{A.cm}^{-2}$	microampère por centímetro quadrado
mm	milímetro
E _{corr}	potencial de corrosão
E _i	potencial de elevação de corrente
i _{passivo}	densidade de corrente na faixa passiva
ECS	eletrodo de calomelano saturado
MEV	microscopia eletrônica de varredura
QBSD	“backscatter”
SE1	elétrons secundários
EDS	espectroscopia por dispersão de energia
XPS	espectroscopia fotoeletrônica de raio X
FAAS	espectrofotometria de absorção atômica de chama
°C	graus Celsius

SUMÁRIO

p.

1 INTRODUÇÃO	30
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	36
2.1 Estabilidade eletroquímica dos implantes orais	36
2.2 Estabilidade eletroquímica do titânio	37
2.3 Características do ambiente bucal	38
2.4 Estudos eletroquímicos das ligas	39
2.5 O impacto da liberação de íons no organismo	55
2.6 Hipótese da perda da osseointegração	62
3 PROPOSIÇÃO	65
4 MATERIAL E MÉTODOS	66
4.1 Materiais	66
4.2 Métodos	70
4.2.1 técnicas empregadas	70
4.2.1.1 <i>espectrofotometria de absorção atômica de chama</i>	71
4.2.1.2 <i>potencial de circuito aberto em função do tempo</i>	71
4.2.1.3 <i>polarização potencioestática anódica</i>	74
4.2.1.4 <i>microscopia eletrônica de varredura) e espectroscopia por dispersão de energia</i>	76
5 RESULTADOS	80
5.1 Estudos “in vitro”	80
5.1.1 análise química da composição das ligas	80
5.1.2 potencial de circuito aberto	82
5.1.2.1 <i>potencial de circuito aberto do titânio</i>	82
5.1.2.2 <i>potencial de circuito aberto da liga áurica</i>	83
5.1.2.3 <i>potencial de circuito aberto da liga quatemária</i>	84

5.2.2 polarização potencioestática anódica	85
5.2.2.1 polarização pontencioestática anódica do titânio.....	85
5.2.2.2 polarização pontencioestática anódica da liga áurica	86
5.2.2.3 polarização pontencioestática anódica da liga quaternária.....	87
5.2 Estudos “in vivo”	88
5.2.1 análises iniciais das amostras por MEV e por EDS.....	89
5.2.1.1 titânio	89
5.2.1.2 liga áurica	94
5.2.1.3 liga quaternária	97
5.2.2 resultados por MEV e por EDS dos metais após seis meses.....	102
5.2.2.1 paciente nº 1 – titânio	102
5.2.2.2 paciente nº 1 – liga áurica	105
5.2.2.3 paciente nº 2 – titânio	109
5.2.2.4 paciente nº 2 – liga áurica	111
5.2.2.5 paciente nº 3 – titânio	114
5.2.2.6 paciente nº 3 – liga áurica	117
5.2.2.7 paciente nº 4 – titânio	120
5.2.2.8 paciente nº 4 – liga quaternária	123
5.2.2.9 paciente nº 5 – titânio	127
5.2.2.10 paciente nº 5 – liga quaternária	130
5.2.2.11 paciente nº 6 – titânio	135
5.2.2.12 paciente nº 6 – liga quaternária	138
6 DISCUSSÃO	144
7 CONCLUSÕES	150
7.1 <i>In vitro</i>	150
7.2 <i>In vivo</i>	151
7.3 Gerais	151
REFERÊNCIAS	153
ANEXOS.....	157

1 INTRODUÇÃO

Phillips (1986) relata que a utilização do ouro nas próteses dentárias está descrita na literatura desde 1907 quando Taggart introduziu a técnica de fundição de incrustações restauradoras, empregando o antigo processo da cera perdida. Esta técnica obteve sucesso instantâneo servindo de referência para o desenvolvimento da fundição de restaurações metálicas fundidas, coroas, próteses fixas e próteses removíveis. Como o ouro puro não apresentava propriedades essenciais para estes tipos de restaurações e aparelhos, ligas existentes em joalherias foram rapidamente adotadas, pois tinham a resistência mecânica aumentada pelo cobre e pela prata. Nas primeiras ligas áuricas, o ouro e a platina foram considerados os únicos metais nobres capazes de prover estabilidade química no ambiente bucal. Em 1948, apareceu a lista de composições de ligas dentárias de metais nobres: ouro, platina, metais do grupo da platina (paládio, ródio, rutênio, irídio e ósmio) e a prata. Desses oito, quatro são correntemente de maior importância na fundição dentária: ouro, paládio, platina e prata. Os três primeiros são inertes na cavidade bucal. A prata, desde que em liga com quantidades substanciais de paládio, resiste igualmente à corrosão. O irídio e o rutênio podem ser mencionados por terem um papel menor, como elemento para o refinamento dos grãos das ligas dentárias com base em ouro e paládio.

Phillips (1986) relata que a pressão econômica e o desenvolvimento das pesquisas voltadas à melhoria das propriedades mecânicas levaram ao desenvolvimento de ligas de metais não nobres para a construção de aparelhos dentários protéticos. Nos anos 30, as ligas de cromo cobalto níquel foram escolhidas

para a fabricação de estruturas de próteses parciais removíveis obtendo sucesso, que levou à aplicação dessa mesma liga a pequenas fundições. Pesquisas intensivas na caracterização das propriedades das ligas alternativas não se iniciaram até os anos de 1970.

Phillips (1986) afirma que a maioria das ligas destinadas às próteses fixas são primordialmente compostas de níquel e cromo devido às exigências de compatibilidade com a técnica de metalo-cerâmica. O conteúdo de níquel pode variar de 70% a 80%, enquanto que o de cromo de 13% a 20%. O cromo é essencial para proporcionar a passivação e a resistência à corrosão.

Paralelo ao desenvolvimento dos metais utilizados nas próteses, surgiram e se desenvolveram os implantes dentários e a osseointegração. Brånemark, Zarb e Albrektsson (1987) relatam que na década de 50, estudos microscópicos na medula da fíbula de coelhos, no Laboratório de Microscopia Vital do Departamento de Anatomia da Universidade de Lund, na Suécia, os levaram a descobrir a osseointegração do osso ao titânio.

Adell et al. (1981) relatam que de 1965 a 1980, foram instalados 2768 implantes osseointegrados de titânio em pacientes. Os resultados mostraram que 81% dos implantes instalados nas maxilas permaneceram estáveis (5 a 9 anos) e a estabilidade contínua das próteses sobre os implantes foi conseguida em 89% dos casos. Nas mandíbulas, 91% dos implantes instalados permaneceram estáveis (5 a 9 anos) e a estabilidade contínua das próteses foi de 100% dos casos.

Com o avanço dos trabalhos na Odontologia e principalmente na Implantodontia, um enorme número de pessoas passou a ter acesso ao tratamento com implantes. As dificuldades econômicas crescentes estão levando à substituição das ligas áuricas por ligas alternativas ou não nobres, de menor custo, na

construção de próteses, inclusive nas supraestruturas dos implantes osseointegrados.

Ligas não nobres são ligas que contêm em sua composição metais ativos, isto é, metais que tem tendência a se oxidar retornando a um composto estável como o encontrado na natureza na forma de minério. Alguns metais, adicionados às ligas, como o cromo (não nobre), têm uma tendência a proteger a liga devido ao seu poder de passivação. A passivação é o fenômeno de formação e aderência de uma camada de óxido na superfície do material metálico, na forma de um filme estável, impedindo a continuidade do processo de oxidação (corrosão). Sendo assim, quando uma liga se encontra passivada, no meio em que se pretende utilizá-la, a velocidade de corrosão fica reduzida de várias ordens de grandeza.

Corrosão é um processo natural e resulta da inerente tendência dos metais de reverterem para sua forma mais estável, normalmente óxidos ou sais. A maior parte dos metais encontrados na natureza se encontra combinada com outros elementos, como compostos estáveis (óxidos, sulfetos, silicatos, entre outros), na forma de minérios. Durante o processo de extração e refino, é adicionada uma quantidade de energia ao minério para extrair o metal ou metais, nele contido, na forma, portanto de um processo não espontâneo, sob o ponto de vista termodinâmico. O processo inverso corresponde, termodinamicamente, a uma transformação natural, espontânea, levando o metal ao estado combinado.

A Sociedade Americana para Teste de Materiais (ASTM) define o par galvânico como um par de condutores elétricos diferentes, usualmente metais em contato. Corrosão galvânica é a corrosão acelerada do metal por causa do contato elétrico com o mais nobre ou o condutor não metálico no eletrólito corrosivo. Essas duas definições introduzem dois conceitos básicos: a diferença entre os metais que

forma o par galvânico e o seu grau de nobreza. Essa nobreza, sinônimo de tornar mais difícil a oxidação, cresce com a mudança no sentido positivo do potencial do eletrodo, medido em relação a um eletrodo de referência (Convenção IUPAC). Esta é a medida que caracteriza a presença do par galvânico, segundo Reclaru e Meyer (1994). Além da corrosão galvânica, existem dois outros tipos de corrosão de grande importância para a Odontologia, corrosão por pite e corrosão por fresta.

Villamil et al. (2002) relatam que a corrosão por pite é o tipo de corrosão localizada que se inicia em diferentes pontos da superfície, onde se dá a destruição do filme passivo. O pite ocorre devido ao rompimento do filme passivo causado por agentes químicos ou esforços mecânicos. Essa corrosão se inicia em pequenas áreas formando pequenos “buracos” na peça e evoluindo em profundidade, chegando a comprometê-la mecanicamente e causando perfurações. Esse tipo de corrosão ocorre, por exemplo, em painéis de alumínio, por ter contato com meios aquosos agressivos contendo cloreto de sódio. O oxigênio do ar, ao se combinar com o alumínio metálico, forma o filme de óxido protetor, passivando o metal. Os íons cloreto, presente nos alimentos, competem com o oxigênio, e ao se adsorver na superfície do alumínio, impede a reposição da camada protetora de óxido nos pontos em que ela foi rompida, evoluindo a corrosão nesses pontos.

Villamil et al. (2002) relatam que a corrosão por fresta, como o próprio nome indica, é a que ocorre na junção entre dois metais ou entre um metal e um não metal, onde existe uma solução estagnante. Um exemplo comum na odontologia é a fenda formada entre a coroa cimentada e o *abutment* ou implante. Se houver a dissolução do cimento, há grande possibilidade de ocorrer corrosão por fresta.

A intensidade do fenômeno galvânico está ligada à distância entre os eletrodos, à condutividade do meio e à passagem da corrente galvânica no ambiente

eletrolítico. Esta corrente galvânica por outro lado está diretamente relacionada à velocidade do processo de oxidação do metal menos nobre. O meio bucal é variável e depende de uma série de fatores, tais como: temperatura, pH, presença maior ou menor de oxigênio, composição química do eletrólito, esta última amplamente diversificada devido à variedade de alimentos.

No ambiente bucal a corrosão galvânica ocorre quando se têm dois materiais metálicos diferentes imersos na saliva (meio eletrolítico) e estes se apresentam ligados eletricamente entre si de alguma forma. O material metálico menos nobre ou com um filme passivante menos protetor, atuará como ânodo e ocorrerá uma reação de oxidação (corrosão); o metal mais nobre ou com um filme passivante mais resistente, atuará como cátodo e sobre ele ocorrerá uma reação de redução de alguma espécie presente no meio eletrolítico. O filme passivante confere ao metal ou à liga metálica uma resistência à oxidação (corrosão), podendo ser mais ou menos resistente em diferentes ligas e composições. O rompimento desse filme permite a corrosão do metal ou da liga.

A saliva é o fluido da boca constituído de água, cloreto de sódio e de substâncias orgânicas e inorgânicas em menor proporção. É composta por glicoproteínas; mucóides; bicarbonatos, fosfatos e outros íons inorgânicos; enzimas derivadas das glândulas salivares, bactérias, leucócitos, tecidos bucais e substâncias ingeridas. Sua variação de pH vai de ligeiramente ácida (pH 6,2) antes da secreção na cavidade bucal até a ligeiramente alcalina (pH 7,4), quando excretada pelas glândulas. A saliva tem grande influência sobre o biofilme, limpando mecanicamente as superfícies bucais expostas, controlando os ácidos produzidos pelas bactérias, através da sua capacidade tampão e por atividade anti-bacteriana. A capacidade tampão da saliva mantém o pH em níveis fisiológicos, protegendo os

tecidos; o mais importante tampão é constituído de bicarbonato / gás carbônico, segundo Carranza (1986). A infiltração da saliva entre os elementos protéticos reconstruídos por diferentes tipos de ligas pode estabelecer contato elétrico temporário ou permanente levando à formação de uma célula galvânica.

Grandes investimentos e pesquisas vêm sendo realizados no sentido de tornar os metais e as ligas metálicas mais resistentes à oxidação. A alteração na composição das ligas adicionando ou subtraindo metais, ou alterando as proporções são os mecanismos mais utilizados. Devido a esse expressivo investimento, essas ligas são patenteadas. A lei de patentes regula as obrigações e os direitos com relação à propriedade industrial. Sua função é assegurar ao inventor de um produto, de um processo de produção ou de um modelo de utilidade, a propriedade de sua invenção por um determinado período. Para tanto é necessário que essa invenção atenda aos requisitos de novidade e aplicação industrial. Durante esse período, quem quiser fabricar, com fins comerciais, um produto patentado, deverá obter licença do autor e pagar-lhe *royalties*.

Algumas empresas que produzem ligas não nobres fornecem dados sobre a composição de materiais na forma de intervalo percentual dos elementos nele presentes, tal qual estabelecido na patente. O conhecimento preciso da composição química da liga é uma condição necessária para o entendimento físico-químico das suas propriedades e, em particular, do comportamento eletroquímico da sua superfície quando imersa em eletrólitos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Estabilidade eletroquímica dos implantes orais

ADELL et al. (1981) observaram clinicamente, ao longo de quinze anos, no acompanhamento de 371 pacientes em que foram instalados 2768 implantes, que o titânio dos implantes permaneceu estável e não sofreu corrosão quando em contato com tecidos vivos. As estruturas metálicas das próteses sobre os implantes foram confeccionadas em ouro e os resultados foram: 81% dos implantes instalados nas maxilas, permaneceram estáveis (5 a 9 anos) e a estabilidade contínua das próteses sobre os implantes foi conseguida em 89% dos casos. Nas mandíbulas, 91% dos implantes instalados permaneceram estáveis (5 a 9 anos) e a estabilidade contínua das próteses foi de 100% dos casos. Durante a cicatrização e o primeiro ano depois de instaladas as próteses, o valor médio de perda óssea foi de 1,5mm. Após esse período, a perda óssea foi de 0,1mm ao ano.

A busca na redução do custo do tratamento com implantes osseointegrados tem levado a substituição das ligas áuricas por ligas alternativas nas estruturas das próteses. Os estudos de Adell et al. (1981) demonstraram a estabilidade e a manutenção dos implantes com as estruturas das próteses confeccionadas em ouro e a estabilidade da osseointegração ao longo dos quinze anos de acompanhamento. O alto índice de sucesso alcançado por Adell et al. sugeriu que o par galvânico titânio / ouro não afetou a osseointegração e se mostrou pouco reativo, sendo indicado com segurança para a utilização na clínica odontológica.

2.2 Estabilidade eletroquímica do titânio

Steinemann (2000) relata que o titânio é um metal reativo ao ar e em eletrólitos aquosos ele forma espontaneamente um denso filme de óxido na superfície. O produto dessa reação se torna uma potente barreira contra a dissolução do metal. Kappert¹ (1992, apud Schmalz e Garhammer, 2002) afirma que o titânio é menos resistente nos experimentos de imersão. Hösch e Strietzel² (1994, apud Schmalz e Garhammer, 2002) e Lenz³ (1997, apud Schmalz e Garhammer, 2002) concluem em seus estudos que a corrosão do titânio pode ser alcançada em soluções com alta concentração de fluoreto (1,5%) com pH baixo.

Ravnholt (1988) afirma que o metal puro titânio é muito pouco inerte em relação à nobreza, mas na exposição ao oxigênio, ocorre a formação de uma camada de óxido passivada na superfície do titânio. Al-Hiyasat, Bashabsheh e Darmani (2002) relembram que o titânio, assim como o cromo, com sua alta capacidade passivante, são adicionados nas ligas para que essa característica seja incorporada, tornando a liga mais resistente à corrosão. Brune (1988), e Bumgardner e Lucas (1993) afirmam que ligas que têm mais cromo e molibdênio em suas composições, tem maior resistência à corrosão. Bumgardner e Lucas (1993) relatam que investigações anteriores que têm sugerido que as ligas de Ni-Cr contenham de 16% a 27% de cromo, para que desenvolva uma camada de óxido de proteção. Brune (1988) afirma que dessa forma, aumentando a concentração de cromo e molibdênio na camada superficial, pode abaixar a taxa de dissolução dos metais.

1 Kappert HF. Mettalllegierungen in der zahnheikunde. Zahnärztl Mitt 1992;7:46-54.

2 Hösch A, Strietzel R. Korrosion von titan in thiocyanat-,chlorid- und fluoridhaltigen künstlichen speicheln. Dysch Zahnärztl Z 1994;49:767-9.

3 Lenz E. Der Einfluß von Fluoriden auf das korrosionsverhalten von titan. Dtsch Zahnärztl Z 1997;52:351-4.

Na quantidade de 1,10% em massa, o titânio praticamente não tem nenhum tipo de contribuição em relação à resistência à corrosão da liga. Huang (2002) afirma estudando a liga NiTi que em parte de seu estudo, empregando cerca de 4% de titânio, este elemento não teve influência sobre a corrosão por pite, mesmo sendo detectado o TiO_2 na superfície pela análise por espectroscopia fotoeletrônica de raio X (XPS), e também não teve influência a percentagem de 6% de titânio, encontrado no filme passivo na superfície da amostra, na análise por AES.

Okazake e Gotoh (2005) estudaram vários tipos de ligas metálicas imersas em diferentes soluções. Concluíram que com a variação dos meios, o titânio comercialmente puro foi o mais resistente, devido à formação de uma camada de óxido resistente.

2.3 Características do ambiente bucal

O meio oral é muito dinâmico com relação a mudanças de pH, temperatura, ação das bactérias, mudanças alimentares, presença de minerais e proteínas. Okazaki e Gotoh (2005) fizeram um estudo com vários tipos de ligas metálicas (aço inox SU316L, liga de Co-Cr-Mo, ligas de titânio, titânio comercialmente puro grau 2, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-15Zr-4Nb-4Ta) imersas em diferentes soluções. Concluíram que a mudança de pH dos diferentes meios age diretamente nas ligas liberando mais ou menos íons de níquel, cromo, molibdênio, ferro, alumínio e vanádio.

Os experimentos *in vitro*, foram realizados em solução de cloreto de sódio NaCl 0,15 mol.L⁻¹ (0,9% em massa) por o principal eletrólito constituinte da saliva humana a 36,5°C, simulando a temperatura corpórea. Rondeli e Vicentini (1999), Seradat et al. (2001), Sun et al. (2002), Okazaki e Gotoh (2005), entre outros autores utilizam o NaCl a 0,9% em seus experimentos. Sun et al. (2002) relembram que o NaCl está na concentração similar aos fluídos humanos.

Grosogeat et al. (1999) afirmam que as características biológicas de cada indivíduo apresentam variáveis que não podem ser reproduzidas facilmente *in vitro* (composição e acidez da saliva, higiene oral, hábitos alimentares, entre outros). Esses autores citam características variáveis no ambiente bucal que podem influenciar ainda mais os resultados encontrados nos estudos onde a preocupação principal é verificar o comportamento particular de cada liga ou metal. Por esse motivo, foi adotado nos estudos para a tese um meio simplificado, o NaCl 0,9%, para reduzir variáveis.

2.4 Estudos eletroquímicos das ligas

A American Dental Association em 1986 classificou as ligas odontológicas, segundo Wataha e Nelson (2000) e Schmalz e Garhammer (2002), em relação à nobreza com a porcentagem em massa:

- Alta nobreza: ouro maior que 40% e com um total de metal nobre maior ou igual a 60%;
- Nobre: com um total de metal nobre maior ou igual a 25%;

- Predominantemente a base do metal: com um total de metal nobre, menor que 25%.

A American Dental Association (2002) publicou que antes das ligas serem classificadas, de acordo com as propriedades mecânicas e físicas, deveriam ser avaliadas a sua reatividade na cavidade oral com direcionamento para os princípios termodinâmicos e a cinética das reações eletroquímicas. Quando a liga está na cavidade oral, o sistema liga / saliva pode ir a um estado de equilíbrio termodinâmico que proporcionará à liga uma estabilidade na forma do elemento químico ou oxidado na forma iônica. Ligas com alta nobreza (ouro, platina, paládio) são estáveis na sua forma de elemento. Outras ligas com predominância do titânio e do cobalto são estáveis na cavidade oral devido a um óxido passivo que recobre a superfície da liga. Essa camada de óxido atua como barreira para a corrosão. A corrosão do metal pode produzir íons metálicos que interagem com os tecidos biológicos. A estrutura das ligas pode ser de uma só fase (homogênea) ou multifase (heterogênea). A presença de duas ou mais fases pode ser importante para as propriedades corrosivas da liga. Outros fatores citados que afetam a corrosão são o pH e a presença de proteínas. A liga de níquel-cromo libera íons níquel em meio ácido, segundo Brune (1986). A presença de proteína em meio salino pode favorecer a liberação, em outros materiais, de íons de prata, de cobre, de paládio e de zinco, segundo Wataha, Nelson e Lockwood (2001). A ADA afirma que uso de ligas de alta nobreza e homogêneas são mais biocompatíveis.

A escolha da liga Tilite S60 (Star), liga quaternária, foi feita levando em consideração dois aspectos: a sua ampla utilização em supraestruturas de implantes osseointegrados, e a divulgação de que por conter titânio na sua composição, a liga apresenta alta biocompatibilidade com os implantes.

O fabricante da liga quaternária fornece dados sobre os componentes na ligas em faixas amplas de porcentagem, podendo-se compor uma infinidade de ligas diferentes com comportamento físico-químicos distintos entre si. Huang (2002) estudou a influência da composição das ligas com base em níquel-cromo-molibdênio e conclui que um dos maiores fatores que afetam a resistência à corrosão das ligas é a variação na composição delas.

Nitkin e Asgar (1976), e Dudek e Tesk (1977) afirmam que a grande dificuldade das ligas não nobres é a precisão na fundição. A American Dental Association (1984) publicou em sua revista o consenso de um workshop que alertava que ligas contendo níquel podem não ser recomendada a sua utilização, devido ao potencial alérgico. Geis-Gerstorfer e Weber (1987); Geis-Gerstorfer, Weber e Sauer (1989).

Roach et al. (1998) acharam que a liga de Ni-Cr-Mo contendo o mínimo de 16-22% Cr e 9-14% Mo podem formar uma camada de óxido passivo que promove resistência ao acelerado processo de corrosão.

Schmalz e Gardhammer (2002) relembram que a corrosão das ligas odontológicas tem como resultado a liberação de íons metálicos que podem causar efeitos biológicos locais. A corrosão na boca é um processo eletroquímico natural e espontâneo. A completa formação do filme passivo nas superfícies dos metais / ligas pode tornar a corrosão grandemente inibida, pela formação de uma camada de óxido na superfície. Os autores citam que: Kappert⁴ (1992, apud Schmalz e Garhammer, 2002) em seus estudos de corrosão *in vitro*, conclui que o titânio e as ligas de alta nobreza são resistentes à corrosão; Schultz, Melle e Lenz⁵ (1997,

4 Kappert HF. Metallerugierungen in der Zahnheilkunde. Zahnärztl Mitt 1992;7:46-54.

5 Schultz I, Melle B, Lenz E. Der zusammenhang Von biokorrosion und edelmetallgehalt in dentallegierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1997;52:355-60.

apud Schmalz e Garhammer, 2002) afirmam que resultados contraditórios foram encontrados nas ligas nobres, onde nos testes eletroquímicos foram tão resistentes como as ligas de alta nobreza. No caso de ligas não nobres, o comportamento eletroquímico deve ser analisado com muito critério.

Ravnholt (1988), afirmou que as reações de corrosão ao redor do titânio, normalmente, considerado biologicamente inerte podem ser provocadas galvanicamente se este metal for acoplado a uma liga dental menos nobre. Neste caso, as reações de corrosão se devem ao ataque eletroquímico da referida liga pelo meio bucal. Foram usados na pesquisa os seguintes materiais:

- titânio comercialmente puro (Daido Steel Co. Ltd., Kawasaki, Japan) com 0,01% de carbono, 0,01% de nitrogênio, 0,1% de ferro, 0,12% de oxigênio, 0,001% de hidrogênio, balanceado pelo titânio;
- liga áurica Protor 3 (Centres & Metaux AS, Bienne, Switzerland) com 68,5% de ouro, 6,5% de metais do grupo da platina, 4% de paládio e 12% de prata;
- liga de cobalto-cromo Wironium (Bego, Bremen, FRG) com 63% de cobalto, 29% de cromo, 5% de molibdênio, e silício, manganês, nitrogênio e carbono, cada um com 0,25%;
- aço inox AGA 304 (AGA, Stockholm, Sweden) com 18% de cromo, 8% de níquel, 0,03% de carbono, balanceado com ferro conforme especificação AISI 304;
- amálgama convencional Shofu Spherical (Shofu, Japan) com 39,7% de prata, 13,8% de estanho, 1,5% de cobre, 0% de zinco, 50% de mercúrio;

- amálgama com alto teor de cobre ANA 2000 (Nordiska Dental AB, Helsingborg, Sweden) com 20,1% de prata, 14,4% de estanho, 12,4% de cobre, 0,15% de zinco e 51,2% de mercúrio.

Este trabalho, realizado *in vitro*, apresentou como resultados: a liga áurica, a liga de cobalto-cromo e o aço inox não apresentaram corrente de corrosão nem mudanças de pH do meio, assim sendo, não se encontraram produtos de corrosão. A amálgama sofreu corrosão, gerando como produto principal, o dióxido de estanho. A liga áurica é termodinamicamente estável, e a liga de cobalto-cromo e o aço inox são resistentes por causa da camada de óxido de cromo passivo. O contato entre o implante e as supraestruturas de ligas de Co-Cr e de Ni-Cr, indicam que a resistência à corrosão depende da composição das ligas; o conteúdo de cromo delas. O autor conclui que a presença de corrente de corrosão e mudanças de pH podem causar prejuízos consideráveis quando o titânio é unido a outro metal *in vivo*, pois o sistema tampão dos tecidos adjacentes não está apto a lutar com o alto pH gerado, podendo levar ao dano tecidual local.

Reclaru e Meyer (1994) estudaram o comportamento eletroquímico de quinze pares galvânicos – titânio / ligas odontológicas (titânio / liga áurica; titânio / ligas de paládio e titânio / ligas não preciosas). Utilizaram saliva artificial a uma temperatura de 37°C com ambiente aerado. Na análise do potencial de circuito aberto, as ligas que formaram bons pares, isto é, onde a diferença de potencial foram as menores observadas, nesta série de análises com o titânio foram:

- 3% de ouro, 65% de prata, 23% de paládio, 6,4% de cobre e 2% de índio;
- 68,5% de ouro, 11% de prata, 3,5% de platina, 3,8% de paládio, 11,7% de cobre e 1,5% de zinco;

- 71% de ouro, 9% de prata, 2% de platina, 2% de paládio, 14,5% de cobre e 1,5% de zinco;
- 44,2% de ferro, 17% de cromo, 28,2% de níquel, 1,9% de molibdênio, 6,1% de silício, 1,8% de cobre, 0,7% de manganês.

Na análise da corrente galvânica, a variação em função do tempo mostrou que no caso de pares do titânio com ligas de metais preciosos, a corrente foi positiva sendo o oposto ao caso dos pares de titânio com ligas de metais não preciosos, onde a corrente foi negativa. O valor positivo indica que o titânio age como ânodo e conseqüentemente tem a tendência a sofrer corrosão. Na corrente negativa, o titânio age como cátodo e o outro metal do par galvânico tem a tendência a sofrer corrosão. Exames do estado das superfícies das ligas antes e depois dos testes com correntes galvânicas demonstraram que, apesar da corrente gerada pelos pares serem baixas, as ligas não preciosas que sofreram degradação da superfície foram:

- 77,5% de níquel, 13,3% de cromo, 3,1% de molibdênio, 0,5% de cobalto, 2% de titânio, 1,5% de berílio e 1% de silício;
- 79,2% de níquel, 14,5% de cromo, 6% de molibdênio e 0,3% de cobalto;
- 78,4% de níquel, 13% de cromo, 4,5% de molibdênio, 0,6% de ferro, 3,5% de alumínio.

E como resultado:

- as correntes medidas são de mesma magnitude, exceto no caso do par titânio / aço inox (69,1% de ferro, 17,2% de cromo, 11,5% de níquel, 2,2% molibdênio), onde se apresentam maiores;
- as ligas preciosas são mais resistentes ao fenômeno de corrosão por fresta;

- os pares titânio / liga áurica e titânio / liga de paládio apresentaram corrente galvânica desprezível e não apresentam risco de desencadear corrosão por fresta;
- o par titânio / ligas não preciosas, embora tenha apresentado corrente galvânica desprezível, sofre o risco da corrosão por fresta da liga não preciosa;
- o aço inox na saliva artificial apresentou as piores características de filme passivante, com corrosão por fresta.

Este artigo coloca em evidência que há três aspectos a serem considerados na escolha de diferentes materiais metálicos, quando presentes simultaneamente no meio bucal: a diferença de potencial entre as duas interfaces, metal-solução; o valor da corrente galvânica estabelecida entre as duas interfaces; a possibilidade deste par galvânico, gerar corrosão por fresta.

Kédici et al. (1998) estudaram o comportamento eletroquímico das ligas odontológicas em diferentes meios. Utilizaram dezessete ligas, sendo quatro com metais preciosos, oito com metais não nobres e cinco usados como grupo controle. Os meios foram três: saliva artificial com pH 5,5 (Fusayama et al. 1963) para representar a condição oral; saliva artificial contendo ácido cítrico pH 4 simulando a baixa do pH ocasionado pelo alimento e com solução de fluoreto com pH 6,5 quando se faz profilaxia dental, todos na temperatura de 37°C. Foram realizadas as curvas de polarização, as microscopias eletrônicas de varredura e as análises por dispersão de raio-X (EDX). Concluíram que: metais e ligas podem ceder íons a todas as soluções eletrolíticas quando oxidados; titânio tem alta resistência à corrosão em cada meio, mas na presença de uma liga menos nobre, deve ser cuidadosamente examinado; estanho e cobalto apresentam corrosão e produzem produtos que se dissolvem no meio de solução de fluoreto; metais como ferro, cobre e prata, têm um

aumento na corrosão em meios ácidos; cromo, níquel e molibdênio são resistentes à corrosão, embora pequenas variações na composição afetem sua estabilidade; ligas preciosas mostraram a mínima quantidade de corrosão, devido à nobreza dos metais; a utilização do fluoreto mostra que este é um agente reativo e pode causar danos às restaurações metálicas, quando empregado em profilaxia.

Venugopalan e Lucas (1998) avaliaram *in vitro* os efeitos eletroquímicos de oito materiais metálicos formando par com o titânio (ASTM F67 – Grau II). As ligas foram:

- liga áurica Modulay (Penwalt Jelenko Dental Health Products, Armonk, NY, USA) com 77% de ouro, 13,5% de prata, 1% de paládio, 8% de cobre, 0,5% de zinco e 0,01% de índio;
- liga de prata-paládio Maestro (Penwalt Jelenko Dental Health Products, Armonk, NY, USA) com 50% de prata, 30% de paládio, 15,9% de cobre, 5% de ouro, 0,99% de zinco e 0,10% de índio;
- liga de cobalto-cromo Vitallium (S) (Austenal, Inc., Chicago, IL, USA) com 61,6% de cobalto, 30% de cromo e 6,5% de molibdênio (manganês, silício, carbono e ferro, cada um com menos de 1%);
- 316L SS (Metal Samples, Munford, AL, USA) com 68,5% de ferro, 16% de cromo, 13% de níquel, 2% de molibdênio e 1% de silício;
- liga de níquel-cromo Ticonium (CMP Industries, Albany, NY, USA) com 70,4% de níquel, 16,1% de cromo, 3,9% de molibdênio, 3,9% de alumínio e 3,8% de manganês (silício, ferro, berílio, cada um com menos de 1%);
- liga de níquel-cromo Rexalloy (Jeneric/Petron, Wallingford, CT, USA) com 67% de níquel, 14% de cromo, 8% de molibdênio, 7,5% de gálio

(titânio, cobalto, alumínio, ferro, silício, manganês, cada um com menos de 1%);

- liga de níquel-cromo-berílio Litecast (Ivoclar, Amherst, NY, USA) com 77,5% de níquel, 12,5% de cromo, 4% de molibdênio, 1,5% de berílio (alumínio, cobalto, titânio, cada um com menos de 1%);
- Dispersalloy (Caulk/Dentsply, Milford, DE, Ireland) com 70% de prata, 16% de estanho, 13% de cobre e 1% de zinco (amálgama).

Essas ligas foram colocadas uma a uma em experimentos com o titânio, sendo realizadas medidas de potencial de circuito aberto, curva de polarização potencioestática anódica. Nos pares liga áurica Modulay/titânio e liga de prata-paládio Maestro/titânio, o titânio foi o ânodo. E nos pares formados do titânio com as outras ligas, o titânio foi o cátodo. Os autores concluíram que: ligas nobres (com base em ouro, prata e paládio) em par com o titânio foram menos suscetíveis à corrosão galvânica; ligas de cobalto-cromo, níquel-cromo e a base de ferro formando par com o titânio foram moderadamente suscetíveis à corrosão galvânica; liga de níquel-cromo-berílio formando par com titânio é altamente suscetível à corrosão galvânica.

Grosogeat et al. (1999) fizeram um trabalho com a proposta de investigar, em diferentes condições experimentais, a corrente galvânica que pode existir entre a supraestrutura e o implante dental. Em meio de saliva Fusayama-Meyer desaerada e saliva Carter-Brugirard (AFNOR) aerada, estudaram o comportamento eletroquímico do titânio e da liga de titânio (Ti-6Al-4V) com sete ligas para supraestruturas:

- Liga 1 : 68,5 Au ; 12,5 Ag ; 2,3 Pt ; 4,2 Pd ; 10,3 Cu e 2,2 Zn ;
- Liga 2 : 61,5 Au ; 28,0 Ag ; 3,0 Pd ; 6,3 Cu e 1,2 In ;
- Liga 3 : 2,0 Au ; 58,5 Ag ; 0,1 Pt ; 27,4 Pd ; 10,4 Cu e 1,6 Zn ;
- Liga A : 81,0 Au ; 3,0 Ag ; 12,0 Pt ; 2,1 Pt ; 1,8 In e 0,1 Ir ;

- Liga B : 45,0 Au ; 5,0 Ag ; 38,9 Pd ; 8,5-6,0 Sn ; 6,0 Cu ; 1,3 Ga e 0,1 Ru ;
- Liga C : 2,0 Au ; 79,0 Pd ; 9,6 Cu ; 9,0 Ga ; 1,5 Zn e 0,3 Ru ;
- Liga D : 65,0 Co ; 20,0 Cr ; 6,0 Mo ; 6,0 W ; 2,0 Si ; 0,8 Nb e 0,02 C.

Usaram como técnicas: potenciais de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria *Auger*. No potencial de circuito, o pior comportamento foi da liga D com potencial de – 133mV/SCE e – 100mV/SCE (Fusayama e AFNOR, respectivamente); o segundo pior comportamento foi o da liga 3 com potencial de + 62mV/SCE e – 52mV/SCE (Fusayama e AFNOR, respectivamente); e o Ti-6Al-4V em relação ao titânio teve um comportamento inferior: Ti-6Al-4V com potencial de + 15 mV/SCE e – 168mV/SCE (Fusayama e AFNOR, respectivamente) contra o titânio com potencial de + 11mV/SCE e – 70mV/SCE (Fusayama e AFNOR, respectivamente); todas as amostras após 24horas. Após seis dias em meio AFNOR, a liga 3 apresentou um potencial de – 26 mV/SCE; a liga D apresentou um potencial de – 84mV/SCE ; o titânio teve um potencial de + 21mV/SCE; e o Ti-6Al-4V teve um potencial de – 81mV/SCE. A liga 3 se mostra positiva devido à formação de cloreto de prata sobre a superfície, passivando-a em meio de saliva artificial Fusayama. Na saliva AFNOR, a prata forma um complexo de prata solúvel devido à presença de íons tiocianato e a passivação não ocorre. As ligas não tiveram comportamento eletroquímico similar em salivas (meios) diferentes. Os valores dos potenciais dos pares Ti-6Al-4V/ligas são sistematicamente mais altos. Foram realizados MEV na superfície das ligas antes e depois dos experimentos não se constatando danos causados pelo processo de corrosão, mas houve evidências de oxidação nos implantes com base em Ti-6Al-4V. Os autores consideram que a intensidade do processo de corrosão é baixa; os

corpos de prova anódico e catódico tiveram a mesma área de superfície nos experimentos *in vitro*, mas *in vivo* acreditam na possibilidade da mudança da intensidade da corrente galvânica, principalmente quando o material metálico que estiver agindo como ânodo for pequeno e o que estiver agindo como cátodo for grande. Outros tipos de corrosão devem ser levados em conta além da corrosão galvânica, que são a por pite e a por fresta. Esses tipos de corrosão são específicos de cada liga.

Benatti, Miranda Jr e Muench (2000) avaliaram o comportamento em relação à corrosão das ligas à base de cobre-alumínio e à base de níquel-cromo em estudos *in vitro* e *in vivo*. Utilizaram as ligas: cobre-alumínio (MS-Duracast, Marquart & Co Ltd, São Paulo, Brazil); cobre-alumínio-zinco (Goldent LA, AJE & Co Ltd, São Paulo, Brazil) e a de níquel-cromo (Durabond MS Marquart & Co Ltd). Nos estudos *in vitro* utilizaram saliva artificial (0,96 g KCl; 0,674 g NaCl; 0,0405 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 0,117 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$; 0,091 g K_2HPO_4 ; 0,11 g metil-p-hidrobenczoato; 8,0 g carboxil-metil-celulose de sódio; 24,0 g 70% solução de sorbitol), solução aquosa a 0,9% cloreto de sódio e 1,0% de sulfeto de sódio. Cinco amostras de cada liga foram colocadas cuidadosamente num recipiente especial com cada meio. Nos estudos *in vivo*, pacientes portadores de próteses totais sem problemas sistêmicos foram selecionados. Dois blocos da mesma liga foram instalados na região do palato das próteses totais. Os pacientes usaram por três meses as próteses com as amostras. As ligas de níquel-cromo quase não exibiram corrosão, somente uma perda do brilho e ainda apresentou boa resistência a corrosão nos estudos *in vivo* e *in vitro*. As ligas de cobre-alumínio resistiram apreciavelmente à corrosão, especialmente na solução de sulfeto após 3 meses. A liga de cobre-alumínio-zinco ficou com aparência verde escura para preto após 3 meses em solução de sulfeto. Nos testes *in vivo*, depois de

3 meses, as ligas de cobre-alumínio ficaram com coloração que ia do cinza claro ao cinza escuro e a corrosão aumentou no período de 1 mês a 3 meses. Os autores concluíram, através de um critério puramente visual de aparência das ligas, que a liga de níquel-cromo teve pequena corrosão em ambos estudos *in vivo* e *in vitro* e que as ligas de cobre-alumínio apresentaram moderada corrosão. Apesar da técnica pouco científica empregada, este trabalho apresenta mérito em dois aspectos: mostra a importância dos ensaios *in vitro*, como forma de simular as condições *in vivo*, quando se trata da comparação entre materiais; os autores empregaram uma análise estatística ao que parece muito criteriosa.

Kaneko et al. (2000) avaliaram a influência do polimento final (alumina 0,05%µm de grão; lixa de papel 600 mesh; e jato de areia) na resistência de polarização e no perfil da polarização potenciodinâmica dos seguintes materiais em meio de NaCl 0,9%:

- liga áurica tipo 4 (PGA) com: 67,25% Au; 10,9% Ag; 4,25% Pt; 3,5% Pd, 12,0% Cu;
- liga ouro-prata-paládio (S12) com: 12,0% Au; 51,0% Ag; 20,0% Pd e 14,5% Cu;
- liga níquel-cromo (NIH) com: 63,4 Ni; 15,2% Cr; 5,5% Mn e 0,5% Fe;
- liga cobalto-cromo (COR) com: 63% Co; 29,5% Cr; 5% Mo; 1% Si; 0,5% Mn e 0,5% Fe;
- titânio cp (Ti) com: 0,01% H; 15%O; 0,03% N; 0,15% Fe e Ti balanceado.

Cada material ficou imerso por 7 dias a 37°C. A liga PGA e S12 liberaram zinco; a liga NIH liberou níquel; a liga COR liberou cobalto e o de titânio (Ti cp) liberou titânio; constatados na espectrofotometria de absorção atômica.

Kawashima, Asami e Hashimoto (1984), reportaram que o Cr contido nas ligas de níquel em solução ácida a torna passiva, pela polarização anódica. Bumgardner e Lucas (1993), em contrapartida achou que não somente o Cr e Mo contidos nas ligas Ni-Cr-Mo são importantes para a resistência à corrosão, mas a composição do óxido também é importante; e os autores Khamis e Seddik (1995) acharam que a liga de Ni-Cr mostrou-se alta suscetibilidade pela corrosão por pite. Por outro lado Metwally, Habib e Katamish (1995) reportam que a liga de Ni-Cr tem superior resistência à corrosão em condições desaeradas.

Huang (2002) estudou a influência da composição das ligas com base em níquel-cromo-molibdênio em saliva artificial com pH 5 (ácido) a 37°C. Testes potenciodinâmicos cíclicos (curva de polarização) e testes potencioestáticos, onde se aplicava um potencial por um determinado tempo e depois levava para a análise por XPS (espectrometria por fotoelétron de raio-X) e AES – (espectrometria *Auger*). As ligas a base de Ni-Cr-Mo utilizadas foram:

- VB – Verabond (Aalba Dent Inc., USA) com 23,4% Cr; 4,9%Mo; 2,9% Al; 1,6% Be; 0,4%Co e Ni balanceando os 100%;
- BB – Berabond (Bego, Germany) com 21,10% Cr; 8,42% Mo; 0,10% Ti; 0,07% Al; 1,00% Fe; 3,52% Nb e Ni balanceando os 100%;
- W99 – Wiron99 (Bego, Germany) com 21,71% Cr; 8,28% Mo; 0,01% Al; 0,85% Si; 0,33% Mn; 0,83% Nb e Ni balanceando os 100%;
- NiTi8 – NiTi8 (Giliga Co Ltd., USA) com 13,68% Cr; 3,80% Mo; 3,63% Ti; 1,88% Al; 3,1% Cu; 0,85% Si; 1,02% Mn; 0,44% Co e Ni balanceando os 100%;
- TA – Taladium P (Talladium Inc., USA) com 12,96% Cr; 5,23% Mo; 0,26% Ti; 2,17% Al; 0,14% Co e Ni balanceando os 100%;

- TIT – Titani (Jeneric/Petron Inc., USA) com 13,65% Cr; 8,05% Mo ; 0,25% Ti ; 2,43% Al; 0,11% Co e Ni balanceando os 100%

O autor afirma ter alcançado reprodutibilidade satisfatória nos ensaios envolvendo curvas de polarização e que todas as amostras revelaram um comportamento transitório do ativo para o passivo. As ligas Berabond e Wiron99 se mostraram com uma larga faixa passiva sobre as outras amostras. Após os testes potenciodinâmicos, as amostras submetidas à micrografia ótica apresentaram corrosão por pite com exceção das ligas BB – Berabond e W99 – Wiron99. A presença alta de Cr (=21%) e Mo (=8%) na liga BB e W99 promoveu a formação de um filme passivo com alta concentração de Cr (máximo =31-35%) e Mo (máximo =12%), resultando na proteção à corrosão por pite. Os filmes passivos das superfícies do TIT, NiTi8, VB e TA continham pouco Cr (<20%) e diferente Mo, (abrangendo de 5-10%), a qual foi mais facilmente rompida e forneceu pequena resistência a corrosão por pite. Por outro lado, a TIT com um conteúdo ao redor de 14% de Cr, ainda foi suscetível à corrosão por pite apesar do conteúdo de Mo ao redor de 8%. Isto implica que o conteúdo de Cr ao redor de 14% na liga de Ni-Cr-Mo não ter efeito significativo na melhora à resistência à corrosão por pite. Além disso, a presença abaixo de 4% do Ti na liga NiTi8 também não revelar efeito significativo na resistência à corrosão por pite, apesar da presença do TiO_2 ser detectado sobre a superfície em análise por XPS e o conteúdo do Ti no filme estar abaixo de 6%, como foi observado no filme passivo da superfície da liga em análise por AES. Neste estudo, a ordem de suscetibilidade para a liga de Ni-Cr-Mo sofrer corrosão por pite ou por fresta foi: $\text{TA} > \text{TIT} > \text{NiTi8} > \text{VB} > > > \text{BB e W99}$ (o E_{pit} , potencial de pite, não foi achado nas ligas BB e W99). O autor conclui que a resistência à corrosão das

ligas de Ni-Cr-Mo investigadas está relacionada à formação de um filme passivo contendo Ni(OH)_2 , NiO , Cr_2O_3 , e MoO_3 .

Taher e Jabab (2003) avaliaram *in vitro* o comportamento da corrosão galvânica das ligas:

- de cobalto-cromo Remanium 2000 (Dentaurum, Germany) com 61% de cobalto, 25% de cromo, 7% de molibdênio, 5% de tungstênio e 1,5% de silício;
- de cobalto-cromo Remanium 800 (Dentaurum, Germany) com 63,5% de cobalto, 30% de cromo, 5% de molibdênio e 1% de silício;
- de níquel-cromo Remanium CS (Dentaurum, Germany) com 61% de níquel, 26% de cromo, 11% de molibdênio, 1,5% de silício e abaixo de 1% ferro e cério;
- de paládio-prata Jel (Jelstar, New York, USA) com 60% de paládio, 28% de prata, 6% de estanho e 6% de índio;
- de ouro Pontallor-4 (Degussa, Germany) com 40% de ouro, 7,9% de paládio, 35% de prata, 7% de cobre, abaixo de 2% de estanho, abaixo de 2% de irídio, 5% de índio e 3,5% de zinco;
- ternária de titânio (experimental) com 60% de titânio, 10% de prata e 30% de cobre;
- Pilar de cicatrização / implante endósseo Rematitan (Dentaurum, Germany) com 0,12% de oxigênio, 0,05% de nitrogênio, 0,06% de carbono, 0,013% de hidrogênio e o restante, titânio;
- de amálgama Dispersalloy (Johnson and Johnson, New Brunswick, Ireland) com 34,8% de prata, 8,9% de estanho, 5,9% de cobre, 0,3% de zinco e 50% de mercúrio.

Utilizaram saliva artificial como meio e como técnicas o potencial de circuito aberto e a curva de polarização. Foram anotados potencial comum e corrente galvânica, durante 6 horas para cada par. A corrente galvânica após 6 horas foi desprezível em quase todos os pares, exceto nos pares titânio / amálgama, titânio / pilar de cicatrização e titânio / Remanium 2000. Os valores de corrente desses pares foram acentuadamente negativos. O par que mostrou valor de corrente positivo foi a de titânio e a liga de paládio-prata Jel. Os pares de titânio / liga de paládio-prata (Jel), titânio / Pontallor-4, titânio / ternária de titânio e titânio / Remanium 800 geraram baixa corrente galvânica. Esses quatro pares foram classificados como os melhores pares e são recomendados para as ligas das supra-estruturas dos implantes de titânio. Os autores concluíram que: a liga áurica (Pontallor-4) foi excelente no par com titânio; a liga prata-paládio (Jelstar) quando acoplada ao implante de titânio mostrou comportamento aceitável na corrosão galvânica; a liga de cobalto-cromo (R800) mostrou bom comportamento na corrosão galvânica quando acoplada ao titânio; enquanto que a liga de cobalto-cromo (R2000) se mostrou dentro do mínimo aceitável como liga das supra-estruturas de implantes de titânio. Liga de níquel-cromo Remanium CS mostrou ter comportamento de corrente galvânica instável quando acoplada ao implante de titânio. A amálgama resultou numa alta corrente galvânica com o implante de titânio. O pilar de cicatrização com titânio comercialmente puro Grau I quando em par com o implante de titânio mostrou comportamento de corrosão galvânica inesperado, duvidoso, sendo necessários estudos para averiguar o resultado.

2.5 O impacto da liberação de íons no organismo

A liberação de íons metálicos, em alguns casos chega a ser tão intensa, que provocam incomodo aos pacientes, ao ponto desses relatarem sensação de descarga elétrica. Ravnholt (1988) relata que o estanho liberado pelo aumento da corrosão contribuiu de forma mensurável para a entrada diária desse elemento no organismo e que com a corrente gerada atingindo valores conhecidos, causou sensação de sabor.

Hayashi e Nakamura (1994) relatam que testes de corrosão são de grande importância devido à ação galvânica na boca, que pode causar uma série de reações como gosto de metal, queimação, dores, sensibilidade, alergias e outras reações tóxicas e cita vários autores que relatam as estomatites de contato e dermatites causadas por elementos como cobre (FRYKHOLM et al. 1969), cromo (BRENDLINGER e TARSITANO 1970), cobalto (BRENDLINGER e TARSITANO 1970 e HAYASHIBARA, OYAMA e KODAMA 1982), ouro (ELGART e HIGDON 1971), paládio (VAN KETEL e NIEBBER 1981 e VAN LOON et al. 1984), e níquel (VAN LOON et al. 1984).

Bumgardner e Lucas (1995) relatam que os produtos de corrosão das ligas com base em Ni-Cr não afetam a morfologia celular ou a viabilidade, mas reduz a proliferação celular. Bumgardner, Doeller e Lucas (1995) relatam que os íons metálicos liberados das ligas odontológicas a base de Ni-Cr interfere com a energia do metabolismo celular.

Pfeiffer e Schwickerath⁶ (1989, apud Schmalz e Garhammer, 2002), Weber, Sauer e Paulssen⁷ (1985, apud Schmalz e Garhammer, 2002), Wirz, Dillena e Schmidli⁸ (1992, apud Schmalz e Garhammer, 2002) e Schmalz et al.⁹ (1999, apud Schmalz e Garhammer, 2002) afirmam que os produtos da corrosão das ligas odontológicas foram encontrados na saliva dos pacientes e os autores Kratzenstein, Sauer e Weber¹⁰ (1988, apud Schmalz e Garhammer, 2002), Wirz¹¹ (1993, apud Schmalz e Garhammer, 2002), Schmalz et al. (1999) encontraram na gengiva dos pacientes.

Schmalz et al. (1999) estudaram biopsias de tecidos gengivais adjacentes às restaurações metálicas em comparação a biopsias de tecidos gengivais distantes das restaurações, no mesmo paciente. Os resultados mostraram significativamente mais metais nos tecidos adjacentes às restaurações quando comparadas a biópsias dos tecidos distantes das restaurações, em vários pacientes. Em 26 das 31 amostras, o mínimo de um metal da liga odontológica foi encontrado no tecido vizinho à restauração metálica. O nível de oxidação das ligas odontológicas, bem como o limite de tolerância dos tecidos é desconhecido.

6 Pfeiffer P, Schwickerath H. Löslichkeit von dentallegierungen im speichel. Dtsch Zahnärztl Z 1989;44:751-3.

7 Weber H, Sauer KH, Paulssen W. *In vivo* – Korrosionsuntersuchungen an edelmetallfreien legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1985;40:838-41.

8 Wirz J, Dillena P, Schmidli F. Metalle im speichel. Quintessenz 1992;43:869-74.

9 Schmalz G, Hiller KA, Garhammer P, Reitingen T. Metal content of saliva from patients with and without metal restorations. IADR/CED Annual Meeting. Montpellier, France, September, 1999:136. Abstr. No. 431.

10 Kratzenstein B, Sauer KH, Weber H. *In vivo* – Korrosionserscheinungen von gegossenen restorationen und deren wechselwirkungen mit der mundhöhle. Dtsch Zahnärztl Z 1988;43:343-8.

11 Wirz J. Schädigung des parodontes durch zahnärztliche werkstoffe. Zahnärztl Welt/Re-form 1993;102:146-62.

Steinemann (2000) relatam que as reações de oxidação e redução possuem importante papel na bioenergética: transformações de energia em organismos vivos. Reações químicas são as bases de processos metabólicos e de crescimento. O corpo estranho interfere nesses processos de vida.

Wataha (2000) faz uma revisão da literatura sobre a biocompatibilidade das ligas odontológicas, apontando a importância das propriedades físicas que têm relevância biológica, com o potencial sistêmico e toxicidade local; seus efeitos alérgicos e seus efeitos mutagênicos ou carcinogênicos, devido aos anos que permanecem na cavidade oral. Outros comentários são citados pelo autor e descritos abaixo, classificando os metais:

- Berílio – carcinogênico; também os derivados do berílio;
- Cádmio – carcinogênico também os derivados do cádmio;
- Cromo (Cr^{3+}) – não mutagênico; e muito reativo, matando a célula antes de alcançar o núcleo; (Cr^{6+}) – carcinogênico;
- Cobalto (Co^0 e Co^{2+}) – possivelmente carcinogênico;
- Cobre (Cu^{1+}) – desconhecido; (Cu^{2+}) – mutagênico, mas não carcinogênico;
- Gálio (Ga^{3+}) – provavelmente não mutagênico; dados advindos de estudos *in vitro*;
- Ouro – desconhecido; baixo risco na liga odontológica devido à baixa corrosão;
- Índio – desconhecido;
- Ferro (Fe^{2+}) – mutagênico, mas não carcinogênico; alta concentração na dieta diária;

- Níquel (Ni^0) – possivelmente carcinogênico; (Ni_2S_3) – carcinogênico; (NiCl_2) – fracamente mutagênico; (Ni_2SO_4) – fracamente mutagênico;
- Paládio – dados limitados; possivelmente mutagênico; baixo risco na liga odontológica devido à baixa corrosão;
- Platina – desconhecido o estado do efeito sob o ponto de vista de mutações celulares; baixo risco na liga odontológica devido à baixa corrosão;
- Prata (Ag^{1+}) – dados limitados, provavelmente não mutagênico;
- Estanho (Sn^{2+}) – mutagênico, mas não carcinogênico; (Sn^{4+}) – desconhecido;
- Zinco (Zn^{2+}) – não mutagênico; alta entrada diária.

O autor afirma que não é possível conhecer completamente os efeitos biológicos de qualquer liga odontológica e que o Cirurgião Dentista deve contar com o conhecimento dos princípios da biocompatibilidade para decidir qual a liga odontológica que será usada. A decisão é de cada profissional, levando em conta aspectos financeiros, legais, técnicos e a satisfação dos pacientes. O Cirurgião Dentista, a priori, deve levar em consideração o grau de toxicidade dos elementos, as reações possíveis como a inflamatória, alérgica ou mutagênica, mostrando estar ciente da composição da liga, das propriedades e resistência à corrosão da mesma. Na ausência de dados detalhados sobre a corrosão das ligas, usar liga de alta nobreza ou liga nobre de uma única fase (homogênea) microestrutural, minimizando o risco biológico, devido à liberação de íons dessas ligas serem baixas. É recomendável que se compre ligas de empresas que tenham as divisões de pesquisa e desenvolvimento das ligas por eles produzidas e comercializadas.

Pesquisas que mostrem sempre testes de corrosão e a liberação dos elementos da liga; biocompatibilidade para determinar se os elementos liberados são biologicamente relevantes; e que estes estudos sejam publicados previamente.

Wataha (2000) e Thierse et al. (2004) relatam que a alergia é caracterizada por uma resposta excessiva do sistema imune a substâncias estranhas. A dermatite de contato ao níquel é uma resposta imune retardada ocorrida por mecanismos imunológicos de hipersensibilidade do tipo IV (ativação de células-T), ocorrendo a interação molecular metal-proteína no transporte de íons metálicos liberados no processo de corrosão. Essa reação alérgica se dá por meio do contato entre o metal e o tecido local, normalmente borda gengival, mucosa jugal e, em alguns casos, língua. Nesse processo ocorrem duas fases inter-relacionadas, porém distintas. Num primeiro momento ocorre uma fase de sensibilização quando o tecido bucal entra em contato com o agente alergênico, este é reconhecido, ocorrendo resposta alérgica. A segunda fase, ou fase tardia acontece após uma nova exposição ao agente alergênico, caracterizando-se pelo aparecimento completo e mais visível da reação clínica.

Shettlemore e Bundy (2001) afirmam que os produtos da liga Cr-Co-Mo foram mais tóxicos que os produtos do aço 316L; e os íons mais tóxicos foram Cr^{6+} , Ni^{2+} e o Co^{2+} .

Al-Hayasat, Bashabsheh e Darmani (2002) pesquisaram a liberação de íons das ligas odontológicas e seus efeitos citotóxicos. O estudo foi realizado *in vitro* em água destilada a 37°C em que as amostras permaneceram por 72 horas ou 168 horas. Foram avaliadas sete marcas comerciais:

- Bioherador N (Heraeus Kulzer); de alta nobreza (Au-Pt) com: 86,2%Au; 11,2%Pt; 1,5%Zn; 0,3%Ta; 0,4%Ru e 0,1%Mn;

- Remanium CS (Dentaurum); metal base (Ni-Cr) com: 61%Ni; 26%Cr; 11%Mo; 1,5%Si e (Fe, Ce, Al, Co menores que 1%);
- Heranium NA (Heraeus Kulzer); metal base (Ni-Cr) com: 59,3%Ni; 24%Cr; 10%Mo e (Fe, Mn, Ta, Si, No menores que 2%);
- Wiron 99 (Bego); metal base (Ni-Cr) com: 65%Ni; 22,5%Cr; 9,5%Mo; 1%Ni; 1%Si; 0,5%Fe; 0,5%Ce e 0,02%C;
- Wirobond C (Bego); metal base (Co-Cr) com: 65%Co; 26%Cr; 6%Mo; 0,5% W; 1%Si; 0,5%Fe; 0,5%Ce e 0,02%C;
- CB Soft (Hatykeyama Dental); metal base (Ni-Cr) com: 72,8%Ni; 4,9%Cr; 12,3%Cu e outros 10%;
- Thermobond (Dentecan); metal base (Cu-Al) com: 87,5%Cu; 8,5%Al e (Si, Fe e outros menor que 4%);

As amostras das ligas permaneceram imersas na água destilada em recipientes separados pelo tempo estabelecido. Removida as amostras, a água destilada de cada liga foi analisada por espectrofotometria por emissão de plasma constatando a presença de níquel, cromo, cobalto, cobre, zinco e molibdênio. Outras análises foram feitas através da cultura de células e do teste de citotoxicidade. Os valores dos resultados obtidos dados em ppb (partes por bilhão) são: Bioherador N: 72horas (134±4,5)Zn; 168horas (167±6,5); Remanium CS: 72 horas (196±6,4)Ni e (24±1,8)Mo, totalizando a liberação de 220; 168horas (231±3,8)Ni e (32±1,8)Mo, totalizando 263; Heranium NA: 72horas (208±2,3)Ni e (21±1,3)Mo, totalizando 229; 168horas (246±4,1)Ni e (25±1,6)Mo, totalizando 271; Wiron 99: 72horas (214±4,3)Ni e (27±1,3)Mo, totalizando 241; 168horas (262±4,3)Ni, (16±1,1)Cr e (37±1,3)Mo, totalizando 315; Wirobond C: 72horas (193±6,0)Co e (25±2,6)Mo, totalizando 218; 168horas (278±8,2)Co, (12±1,4)Cr e (68±3,1)Mo, totalizando 358; e com piores

desempenho as ligas: CB Soft: 72horas (458 ± 11)Ni e (507 ± 17)Cu, totalizando 965; 168horas (710 ± 13)Ni e (886 ± 18)Cu, totalizando 1596; Thermobond: 72horas (2450 ± 55)Cu; 168horas (3750 ± 62)Cu. A liga Thermobond teve a liberação de alta quantidade de cobre, seguido da liga CB Soft que liberou níquel e cobre, comparado à liberação muito menor de íons pelas outras ligas. Os autores afirmam que o aumento na liberação dos íons, está associada à suscetibilidade de corrosão das ligas. O limite e a ausência de cromo e molibdênio na liga Thermobond e na CB Soft resultou na alta quantidade de elementos liberados quando comparado às ligas: Remanium CS, Heranium NA, e na Wiron99, que têm mais cromo e molibdênio em suas composições, conferindo mais resistência à corrosão. O grau de citotoxicidade das ligas em ordem crescente foi: Bioherador N, Remanium CS, Heranium NA, Wiron 99, Wirobond C e as ligas muito mais tóxicas: CB Soft e Thermobond. A alta nobreza da liga Bioherador e as ligas de níquel-cromo Heranium NA, Remanium CS, e Wiron 99 mostraram pequeno efeito citotóxico quando comparado ao grupo controle. A liga Wirobond C (cobalto-cromo) se apresentou ligeiramente mais citotóxica que as ligas de níquel-cromo, sugerindo que o efeito citotóxico do cobalto é maior que o do níquel. A grande citotoxicidade foi das ligas CB Soft e Thermobond devido à alta presença de cobre e também à alta liberação de níquel da liga CB Soft. Os autores concluíram que: a liberação de íons aumenta com o passar do tempo; a liga de alta nobreza demonstra a mínima liberação de elementos e pequena citotoxicidade; a liberação de níquel e molibdênio das ligas de níquel-cromo Remanium CS, Heranium NA, e Wiron 99 foram similares, e os efeitos citotóxicos dessas ligas não foram significativamente diferente da liga de alta nobreza Bioherador N; o cromo e o molibdênio liberados pela liga Wirobond C e a maior toxicidade foram significativamente maiores que a da liga de alta nobreza; há

liberação de uma quantidade relativamente grande de níquel da liga de Ni-Cr (CB Soft) com adição de cobre. A toxicidade foi significativa, sendo que a liga à base de cobre (Thermobond) que foi ainda mais tóxica; a liberação de íons das ligas e seus efeitos citotóxicos dependem da composição das ligas.

Estudo realizado na Universidade de Bergen (Noruega) mostra, por meio de testes cutâneos de hipersensibilidade a metais, que aproximadamente 28% dos pacientes apresentam sensibilidade ao níquel, 23% ao ouro, 14% ao cobalto, 9% ao paládio, 6% ao mercúrio. Os sinais mais freqüentes são: reações liquenóides, edema, úlceras e/ou vesículas, eritema e atrofia. Dor, ardor, sensação de queimação, parestesia local, alterações de paladar e xerostomia são sintomas também relatados, segundo Lygre (2002) e Lygre et al. (2003).

Wuo et al. (2005) relatam que o níquel é um dos metais utilizados nas ligas, e muitos pacientes têm apresentado reações adversas (alérgicas) com sinais e sintomas clínicos que podem ter caráter importante no diagnóstico diferencial em relação a doenças dos tecidos moles da cavidade bucal.

2.6 Hipótese da perda da osseointegração

Green et al. (2002) relatam um caso de fratura de implante ITI com coroa cimentada localizado na mandíbula na região do segundo pré-molar esquerdo após quatro anos de uso. Ao retirar a coroa que estava com mobilidade, a porção do terço cervical do implante foi retirado junto. O implante e a coroa foram submetidos à análise por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e microscopia eletrônica

de varredura (MEV). O EDS revelou que o implante era de titânio puro e a coroa era de níquel-cromo-molibdênio. O MEV num pequeno aumento, 20 vezes, mostrou que o implante era oco no nível da fratura e num aumento maior, 2200 vezes, mostrou fratura caracterizada por estrias simétricas e paralelas indicando material quebradiço. A análise da prótese revelou corrosão na superfície da coroa de níquel-cromo-molibdênio. As análises laboratoriais sugeriram que íons tóxicos de níquel da infraestrutura da coroa talvez tenham se difundido no tecido periimplantar, contribuindo para a reabsorção óssea. Os autores afirmam que a liberação de íons metálicos citotóxicos nos tecidos periimplantares pode ser outro fator que facilita a reabsorção óssea. Charton-Picard e Eloy¹² (2000, apud Green et al., 2002) relataram que diferentes tipos de ligas não preciosas podem liberar íons tóxicos, usualmente níquel ou cromo, difundindo no tecido periimplantar e causando reação tecidual e reabsorção óssea. Rosentiel et al.¹³ (1995, apud Green et al., 2002) relataram que a liberação de íons causou sinais e sintomas clínicos ao redor dos tecidos como: a descoloração, o inchaço, a hemorragia e a infecção. De acordo com a seqüência dos fatos em consideração apresentados, Green et al. (2002) sugerem o seguinte mecanismo que levou à fratura do implante, apresentada no artigo: a alta carga cíclica causou colapso e a solubilização do cimento e possivelmente, alguma reabsorção óssea ao redor do implante; a exposição dos metais à saliva causou a corrente galvânica da coroa, seguida pela liberação e difusão de íons níquel ao redor do osso; a reabsorção óssea foi induzida pela placa bacteriana causando periimplantite, pelo efeito tóxico dos íons de níquel e pela presença mecânica da força de mastigação. Isto, contribuiu para a mobilidade do implante que acelerou e eventualmente levou à fratura do mesmo.

12 Charton-Picard F, Eloy R. L'allergie aux alliages utilises en art dentaire et a leurs composants. Le Chirurgien Dentiste de France 2000;970:17-24.

13 Rosentiel SF, Land MF, Fujimoto J. Contemporary Fixed Prosthodontics. 2nd ed. St. Louis: Mosby -Year Book;1995:416-9.

Guindy, Schiel e Wirz (2004) investigaram a falência tardia dos implantes osseointegrados. Eles atribuem a perda tardia da osseointegração, primariamente à corrosão das supra-estruturas e aos materiais incorretamente utilizados. Selecionaram 5 implantes com a perda tardia, onde analisaram a corrosão do metal da supra-estrutura e o osso adjacente. As supra-estruturas confeccionadas na liga áurica V-Super-Gold (Metalor, Neuchâtel, Switzerland) contendo 86% de ouro, 7% de platina, 4% de paládio, 1% de prata, tendo como remanescente 2% com pequenas quantidades de cobalto, índio e estanho, foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV), o metal pelo método da dispersão de energia de raio-X (EDX) e o osso aderido aos implantes perdidos foram removidos e analisados usando o método da espectroscopia de absorção atômica (AAS). Os resultados apresentaram uma quantidade significativa de íons metálicos provenientes das supra-estruturas (ouro, cobalto, índio, cobre, prata, paládio) no osso, quando comparado a valores normalmente encontrados no osso sadio: (0,2 a 0,9) Au, (0,07 a 0,3) Co, não encontrado In, (4,1 a 5,4) Cu, (0,2 a 0,38) Ag e não encontrado Pd. Os valores dos íons metálicos medidos em microgramas por grama de osso, nos ossos residuais ao redor dos implantes perdidos de cinco pacientes foram: paciente 1 (1,5mg de osso): 174 Au, 14 Co e 22 Cu; paciente 2 (0,2mg de osso): 13 In; paciente 3 (4,1mg de osso): 99 Au, 15 Co e 40 Cu; paciente 4 (0,8mg de osso): 8 Au, 240 Co, 7 In, 290 Cu e 26 Ag; paciente 5 (16,4mg de osso): 150 Au, 250 Co, 0,2 In, 15 Cu, 2 Ag e 5 Pd. Os autores sugerem através de seus estudos que íons tóxicos no osso periimplantar causam colapso na estrutura óssea e aceleram a desintegração e afirmam que as fendas perto das uniões dos implantes e supraestruturas são particularmente vulneráveis ao processo de corrosão por causa da redução do pH nessa região.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo deste trabalho foi avaliar e comparar o comportamento eletroquímico “in vitro” e “in vivo” da liga de níquel-cromo-molibdênio-titânio em relação à liga de ouro-platina-paládio, utilizadas em supraestruturas de implantes osseointegrados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Estudos *in vivo* com aprovação do Comitê de Ética em Pesquisas, protocolo nº 205/03 de 03 de Fevereiro de 2004.

4.1 Materiais

Eletrodos de trabalho com porcentagens em massa:

- titânio comercialmente puro grau IV norma ASTM F67 com a composição de 99,5 % de titânio e com o máximo dos seguintes componentes: 0,10% de carbono, 0,05% de ferro, 0,05% de nitrogênio, 0,40% de oxigênio, 0,015% de hidrogênio (ITI / Straumann / Suíça)
- liga áurica Degudent U (Degussa / Brasil) com composição de 77,3% de ouro, 9,8% de platina e 8,9% de paládio
- liga de níquel-cromo-molibdênio-titânio Tilite S60 (Star) (Talladium do Brasil) com a composição de: 60% a 76% de níquel, 12% a 21% de cromo, 4% a 14% de molibdênio e 4% a 6% de titânio.

Devido à imprecisão do conteúdo da liga Ni-Cr-Mo-Ti declarado pelo fabricante, foi realizada análise por espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS) resultando em: 76,66% de níquel, 10,04% de cromo, 6,97% de molibdênio, 1,10% de titânio, 4,46% de alumínio.

Meio empregado e temperatura:

- solução de cloreto de sódio (NaCl) $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,9% em massa) a $(36,5 \pm 0,5)^{\circ} \text{C}$, simulando a temperatura corpórea.

Aparelhos:

- eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) modelo R-682C – ANALION - Aparelhos e Sensores Indústria e Comércio LTDA
- voltímetro digital modelo DM-341 – Goldstar com 0,0001 V e 0,00001 V de precisão
- cuba de banho termostático modelo 557 – Fisatom
- potenciostato modelo PEC-1 – Aardvark
- microscópio eletrônico de varredura (MEV) Stereo Scan 440-LEICA acoplado ao EDS (espectroscopia por dispersão de energia), modelo ISIS Oxford – Inglaterra
- espectrofotômetro Seqüencial Varian AA220 FS

Figura 4.1 – Vista do eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). As ligas (quaternária e áurica) e o titânio foram testados em relação a esse eletrodo (ECS), podendo estabelecer valores comparativos entre as ligas e o titânio nos experimentos de potenciais de circuito aberto e nas curvas de polarização anódica

Figura 4.2 – Vista do eletrodo de platina utilizado como contra-eletrodo nos experimentos das curvas de polarização anódica. Ele apresenta grande área de contato (50 a 100 vezes a área do eletrodo de trabalho), para que processos em sua superfície tenham velocidade muito mais baixa, quando comparados ao observados no eletrodo de trabalho. Por ser de metal nobre, não interage com o meio

Figura 4.3 – Vista da cuba aquecedora que manteve a célula a uma temperatura constante de $(36,5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, simulando a temperatura corpórea

Figura 4.4 – Vista do voltímetro utilizado para monitorar os valores dos potenciais nos experimentos de potencial de circuito aberto das ligas e do titânio. No experimento da curva de polarização anódica, foram necessários dois voltímetros. Um voltímetro (V1) ficou ligado aos eletrodos de trabalho e ao de referência de modo a mostrar o potencial aplicado pelo potenciostato e o outro (V2) monitorou a corrente, conforme se vê na figura 5.5 (“shunt” com auxílio de uma resistência padrão R_p e o emprego da Lei de Ohm)

Figura 4.5 – Vista do esquema elétrico de um “shunt”. Faz parte desse esquema uma resistência muito menor que a resistência da solução e um voltímetro que tem a função de monitorar a corrente.

Figura 4.6 – Vista do aparelho utilizado nas curvas de polarização, através da qual se aplica um potencial constante e se monitora a resposta na forma de corrente.

4.2 Métodos

4.2.1 técnicas empregadas

- espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS);
- potencial de circuito aberto em função do tempo;
- polarização potencioestática anódica;
- microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

4.2.1.1 *espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS)*

0,4g de amostra da liga de Au-Pt-Pd, pesada com resolução de 0,1mg, foi dissolvida em 50ml de mistura de ácidos clorídrico e nítrico (água régia) a quente. Houve a formação de um resíduo insolúvel que foi filtrado. A solução obtida foi diluída para 100ml com água e submetida a análises de platina, ouro e paládio. O resíduo foi dissolvido em 10ml de hidróxido de amônio e diluído para 100ml com água destilada. Nesta solução foi analisada a prata.

2g de amostra da liga de Ni-Cr-Mo-Ti, pesada com precisão de 0,1mg, foi dissolvida em 60ml de mistura de ácidos clorídrico e nítrico a quente. A solução obtida de coloração esverdeada foi diluída para 1000ml com água destilada e analisada no espectrofotômetro.

4.2.1.2 *potencial de circuito aberto em função do tempo*

Eletrodos de trabalho - Três amostras de cada material (titânio, liga de Au-Pt-Pd e liga de Ni-Cr-Mo-Ti) foram ligadas a uma haste metálica e embutidas a quente e sob pressão em cilindros de teflon. O diâmetro de cada material variou de 0,38cm a 1,2cm. O tratamento superficial das amostras foi feito com lixas d'água (600 mesh) seguida da lavagem com água bidestilada, álcool 96°GL, novamente

com água bidestilada e secagem com secador elétrico de ar quente antes do contato com o meio de cada ensaio.

Figura 4.7 – Vista da face do eletrodo de trabalho.

Figura 4.8 – Vista do eletrodo de trabalho sendo tratado com lixas d'água.

Célula – No béquer de 100ml foram colocados 50ml da solução de cloreto de sódio NaCl $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,9% em massa), o termômetro, o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho para as medidas do potencial de circuito aberto. O eletrodo auxiliar de platina (contra-eletrodo) foi introduzido no béquer no momento em que foram feitas as medidas potenciostáticas, isto é, as curvas de polarização anódica.

Para a simulação da temperatura corpórea, a cuba térmica mantinha a temperatura a $(36,5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Nesta cuba, foi instalada uma tampa plástica com vários furos onde ficaram encaixados os béquers (célula). A aferição da temperatura foi feita com um termômetro de mercúrio que ficou mergulhado na solução dentro do béquer.

Figura 4.9 – Vista do circuito montado para os estudos do potencial de circuito aberto.

A medida dos valores do potencial de circuito aberto foi feita através de um voltímetro que ficava ligado externamente ao eletrodo de referência e ao eletrodo de trabalho pesquisado.

O monitoramento do potencial foi realizado da seguinte forma: nos primeiros 10 minutos após a imersão do eletrodo de trabalho a ser pesquisado, anotavam-se os valores de 1 em 1 minuto. Transcorridos esses primeiros 10 minutos, quando a variação de potencial era menor, os outros resultados foram anotados de 5 em 5 minutos até que o sistema atingisse o estado quase estacionário. O critério adotado para que se considerasse o estado quase estacionário foi a variação não superior a 1 mV (milivolts) em 15 minutos consecutivos. As medidas de potencial foram feitas na escala do eletrodo de calomelano saturado (ECS) que geraram curvas em gráficos, fornecendo dados do potencial de corrosão (E_{corr}) de cada eletrodo de trabalho, também chamado de potencial de circuito aberto estacionário e tendo como unidade utilizada o milivolt (mV).

4.2.1.3 *polarização potencioestática anódica*

As medidas para a obtenção da curva de polarização foram realizadas após atingir o potencial de circuito aberto quase estacionário (E_{corr}) de cada interface estudada. Ao atingir esse potencial, foi adicionado à célula o eletrodo auxiliar de platina (contra-eletrodo), ligado a um novo esquema elétrico, onde foram adicionados um voltímetro, um potencioestato e uma resistência padrão de pequeno valor, conforme esquema (figura 4.10).

Figura 4.10 – Vista do circuito montado para os estudos da curva de polarização potencioestática anódica.

Para melhor entendimento as ligações elétricas foram divididas em dois circuitos: A e B. O circuito A segue as ligações dos fios azul e vermelho que tem suas ligações partindo do potenciostato; na região intermediária um voltímetro ligado em paralelo; e na região final, o eletrodo de referência (ECS) e o eletrodo de trabalho. Através do circuito A monitorou-se a o potencial aplicado. O circuito B segue as ligações entre os fios vermelho e verde que partiu do potenciostato, tendo na região intermediária um voltímetro e uma resistência de baixíssimo valor, compondo o “*shunt*”, e na região final (célula) ligado ao eletrodo de trabalho e ao eletrodo auxiliar de platina. O circuito B serviu para aplicar o potencial (através da fonte externa, o potenciostato) e monitorar a corrente (através do “*shunt*”).

As anotações dos valores de potencial se davam a intervalos de 10mV ou 20mV e se aguardava o valor constante da corrente para cada potencial aplicado.

Esses valores geraram curvas de polarização. A partir dos valores de corrente (I) foram calculados os valores de densidade de corrente, i , pela relação:

$$i = \frac{I}{A}$$

Onde A representa a área do eletrodo. As curvas de polarização se referem aos valores de i em função do potencial aplicado. É importante lembrar que i (densidade de corrente) representa uma medida diretamente proporcional à velocidade do processo de eletrodo.

4.2.1.4 *microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)*

Os corpos de prova dos metais (titânio comercialmente puro, liga de ouro-platina-paládio, liga de níquel-cromo-molibdênio-titânio) foram preparados com polimento progressivo diminuindo a granulação das lixas até chegar a 1200 mesh, em seguida, usando a pasta diamantada de 1 μ m para o polimento final.

Após o polimento, os corpos de prova foram preparados para serem analisados pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

Figura 4.11 – Vista dos corpos de prova das ligas áurica e quaternária que foram confeccionadas em forma de barra para viabilizar o tratamento das superfícies com as lixas e a pasta diamantada para a análise por MEV e EDS.

Figura 4.12 – Vista do microscópio eletrônico de varredura (MEV) com o EDS

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas imagens dos corpos de prova do titânio comercialmente puro grau IV (implante), da liga áurica

(Au-Pt-Pd) e da liga quaternária (Ni-Cr-Mo-Ti). Esses mesmos corpos de prova foram submetidos à análise por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) com a finalidade de se conhecer a composição de uma determinada área superficial. A espectroscopia tem um feixe que é lançado na superfície do corpo de prova que alcança 3µm de profundidade abrangendo na realidade um volume do corpo de prova.

Após as análises dos corpos de prova, eles tiveram suas dimensões reduzidas a aproximadamente 5mm x 4mm x 2mm para que fossem instaladas nas próteses totais dos pacientes.

Dois grupos de amostras foram criados:

- grupo A : Titânio e liga de ouro-platina-paládio;
- grupo B : Titânio e liga de níquel-cromo-molibidênio-titânio.

Foram selecionados 06 pacientes com bom estado de saúde geral e portadores de próteses totais. Três pessoas receberam os corpos de prova do grupo A em suas próteses e outras 3 pessoas receberam as do grupo B, conforme tabela abaixo:

Tabela 4.1 – Distribuição dos pacientes em relação aos corpos de prova colocados nas próteses dos mesmos.

Corpos de Prova	Titânio / Liga Áurica	Titânio / Liga Quaternária
Nº de Pacientes	3	3

Os corpos de prova foram colocados a uma distância de aproximadamente 3 milímetros entre si, no palato, na região de primeiro e segundo molares das próteses totais, onde permaneceram por seis meses.

Figura 4.13 – Vista oclusal de uma prótese total superior apresentando os corpos de prova instalados na região palatina de primeiro e segundo molares

Após os seis meses da utilização das próteses pelos pacientes, sem nenhuma recomendação específica ou restrição, foram retirados os corpos de prova para uma nova análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

5 RESULTADOS

5.1 Estudos eletroquímicos dos materiais metálicos “in vitro”

5.1.1 análise química da composição das ligas

Análise da composição química da liga de níquel-cromo-molibdênio-titânio e da liga ouro-platina-paládio pela espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS) foi necessária devido aos dados fornecidos pelo fabricante, sobre o conteúdo da liga quaternária, serem imprecisos. O catálogo da liga quaternária apresenta as porcentagens dos elementos em intervalos, ao qual podem-se compor muitas ligas diferentes. Os resultados são apresentados nas tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 – Valores quantitativos dos componentes da liga áurica fornecidos pelo fabricante e os resultados da análise da liga pelo método da espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS)

Liga de Ouro-Platina-Paládio (% em massa)

	Au	Pt	Pd	P	Ag
Fabricante*	77,3	9,8	8,9	-	-
FAAS	75,12	10,02	13,91	<0,05	1,06

* Conteúdo da liga declarado pelo fabricante

A liga Au-Pt-Pd é apresentada com a quantidade exata dos componentes da liga. Através do FAAS detectou-se prata da ordem de 1,06%, metal esse que não faz parte da composição da liga; paládio acima da quantia especificada; e ouro com quantidade abaixo da especificada.

Tabela 5.2 – Valores quantitativos dos componentes da liga quaternária fornecidos pelo fabricante e os resultados da análise da liga pelo método da espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS)

Liga de Níquel-Cromo-Molibdênio-Titânio (% em massa)

	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Fe	Ca	Cu
Fabricante*	60 - 76	12 - 21	4 - 14	4 - 6	-	-	-	-
FAAS	76,66	10,04	6,97	1,10	4,46	0,024	<0,01	<0,01

* Conteúdo da liga declarado pelo fabricante

O fabricante da liga quaternária forneceu dados numa ampla faixa das quantidades dos componentes da Tilite S60, conforme as especificações da patente registrada com certificado ISO 9002 e aprovação da FDA (Food and Drug Administration), ADA (American Dental Association), CE (Comunidade Européia) e Ministério da Saúde do Brasil. Devido a essa imprecisão, foi necessária a análise pela FAAS para determinar o teor exato dos componentes da liga na amostra estudada. Na análise pela FAAS, observa-se que o níquel teve a quantidade acima do especificado pela faixa quantitativa cedida pelo fabricante; o cromo ficou com uma porcentagem abaixo da faixa quantitativa; a quantidade de titânio foi bem menor que a faixa quantitativa; e houve a constatação da presença de alumínio

numa percentagem considerável, não relatada pelo fabricante. A liga quaternária apresentou 10,04% Cr e 6,97% Mo na massa total. Segundo Roach *et al* (1988), a liga de Ni-Cr-Mo deve conter o mínimo de 16-22% Cr e 9-14% Mo para formar uma camada de óxido para a proteção da liga.

5.1.2 potencial de circuito aberto

5.1.2.1 potencial de circuito aberto do titânio

A figura 5.1 apresenta as curvas correspondentes às medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo para o titânio em meio de NaCl 0,15mol.L⁻¹.

Figura 5.1 – Medidas do potencial de circuito aberto do titânio em solução de NaCl 0,15 mol.L⁻¹

Os valores do potencial de circuito aberto do titânio se iniciam com valores bem negativos. Com o decorrer do tempo, o potencial se torna positivo e adquire um valor quase estacionário, de (12 ± 6) mV/ECS. A este valor estacionário se dá o nome de potencial de corrosão (E_{corr}). Os valores de E_{corr} apresentaram boa reprodutibilidade.

5.1.2.2 potencial de circuito aberto da liga áurica

A figura 5.2 apresenta as curvas correspondentes às medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo para a liga áurica em meio de NaCl $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 5.2 – Medidas do potencial de circuito aberto da liga áurica em solução de NaCl $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$

Os valores do potencial de circuito aberto da liga áurica se tornam menos positivos com o tempo e seu valor quase estacionário é igual a (114 ± 5) mV/ECS. Seu valor é positivo e apresenta reprodutibilidade.

Steinemann (2000) relata em seu trabalho que o ensaio de potencial de circuito aberto requer processos pouco evasivos e uma importante característica é que as reações de redução e oxidação metal não são forçadas.

5.1.2.3 potencial de circuito aberto da liga quaternária

A figura 5.3 apresenta as curvas correspondentes às medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo para a liga quaternária em meio de NaCl $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 5.3 – Medidas de Potencial de Circuito Aberto da liga quaternária em solução de NaCl $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$

Observa-se que a liga quaternária mostra uma evolução do potencial em função do tempo, para valores mais positivos. O valor quase estacionário (médio) encontrado foi igual a (-200 ± 40) mV/ECS e foi considerado potencial de corrosão, E_{corr} . Verifica-se que ocorre a falta de reprodutibilidade dos diferentes ensaios, sugerindo que a composição superficial da liga é diferente a cada polimento com lixa d'água.

5.2.2 polarização potencioestática anódica

5.2.2.1 polarização pontencioestática anódica do titânio

A figura 5.4 apresenta as curvas correspondentes à polarização potencioestática anódica do titânio em meio de NaCl $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 5.4 – Polarização Potencioestática Anódica do titânio em solução de NaCl $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$

O Ti cp em NaCl se mostrou passivado, com a densidade de corrente que permaneceu em $3\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ no intervalo compreendido entre -10 mV/ECS e 2 V/ECS.

5.2.2.2 polarização pontenciostática anódica da liga áurica

A figura 5.5 apresenta curvas correspondentes à polarização potencioestática anódica da liga áurica em meio de NaCl 0,15mol.L⁻¹.

Figura 5.5 – Polarização Potencioestática Anódica da liga áurica em solução de NaCl 0,15 mol.L⁻¹

A liga áurica apresenta boa reprodutibilidade dos ensaios e elevação de corrente a um potencial (E_{aplic}) de 800 mV/ECS. Na faixa de potencial compreendida entre o E_{corr} e 800mV/ECS, a densidade de corrente é muito baixa, da ordem de $1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. A liga áurica, além de mostrar valores reprodutíveis de E_i , se mostra

estável em um amplo intervalo de potencial desde o E_{corr} até a oxidação da água a oxigênio.

5.2.2.3 polarização pontenciostática anódica da liga quaternária

A figura 5.6 apresenta curvas correspondentes à polarização potenciostática anódica da liga quaternária em meio de NaCl 0,15 mol.L⁻¹.

Figura 5.6 – Polarização Potenciostática Anódica da liga quaternária em solução de NaCl 0,15 mol.L⁻¹

Observa-se que a liga quaternária não apresenta boa reprodutibilidade nos valores de potencial de elevação de corrente (E_i), chegando a haver uma variação comparável à observada para o potencial de corrosão. A liga quaternária ainda

apresenta um E_i entre -140 mV/ECS e -30 mV/ECS. Os valores de i_{passivo} são da ordem de $5,4 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, o que mostra que a liga quaternária se mostra passivada.

A tabela 5.3 apresenta os valores do potencial de corrosão E_{corr} que foram obtidos através da técnica do potencial de circuito aberto. O potencial de elevação de corrente (E_i) da faixa passiva de potencial, a densidade de corrente e a faixa em que os materiais permanecem passivos, foram obtidos através da técnica de polarização potencioestática anódica.

Tabela 5.3 – Valores de potencial de corrosão, potencial de elevação de corrente, faixa passiva e densidade de corrente nesta faixa passiva

Material	E_{corr} (mV/ECS)	E_i (mV/ECS)	Faixa Passiva (mV)	i_{passivo} (mA.cm ⁻²)
Ni-Cr-Mo-Ti	-200±40	-90±50	110	5,4
Au-Pt-Pd	114±5	820	706	<1,0
Ti cp	12±6	-	>2000	3,0

5.2 Estudos eletroquímicos dos materiais metálicos “in vivo”

As imagens das amostras são apresentadas, pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), por elétrons retroespalhados ou “backscatter” (QBSD) ou por elétrons secundários (SE1). A análise em QBSD é uma opção de visualização da imagem onde o feixe de onda emitido pela espectroscopia por dispersão de energia atinge 3 μm de profundidade, diferenciando os elementos metálicos pela densidade atômica. Quanto maior o número atômico do elemento, mais clara é a imagem. Isso faz com que a imagem se apresente com maior definição de cores, detectando

diferenças, caso a amostra observada seja uma liga multifase. Na análise por (SE1) é possível observar com maiores detalhes o relevo da liga ou do metal. O feixe faz uma varredura mais superficial, detectando perda de estrutura da amostra, caso ocorra algum tipo de corrosão.

5.2.1 análises iniciais das amostras por MEV e por EDS

5.2.1.1 *titânio*

A figura 5.7 apresenta a análise inicial do titânio por elétrons secundários. Observa-se que o titânio apresentou superfície homogênea e lisa.

Figura 5.7 – Titânio por “elétrons secundários” na análise por MEV

A figura 5.8 apresenta o resultado da análise por EDS da área superficial do corpo de prova do titânio, evidenciando os picos do titânio.

Figura 5.8 – Análise por EDS do titânio

A tabela 5.4 apresenta a análise quantitativa do titânio com porcentagem em massa do EDS da área superficial, confirmando a elevada pureza do titânio comercialmente puro.

Tabela 5.4 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio

Elemento	Ti
Massa (100%)	100

A figura 5.9 apresenta a análise inicial de outra amostra de titânio por “backscatter”. Observa-se que o titânio apresentou superfície heterogênea com pontos escuros.

Figura 5.9 – Titânio por “backscatter” na análise por MEV

A figura 5.10 apresenta o resultado da análise por EDS da área superficial do corpo de prova do titânio. Observam-se picos de titânio e um pico menor de silício.

Figura 5.10 – Análise por EDS da área do titânio acusando a presença de silício

A tabela 5.5 apresenta a análise quantitativa com porcentagem de massa por EDS da área superficial do titânio detectando a presença do silício.

Tabela 5.5 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio com a presença de silício

Elemento	Ti	Si
Massa (100%)	96,78	3,22

A figura 5.11 apresenta a análise inicial do titânio “backscatter”. Observa-se duas setas: a número 1 apontando para o ponto escuro e a número 2 apontando para a área cinza. Nas duas regiões indicadas pelas setas foram realizadas análises pontuais por EDS para averiguar a composição.

Figura 5.11 – Titânio por “backscatter” na análise por MEV

As figuras 5.12 e 5.13, respectivamente pontos 1 e 2, apresentam resultados gráficos das análises por EDS das regiões apontadas pelas setas no corpo de prova do titânio.

Região 1

Região 2

Figuras 5.12 e 5.13 – Análise por EDS das regiões 1 e 2, respectivamente

A análise por EDS pontual, na região 1 constatou a presença de silício junto ao titânio e na região 2 foi detectado somente o titânio.

A tabela 5.6 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa por EDS das regiões 1 e 2, com análise pontual.

Tabela 5.6 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 da amostra de titânio

Elemento/Região	Ti	Si
1	65,53	34,47
2	99,79	0,21

* = fora do limite de detecção

A análise por EDS dos pontos 1 e 2 levou a constatação da presença de silício no titânio. Devido ao artefato de técnica, o silício foi incorporado ao titânio, durante o polimento com lixa de carbeto de silício, devido a pouca dureza do titânio. Tal acontecimento não inviabilizou a utilização do titânio.

5.2.1.2 liga áurica

A figura 5.14 apresenta a análise inicial da liga áurica por “backscatter”. Observa-se uma superfície homogênea da liga.

Figura 5.14 – Liga áurica por “backscatter” na análise por MEV

A figura 5.15 apresenta a análise inicial da liga áurica por elétrons secundários na microscopia eletrônica de varredura. Observa-se uma superfície lisa com riscos discretos na superfície da liga, derivados da técnica de polimento.

Figura 5.15 – Liga áurica por “elétrons secundários” na análise por MEV

A figura 5.16 apresenta o resultado da análise por EDS da área superficial da liga áurica. Observa-se picos de ouro, platina e paládio.

Figura 5.16 – Análise por EDS da área da liga áurica

A tabela 5.7 apresenta a análise quantitativa com porcentagem de massa por EDS da área superficial da liga áurica.

Tabela 5.7 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga áurica

Elementos	Au	Pt	Pd
Massa (100%)	76,45	13,68	9,87

* = fora do limite de detecção

A proporção quantitativa na análise superficial dos metais componentes da liga áurica apresentou pequena alteração em relação à porcentagem de massa declarada pelo fabricante. Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga

áurica constatou-se a homogeneidade superficial, em concordância com os resultados eletroquímicos reprodutíveis.

5.2.1.3 liga quaternária

A figura 5.17 apresenta a análise inicial da liga quaternária “backscatter”. A imagem apresenta a superfície da liga heterogênea com quatro fases distintas (poucos pontos brancos, a maior porção da liga em cinza claro, vários pontos cinza mais escuro e alguns pontos pretos).

Figura 5.17 – Liga quaternária por “backscatter” na análise por MEV

A figura 5.18 apresenta a análise inicial da liga quaternária elétrons secundários. Observa-se que a superfície se apresenta heterogênea, porém lisa, sem depressões.

Figura 5.18 – Liga quaternária por elétrons secundários

A figura 5.19 apresenta o resultado da análise por EDS da área superficial da liga áurica. Observam-se picos de níquel, cromo, alumínio, molibdênio, carbono e titânio.

Figura 5.19 – Análise por EDS da área da liga quaternária

A tabela 5.8 apresenta a análise quantitativa com porcentagens em massa obtida por EDS da área superficial da liga quaternária.

Tabela 5.8 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga quaternária

Elemento	Ni	Cr	Mo	Ti	Al
Massa (100%)	76,60	13,09	5,69	0,36	4,27

A análise da liga quaternária por EDS apresentou a quantidade dos componentes da superfície da amostra e apontou a existência de alumínio em porcentagem considerável (4,27%Al), fazendo parte da composição do metal e não declarado pelo fabricante como componente da liga. A quantidade de níquel se apresentou um pouco acima da especificação do fabricante (60% a 76%). A quantidade de titânio se apresentou muito abaixo da especificação do fabricante (4% a 6%).

A figura 5.20 apresenta a imagem da liga por “backscatter”. As quatro fases distintas apresentadas na liga quaternária foram indicadas por setas numeradas. Em cada região indicada pelas setas, a análise por EDS foi realizada para a detecção dos metais.

Figura 5.20 – Liga quaternária por “backscatter” na análise por MEV

As figuras 5.21, 5.22, 5.23 e 5.24, região 1, 2, 3 e 4 respectivamente, apresentam resultados das análises por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova da liga quaternária.

Região 3

Região 4

Figuras 5.21, 5.22, 5.23 e 5.24 – região 1, 2, 3 e 4 respectivamente, apresentam resultados das análises por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova da liga quaternária

A tabela 5.9 apresenta os resultados das análises por EDS das regiões 1, 2, 3 e 4 da liga quaternária, apresentando a porcentagem de massa de cada elemento.

Tabela 5.9 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS dos elementos constituintes das regiões apontadas pelas setas da liga quaternária das quatro fases distintas. Os valores que apresentam * são considerados desprezíveis, pois estão fora do limite de detecção. Os números em **vermelho** correspondem ao metal que prevalece nas regiões, segundo a análise por EDS

Elemento/Região	Ni	Cr	Mo	Ti	Al
1	15,38	12,43	2,16	69,56	0,42
2	95,00	2,50	1,01	0,26	1,07
3	75,63	14,86	5,88	0,12 *	4,51
4	17,15	12,91	67,71	1,67	0,46

* = fora do limite de detecção

A liga quaternária apresenta quatro fases bem distintas na sua composição química: a região 1 é rica em titânio, a região 2 é rica em níquel, a região 3 é rica em níquel e cromo e a região 4 é rica em molibdênio. Os resultados das análises por

MEV e EDS mostram que a heterogeneidade da superfície é a responsável pelas imprecisões nas medidas de E_{corr} e E_i , para diferentes superfícies analisadas provenientes da mesma amostra da liga.

5.2.2 resultados por MEV e por EDS dos metais após seis meses

Todos os pacientes foram orientados para ter a vida normal, sem restrições alimentares ou qualquer orientação especial para a higiene oral e da prótese.

5.2.2.1 paciente nº 1 – titânio

Paciente fumante (em média 20 cigarros /dia), tendo os corpos de prova retirados após seis meses no ambiente bucal. A figura 5.25 apresenta a amostra de titânio vista por “backscatter” com setas apontando regiões de coloração diferente, sendo necessária averiguação por EDS. A figura 5.26 apresenta resultado gráfico da análise por EDS da área superficial do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.10 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa. As figuras 5.27 e 5.28 apresentam resultados gráficos da análise por EDS das regiões apontadas por setas

do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.11 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa.

Figura 5.25 – Titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 1

Figura 5.26 – Análise por EDS da área do titânio – Paciente nº 1

Tabela 5.10 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio – Paciente nº 1

Elemento/Região	Ti	Si
Massa (100%)	99,92	0,08 *

* = fora do limite de detecção

Figuras 5.27 e 5.28 – Análise por EDS das regiões 1 e 2, respectivamente – Paciente nº 1

Tabela 5.11 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 do titânio – Paciente nº 1

Elemento/Região	Ti	Si	Al	C
1	71,25	0,01 *	0,14	28,61
2	99,90	0,10 *	-	-

* = fora do limite de detecção

O titânio permaneceu inalterado após seis meses na boca do paciente, demonstrado nas análises por MEV e EDS. A presença considerável de carbono na

região 1 se deve ao fato da paciente ser fumante (em média 20 cigarros/dia) e na região 2 foi detectado somente o titânio.

5.2.2.2 paciente nº 1 – liga áurica

Paciente fumante (em média 20 cigarros /dia), tendo os corpos de prova retirados após seis meses no ambiente bucal. A figura 5.29 apresenta a amostra da liga áurica vista por “backscatter” com setas apontando regiões de coloração diferente, sendo necessária averiguação por EDS. A figura 5.30 apresenta resultado gráfico da análise por EDS da área superficial do corpo de prova da liga áurica; e a tabela 5.12 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa. As figuras 5.31 e 5.32 apresentam resultados gráficos da análise por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova da liga áurica; e a tabela 5.13 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa.

Figura 5.29 – Liga áurica por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 1

Figura 5.30 – Análise por EDS da área da liga áurica – Paciente nº 1

Tabela 5.12 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga áurica – Paciente nº 1

Elemento/Região	Au	Pt	Pd
Massa (100%)	77,74	12,91	9,35

* = fora do limite de detecção

A análise por EDS mostrou a quantidade superficial dos componentes da liga áurica. O teor de ouro superficial é um pouco acima do que o declarado pelo fabricante (77,3%). A quantidade de platina se apresentou acima da quantia especificada pelo fabricante (9,8%). A quantidade de paládio também está acima da quantia especificada pelo fabricante (8,9%). Porém, é importante salientar que a análise é apenas superficial.

Figuras 5.31 e 5.32 – Análise por EDS das regiões 1 e 2 da liga áurica, respectivamente – Paciente nº 1

Tabela 5.13 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 da liga áurica – Paciente nº 1

Elemento/Região	Au	Pt	Pd	Na	Cl	C
1	37,26	4,74	3,47	0,05 *	0,00 *	54,48
2	79,63	10,86	9,54	-0,10 *	0,07 *	-

* = fora do limite de detecção

A liga áurica mostra uma área escurecida apontada pela seta denominada de região 1. A análise por EDS apresentou a região 1 com uma quantidade considerável de carbono e oxigênio que se deve ao fato da paciente ser fumante (em média 20 cigarros/dia). Na região 2 foram determinados os componentes da liga áurica propriamente dita. Os riscos diversos que se apresentaram na superfície da liga áurica foram provocados pela ação mecânica da limpeza da prótese. O fato da região 1 na análise por EDS apresentar os componentes da liga também se deve ao feixe do EDS que alcança uma profundidade de 3µm, constatando que o carbono está superficialmente na liga. Os elementos cloro e sódio foram incluídos na análise por EDS para verificar a presença de produtos de corrosão, envolvendo compostos na forma de cloretos. O resultado foi negativo em relação a esses elementos químicos.

5.2.2.3 paciente nº 2 – titânio

Paciente teve os corpos de prova retirados após seis meses no ambiente bucal. A figura 5.33 apresenta a amostra do titânio vista por “backscatter” com setas apontando regiões de coloração diferente, sendo necessária averiguação por EDS. A figura 5.34 apresenta resultado gráfico da análise por EDS da área superficial do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.14 apresenta a análise quantitativa da área superficial com porcentagem em massa. As figuras 5.35 e 5.36 apresentam resultados gráficos da análise por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.15 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa.

Figura 5.33 – Titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 2

Figura 5.34 – Análise por EDS da área do titânio – Paciente nº 2

Tabela 5.14 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio – Paciente nº 2

Elemento/Região	Ti	Si
Massa (100%)	98,58	1,42

* = fora do limite de detecção

Região 1

Região 2

Figuras 5.35 e 5.36 – Análise por EDS das regiões 1 e 2 do titânio, respectivamente – Paciente nº 2

Tabela 5.15 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 do titânio – Paciente nº 2

Elemento/Região	Ti	Si	Na	Cl
1	75,64	24,04	0,23	0,09 *
2	99,98	0,10 *	-0,12 *	0,05 *

* = fora do limite de detecção

O titânio permaneceu inalterado após seis meses na boca do paciente, demonstrado nas análises por MEV e EDS. A presença de silício encontrada nesta amostra é devido ao artefato de técnica de algumas amostras que se incorporou ao titânio no polimento com lixas a base de carbetto de silício, já relatado anteriormente, sem qualquer interferência significativa no experimento. Apesar do sódio ser encontrado na região 1, sua quantidade não é significativa.

5.2.2.4 paciente nº 2 – liga áurica

Paciente teve os corpos de prova retirados após seis meses no ambiente bucal. A figura 5.37 apresenta a amostra da liga áurica vista por “backscatter” com setas apontando regiões de coloração diferente, sendo necessária averiguação por EDS. A figura 5.38 apresenta resultado gráfico da análise por EDS da área superficial do corpo de prova da liga áurica; e a tabela 5.16 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa. As figuras 5.39 e 5.40 apresentam

resultados gráficos da análise por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova da liga áurica; e a tabela 5.17 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa.

Figura 5.37 – Liga áurica por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 2

Figura 5.38 – Análise por EDS da área da liga áurica – Paciente nº 2

Tabela 5.16 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga áurica – Paciente nº 2

Elemento/Região	Au	Pt	Pd
Massa (100%)	77,22	13,25	9,52

* = fora do limite de detecção

A análise por EDS mostrou a quantidade média superficial dos componentes da liga áurica. O teor de ouro superficial é um pouco menor do que o declarado pelo fabricante (77,3%). A quantidade de platina se apresentou acima da quantia especificada pelo fabricante (9,8%), assim como a quantidade de paládio (8,9%). Porém, é importante salientar que a análise é apenas superficial.

Região 1

Região 2

Figuras 5.39 e 5.40 – Análise por EDS das regiões 1 e 2 da liga áurica, respectivamente – Paciente nº 2

Tabela 5.17 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 da liga áurica – Paciente nº 2

Elemento/Região	Au	Pt	Pd	Na	Cl	O	C	K	Ca
1	57,66	5,23	3,02	0,11 *	0,21	6,65	26,34	0,38	0,39
2	75,53	14,77	9,83	-0,08 *	-0,05 *	-	-	-	-

* = fora do limite de detecção

A liga áurica se apresentou inalterada após seis meses de uso pelo paciente na análise por MEV e por EDS. O aspecto diferenciado na região 1 levou a uma análise detalhada constatando uma bolha formada durante o processo de fundição da liga. Com o polimento, essa bolha se tornou uma cavidade que abrigou o carbono como resíduo do polimento feito com feltro.

5.2.2.5 paciente nº 3 – titânio

Paciente teve os corpos de prova retirados após seis meses no ambiente bucal. A figura 5.41 apresenta a amostra do titânio vista por “backscatter” com setas apontando regiões de coloração diferente, sendo necessária averiguação por EDS. A figura 5.42 apresenta resultado gráfico da análise por EDS da área superficial do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.18 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa. As figuras 5.43 e 5.44 apresentam resultados gráficos da análise por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.19 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa.

Figura 5.41 –Titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 3

Figura 5.42 – Análise por EDS do titânio – Paciente nº 3

Tabela 5.18 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio – Paciente nº 3

Elemento/Região	Ti	Si
Massa (100%)	98,05	1,95

* = fora do limite de detecção

Região 1

Região 2

Figuras 5.43 e 5.44 – Análise por EDS das regiões 1 e 2 do titânio, respectivamente – Paciente nº 3

Tabela 5.19 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 do titânio – Paciente nº 3

Elemento/Região	Ti	Si
1	100,01	-0,01 *
2	74,64	25,36

* = fora do limite de detecção

O titânio permaneceu inalterado após seis meses na boca do paciente, demonstrado nas análises por MEV e EDS. O silício encontrado no corpo de prova de titânio foi devido ao artefato de técnica que ocorreu em algumas amostras,

incorporando silício durante o polimento, devido à utilização de lixas de carvão de silício, já relatado anteriormente, sem qualquer interferência significativa para o experimento.

5.2.2.6 paciente nº 3 – liga áurica

Paciente teve os corpos de prova retirados após seis meses no ambiente bucal. A figura 5.45 apresenta a amostra da liga áurica vista por elétrons secundários com setas apontando regiões com relevo diferente, sendo necessária averiguação por EDS. A figura 5.46 apresenta resultado gráfico da análise por EDS da área superficial do corpo de prova da liga áurica; e a tabela 5.20 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa. As figuras 5.47 e 5.48 apresentam resultados gráficos da análise por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova da liga áurica; e a tabela 5.21 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa.

Figura 5.45 – Liga áurica por elétrons secundários na análise por MEV – Paciente nº 3

Figura 5.46 – Análise por EDS da liga áurica – Paciente nº 3

Tabela 5.20 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga áurica – Paciente nº 3

Elemento/Região	Au	Pt	Pd
Massa (100%)	76,45	13,68	9,87

* = fora do limite de detecção

Região 1

Região 2

Figuras 5.47 e 5.48 – Análise por EDS das regiões 1 e 2 da liga áurica, respectivamente – Paciente nº 3

Tabela 5.21 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 da liga áurica – Paciente nº 3

Elemento/Região	Au	Pt	Pd	Na	Cl
1	92,39	4,60	2,90	-0,06 *	0,17 *
2	82,10	10,27	7,75	-0,15 *	0,03 *

* = fora do limite de detecção

A liga áurica se apresentou inalterada após seis meses de uso pelo paciente na análise por MEV e por EDS. O aspecto diferenciado na região 1 (baixo relevo) mostrado na análise por elétrons secundários, levou a uma análise detalhada. A presença de carbono nessa região se deve à resíduos do polimento com feltro. As

regiões 1 e 2 apresentaram variações significativas nas quantidades dos componentes da liga devido a análise ser pontual e não da área, mas a região 2 se mostra preponderante, sugerindo uma superfície quase uniforme em sua composição química, isto é, uma única fase.

5.2.2.7 paciente nº 4 – titânio

Paciente teve os corpos de prova retirados após seis meses no ambiente bucal. A figura 5.49 apresenta a amostra do titânio vista por “backscatter” com setas apontando regiões de coloração diferente, sendo necessária averiguação por EDS. A figura 5.50 apresenta resultado gráfico da análise por EDS da área superficial do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.22 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa. As figuras 5.51 e 5.52 apresentam resultados gráficos da análise por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.23 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa.

Figura 5.49– Titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 4

Figura 5.50 – Análise por EDS do titânio – Paciente nº 4

Tabela 5.22 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio – Paciente nº 4

Elemento/Região	Ti	Si
Massa (100%)	99,58	0,42

* = fora do limite de detecção

Região 1

Região 2

Figuras 5.51 e 5.52 – Análise por EDS das regiões 1 e 2 do titânio, respectivamente – Paciente nº 4

Tabela 5.23 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 do titânio – Paciente nº 4

Elemento/Região	Ti	Si
1	99,91	0,09 *
2	82,06	17,94

* = fora do limite de detecção

O titânio permaneceu inalterado após seis meses na boca do paciente, demonstrado nas análises por MEV e EDS. A presença de silício encontrada neste corpo de prova é devido ao artefato de técnica ocorrido em algumas amostras de

titânio, incorporando silício durante o polimento, devido à utilização de lixas a base de carbeto de silício, já foi relatado anteriormente, sem qualquer interferência significativa para o experimento.

5.2.2.8 paciente nº 4 – liga quaternária

Paciente teve os corpos de prova retirados após seis meses no ambiente bucal. A figura 5.53 apresenta a amostra da liga quaternária vista por elétrons secundários, onde as setas apontam regiões em baixo relevo; e a mesma área na figura 5.54, vista por “backscatter” com setas apontando regiões de coloração diferente, sendo necessária averiguação por EDS. A figura 5.55 apresenta resultado gráfico da análise por EDS da área superficial do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.24 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa. As figuras 5.56, 5.57 e 5.58 apresentam resultados gráficos da análise por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.25 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa.

.

Figura 5.53 – Liga quaternária por elétrons secundários na análise por MEV – Paciente nº 4

Figura 5.54 – Liga quaternária por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 4

Figura 5.55 – Análise por EDS da liga quaternária – Paciente nº 4

Tabela 5.24 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga quaternária – Paciente nº 4

Elemento/Região	Ni	Cr	Mo	Ti	Al
Massa (100%)	76,80	13,24	5,56	0,27	4,13

* = fora do limite de detecção

Região 1

Região 2

Figuras 5.56, 5.57 e 5.58 – Análise por EDS das regiões 1, 2 e 3 da liga quaternária, respectivamente – Paciente nº 4

Tabela 5.25 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 da liga quaternária – Paciente nº 4. Os números em **vermelho** correspondem ao metal que deve prevalecer na região apontada pela seta, segundo o EDS feito nos corpos de prova iniciais, anterior ao período de permanência na boca dos pacientes

Elemento/Região	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Cl
1	9,64	9,03	1,51	79,24	0,57	-
2	91,37	4,49	2,44	0,44	1,02	0,24
3	75,46	15,53	4,91	0,20*	3,80	0,10*

* = fora do limite de detecção

A região 2 correspondente à fase rica em níquel que ainda se faz presente, mesmo após seis meses de uso pelo paciente. A imagem por elétrons secundários apresenta depressões na região 2 e a presença de cloro, produto de corrosão, sugerindo que essa fase está se oxidando e formando cloreto de níquel. A fase rica em molibdênio não foi encontrada na área avaliada da amostra.

5.2.2.9 paciente nº 5 – titânio

Paciente fumante teve os corpos de prova retirados após um mês no ambiente bucal devido a não utilização da prótese após esse período. A figura 5.59 apresenta a amostra do titânio vista por “backscatter” com setas apontando regiões de coloração diferente, sendo necessária averiguação por EDS. A figura 5.60 apresenta resultado gráfico da análise por EDS da área superficial do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.26 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa. As figuras 5.61, 5.62 e 5.63 apresentam resultados gráficos da análise por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.27 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa.

Figura 5.59 – Titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 5

Figura 5.60 – Análise por EDS da área do titânio – Paciente nº 5

Tabela 5.26 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio – Paciente nº 5

Elemento/Região	Ti	Si	O	Na	Cl	Al
Massa (100%)	92,83	0,45	6,56	-0,03 *	0,02 *	0,08 *

* = fora do limite de detecção

Região 1

Região 2

Região 3

Figuras 5.61, 5.62 e 5.63 – Análise por EDS das regiões 1, 2 e 3 do titânio, respectivamente – Paciente nº 5

Tabela 5.27 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1, 2 e 3 do titânio – Paciente nº 5

Elemento/Região	Ti	Si	O	Na	Cl	Al	V	C
1	94,54	0,04 *	5,59	-0,05	0,02 *	0,10	-0,24 *	-
2	79,05	20,24	0,58 *	0,03 *	-0,01 *	-0,03 *	0,14 *	-
3	62,13	0,01 *	21,55	-0,02 *	0,04 *	0,09	-0,09 *	16,30%

* = fora do limite de detecção

O titânio se apresenta oxidado superficialmente após seis meses no ambiente oral, demonstrado nas análises por MEV e EDS. A presença de silício encontrada neste corpo de prova é devido ao artefato de técnica ocorrido em algumas amostras de titânio, incorporando silício durante o polimento, devido à utilização de lixas a base de carvão de silício, já foi relatado anteriormente, sem qualquer interferência significativa para o experimento. A presença de oxigênio em quantia considerável confirmando a formação do óxido de titânio na sua superfície, quando colocado em ambiente bucal e a presença de carbono se deve ao fato da paciente ser fumante.

5.2.2.10 paciente nº 5 – liga quaternária

Paciente teve os corpos de prova retirados após um mês no ambiente bucal, devido a não utilização da prótese após esse período. A figura 5.64 apresenta a amostra da liga quaternária vista por elétrons secundários com setas apontando regiões em baixo relevo; e a figura 5.65 apresenta a imagem em “backscatter” com setas apontando regiões de coloração diferente, sendo necessária averiguação por EDS. A figura 5.66 apresenta resultado gráfico da análise por EDS da área superficial do corpo de prova da quaternária; e a tabela 5.28 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa. As figuras 5.67, 5.68, 5.69, 5.70 e 5.71 apresentam resultados gráficos da análise por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova da liga quaternária; e a tabela 5.29 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa.

Figura 5.64 – Liga quaternária por elétrons secundários na análise por MEV – Paciente nº 5

A imagem por elétrons secundários da liga quaternária permitiu verificar as depressões (baixo relevo). Essas depressões correspondem à fase 2, rica em níquel na análise inicial.

Figura 5.65 – Liga quaternária por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 5

A região 2 é aparentemente a mais atacada e apresenta colorações diferentes na região correspondente a fase, rica em níquel, na imagem vista por “backscatter”. Foi realizada a análise por EDS desses pontos indicados pelas setas sendo subdivididas em 2A e 2B.

Figura 5.66 – Análise por EDS da área da liga quaternária – Paciente nº 5

Tabela 5.28 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga quaternária – Paciente nº 5

Elemento/Região	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Na	Cl	O	P
Massa (100%)	73,71	15,00	6,09	0,58	4,02	0,36 *	0,12 *	-0,03 *	0,14 *

* = fora do limite de detecção

O titânio encontrado na análise média quantitativa superficial por EDS foi da ordem de 0,58%. Observa-se que o fabricante declara que a quantidade de titânio é de 4% a 6% do conteúdo de massa da liga. Portanto, o titânio encontra-se em quantidade muito abaixo da especificada. O alumínio apresenta-se em quantidade considerável e não declarado pelo fabricante como parte componente da liga.

Região 1

Região 2A

Região 2B

Região 3

Região 4

Figuras 5.67, 5.68, 5.69, 5.70 e 5.71 – Análise por EDS das regiões 1, 2A, 2B, 3 e 4 da liga quaternária, respectivamente – Paciente nº 5

Tabela 5.29 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1, 2A, 2B, 3 e 4 da liga quaternária – Paciente nº 5. Os números em **vermelho** correspondem ao metal que deve prevalecer na região apontada pela seta, segundo o EDS feito nos corpos de prova iniciais, anterior ao período de permanência na boca dos pacientes

Elemento/Região	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Na	Cl	O	N	P	Cu	Fe	Zr
1	2,58	3,97	2,13	70,18	0,12	-0,17 *	0,06 *	4,63	16,46	0,05 *	-	-	-
2A	69,75	13,71	3,40	0,64	1,43	0,62	0,36	8,14	-	0,49	1,47	-	-
2B	69,54	14,05	6,07	0,50	3,12	-0,54 *	0,11 *	6,42	-	0,50	-	0,23	-
3	75,29	15,95	5,31	0,11 *	4,07	0,59	0,14	-1,58 *	-	0,12 *	-	-	-
4	42,41	14,78	33,96	4,44	1,53	0,00 *	0,23	-1,05 *	-	-0,02 *	-	-	3,72

* = fora do limite de detecção

Na região 1 ocorre a prevalência do titânio e devido a grande quantidade de nitrogênio, sugere-se a presença de nitreto de titânio, embora o nitrogênio não tenha sido quantificado por EDS, a figura 5.21 mostra a presença deste elemento na amostra da liga apenas polida. Na região 2A a quantidade de cobre é expressiva, mas dificilmente é um contaminante da liga, por não ter sido detectado em outras amostras da mesma. A região 2A e

2B, originalmente a fase rica em níquel (95%), apresenta a elevação dos valores do cromo, que nessa fase, originalmente corresponderia a 2,50%. As regiões 2A e 2B apresentam oxigênio em quantidade expressiva, provavelmente na forma de óxidos, confirmando o ataque químico à fase rica em níquel. Conforme a figura 5.64 na análise por elétrons secundários, o baixo relevo da fase 2 sugere que houve oxidação. Portanto, a fase 3, rica em níquel (75,63%) e cromo (14,86%) através do EDS que tem um feixe de 3 μm , foi detectada. A presença de oxigênio na fase 2A confirma a oxidação. A presença de sódio e cloro é proveniente do cloreto de sódio da saliva. O teor encontrado de cloro é menor que o de sódio, sugerindo que parte do cloro formou complexos solúveis com o níquel e que o sódio se encontra combinado com outros elementos formadores de outros ânions, presentes no ambiente bucal. A região 3, que é a fase rica em níquel-cromo, elementos predominantes da liga, não mostrou alterações significativas em relação à amostra original, indicando ser a fase estável. Na região 4 deveria ocorrer a predominância do molibdênio, porém aparecem o níquel e o cromo em valores consideráveis, sugerindo que a profundidade e a quantidade do molibdênio seja pequena na área analisada pelo EDS.

5.2.2.11 paciente nº 6 – titânio

O paciente teve os corpos de prova retirados após seis meses no ambiente bucal. A figura 5.72 apresenta a amostra do titânio vista por “backscatter” com setas

apontando regiões de coloração diferente, sendo necessária averiguação por EDS. A figura 5.73 apresenta resultado gráfico da análise por EDS da área superficial do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.30 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa. As figuras 5.74 e 5.75 apresentam resultados gráficos da análise por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova do titânio; e a tabela 5.31 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa.

Figura 5.72 – Titânio por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 6

Figura 5.73 – Análise por EDS do titânio – Paciente nº 6

Tabela 5.30 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada do titânio – Paciente nº 6

Elemento/Região	Ti	Si	O	Na	Cl	Al	V
Massa (100%)	89,85	2,36	7,77	-0,11 *	0,01 *	0,12 *	0,01 *

* = fora do limite de detecção

Região 1

Região 2

Figuras 5.74 e 5.75 – Análise do titânio por EDS das regiões 1 e 2, respectivamente – Paciente nº 6

Tabela 5.31 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1 e 2 do titânio – Paciente nº 6

Elemento/Região	Ti	Si	O	Na	Cl	Al	V
1	93,95%	0,24%	5,93%	-0,13%	-0,03%*	0,16%	-0,12%*
2	61,35%	42,72%	-3,96%*	0,17%	0,04%*	-0,17%*	-0,15%*

* = fora do limite de detecção

O titânio se apresenta oxidado superficialmente após seis meses na boca do paciente, demonstrado nas análises por MEV e EDS. A presença de silício encontrada nesta amostra é devido ao artefato de técnica de algumas amostras que se incorporou ao titânio no polimento com lixas a base de carbetto de silício, já relatado anteriormente, sem qualquer interferência significativa para o experimento. A presença de oxigênio em quantia considerável confirmando a formação do óxido de titânio na sua superfície, quando colocado em ambiente bucal.

5.2.2.12 paciente nº 6 – liga quaternária

O paciente teve os corpos de prova retirados após seis meses no ambiente bucal. A figura 5.76 apresenta a amostra da liga quaternária vista por elétrons secundários com setas apontando para as regiões em baixo relevo; e a figura 5.77 da mesma região da figura 5.76, mas vista por “backscatter” com setas apontando regiões de coloração diferente, sendo necessária averiguação por EDS. A figura

5.78 apresenta resultado gráfico da análise por EDS da área superficial do corpo de prova da quaternária; e a tabela 5.32 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa. As figuras 5.79, 5.80, 5.81 e 5.82 apresentam resultados gráficos da análise por EDS das regiões apontadas por setas do corpo de prova da liga quaternária; e a tabela 5.33 apresenta a análise quantitativa com porcentagem em massa.

Figura 5.76 – Liga quaternária por elétrons secundários na análise por MEV – Paciente nº 6

A presença de depressões na liga quaternária, vistas por elétrons secundários, é consequência da oxidação da fase 2, rica em níquel.

Figura 5.77 – Liga quaternária por “backscatter” na análise por MEV – Paciente nº 6

Figura 5.78 – Análise por EDS da área da liga quaternária – Paciente nº 6

Tabela 5.32 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS da área total superficial analisada da liga quaternária – Paciente nº 6

Elemento/Região	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Na	Cl	O	P
Massa (100%)	76,41	13,52	5,27	0,31	3,89	0,36 *	0,02 *	0,14 *	0,08 *

* = fora do limite de detecção

Região 1

Região 2

Região 3

Região 4

Figuras 5.79, 5.80, 5.81 e 5.82 – Análise por EDS das regiões 1, 2, 3 e 4 da liga quaternária, respectivamente – Paciente nº 6

Tabela 5.33 – Análise quantitativa (porcentagem em massa) por EDS das regiões 1, 2, 3 e 4 da liga quaternária – Paciente nº 6. Os números em vermelho correspondem ao metal que deve prevalecer na região apontada pela seta, segundo o EDS feito nos corpos de prova iniciais, anterior ao período de permanência na boca dos pacientes

Elemento/Região	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Na	Cl	O	N	P
1	23,57	7,76	1,02	49,91	0,46	0,06 *	0,02 *	0,14 *	17,04	0,02 *
2	90,73	3,77	1,04	0,19	0,77	1,38	0,03 *	1,64	-	0,45
3	76,82	15,01	4,97	0,25	3,86	0,56	-0,04 *	-1,43 *	-	0,01 *
4	31,04	13,41	52,81	1,20	1,49	-0,26*	0,12 *	1,29 *	-	-0,10 *

* = fora do limite de detecção

A fase 1, rica em titânio se apresenta com quantidade reduzida do titânio quando comparada à original (69,56%). Por outro lado nota-se a presença de um percentual elevado de nitrogênio, atribuído ao nitreto de titânio. A figura 5.77 mostra a fase 1, rica em titânio, analisada na amostra. A área da fase 1 é muito reduzida e ocorre uma variação de cor, sugerindo a interferência nos valores ao identificar componentes de outra fase também. A fase 2, fase rica em níquel, apresenta quantidade baixa de sódio e de oxigênio ao ser analisada por EDS. O níquel se apresenta com percentual menor que na amostra original (95,00%). Os indícios de que a fase 2 está se oxidando é evidenciado pela figura 5.76, constatando depressões, sugerindo a liberação do níquel para o meio bucal na forma de produtos solúveis, como cloreto de níquel. A fase 3 se apresenta estável. A fase 4, rica em molibdênio, apresenta valores menores de molibdênio quando comparado à amostra inicial (67,71%). Como a fase rica em molibdênio encontra-se com aparência não uniforme (figura 5.77), sugere-se que a variação de valores se deva ao fato da proximidade da fase 3, e que o feixe do EDS esteja

detectando os elementos níquel e cromo da fase 3 em maior quantidade que o encontrado inicialmente na fase 4.

6 DISCUSSÃO

Os ensaios de potencial de circuito aberto serviram para avaliar o comportamento das ligas e do titânio, naturalmente expostos ao meio corrosivo, isto é, sem a imposição de um potencial externo. Os resultados da liga áurica e do titânio se mostraram reproduzíveis. A liga áurica apresentou uma curva decrescente em valores e um potencial quase estacionário (E_{corr}) de (114 ± 5) mV/ECS. O titânio apresentou uma curva crescente em valores e obteve um potencial quase estacionário (E_{corr}) de (12 ± 6) mV/ECS. A liga quaternária apresentou resultados não reproduzíveis, com curvas diferenciadas, obtendo um potencial negativo quase estacionário (E_{corr}) de (-200 ± 40) mV/ECS, 300 mV mais negativo do que o observado com a liga áurica.

Para a obtenção das curvas de polarização anódica é necessária aplicação de um potencial com o intuito de verificar o quanto o material no eletrodo de trabalho resistirá a ponto de ter seu filme passivo rompido no caso das ligas não nobres, ou o aparecimento de um processo de oxidação sobre a superfície de uma liga nobre. Portanto, esse é um processo onde se induz ou provoca o material, com a intenção de verificar sua capacidade de resistência à oxidação, servindo de parâmetro de comparação suas próprias superfícies, após tratamentos sucessivos e com os demais materiais estudados.

A liga áurica e o titânio apresentaram reprodutibilidade nos ensaios da curva de polarização anódica. A liga áurica iniciou com o $E_{corr} = (114 \pm 5)$ mV/ECS e seu potencial de elevação de corrente foi de 820 mV/ECS, apresentando uma faixa de estabilidade de 706 mV. O titânio iniciou com $E_{corr} = (12 \pm 6)$ mV/ECS e não se

observou elevação de corrente até o potencial aplicado de 2000 mV/ECS, demonstrando a sua resistência à oxidação com densidades de corrente da ordem de $3 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$, característica da presença do filme passivo. A liga quaternária apresentou resultados não reprodutíveis e se iniciou com $E_{\text{corr}} = (-200 \pm 40) \text{ mV/ECS}$ e seu potencial de elevação de corrente (E_i) foi de $(-90 \pm 50) \text{ mV/ECS}$, obtendo assim uma pequena faixa passiva de 110 mV. A liga áurica se apresentou, no meio estudado, mais nobre que o titânio e a sua faixa de potencial em que se mantém estável é mais ampla do que a liga quaternária. A liga quaternária, além de se comportar como ânodo em relação ao titânio, mostrou uma superfície irreprodutível. Sua composição superficial heterogênea revela uma liga instável sugerindo não haver a necessidade de estar em par galvânico com outro metal para que apresente corrosão.

Os estudos *in vivo* foram interpretados com o emprego do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a análise superficial quantitativa foi feita por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), das ligas e do titânio. Os ensaios com a superfície polida, antes das amostras serem colocadas nas próteses dos pacientes, apresentaram os seguintes resultados: a liga áurica e o titânio se apresentaram com superfícies homogêneas ao MEV até 500X de ampliação. Na análise por EDS, o titânio se apresentou com resultados de acordo com suas especificações. A liga áurica por EDS se apresentou com variações de composição superficial praticamente insignificantes, confirmando a presença de prata também detectada por análise química da liga. A liga quaternária mostrou através do MEV na mesma ampliação, uma superfície heterogênea, com quatro fases distintas; e na análise por EDS apresentou a composição química das quatro fases (fase 1 – rica em titânio; fase 2 – rica em níquel; fase 3 – rica em níquel e cromo; fase 4 – rica em

molibdênio) e com evidencia da presença de alumínio em sua composição, além de nitrogênio na fase rica em titânio.

Com os dados fornecidos pelo fabricante para a liga quaternária, poder-se-ia criar uma infinidade de ligas odontológicas que teriam um comportamento físico-químico bem distinto entre elas. A análise química da liga por FAAS nos apresentou divergência com os dados fornecidos pelo fabricante. O valor em porcentagem em massa do níquel se apresentou (76,66%) um pouco acima do especificado (60% a 76%), isto é, acima do valor máximo especificado pela patente; o valor do cromo (10,04%) se apresentou abaixo do especificado (12% a 21%); o valor em porcentagem em massa do molibdênio (6,97%) esteve de acordo com a especificação (4% a 14%); o valor do titânio se apresentou (1,10%) muito abaixo do especificado (4% a 6%); e o alumínio com uma porcentagem em massa significativa (4,46%), omitida pelo fabricante como parte da composição da liga. Alguns autores afirmam que a adição do titânio em ligas é com o intuito de aproveitar a propriedade de formar a camada de óxido sobre o titânio, transferindo-a como uma propriedade benéfica para a liga. Será que o observado sobre o Ti cp é válido para uma liga com apenas 1,10% de titânio? E ainda o problema se agrava pelo fato de o titânio estar segregado, em uma das quatro fases acima detalhadas. Huang (2002) em seus estudos, afirma que 4% de titânio em uma liga, não é suficiente para impedir a mesma de sofrer corrosão por pite. A adição do cromo e do molibdênio também é feita com o intuito de promover a passivação. Roach et al. (1998) concluem que para uma liga de Ni-Cr-Mo formar uma camada de óxido passivo promovendo resistência ao acelerado processo de corrosão, deve conter o mínimo de 16-22% Cr e 9-14% Mo.

A liga áurica foi levada à análise pela espectrofotometria de absorção atômica de chama. O valor da porcentagem em massa do ouro encontrado (75,12%) se apresentou um pouco abaixo do especificado pelo fabricante (77,3%); o valor da platina obtido através da análise (10,02%) foi ligeiramente mais alto que o especificado (9,8%); e o valor de porcentagem em massa do paládio obtido (13,91%) foi acima do especificado (8,9%). A prata foi detectada na análise por espectrofotometria da ordem de 1,06%, metal esse não declarado pelo fabricante como presente.

Para os estudos *in vivo*, foram selecionados pacientes edêntulos portadores de próteses totais superiores e inferiores com a finalidade de evitar que qualquer outro metal, que não os do estudo, pudessem interagir, modificando o comportamento das ligas e do titânio, alterando os resultados. Os pacientes foram orientados para que tivessem vida normal, sem restrições quaisquer de alimentação e higiene. O tempo de seis meses foi estipulado de forma aleatória para a permanência das amostras no ambiente bucal dos pacientes.

Ao final destes seis meses de permanência no ambiente bucal dos pacientes, as amostras foram retiradas e levadas à análise por MEV e por EDS. A liga áurica e o titânio se apresentaram de forma inalterada, demonstrando a boa resistência à corrosão durante o período estabelecido de seis meses. O estudo de Adell et al. (1981) demonstrou o ótimo desempenho da liga áurica em supraestruturas de implantes osseointegrados no decorrer dos quinze anos de acompanhamento clínico. Venugopalan e Lucas (1998) afirmam que quando o titânio em par com ligas nobres, teve comportamento de ânodo, mas apresentou baixa suscetibilidade à corrosão galvânica. As três amostras da liga quaternária que permaneceram em três pacientes diferentes na análise por MEV, vistas por elétron secundário, que mostra

em três dimensões a imagem superficial, apresentaram depressões que coincidiram com a região da fase 2, rica em níquel. Essas depressões sugerem que o níquel se oxidou. A análise por EDS dessa fase, nas três amostras dos três pacientes, apresentaram em duas, uma redução considerável de níquel nessa região da fase 2. Nesses dois casos, um paciente usou a prótese total com o par titânio / liga quaternária pelo período de seis meses e o outro paciente, por motivos pessoais, usou a prótese com o mesmo par, por apenas um mês. O terceiro paciente que usou a prótese por seis meses, com o terceiro par titânio / liga quaternária, embora a redução do níquel da fase 2 tenha ido de 95,00% para 90,73%, a imagem por elétron secundário mostra depressões na região antes ocupada pela fase 2 da liga quaternária. O titânio que formou par com a liga quaternária não sofreu alterações, demonstrando que seu filme passivo se comportou de forma a proteger a amostra. Venugopalan e Lucas (1998) afirmam que quando o titânio se encontra em par com ligas a base de níquel-cromo, estas têm de moderada a alta suscetibilidade à corrosão galvânica. Na fase rica em níquel, após ensaios *in vivo*, foi detectada, superficialmente, a presença de oxigênio sugerindo que, ao menos em parte, a corrosão do níquel produziu óxidos deste elemento.

Os estudos *IN VIVO* da liga quaternária deram boa continuidade aos experimentos *IN VITRO*: nestes a irreprodutibilidade das medidas eletroquímicas, aliadas à presença de várias fases, por MEV, justificam nos ensaios *IN VIVO*, a existência da oxidação preferencial da fase mais instável eletroquimicamente, isto é, a fase rica em níquel. Com efeito, Benatti, Miranda Jr e Muench (2000) relataram que resultados similares foram achados entre estudos de corrosão *in vitro* e estudos de corrosão *in vivo*, sugerindo que os testes laboratoriais das ligas podem prever o comportamento clínico das mesmas.

Steinemann (2000) relata que antes de 1960, a corrosão na visão dos químicos era a destruição visível do metal, provocando ruptura ou perda de função da estrutura pela quebra de um implante. Métodos eletroquímicos mais sensíveis tornaram-se necessários para medir a corrosão.

Johansson, Lemons e Hao (1989) e Leinfelder (1997) recomendam que ligas alternativas às tradicionais ligas áuricas devam passar por severos testes laboratoriais antes de serem usados na clínica odontológica.

Wataha e Nelson (2000) afirmam que o cirurgião dentista tem a responsabilidade legal e ética de selecionar a liga mais apropriada para os seus pacientes.

7 CONCLUSÕES

Os estudos dos metais e das ligas *in vitro* e *in vivo*, sob o ponto de vista eletroquímico, permitem concluir que:

7.1 IN VITRO

1. O conteúdo dos metais das ligas, não estão em concordância com as informações fornecidas pelos fabricantes.
2. Os estudos do potencial de circuito aberto do titânio e da liga áurica mostram que esses dois materiais tiveram potenciais estacionários com valores bem próximos e positivos, com diferenças inferiores a 100mV. A liga quaternária por outro lado, mostrou um potencial estacionário médio negativo, diferente 200mV do titânio e não apresenta reprodutibilidade das medidas. Estes resultados irreprodutíveis sugeriram que a superfície, a cada polimento, apresentava nova composição.
3. A liga áurica nos estudos da curva de polarização anódica se apresentou de forma reprodutível. Sua superfície se manteve estável em um intervalo de potencial de 800 mV, contando a partir do potencial de circuito aberto estacionário. A liga quaternária se apresentou de forma irreprodutível e com uma faixa de potencial da ordem de 100mV.
4. **Sob o ponto de vista eletroquímico**, não se recomenda a utilização da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio na Odontologia na composição em que se encontra.

7.2 IN VIVO

1. As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies do titânio e da liga áurica após polimento mostraram se tratar de materiais com superfícies homogêneas. A liga quaternária na análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) se apresentou com a superfície heterogênea em varias amostras, empregando a mesma ampliação.
2. As análises químicas superficiais do titânio e da liga áurica por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) mostraram valores compatíveis com as informações cedidas pelos fabricantes. As análises da liga quaternária mostraram valores não compatíveis com as informações cedidas pelos fabricantes.
3. Após seis meses da permanência do par titânio – liga áurica na boca dos pacientes, o titânio e a liga áurica permaneceram inalterados na análise por MEV e por EDS. A liga quaternária em par com titânio teve sua fase rica em níquel oxidada, liberando íons níquel, demonstrando que a liga sofre corrosão.

7.3 Gerais

A liga de níquel-cromo-molibdênio-titânio mostrou comportamento instável até mesmo sozinha nos estudos de potencial de circuito aberto; nos estudos da curva de polarização potencioestática anódica se apresentou passivada numa faixa muito estreita de potencial, da ordem de 100 mV/ECS, diferente da liga áurica com

800 mV/ECS; a liga nos estudos por MEV e EDS, após seis meses estando na boca de pacientes mostrou a oxidação da fase níquel, sugeridas pelas imagens por elétron secundário. Portanto, não é indicada para a utilização em supraestruturas de implantes osseointegrados e na forma em que se apresenta nas amostras analisadas, acredita-se que apresenta oxidação quando em próteses convencionais sobre raízes, mesmo na ausência de outros materiais metálicos no ambiente bucal.

De ordem geral, este trabalho conclui como sugestão em relação à próteses metálicas, sejam elas sobre implantes ou não:

- é imprescindível o conhecimento da composição química dos materiais metálicos a ser colocados no ambiente bucal;
- é necessário cuidado com as certificações dos fabricantes. Nem sempre o material que chega ao profissional da Odontologia passou por um critério de controle de qualidade. É preciso ter cuidado com especificações apenas baseadas em patentes e em relatórios tendenciosos de empresas;
- a Odontologia brasileira, considerada uma das melhores do Mundo, deve ter a preocupação em criar órgãos de controle de qualidade para materiais metálicos empregados no uso clínico diário.

REFERÊNCIAS¹

Adell R, Lekholm U, Rockeler B, Brånemark P-I. A 15 years study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaws. *Int J Oral Surg* 1981;10(6):387-416.

American Dental Association. Biocompatibility of dental alloys. *J Am Dent Assoc* 2002;133(6):759.

American Dental Association. Workshop: biocompatibility of metals in dentistry. National Institute of Dental Research. *J Am Dent Assoc* 1984;109(3):469-71.

Al-Hiyasat A, Bashabsheh OM, Darmani H. Elements released from dental casting alloys and their cytotoxic effects. *Int J Prosthodont* 2002;15(5):473-8.

Benatti OFM, Miranda Jr WG, Muench A. In vitro and in vivo corrosion evaluation of nickel-chromium- and copper-aluminum-based alloys. *J Prosthet Dent* 2000;84(3):360-3.

Brånemark P-I, Zarb GA, Albrektsson T. *Prótesis Tejido - integradas – La Oseointegración en la Odontología Clínica*. Berlin. Quintessence Books. 1987.

Brendlinger DL, Tarsitano JJ. Generalized dermatitis due to sensitivity to a chrome cobalt removable partial denture. *J Am Dent Assoc* 1970;81(2):392-4.

Brune D. Mechanisms and kinetics of metal release from dental alloys. *Int Endod J* 1988;21(2):135-42.

Brune D. Metal release from dental biomaterials. *Biomaterials* 1986;7(3):163-75.

Bumbardner JD, Doeller J, Lucas LC. Effect of nickel-based dental casting alloys on fibroblast metabolism and ultrastructural organization. *J Biomed Mater Res* 1995;29(5):611-7.

Bumgardner JD, Lucas LC. Cellular response to metallic ions released from nickel-chromium dental alloys. *J Dent Res* 1995;74(8):1521-7.

Bumgardner JD, Lucas LC. Surface analysis of nickel-chromium dental alloys. *Dent Mater* 1993;9(4):252-9.

Carranza FA. *Periodontia Clínica de Glickman*. 5ª ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara;1986.

¹ De acordo com Estilo Vancouver. Abreviatura de periódicos segundo base de dados MEDLINE.

Dudek RP, Tesk JA. Evaluation of alternative alloys to type III gold for use in fixed prosthodontics: critical of techniques. *J Am Dent Assoc* 1977;94(1):24-5.

Elgart ML, Higdon RS. Allergic contact dermatitis to gold. *Arch Dermatol* 1971;103(6):649-53.

Frykholm KO, Frithiof L, Fernström AIB, Moberger G, Blohm SG, Björn E. Allergy to copper derived from dental alloys as a possible cause of oral lesions of lichen planus. *Acta Derm Venerol* 1969;49(3):268-81.

Fusayama T, Katayori T, Nomoto S. Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *J Dent Res* 1963;42:1183-97.

Geis-Gerstorfer J, Weber H. In vitro corrosion behavior of four Ni-Cr dental alloys in lactic acid and sodium chloride solutions. *Dent Mater* 1987;3(6):289-95.

Geis-Gerstorfer J, Weber H, Sauer KH. In vitro substance loss due to galvanic corrosion in Ti implant/Ni-Cr supraconstruction systems *Int J Oral Maxillofac Implants* 1989;4(2):119-23.

Green NT, Machtei EE, Horwitz J, Peled M. Fracture of dental implants: literature review and report of a case. *Implant Dent* 2002;11(2):137-43.

Grosogoeat B, Reclaru L, Lissac M, Dalard F. Measurement and evaluation of galvanic corrosion between titanium/Ti₆Al₄V implants and dental alloys by electrochemical techniques and auger spectrometry. *Biomaterials* 1999;20(10):933-41.

Guindy JS, Schiel H, Wirz J. Corrosion at the marginal gap of implant-supported suprastructures and implant failure. *Int J Oral Maxillofac Implants* 2004;19(6):826-31.

Hayashi Y, Nakamura S. Clinical application of energy dispersive x-ray microanalysis for nondestructively confirming dental metal allergens. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 1994;77(6):623-6.

Hayashibara T, Ooyama K, Kodama K. Oral lichen planus caused by cobalt alloy (in Japanese). *Jpn J Clin Dermatol* 1982;36:481-5.

Huang H-H. Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys. *J Biomed Mater Res* 2002;60(3):458-65.

Johansson BI, Lemons JE, Hao SQ. Corrosion of dental copper, nickel, and gold alloys in saliva and saline solutions. *Dent Mater* 1989;5(5):324-8.

Kaneko T, Hattori M, Hasegawa K, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y. Influence of fishing on the electrochemical properties of dental alloys. *Bull Tokyo Dent Coll* 2000;41(2):49-57.

Kawashima A, Asami K, Hashimoto K. XPS study of anodic behavior of amorphous nickel-phosphorus alloys containing chromium, molybdenum or tungsten in 1 M HCl. *Corros Sci* 1984;24:807-23.

Kedici SP, Aksut AA, Kilicarslan MA, Bayramoglu G, Gokdemir K. Corrosion behavior of dental metals and alloys in different media. *J Oral Rehabil* 1998;25(10):800-8.

Khamis E, Seddik M. Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. *Int Dent J* 1995;45:209-17.

Leinfelder KF. An evaluation of casting alloys used for restorative procedures. *J Am Dent Assoc* 1997;128(1):37-45.

Lygre H. Prosthodontic biomaterials and adverse reactions: a critical review of the clinical and research literature. *Acta Odontol Scand*. 2002;60(1):1-9.

Lygre GB, Gjerdet NR, Gronningsaeter AG, Bjorkman L. Reporting on adverse reactions to dental materials – intraoral observations at a clinical follow-up. *Community Dent Oral Epidemiol* 2003;31(3):200-6.

Metwally WA, Habib AN, Katamish HA. Corrosion and metallurgical study of some porcelain fused to metal alloys. *Egypt Dent J* 1995;41:1159-66.

Nitkin DA, Asgar K. Evaluation of alternative alloys to type III gold for use in fixed prosthodontics. *J Am Dent Assoc* 1976;93(3):622-9.

Okazaki Y, Gotoh E. Comparison of metal from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials* 2005;26(1):11-21.

Phillips RW. *Materiais Dentários de Skinner*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan;1986.

Ravnholt G. Corrosion current and pH rise around titanium coupled to dental alloys. *Scand J Dent Res* 1988;96(5):466-72.

Reclaru L, Meyer J-M. Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys. *J Dent* 1994;22(3):159-68.

Roach M, Parsell D, Gardner S, Bumgardner JD. Correlation of corrosion and surface analyses for Ni-Cr alloys. *Crit Rev Biomed Eng* 1998;26:391-2.

Rondelli G, Vicentini B. Evaluation by electrochemical tests of the passive film stability of equiatomic Ni-Ti alloy also in presence of stress-induced martensite. *J Biomed Mater Res* 2000;51(1):47-54.

Seradat C, Harmand MF, Naji A, Nowzari H. *In vitro* kinetic evaluation of titanium alloy biodegradation. *J Periodont Res* 2001;36(5):269-74.

Schmalz G, Garhammer P. Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. *Dent Mater* 2002;18(5):396-406.

Schmalz G, Garhammer P, Hiller KA, Reitinger T. Metal content of biopsies from the neighborhood of casting alloys. *J Dent Res* 1999;78:236. Abstr. No. 1048.

Shettlemore MG, Bundy KJ. Examination of in vivo influences on bioluminescent microbial assessment of corrosion product toxicity. *Biomaterials* 2001;22(16):2215-28.

Steinemann SG. Titanium – the material of choice? *Periodontol* 2000 1998;17:7-21.

Sun D, Monaghan P, Brantley WA, Johnston WM. Potenciodynamic polarization study of the *in vitro* corrosion behavior of 3 high-palladium alloys and a gold-palladium alloy in 5 media. *J Prosthet Dent* 2002;87(1):86-93.

Taher NM, Jabab ASAI. Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys. *Dent Mater* 2003;19(1):54-9.

Thierse HJ, Moulon C, Allespach Y, Zimmermann B, Doetze A, Kuppig S, et al. Metal-protein complex-mediated transport and delivery of Ni^{2+} to TCR/MHC contact sites in nickel-specific human T cell activation. *J Immunol* 2004;172(3):1926-34.

Van Ketel WG, Niebber C. Allergy to palladium in dental alloys. *Contact Dermatitis* 1981;7(6):331.

Van Loon LA, Van Elsas PW, Van Joost T, Davidson CL. Contact stomatitis and dermatitis to nickel and palladium. *Contact Dermatitis* 1984;11(5):294-7.

Venugopalan R, Lucas LC. Evaluation of restorative and implants alloys galvanically coupled to titanium. *Dent Mater* 1998;14(3):165-72.

Villamil RFV, Aranha H, Alfonso MLCA, Mercadante MT, Agostinho SML. Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão. *Ver Brás Ortop* 2002;37:471-6.

Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *J Prosthet Dent* 2000;83(2):223-34.

Wataha JC, Nelson S. Selecting biocompatible dental alloys for patients. *Dent Today* 2000;19(3):62-4.

Wataha JC, Nelson S, Lockwood PE. Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein. *Dent Mater* 2001;17(5):409-14.

Wuo AV, Horlinana ACRT, Arantes VMN, Adde CA, Perez FEG. Alergia de contato por níquel – diagnóstico diferencial. *Rev Assoc Paul Cir Dent* 2005;59(2):130.

ANEXO A – Aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA****PARECER DE APROVAÇÃO
Protocolo 205/03**

Com base em parecer de relator, o Comitê de Ética em Pesquisa, APROVOU o protocolo de pesquisa **“Estudo da corrosão galvânica e por pite de ligas metálicas odontológicas aplicados em implantes osseointegrados”**, de responsabilidade do pesquisador Eduardo Inada, sob orientação do Professor Doutor Pedro Tortamano Neto.

Tendo em vista a legislação vigente, devem ser encaminhados a este Comitê relatórios anuais referentes ao andamento da pesquisa e ao término cópia do trabalho em “cd”. Qualquer emenda do projeto original deve ser apresentada a este CEP para apreciação, de forma clara e sucinta, identificando a parte do protocolo a ser modificada e suas justificativas.

São Paulo, 03 de fevereiro de 2004

Profª Drª ROSA HELENA MIRANDA GRANDE
Coordenadora do CEP-FOUSP