EDUARDO INADA

Estudos *in vitro* e *in vivo* da corrosão de ligas de cobalto-cromo e de níquel-cromo utilizadas em estruturas protéticas de implantes orais

São Paulo

2013

EDUARDO INADA

Estudos *in vitro* e *in vivo* da corrosão de ligas de cobalto-cromo e de níquel-cromo utilizadas em estruturas protéticas de implantes orais

Versão Corrigida

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

Área de Concentração: Biomateriais e Biologia Oral

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho

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

São Paulo

2013

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.

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

Inada, Eduardo.

Estudos *in vitro* e *in vivo* da corrosão de ligas de cobalto-cromo e de níquel-cromo utilizadas em estruturas protéticas de implantes orais / Eduardo Inada ; orientador Leonardo Eloy Rodrigues Filho ; coorientador Silvia M. Leite Agostinho. -- São Paulo, 2013.

166 p. : fig., tab., graf. ; 30 cm.

Tese (Doutorado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Biomateriais e Biologia Oral. -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

Versão corrigida.

1. Ligas dentárias. 2. Implante dentário endoósseo. 3. Reabsorção óssea alveolar. 4. Corrosão. 5. Peri-implantite I. Rodrigues Filho, Leonardo Eloy. II. Agostinho, Silvia M. Leite. III. Título.

Inada E. Estudos *in vitro* e *in vivo* da corrosão de ligas de cobalto-cromo e de níquel-cromo utilizadas em estruturas protéticas de implantes orais. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Odontologia.

Aprovado em: 13/08/2013

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). Leonardo Eloy Rodrigues Filho
Instituição: F00SP Julgamento: APROVADO

Prof(a). Dr(a). MATSUYOSHI MORI
Instituição: F00SP Julgamento: APROVADO

Prof(a). Dr(a). Neusa Alonso Falleiros - Nery Anselmi
Instituição: PMT- EP-USP Julgamento: APROVADO

Prof(a). Dr(a). Festevão Tomomitsu Kimpara
Instituição: ICTSJC-UNESP Julgamento: Aprovado

Prof(a). Dr(a). MARCO ANTONIO BOTTINO Estet
Instituição: ICTSJC-UNESP Julgamento: APROVADO

DEDICATÓRIA ESPECIAL

À DEUS por tudo e por toda a minha vida!

À JULIANA INADA, 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 INADA, minha irmã! Médica batalhadora...Grande orgulho!

À minha PEKENA, chegou há pouco na minha vida e espero que permaneça por muitos anos. Desejo muita Luz e Paz

Ao PROF DR LEONARDO ELOY RODRIGUES FILHO do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, meu Orientador e amigo de todas as horas, acreditou no meu potencial e me deu a oportunidade de cursar o Doutorado no Departamento.

À PROFA DRA SÍLVIA MARIA LEITE AGOSTINHO do Laboratório de Caracterização de Interfaces Eletroquímicas 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. Praticamente 10 anos de convivência. Minha Mãe Científica!

Ao PROF DR FRANCISCO FERNANDO TODESCAN, Coordenador do Curso de Especialização em Implantodontia da FUNDECTO FFO USP, ao qual tenho orgulho

de pertencer a sua equipe, desde o início do curso em 1996, grande amigo, sempre um grande exemplo a ser seguido. Foi e é um grande Norte para a minha vida.

Ao PROF DR ANTÔNIO MUENCH, professor muito querido e grande mestre. Obrigado pela estatística da minha tese e pela estatística para a minha vida.

Ao técnico em aplicações ANTÔNIO CARLOS JOAQUIM do Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo – Escola Politécnica – USP, pelos momentos e ensinamentos nos trabalhos das análises dos materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por Dispersão de Energia - EDS.

Aos colegas ADRIANA CRISTINA GONÇALVES (mestranda) Poli - USP, PEDRO ALVES MACHADO (mestrando) e TIAGO SAWCZEN (doutorando) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo – IQ-USP, pelos amigos que são em primeiro lugar, a convivência durante os experimentos, a dedicação de cada um a sua forma para que tudo desse certo na minha tese. Grandes amigos!

Aos Professores Titulares: PROF DR CARLOS DE PAULA EDUARDO pela oportunidade de iniciar o trabalho na Clínica de Especialidades em Implantes da FOUSP em 2008, quando Diretor da FOUSP, PROF DR RODNEY GARCIA ROCHA, atual Diretor da FOUSP, pela apoio e a continuidade do trabalho nessa mesma clínica até Agosto de 2012 e o PROF DR JOÃO BATISTA DE PAIVA, Diretor Presidente da FUNDECTO FFO USP, pela amizade de sempre e o apoio incondicional.

Aos grandes amigos e irmãos, DR SALVADOR FERREIRA DA SILVA, ROSIVALDO BORGES e BOB WILSON RICARDO GRIZANTE.

Aos grandes amigos DR RODOLFO CANDIA ALBA JR, DRA ALICE BARREIRA CANDIA, JOÃO VAIANO, ao qual abraço a todos da FAMÍLIA CONEXÃO. Obrigado pelo APOIO INCONDICIONAL!

Aos amigos do LABORATÓRIO JÚLIO: JÚLIO YAMANOUCHI, HEBER NASCIMENTO, CLAYTON MORAIS SANTOS, IVAN PEREIRA DOS SANTOS e LUIZ FERNANDO RIBEIRO, por todo suporte laboratorial.

Aos meus PACIENTES pela confiança no meu trabalho e pela amizade. Tenham a certeza faço tudo que posso e tento ir além... Sempre!

Às queridas secretárias e funcionários (as): ROSA CRISTINA NOGUEIRA, ELIDAMAR BASTOS CLEMENTE GUIMARÃES, ANTÔNIO CARLOS LASCALA, EDELEINE APARECIDA MARIO e DOUGLAS NESADAL DE SOUZA, , do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, pela amizade, risadas, prontidão e respeito na convivência do dia a dia.

Ao ADAUTO LOPES MENEZES e SILVIA REGINA DOS SANTOS, sempre muito carinhosos e atenciosos, no suporte da Clínica de Especialidades em Implantes da FOU SP.

DEDICATÓRIA

Aos Professores(as) Doutores(as): PROF DR RAFAEL YAGUE BALLESTER, PROF DR VICTOR ELIAS ARANA CHAVEZ, PROF DR ANTÔNIO MUENCH, PROF DR IGOR STUDART MEDEIROS, PROF DR FERNANDO NEVES NOGUEIRA, PROF DR WALTER GOMES MIRANDA JÚNIOR, PROF DR PAULO FRANCISCO CÉSAR, PROF DR ROBERTO RUGGIERO BRAGA, PROF DR CARLOS EDUARDO FRANCCI, PROFA DRA JOSETE BARBOSA CRUZ MEIRA, PROFA DRA ROSA HELENA MIRANDA GRANDE, PROFA DRA ALLYNE SIMÕES GONÇALVES, PROF DR PAULO EDUARDO CAPEL CARDOSO, PROF DR JOSÉ NICOLAU e PROF DR JOSÉ FORTUNATO FERREIRA DOS SANTOS, do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral 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).

À LUANA DE CAMPOS, amiga de tantos almoços Japas com muitas risadas e LEILA SOARES FERREIRA, amiga, exemplo de luta, da Pós-Graduação da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

Aos colegas que fizeram parte da equipe da Clínica de Especialidades em Implantes da FOU SP: JOSÉ CARLOS SILVA DE ANDRADE JR, RODRIGO BIAGGIONI, JULIANA EIKO TECHIMA, PATRÍCIA THEOPHILO EGÊA TRALDI, VITORIO ANTONIO FILOMENO, CAROLINE KEEDI, CASSIANA MASSARI TAMANI e JULIANA TARRAGÓ.

Aos Amigos Assistentes do Curso de Especialização em Implantodontia da FUNDECTO: LUIZ ROBERTO GIUGNI, JOSÉ CARLOS SILVA DE ANDRADE JR, TATIANA REGINA RAMOS NANTES DE CASTILHO, ROGÉRIO CUNHA DUARTE, THÉO PERES COLFERAI, NILSON GALDEANO, KYUNG M. LEE, JOÃO PAULO DAMICO, MARCOS HAYASHI, CHRISTINE PHAELANTE CAMPELO, JOELLE-MARIE MORALES GARCÍA, SABRINA PIO, DANIEL EDUARDO SALDANHA DE MIRANDA, ALEXANDRE HUGO LLANOS e ADRIANO RAMOS.

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

Às queridas secretárias e funcionários (as): ROSA CRISTINA NOGUEIRA, ELIDAMAR BASTOS CLEMENTE GUIMARÃES, ANTÔNIO CARLOS LASCALA, EDELEINE APARECIDA MARIO e DOUGLAS NESADAL DE SOUZA, do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, pela amizade, prontidão e respeito na convivência do dia a dia.

Aos Amigos (as): PROF DR SEDI HIRANO, TOSHIMI HIRANO, ROSIVALDO BORGES, DR SALVADOR FERREIRA DA SILVA, SISSI FUZISHIMA, DNAIR FUZISHIMA e PROF DR GILBERTO SHINYASHIKI. Grandes incentivadores! Vocês sabem o quanto os(as) aprecio.

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

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

Aos funcionários e funcionárias: LEILA CRISTINA MARIA, 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, que em nome desses estendo a todos (as), da Fundação para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico da Odontologia – FUNDECTO – USP.

Aos Amigos e Amigas da APCD. Dos 24 anos de Conselho de Regionais – CORE, dos 20 anos de APCD – CENTRAL (EAP, JORNAL, DECOM, CIOSP's, COLÔNIA DE FÉRIAS, CODEL), que sempre torceram e torcem por mim, pela convivência e amizade.

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

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

Ao BOB WILSON RICARDO GRIZANTE, grande amigo! Uma boa frase: Long live rock ! Uma boa música: It's long way to the top (If you wanna rock 'n' roll) ...

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo – FOUSP.

Ao Departamento de Biomateriais e Biologia Oral da FOUSP.

Ao CNPQ pela bolsa de estudos.

Ao PROF DR LEONARDO ELOY RODRIGUES FILHO.

Ao PROF DR RAFAEL YAGÜE BALLESTER, PROF DR VICTOR ELIAS ARANA-CHAVEZ, , PROF DR ANTÔNIO MUENCH, PROF DR IGOR STUDART MEDEIROS e PROF DR FERNANDO NEVES NOGUEIRA.

Às secretárias e funcionários (as): ROSA CRISTINA NOGUEIRA, ELIDAMAR BASTOS CLEMENTE GUIMARÃES, ANTÔNIO CARLOS LASCALA, EDELEINE APARECIDA MARIO e DOUGLAS NESADAL DE SOUZA, do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

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.

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

À CONEXÃO – Empresa de Implantes nas pessoas de: DR RODOLFO CANDIA ALBA JR, DRA ALICE BARREIRO CANDIA, JOÃO VAIANO, LUIZ MAYER , DÉBORA BORBA, REJANE MEDEIROS e ELIS DÉBORA ROCHA, pela apoio a esta Tese de Doutorado e à Clínica de Especialidades em Implantes da FOUSP

À LABORATÓRIO JÚLIO, nas pessoas de JÚLIO YAMANOUCHI, HEBER NASCIMENTO, CLAYTON MORAIS SANTOS, IVAN PEREIRA DOS SANTOS e LUIZ FERNANDO RIBEIRO, pelo apoio em toda a parte protética desta Tese.

À GLAUCI ELAINE DAMASIO FIDELIS, amiga dedicada e atenciosa, obrigado pela ajuda na Tese!

Aos MEUS PACIENTES que realmente foram pacientes neste período! Vejo que conversando é que tudo dá certo. Que vocês tenham a certeza que minha dedicação reverte diretamente em suas saúdes e nossas amizades. O meu maior respeito!

" Chamamos de **Ética** o conjunto de coisas que as pessoas fazem quando todos estão olhando. O conjunto de coisas que as pessoas fazem quando ninguém está olhando chamamos de **Caráter** "

Oscar Wilde (dramaturgo, escritor e poeta irlandês)

Inada E. Estudo *in vivo* e *in vitro* da corrosão de ligas de Co-Cr e de Ni-Cr utilizadas em estruturas protéticas de implantes orais [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2013. Versão Corrigida.

RESUMO

Este trabalho avaliou o comportamento eletroquímico de três ligas de níquel-cromo e duas de cobalto-cromo *in vitro* e *in vivo*. Nos estudos *in vitro* foram fabricados eletrodos de trabalho a partir destas ligas. Estes eletrodos ficaram imersos em meio de NaCl 0,15 mol.L⁻¹ a 36,5°C e foram submetidos às técnicas do potencial de circuito aberto, polarização potencioestática anódica e cronoamperometria. Para os estudos *in vivo* foram selecionados quinze pacientes com implantes já osseointegrados e aguardando a instalação das próteses. Esses pacientes foram distribuídos aleatoriamente em cinco grupos, correspondentes às cinco ligas diferentes. Deste modo, as estruturas protéticas dos implantes foram fundidas utilizando as cinco ligas. Foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) como métodos de análise das superfícies linguais metálicas das próteses, antes da instalação em ambiente oral e após seis meses de permanência. Vistas por MEV, as ligas duas de cobalto-cromo Starloy C e Remanium 2001 e duas de níquel-cromo Wiron 99 e Remanium CSe apresentaram superfícies heterogêneas caracterizadas por uma fase semelhante à matriz da liga e a outra fase, composta por elementos de maior densidade atômica, correspondente à fase interdendrítica. Após seis meses, não houve sinais de corrosão e alterações significativas na composição destas ligas. As ligas de Co-Cr avaliadas, sob o ponto de vista eletroquímico, indicam comportamento catódico quando unidas ao implante sendo um fator indicativo de proteção à corrosão. Dentro dos limites dos estudos *in vitro*, as ligas de Ni-Cr apresentaram um filme passivo com ampla faixa de potencial em que se mantêm passiva e ausência de corrosão localizada. A liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy apresentou a superfície heterogênea com quatro áreas distintas (área 1 – rica em titânio; área 2 – rica em níquel; área 3 – correspondente à matriz; área 4 – rica em molibdênio). Após seis meses, as três próteses metalo-cerâmicas apresentaram as regiões correspondentes à fase 2, rica em níquel, com depressões em baixo relevo,

sugerindo a oxidação com a liberação de íons níquel. Nos estudos *in vitro* a liga Dan Ceramalloy apresenta potencial de corrosão mais negativo, uma faixa passiva de potencial mais estreita e um filme menos protetor, quando comparada com as demais ligas estudadas. Apesar de não ter sido observado clinicamente o processo de corrosão das ligas, os estudos *in vitro* e *in vivo* deste material, permitiram verificar o seu comportamento eletroquímico e sugerir a descontinuidade do seu emprego em estruturas protéticas de implantes orais. Os estudos *in vitro* e *in vivo* apresentaram concordância para todos os materiais estudados.

Palavras-chave: Corrosão, Liga dentária, Implante dentário, Peri-implantite, Reabsorção óssea

Inada E. *In vitro* and *in vivo* studies of corrosion of Co-Cr and Ni-Cr alloys used in oral implant prosthetic superstructures [thesis]. São Paulo: University of São Paulo, School of Dentistry; 2013. Corrected Version.

ABSTRACT

In this study, the electro-chemical behavior of three nickel-chrome and two cobalt chrome alloys was studied *in vitro* and *in vivo*. In the *in vitro* studies, working electrodes made of these alloys were fabricated. These electrodes were immersed in a medium of NaCl 0.15 mol.L⁻¹ at 36.5°C and were submitted to the open circuit potential, anodic potentiostatic polarization and chronoamperometry techniques. For the *in vivo* studies, 15 patients whose implants had osseointegrated, and who were waiting for dental implant placement, were selected. These patients were randomly distributed into five groups, corresponding to the five different alloys. Thus the prosthetic implant superstructures were cast, using the five alloys. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used as methods to analyze the metal lingual surfaces of the prostheses, before they were placed in the oral environment, and after six months in place. Visualized by SEM, the two cobalt-chrome alloys Starloy C and Remanium 2001, and two types of nickel-chrome - Wiron 99 and Remanium Cse - presented heterogeneous surfaces characterized by a phase similar to that of the alloy matrix, and the other phase composed of elements of greater atomic density, corresponding to the interdendritic phase. After six months, there were no signs of corrosion and significant alterations in the composition of these alloys. The Co-Cr alloys evaluated, from an electrochemical point of view, indicated a cathodic behavior when united to the implant, this being a factor indicative of protection against corrosion. Within the limits of the *in vitro* studies, the Ni-Cr alloys presented a passive film with an ample range of potential in which they remained passive, with absence of corrosion due to pitting. The nickel-chrome alloy Dan Ceramalloy presented a heterogeneous surface with four distinct areas (Area 1 – rich in titanium; Area 2 – rich in nickel; Area 3 – corresponding to the matrix; Area 4 – rich in molybdenum). After six months, the three metal-ceramic dental prostheses presented the regions corresponding to Phase 2, rich in nickel, with depressions in low relief, suggesting oxidation with nickel ion release. In the *in vitro* studies, the alloy

Dan Ceramalloy presented a more negative corrosion potential, a narrower range of passive potential and a less protective film, when compared with the other alloys studied. In despite of the process of corrosion of the alloys not having been clinically observed, the *in vitro* and *in vivo* studies of this material allowed verification of its electrochemical behavior, and suggest that its use in prosthetic superstructures for oral implants should be discontinued. The *in vitro* and *in vivo* studies were shown to be in agreement for all the materials studied.

Keywords: Corrosion, Dental alloys, Dental implantation, Peri-implantitis, Bone resorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Apresentação comercial das ligas.....	55
Figura 4.2 - Eletrodo de trabalho	58
Figura 4.3 - Eletrodo de trabalho sendo tratado com lixas d`água.....	59
Figura 4.4 - Circuito elétrico do potencial de circuito aberto.....	60
Figura 4.5 - Eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).....	61
Figura 4.6 - Cuba aquecedora	61
Figura 4.7 - Potenciostato.....	62
Figura 4.8 - Eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo	63
Figura 4.9 - Circuito elétrico da polarização potenciostática anódica e da cronoamperometria	64
Figura 4.10 - Coroas metalo-cerâmicas	67
Figura 4.11 - Região da coroa metalo-cerâmica para análise por MEV e EDS	68
Figura 5.1 - Amostra comercial da liga de Co-Cr Starloy C por <i>backscattering</i> por MEV em 500 vezes de aumento	70
Figura 5.2 - Amostra comercial da liga de Co-Cr Starloy C por <i>backscattering</i> por MEV em 3000 vezes de aumento	70
Figura 5.3 - Amostra comercial da liga de Co-Cr Remanium 2001 por <i>backscattering</i> por MEV em 500 vezes de aumento.....	73
Figura 5.4 - Amostra comercial da liga de Co-Cr Remanium 2001 por <i>backscattering</i> por MEV em 3000 vezes de aumento.....	73
Figura 5.5 - Amostra comercial da liga de Ni-Cr Wiron 99 por <i>backscattering</i> por MEV em 500 vezes de aumento	76
Figura 5.6 - Amostra comercial da liga de Ni-Cr Wiron 99 por <i>backscattering</i> por MEV em 3000 vezes de aumento	76

Figura 5.7 - Amostra comercial da liga de Ni-Cr Remanium CSe por <i>backscattering</i> por MEV em 500 vezes de aumento	79
Figura 5.8 - Amostra comercial da liga de Ni-Cr Remanium CSe por <i>backscattering</i> por MEV em 3000 vezes de aumento	79
Figura 5.9 - Amostra comercial da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy por <i>backscattering</i> por MEV em 500 vezes de aumento	82
Figura 5.10 - Amostra comercial da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy por <i>backscattering</i> por MEV em 3000 vezes de aumento	82
Figura 5.11 - Gráfico das medidas de potencial de circuito aberto da liga de Co-Cr Starloy C.....	89
Figura 5.12 - Gráfico das medidas de potencial de circuito aberto da liga de Co-Cr Remanium 2001	89
Figura 5.13 - Gráfico das medidas de potencial de circuito aberto da liga de Ni-Cr Wiron 99	90
Figura 5.14 - Gráfico das medidas de potencial de circuito aberto da liga de Ni-Cr Remanium CSe	90
Figura 5.15 - Gráfico das medidas de potencial de circuito aberto da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy.....	91
Figura 5.16 - Gráfico das medidas da polarização potencioestática da liga de Co-Cr Starloy C.....	94
Figura 5.17 - Gráfico das medidas da polarização potencioestática da liga de Co-Cr Remanium 2001	95
Figura 5.18 - Gráfico das medidas da polarização potencioestática da liga de Ni-Cr Wiron 99	95
Figura 5.19 - Gráfico das medidas da polarização potencioestática da liga de Ni-Cr Remanium CSe	96
Figura 5.20 - Gráfico das medidas da polarização potencioestática da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy.....	96
Figuras 5.21 (A e B) – Gráficos das medidas da cronoamperometria da liga de Co-Cr Starloy C.....	99

Figuras 5.22 (A e B) - Gráficos das medidas da cronoamperometria da liga de Co-Cr Remanium 2001	99
Figuras 5.23 (A e B) - Gráficos das medidas da cronoamperometria da liga de Ni-Cr Wiron 99	100
Figuras 5.24 (A e B) - Gráficos das medidas da cronoamperometria da liga de Ni-Cr Remanium CSe	100
Figuras 5.25 (A e B) - Gráficos das medidas da cronoamperometria da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy.....	100
Figura 5.26 - Imagem inicial por <i>backscattering</i> por MEV com aumento de 500x da superfície da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy - Paciente 1	106
Figura 5.27 - Imagem inicial por <i>backscattering</i> por MEV com aumento de 500x da superfície da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy - Paciente 2.....	107
Figura 5.28 - Imagem inicial por <i>backscattering</i> por MEV com aumento de 500x da superfície da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy - Paciente 3.....	107
Figura 5.29 - Imagem inicial por <i>backscattering</i> por MEV com aumento de 3000x da superfície da liga Dan Ceramalloy - Paciente 1	109
Figura 5.30 - Imagem por <i>backscattering</i> por MEV com aumento de 3000x da superfície da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy após seis meses em ambiente oral - Paciente 1	110
Figura 5.31 - Imagem por elétron secundário por MEV com aumento de 3000x da superfície da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy após seis meses em ambiente oral - Paciente 1	110
Figura 5.32 - Imagem inicial por <i>backscattering</i> por MEV com aumento de 3000x da superfície da liga Dan Ceramalloy - Paciente 2	112
Figura 5.33 - Imagem por <i>backscattering</i> por MEV com aumento de 3000x da superfície da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy após seis meses em ambiente oral - Paciente 2	113
Figura 5.34 - Imagem por elétron secundário por MEV com aumento de 3000x da superfície da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy após seis meses em ambiente oral - Paciente 2	113

Figura 5.35 - Imagem inicial por <i>backscattering</i> por MEV com aumento de 3000x da superfície da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy - Paciente 3	115
Figura 5.36 - Imagem por <i>backscattering</i> por MEV com aumento de 3000x da superfície da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy após seis meses em ambiente oral - Paciente 3	116
Figura 5.37 - Imagem por elétron secundário por MEV em aumento de 3000x da superfície da liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy após seis meses em ambiente oral - Paciente 3	116
Figura 6.1 - Resultados dos estudos de potencial de circuito aberto e polarização potencioestática anódica do presente estudo comparados ao estudo de Inada em 2005	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Dados dos fabricantes – composições químicas das ligas	56
Tabela 5.1 - Análise dos elementos químicos das diferentes fases que compõem a superfície da amostra comercial da liga Starloy C comparados à análise da área e aos dados do fabricante	71
Tabela 5.2 - Análise dos elementos químicos das diferentes fases que compõem a superfície da amostra comercial da liga Remanium 2001 comparados à análise da área e aos dados do fabricante	74
Tabela 5.3 - Análise dos elementos químicos das diferentes fases que compõem a superfície da amostra comercial da liga Wiron 99 comparados à análise da área e aos dados do fabricante	77
Tabela 5.4 - Análise dos elementos químicos das diferentes fases que compõem a superfície da amostra comercial da liga Remanium CSe comparados à análise da área e aos dados do fabricante	80
Tabela 5.5 - Análise dos elementos químicos das diferentes fases que compõem a superfície da amostra comercial da liga Dan Ceramalloy comparados à análise da área e aos dados do fabricante	83
Tabela 5.6 - Análise pelo teste t dos elementos químicos das ligas de cobalto-cromo	86
Tabela 5.7 - Análise pelo teste t dos elementos químicos das ligas de níquel-cromo	87
Tabela 5.8 - Resultados gerais do potencial de circuito aberto.....	93
Tabela 5.9 - Resultados gerais da polarização potencioestática anódica.....	97
Tabela 5.10 - Análise de variância das ligas nas diversas variáveis dos experimentos eletroquímicos	103
Tabela 5.11 - Médias e desvios padrão das ligas nas diversas variáveis dos experimentos eletroquímicos / Teste de Tukey e Kruskal-Wallis	104
Tabela 5.12 - Análise de variância dos elementos níquel, cromo e cobalto da liga Dan Ceramalloy , antes e após seis meses de permanência em ambiente oral.....	108

Tabela 5.13 - Médias de composição (% em massa) dos elementos níquel, cromo e cobalto da liga Dan Ceramalloy, antes e após seis meses de permanência em ambiente oral e contrastes pelo Teste de Tukey (5%) para contrastes.....	108
Tabela 5.14 - Análise comparativa entre dados do fabricante e análise por EDS, dos elementos químicos da liga Dan Ceramalloy , antes e após seis meses de permanência em ambiente oral – Paciente 1	111
Tabela 5.15 - Análise comparativa entre dados do fabricante e análise por EDS, dos elementos químicos da liga Dan Ceramalloy , antes e após seis meses de permanência em ambiente oral – Paciente 2	114
Tabela 5.16 - Análise comparativa entre dados do fabricante e análise por EDS, dos elementos químicos da liga Dan Ceramalloy , antes e após seis meses de permanência em ambiente oral – Paciente 3	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CE	Certificação Européia
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
E_{corr}	potencial de corrosão “quase estacionário”
EDS	espectroscopia por dispersão de energia
E_i	potencial de elevação de corrente
E_{aplic}	potencial aplicado
ΔE	faixa passiva
mV	milivolts
I	corrente
i	densidades de corrente
i_{pass}	densidades de corrente na faixa passiva
ISO	International Standard Organization
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
mm	milímetro
*nd	* não detectado
PCA	Potencial de Circuito Aberto
PPA	Polarização Potenciostática Anódica
QBSD	<i>backscattering</i> ou elétrons retroespalhados
SE1	elétrons secundários
$\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$	microampere por centímetro quadrado
°C	graus célcus

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1	Estabilidade eletroquímica dos implantes orais	29
2.2	Estabilidade eletroquímica do titânio	29
2.3	Características do ambiente oral	31
2.4	Estudos eletroquímicos das ligas	32
2.5	O impacto da liberação de íons no organismo	45
2.6	Hipótese da perda da osseointegração	50
3	PROPOSIÇÃO	53
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	54
4.1	Material	55
4.2	Métodos	56
4.2.1	Estudos eletroquímicos	57
4.2.1.1	<i>Potencial de circuito aberto</i> em função do tempo.....	59
4.2.2.2	<i>Polarização potencioestática anódica</i>	62
4.2.2.3	<i>Cronoamperometria</i>	65
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	66
5	RESULTADOS	69

5.1 Estudos <i>in vitro</i>	69
5.1.1 Caracterização metalográfica	69
5.1.1.1 <i>Amostra comercial da liga de cobalto-cromo Starloy C</i>	70
5.1.1.2 <i>Amostra comercial da liga de cobalto-cromo Remanium 2001</i>	73
5.1.1.3 <i>Amostra comercial da liga de níquel-cromo Wiron 99</i>	76
5.1.1.4 <i>Amostra comercial da liga de níquel-cromo Remanium CSe</i>	79
5.1.1.5 <i>Amostra comercial da liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy</i>	82
5.1.2 Análise estatística (teste t) das composições químicas	85
5.2 Estudos eletroquímicos (<i>in vitro</i>)	88
5.2.1 Potencial de circuito aberto (PCA)	88
5.2.1.1 Resultados gerais do PCA	93
5.2.2 Polarização potencioestática anódica (PPA)	94
5.2.2.1 Resultados gerais da PPA	97
5.2.3 Cronoamperometria	99
5.2.3.1 Resultados gerais da cronoamperometria	101
5.2.4 Análise estatística dos estudos eletroquímicos	102
5.3 Estudos <i>in vivo</i>	105
5.3.1 <i>Paciente 1 da liga Dan Ceramalloy</i>	109
5.3.2 <i>Paciente 2 da liga Dan Ceramalloy</i>	112
5.3.3 <i>Paciente 3 da liga Dan Ceramalloy</i>	115
6 DISCUSSÃO	120
7 CONCLUSÕES	128

REFERÊNCIAS 129

APÊNDICE 134

ANEXOS 165

1 INTRODUÇÃO

A grande maioria das próteses sobre implantes orais tem suas estruturas protéticas confeccionadas em ligas metálicas. Ao serem instaladas nos implantes, portanto em contato com o titânio e imersas na saliva, um eletrólito dinâmico, podem gerar diferença de potencial devido a metais dissimilares envolvidos.

A diferença de potencial é a tensão elétrica entre dois pontos, que ocorre quando metais diferentes estão ligados entre si e imersos num eletrólito. Nesses metais imersos, um assume valor positivo (cátodo) e o outro valor negativo (ânodo), sendo que o que assume a condição de ânodo tende a perder massa da sua superfície, a oxidação (corrosão). O eletrólito é toda a substância que, dissociada ou ionizada, origina íons positivos (cátions) e íons negativos (ânions) e que desta forma se torna um condutor de eletricidade.

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associada a esforços mecânicos. A magnitude da velocidade da reação de corrosão depende da qualidade da liga metálica, da união de metais dissimilares com diferença de potencial considerável entre eles, do eletrólito, do pH, entre outros. Todas essas possibilidades são encontradas no ambiente oral quando um paciente passa por um tratamento reabilitador, principalmente quando utiliza-se ligas odontológicas.

Atualmente, com o sucesso e o acesso aos tratamentos com implantes osseointegrados, grande parte da população passou a ter a presença do titânio (implante) unido a pelo menos uma liga metálica diferente (prótese) em seus ambientes bucais. Em 1981, o trabalho clássico de Adell et al tiveram como objetivo principal demonstrar o sucesso da osseointegração dos implantes. Ainda nesse trabalho os autores relataram que as estruturas protéticas dos implantes orais foram confeccionadas em liga áurica e afirmaram que não houve corrosão.

Na tentativa de reduzir os custos dos tratamentos com implantes orais, mundialmente, têm-se utilizado nas próteses sobre implantes, ligas alternativas como as de níquel-cromo e as de cobalto-cromo em substituição às ligas áuricas. Deve-se levar em conta que essas ligas ficarão conectadas aos implantes de titânio,

imersas na saliva, porém não se sabe exatamente as consequências da possível corrosão tanto para o organismo quanto para a peça em si.

Muitos componentes dessas ligas, principalmente as ligas alternativas possuem potencial alergênico e a liberação de íons metálicos para o organismo podem trazer consequências ainda mais graves, segundo Frykholm et al. (1969), Brendlinger e Tarsitano (1970), Hayashibara et al. (1982), Ejgart e Higdon (1971), Van Ketel e Niebber (1981) e Van Loon et al. (1984). Por ficarem imersas na saliva, um eletrólito, e em contato com metais dissimilares utilizados no implante, as suas características eletroquímicas ganham relevância. Nesse sentido, é preciso também considerar que o meio oral está sujeito a mudanças bruscas de temperatura, pH, além da presença de bactérias, o que pode favorecer a dinâmica do processo de corrosão. Uma das formas de avaliar as características dessas ligas quanto à sua estabilidade e resistência à corrosão quando utilizadas em estruturas protética de implantes orais é através dos estudos eletroquímicos.

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 verificada em 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 à 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 (1998) relataram 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) afirmaram 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) concluíram em seus estudos que a corrosão do titânio pode ser observada em soluções com alta concentração de fluoreto (1,5%) com pH baixo.

Ravnholt (1988) afirmou que o metal puro titânio é muito pouco inerte em relação aos metais considerados nobres, mas na exposição ao oxigênio, ocorre a formação de uma camada de óxido passivada na superfície do titânio. Al-Hiyasat et al. (2002) lembraram 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) afirmaram que ligas que têm mais cromo e molibdênio em suas composições, tem maior resistência à corrosão. Bumgardner e Lucas (1993) relatam que investigações anteriores 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) afirmaram que dessa forma, aumentando a concentração de cromo e molibdênio na camada superficial, pode baixar a taxa de dissolução dos metais.

Inada (2005) afirmou, de acordo com sua pesquisa, que o titânio na quantidade de 1,10% em massa por espectrofotometria de absorção atômica de chama, não foi suficiente para proteger a liga Tilit Star S60 da corrosão localizada. Huang (2002) afirmou que a liga NiTi-8 contendo cerca de 4% de titânio não foi suficiente para evitar a corrosão por pite, apesar de ter detectado o TiO₂ na superfície pela análise por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

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

¹ Kappert HF. Mettalllegierungen in der zahnheilkunde. 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.

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 ser o principal eletrólito constituinte da saliva humana e a 36,5°C, simulando a temperatura corpórea. Rondelli e Vicentini (1999), Seradat et al. (2001), Sun et al. (2002), Okazaki e Gotoh (2005), entre outros autores utilizaram o NaCl a 0,9% em seus experimentos. Sun et al. (2002) lembraram que o NaCl está na concentração similar aos fluídos humanos.

Grosogeat et al (1999) afirmaram 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 o NaCl 0,9% no presente estudo, um meio simplificado para reduzir fontes de variação.

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 levando em conta a porcentagem em massa:

- Alta nobreza: com porcentagem em massa de ouro maior que 40% e com um total de metal nobre maior ou igual a 60%;
- Nobre: com a porcentagem total em massa de metal nobre maior ou igual a 25%;
- Predominantemente a base do metal: com um total em porcentagem em massa 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 cromo 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 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 et al. (2001). A ADA afirmou que uso de ligas de alta nobreza e homogêneas são mais biocompatíveis.

Inada (2005) estudou a liga de Ni-Cr-Mo-Ti (Tilite S60 - Star), heterogênea com quatro fases distintas, onde foram levados em consideração dois aspectos: a sua ampla utilização em supraestruturas de implantes osseointegrados e a divulgação da alta biocompatibilidade com os implantes por conter titânio na sua composição. O fabricante desta liga fornece dados sobre os componentes em faixas amplas de porcentagem, podendo-se compor uma infinidade de ligas diferentes com comportamentos 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.

A American Dental Association (1984) publicou em sua revista o consenso de um workshop que alertava que ligas contendo níquel podem não ser recomendadas a sua utilização, devido ao potencial alérgico. Geis-Gerstorfer e Weber (1987); Geis-Gerstorfer et al.(1989) também alertaram para o potencial alergênico do níquel.

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) relembrou 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 inibir a corrosão 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*, concluiu que o titânio e as ligas de alta nobreza são resistentes à corrosão; Schultz et al.⁵ (1997, apud Schmalz e Garhammer, 2002) afirmaram 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.

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

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 Wironium e o aço inox AGA 304 não apresentaram corrente de corrosão significativa e nem mudanças de pH do meio, assim sendo, não se encontraram produtos de corrosão. A liga áurica Protor 3 é termodinamicamente estável, e a liga de cobalto-cromo Wironium e o aço inox AGA 304 são resistentes por causa da camada de óxido de cromo. 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, especialmente no 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 resistir a degradação 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. 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:

- Liga a base de prata: 3% de ouro, 65% de prata, 23% de paládio, 6,4% de cobre e 2% de índio;
- Liga a base de ouro: 68,5% de ouro, 11% de prata, 3,5% de platina, 3,8% de paládio, 11,7% de cobre e 1,5% de zinco;
- Liga a base de ouro: 71% de ouro, 9% de prata, 2% de platina, 2% de paládio, 14,5% de cobre e 1,5% de zinco;
- Liga não preciosa: 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 consequentemente, 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. As análises das superfícies das ligas antes e depois dos testes com correntes galvânicas demonstraram que, apesar da corrente gerada pelos pares ser baixa, as ligas não preciosas que sofreram degradação da superfície foram:

- Liga não preciosa: 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;
- Liga não preciosa: 79,2% de níquel, 14,5% de cromo, 6% de molibdênio e 0,3% de cobalto;
- Liga não preciosa: 78,4% de níquel, 13% de cromo, 4,5% de molibdênio, 0,6% de ferro, 3,5% de alumínio.

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 colocou 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; e a possibilidade deste par galvânico, gerar corrosão por fresta.

Kedici 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 ligas metálicas 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) (Austenel, Inc., Chicago, IL, USA) com 61,6% de cobalto, 30% de cromo e 6,5% de molibdênio (mangans, 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 agiu como ânodo. Nos outros pares formados do titânio com as outras ligas, o titânio agiu como 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.

Groszogeat et al. (1999) fizeram um trabalho com a proposta de investigar, em diferentes condições experimentais, a corrente galvânica que pode existir entre a estrutura protética com ligas metálicas 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 aberto, 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 $+62\text{mV/SCE}$ 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 $+15\text{mV/SCE}$ e -168mV/SCE (Fusayama e AFNOR, respectivamente) contra o titânio com potencial de $+11\text{mV/SCE}$ e -70mV/SCE (Fusayama e AFNOR, respectivamente); todas as amostras após 24 horas. Após seis dias em meio AFNOR, a liga 3 apresentou um potencial de -26mV/SCE ; a liga D apresentou um potencial de -84mV/SCE ; o titânio teve um potencial de $+21\text{mV/SCE}$; 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 tiver área exposta pequena e o que estiver agindo como cátodo tiver área exposta grande. Outros tipos de corrosão devem ser levados em conta além da corrosão galvânica, que são a localizada, a por pite e a por fresta. Esses tipos de corrosão são específicos de cada liga.

Benatti et al. (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% de 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 empregada ser com critério puramente visual, 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.

Kaneko et al. (2000) avaliaram a influência do polimento final (alumina 5µm 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.

O acabamento mais fino com partículas de alumina 5 µm de diâmetro médio, teve menor dissolução e também a menor densidade de corrente para todas as ligas investigadas.

Kawashima et al. (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 acharam que não somente o Cr e Mo contidos nas ligas Ni-Cr-Mo são importantes para a resistência à corrosão, mas também a composição do óxido é importante; e os autores Khamis e Seddik (1995) acharam que a liga de Ni-Cr mostrou alta suscetibilidade à 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 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 (espectroscopia 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 afirmou 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 à 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 revela efeito significativo na

resistência à corrosão por pite. Apesar da presença do TiO_2 ser detectado sobre a superfície em análise por espectroscopia de fotoelétrons acelerados por raio X (XPS), o conteúdo do Ti no filme está abaixo de 6%, como foi observado no filme passivo da superfície da liga em análise por espectroscopia de elétrons Auger (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 o potencial comum e a 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 estruturas protéticas 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 estruturas protéticas 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 provoca incômodo aos pacientes, ao ponto desses relatarem sensação de descarga elétrica. Ravnholt (1988) relatou que o estanho liberado pelo aumento da corrosão contribui de forma mensurável para a entrada diária desse elemento no organismo e que com a corrente gerada atingindo valores conhecidos, causa sensação de sabor.

Hayashi e Nakamura (1994) relataram 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; Tarsitano, 1970), cobalto (Brendlinger; Tarsitano 1970; Hayashibara, et al., 1982), ouro (Elgart; Higdon, 1971), paládio (Van Ketel; Niebber, 1981; Van Loon et al., 1984), e níquel (Van Loon et al., 1984).

Bumgardner e Lucas (1995) relataram 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 et al. (1995) relataram 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, et al.⁷ (1985, apud Schmalz e Garhammer, 2002), Wirz et al.⁸ (1992, apud Schmalz e Garhammer, 2002) e Schmalz et al.⁹ (1999, apud Schmalz e Garhammer, 2002) afirmaram que os produtos da corrosão das ligas odontológicas foram encontrados

⁶ Pfeiffer, 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

na saliva dos pacientes e os autores Kratzenstein, et al.¹⁰ (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.

Steinemann (1998) relataram 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) fez 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;

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

- 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; (NiSO_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 afirmou 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) relataram 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) afirmaram 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-Hiyasat, et al. (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 e 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. 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 diferentes 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.

De acordo com Lygre (2002) e Lygre et al. (2003), estudo realizado na Universidade de Bergen (Noruega) mostrou, 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.

Wuo et al. (2005) relataram 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) relataram um caso de fratura de implante ITI Straumann 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.

Guindy et al. (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%

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.

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, foram obtidos nas análises dos ossos residuais ao redor dos implantes perdidos de cinco pacientes: paciente 1 (1,5mg de osso residual): 174 Au, 14 Co e 22 Cu; paciente 2 (0,2mg de osso residual): 13 In; paciente 3 (4,1mg de osso residual): 99 Au, 15 Co e 40 Cu; paciente 4 (0,8mg de osso residual): 8 Au, 240 Co, 7 In, 290 Cu e 26 Ag; paciente 5 (16,4mg de osso residual): 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

Avaliar a resistência à corrosão das ligas utilizadas em estruturas protéticas de implantes orais *in vivo* e *vitro* por métodos eletroquímicos, EDS e MEV.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho é constituído de duas partes: estudos *in vitro* e estudos *in vivo*. Os estudos *in vivo* tiveram a aprovação do Comitê de Ética em Pesquisas, protocolo nº 74/11 CAAE 0084.0.017.000-11 de 11 de Novembro de 2011 (Anexo A).

4.1 Material a ser estudado

Foram selecionadas duas ligas de cobalto-cromo: Starloy C (Co-Cr-W, DeguDent GmbH, Dentsply, Alemanha) e Remanium 2001 (Co-Cr-Mo, Dentauro Group, Alemanha); e três ligas de níquel-cromo Wiron 99 (Ni-Cr-Mo, Bego, Alemanha), Remanium CSe (Ni-Cr-Mo-Si, Dentauro Group, Alemanha) e Dan Ceramalloy (Ni-Cr-Co-Mo-Ti, Nihon Shika Kinzoku Co., Japão). Todas as ligas possuem aprovação pela ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde – Governo Brasileiro. As ligas Remanium 2001, Wiron 99 e Remanium CSe possuem certificação CE (Certificação de conformidade obrigatória do Espaço Econômico Europeu). As ligas são fornecidas comercialmente no formato de cilindro (Figura 4.1).

Figura 4.1 – Forma de apresentação das ligas. Da esquerda para a direita: ligas de cobalto-cromo (Starloy C e Remanium 2001) e de níquel-cromo (Wiron 99, Remanium CSe e Dan Ceramalloy)

A seguir, a tabela 4.1 apresenta as porcentagens em massa de cada elemento químico constituinte das ligas, segundo dados fornecidos pelos fabricantes.

Tabela 4.1 – Composição das ligas fornecidas pelos fabricantes em porcentagem de massa

Elementos Químicos (%) / Metal Ligas	Starloy C	Remanium 2001	Wiron 99	Remanium CSe	Dan Ceramalloy
Co	59,4	63,0	-	< 1	12,0
Ni	-	-	65,0	61,0	56,0
Cr	24,5	23,0	22,5	26,0	20,0
Mo	1,0	7,3	9,5	11,0	5,0
W	10,0	4,3	-	-	-
Ti	-	-	-	-	2,0
V	2,0	-	-	-	-
Nb	2,0	-	-	-	-
Si	1,0	1,6	-	1,5	-
Fe	0,1	-	-	< 1	-
Ce	-	-	-	< 1	-
Outros	-	< 1 Mn < 1 N	-	-	5,0

4.2 Material e métodos

Esse estudo foi dividido em duas partes: *in vitro* e *in vivo*. Inicialmente, as ligas, na sua forma comercial, foram submetidas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), para conhecer as superfícies através de imagens, e à espectroscopia por dispersão de energia (EDS), para obter os espectros das composições. Antes de serem submetidas ao MEV e ao EDS, foram realizados tratamentos superficiais de polimento em uma das bases conforme descrição adiante.

Ainda nos estudos *in vitro* foram analisadas a resistência dos filmes passivos protetores das ligas por parâmetros eletroquímicos como potencial de circuito aberto, polarização potencioestática anódica e cronoamperometria. As superfícies e os espectros de composição das ligas na sua forma de apresentação comercial

foram comparadas por MEV e EDS com as mesmas ligas, após fundição, na forma de estrutura protética.

Para os estudos *in vivo* foram selecionados quinze pacientes da Clínica de Especialidades em Implantes da FOU SP com boa saúde geral, não fumantes e com próteses sobre implantes a serem confeccionadas. Os pacientes iniciaram seus tratamentos desde 2008, com a instalação de implantes objetivando a reabilitação oral. Houve o cuidado de substituir todas as restaurações metálicas por restaurações estéticas “metal free” e não ter a presença de nenhuma outra prótese com uma liga metálica diferente, que pudesse interferir nos resultados.

Esses pacientes foram divididos em cinco grupos de três pessoas de forma aleatória e receberam próteses sobre implantes a partir de componentes protéticos calcináveis do tipo UCLA, confeccionadas com uma das cinco ligas. Portanto, três pacientes para cada tipo de liga. Foram realizadas as análises das imagens e das composições das superfícies metálicas das próteses por MEV e EDS respectivamente, inicialmente e após seis meses de permanência em ambiente oral..

4.2.1 Estudos Eletroquímicos

Para realizar os experimentos laboratoriais das ligas foram construídos eletrodos de trabalho com as amostras comerciais das ligas. Os cilindros das ligas, conforme fornecidos pelos fabricantes, foram torneados até o diâmetro ($0,60 \pm 0,05$) cm e rosqueados a uma haste metálica de latão com o mesmo diâmetro. Em seguida, foram embutidas a quente e sob pressão em cilindros de teflon (Figura 4.2).

Figura 4.2 – Esquema da construção do eletrodo de trabalho

Os eletrodos de trabalho receberam tratamento superficial com lixas d'água seguindo até a granulação mais fina (400, 600, 1200, 1500 e 2000 mesh), polimento com pasta diamantada de 1 μm em disco de feltro e álcool 96°GL. Após tratamento foram imersos em água bidestilada e levados ao aparelho de ultrassom por 10 minutos. Em seguida, o eletrodo de trabalho foi lavado 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, a cada sequência de experimento (potencial de circuito aberto (PCA) e polarização potencioestática anódica (PPA) ou potencial de circuito aberto (PCA) e cronoamperometria (Crono)).

Figura 4.3 – Eletrodo de trabalho sendo tratado com lixas d'água

4.2.1.1 Potencial de circuito aberto em função do tempo

Os ensaios de potencial de circuito aberto serviram para avaliar o comportamento das ligas, naturalmente expostas ao meio corrosivo, isto é, sem a aplicação de um potencial externo. As medidas de potencial foram feitas em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS) tomado como eletrodo de referência. Tais medidas geraram curvas de potencial em função do tempo, permitindo determinar o potencial de corrosão (E_{corr}) de cada liga (eletrodo de trabalho), também chamado de potencial de circuito aberto “quase estacionário”, tendo sido dimensionado em milivolts (mV). O monitoramento do potencial de circuito aberto foi realizado pelo potenciostato e o critério adotado para considerar o estado quase estacionário foi a variação não superior a 1 mV em 10 minutos consecutivos.

Para esse ensaio, foi necessária a construção de uma célula (Figura 4.4) constituída por um béquer de 100 ml, onde foram colocados 50 ml de solução de cloreto de sódio (NaCl) $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,9% em massa), mantida a $(36,5 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ com o eletrodo de referência (A) (eletrodo de calomelano saturado – ECS) e o eletrodo

de trabalho (B). Os eletrodos ficaram imersos na solução e ligados por fios condutores ao potenciostato. As medidas dos potenciais foram tomadas em função do tempo e dispostas em gráficos.

Figura 4.4 - Esquema elétrico apresentando a célula [béquer, solução de NaCl, eletrodo de referência ECS (A) e eletrodo de trabalho (B)] para os ensaios de potencial de circuito aberto. As linhas vermelha e azul correspondem a fios que são conectados ao potenciostato (Figura 4.10)

O eletrodo de calomelano saturado (ECS) utilizado para referência foi do modelo R-682C – ANALION - Aparelhos e Sensores Indústria e Comércio LTDA – Brasil, na figura 4.5.

Figura 4.5 – Eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS)

Figura 4.6 – Cuba aquecedora modelo 557 – Fisatom regulada para temperatura de $(36,5 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$

O potenciostato utilizado para os estudos eletroquímicos foi do modelo μ Autolab Type III / FRA 2 - Inglaterra (Figura 4.9).

Figura 4.7 – Potenciostato modelo μ Autolab Type III / FRA 2

4.2.1.2 Polarização potencioestática anódica

Os ensaios da polarização potencioestática anódica mostram a variação da densidade de corrente em função do potencial crescente aplicado. O início deste ensaio se dá quando o potencial de corrosão (E_{corr}) “quase estacionário” dos ensaios do potencial de circuito aberto, são atingidos para cada interface estudada. A célula original dos ensaios do potencial de circuito aberto foi incrementada com a adição de um contra-eletrodo de platina (Figura 4.8), por onde passa a corrente para cada potencial aplicado, através do potenciostato. O contra-eletrodo de platina tem grande área de contato, de 50 a 100 vezes a área do eletrodo de trabalho, para que os processos (reações gasosas H_2, O_2), que dependem de quantidade de superfície,

possam ocorrer. A velocidade de varredura foi de 1mV/s. O final do ensaio ocorre quando se verifica um aumento na ordem de unidades de microampere (μA) na densidade de corrente. A esse ponto do início da elevação da densidade de corrente é observado o potencial que recebe o nome de potencial de elevação de corrente (E_i). Desses resultados obtêm-se a faixa passiva ($\Delta E = E_i - E_{\text{corr}}$) que corresponde ao intervalo de potencial em que o filme passivo se encontra na superfície e protege as ligas da oxidação. O critério de obtenção do E_i foi de traçar no gráfico, a partir do potencial de corrosão, a melhor reta sobre os valores dos dados experimentais, empregando o ajuste linear dos pontos, o que é conhecido como método dos mínimos quadrados. O primeiro valor de potencial em que a densidade de corrente, dentro do desvio experimental, foi maior do que a obtida por extrapolação, corresponde ao E_i .

Figura 4.8 – Contra-eletrodo de platina utilizado nos experimentos das curvas de polarização anódica

Na figura 4.9 está a célula para os ensaios da polarização potencioestática anódica. O contra-eletrodo de platina foi introduzido na célula, que originalmente foi utilizada no experimento do PCA, objetivando medir a corrente na interface metal / solução. Ao eletrodo de trabalho se aplica um potencial mais positivo com o objetivo de favorecer a oxidação, enquanto que o eletrodo de referência monitora o potencial aplicado.

Figura 4.9 - Esquema elétrico original apresentando a célula [béquer, solução de NaCl, eletrodo de referência ECS (A), eletrodo de trabalho (B) e contra eletrodo (C)] para os ensaios da polarização potencioestática. Os fios azul, vermelho e verde são conectados ao potenciostato

A partir dos valores de corrente (I) obtidos nesse ensaio foram calculados os valores de densidade de corrente, i , pela relação:

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

Onde A representa a área do eletrodo de trabalho. 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 que esta ocorrendo na interface metal / solução.

4.2.1.3 *Cronoamperometria*

A cronoamperometria é uma das técnicas utilizadas em estudos eletroquímicos, onde a célula empregada é idêntica ao da polarização potencioestática anódica. Este estudo sucede os ensaios do potencial de circuito aberto e objetiva verificar o comportamento da densidade de corrente (i) em função do tempo (t) sob condições potencioestáticas, isto é, a um potencial constante; averiguar, após rompimento do filme passivo, a presença ou ausência de corrosão/oxidação localizada, em particular a corrosão localizada. O registro de i em função de t , levará a um valor constante estacionário de i , se naquele potencial, o material estiver passivado ou apresentar oxidação generalizada por toda a superfície; a ocorrência de corrosão localizada que fará com que o valor de i se eleve com o tempo, em lugar de atingir um valor estacionário.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura permitiu observar as imagens das superfícies dos materiais com o aumento de 500 vezes e de 3.000 vezes, sob os seguintes aspectos: análise do relevo das superfícies e os espectros da composição química. A imagem formada através do uso da técnica por “backscattering” ou por elétrons retroespalhados (QBSD) apresenta os elementos da superfície através da densidade atômica na escala do cinza, onde a cor mais clara representa os elementos de maior densidade e o mais escuro o de menor densidade. A outra opção de visualização da superfície é por elétrons secundários (SE1) que visa avaliar o relevo da superfície do material.

A espectroscopia por dispersão de energia permite a identificação dos elementos químicos que aparecem nas superfícies dos materiais, com porcentagem em massa. Esta análise da espectroscopia foi realizada selecionando uma determinada área nos aumentos de 500 vezes e 3.000 vezes do MEV. Foi realizada a análise comparativa dos elementos químicos de áreas específicas das superfícies de cada liga, na sua apresentação comercial e após fundidas, e também nas estruturas protéticas, antes da instalação em ambiente oral e após seis meses de permanência.

As superfícies das amostras comerciais foram polidas, seguindo-se o mesmo protocolo já descrito para os eletrodos de trabalho. Para os estudos *in vivo*, foi realizado o tratamento superficial de polimento diferente do tratamento para as amostras comerciais, devido à anatomia diferenciada das próteses. As estruturas metálicas das próteses fundidas em forno por indução com atmosfera ambiente (ar) tinham uma cinta metálica na região cervico-lingual, sem comprometimento estético e foram polidas conforme protocolo do laboratório de próteses, sendo o aspecto visual o parâmetro de avaliação, como demonstrado na figura 4.10.

Figura 4.10 – Coroas metalo-cerâmicas com porção metálica polida (região cervico-lingual)

A figura 4.11 apresenta a imagem vista através do MEV de uma coroa metalo-cerâmica a ser instalada sobre implante. As análises por MEV e EDS, para efeito de padronização, foram realizadas na face cervico-lingual da estrutura protética, numa área circunferencial de 1 milímetro de diâmetro que ficou centralizada na linha vertical mediana, tendo a borda da circunferência distante de 0,1 milímetro do término cervical da coroa. Foram realizadas em média cinco varreduras por MEV dentro da circunferência, sendo selecionada a que estava em superfície mais plana dentro do aumento de 500 e 3.000 vezes, levando em conta a anatomia dental.

Figura 4.11 – Região da coroa metalo-cerâmica demarcada pelo círculo amarelo para análise de imagem e composição

O aumento de 500x foi utilizado para verificar a homogeneidade da superfície, e por EDS, obter a composição química média. Com 3.000x foi obtida a composição de cada fase. A espectroscopia faz a análise através de um feixe de raio X que é lançado numa área da superfície do material e alcança 3 μ m de profundidade. A velocidade com que esse feixe refletido chega ao sensor determina o tipo de elemento químico. O microscópio eletrônico de varredura é do modelo Stereo Scan 440-LEICA e tem acoplado o EDS, modelo ISIS Oxford, pertencente ao LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Poli USP.

5 RESULTADOS

5.1 Estudos *in vitro*

5.1.1 Caracterização metalográfica das amostras comerciais das ligas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

Todas as ligas analisadas por MEV, com aumento de 500 vezes, apresentaram imagens de superfície heterogênea. As ligas de cobalto-cromo (Starloy C e Remanium 2001) e as ligas de níquel-cromo (Wiron 99 e Remanium CSe) apresentaram duas fases distintas: uma de cor cinza média representando a matriz e a outra mais clara com elementos de maior densidade atômica, correspondente a fase interdendrítica. A liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy (Figuras 5.9 e 5.10) apresentou também superfície heterogênea com quatro fases distintas: a mais escura composta por titânio e nitrogênio como elementos químicos predominantes, formando o nitreto de titânio; a cinza média escura teve o níquel como elemento predominante; a cinza média clara teve os elementos que compõem a matriz da liga; e a de coloração mais clara apresentou o elemento químico molibdênio como predominante.

Nas imagens com aumento de 3000 vezes foram colocadas setas ou retângulos que apontam ou delimitam estruturas com colorações diferentes na escala do cinza. Essas áreas foram submetidas ao EDS para qualificar e quantificar os elementos químicos e os resultados encontram-se nas tabelas (5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5). Estas tabelas que apresentam o valor da composição média fornecida pelo fabricante com porcentagem em massa dos elementos das ligas; as análises das áreas quando a imagem tinha aumento de 500 vezes; e os valores com porcentagem de massa dos elementos de cada ponto ou região analisada e numerada quando a imagem estava com aumento de 3000 vezes.

5.1.1.1 Liga de cobalto-cromo Starloy C – AMOSTRA COMERCIAL

Figura 5.1 – MEV da superfície da liga cobalto-cromo Starloy C com 500 vezes de aumento

Figura 5.2 – MEV da superfície da liga cobalto-cromo Starloy C com 3000 vezes de aumento

Tabela 5.1 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS dos elementos químicos que compõem a liga Starloy C comparadas com os dados do fabricante

Aumento do MEV		500 x	3.000 x				
Elemento / Região	Fabricante	Média	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
Co	59,4	58,53	60,26	60,49	48,07	47,12	49,44
Cr	24,5	24,08	24,8	24,65	20,32	19,86	20,41
W	10,0	10,73	11,1	10,42	14,88	16,44	15,10
Nb	2,0	2,75	0,81	0,92	10,97	10,40	9,85
V	2,0	1,98	2,10	1,98	1,99	1,69	1,91
Si	1,0	0,56	-	0,39	1,18	1,37	1,24
Mo	1,0	1,36	0,88	1,16	2,60	2,51	2,05
Fe	0,1	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	0,61	-

Observa-se que:

- A área analisada apresenta em média, em porcentagem de massa, valores compatíveis com os dados fornecidos pelo fabricante.
- A área 1, de coloração mais escura, apresenta elementos que compõem a matriz da liga com quantidade em porcentagem de massa compatível, portanto, não contendo massa, sugerindo um “poro”, “um

vazio” que não tem massa, formado durante o processo de fundição. Não se trata de uma fase distinta;

- A área 2, que compõe a maior parte da estrutura, apresenta elementos químicos em quantidade semelhante ao declarado pelo fabricante;
- As áreas 3, 4 e 5 apresentam os elementos nióbio, o molibdênio e o tungstênio em maior concentração, compatível com a cor mais clara para os elementos de maior massa atômica, a que corresponde a uma fase interdendrítica.

5.1.1.2 Liga de cobalto-cromo Remanium 2001 – AMOSTRA COMERCIAL

Figura 5.3 – MEV da superfície da liga cobalto-cromo Remanium 2001 com 500 vezes de aumento

Figura 5.4 – MEV da superfície da liga cobalto-cromo Remanium 2001 com 3000 vezes de aumento

Tabela 5.2 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS dos elementos químicos que compõem a liga Remanium 2001 comparadas com os dados do fabricante

Aumento do MEV		500 x	3.000 x				
Elemento / Região	Fabricante	Média	Área 1A	Área 1B	Área 2	Área 3A	Área 3B
Co	63,0	62,65	40,89	40,60	63,04	49,37	49,59
Cr	23,0	23,38	16,24	16,09	23,49	23,54	23,65
Mo	7,3	8,22	3,61	5,32	7,84	18,33	17,89
W	4,3	4,46	-	3,26	4,35	6,42	6,05
Si	1,6	1,29	15,68	0,74	1,27	2,24	2,26
Mn	-	-	-	-	-	-	-
N	-	-	-	-	-	-	-
O	-	-	22,81	17,26	-	-	-
Al	-	-	0,97	-	-	-	-
Ca	-	-	-	16,72	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-	-	0,55

Observa-se que:

- A área analisada apresenta em média, em porcentagem de massa, valores compatíveis com os dados fornecidos pelo fabricante.

- A área 1A, de coloração mais escura, apresenta a quantidade em porcentagem em massa maior que o declarado pelo fabricante dos elementos químicos oxigênio e silício, sugerindo que esta fase é rica em inclusão não metálica de óxido de silício. Também foi detectado alumínio;
- Na área 1B, também de coloração mais escura, apresenta os elementos químicos oxigênio (17,26%) e cálcio (16,72%) e os mesmos não são declarados pelo fabricante, sugerindo que a fase é rica em inclusão não metálica de óxido de cálcio;
- Na área 2, correspondente à matriz, os elementos detectados na análise estão em acordo com a quantidade declarada pelo fabricante.
- As áreas 3A e 3B apresentam os elementos químicos molibdênio, tungstênio e silício com valores acima dos valores declarados pelo fabricante. Essa fase apresenta coloração mais clara devido a elementos de maior número atômico. No ponto 3B aparece ainda zircônio.

5.1.1.3 Liga de níquel-cromo Wiron 99 – AMOSTRA COMERCIAL

Figura 5.5 – MEV da superfície da liga níquel-cromo Wiron 99 com 500 vezes de aumento

Figura 5.6 – MEV da superfície da liga níquel-cromo Wiron 99 com 3000 vezes de aumento

Tabela 5.3 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS dos elementos químicos que compõem a liga Wiron 99 comparadas com os dados do fabricante

Aumento do MEV		500 x	3.000 x					
Elemento / Região	Fabricante	Média	Área 1	Área 2	Área 3A	Área 3B	Área 4A	Área 4B
Ni	65,0	67,00	38,58	67,20	37,85	36,07	62,94	64,61
Cr	22,5	22,52	14,83	22,66	13,07	12,33	7,07	6,94
Mo	9,5	9,35	7,31	9,29	-	5,67	3,81	3,75
Nb	* nd	-	-	-	-	-	3,06	2,23
Si	* nd	1,06	4,10	0,85	0,91	1,20	5,17	4,65
Fe	* nd	-	-	-	-	-	-	-
Ce	* nd	0,06	-	-	19,15	16,91	17,60	17,10
O	-	-	25,40	-	16,46	22,21	-	-
Al	-	-	3,80	-	-	-	-	-
Ca	-	-	4,67	-	-	-	-	-
Ti	-	-	1,30	-	-	-	-	-
S	-	-	-	-	3,36	0,44	-	-
La	-	-	-	-	9,21	5,17	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	0,35	-

* nd – não declarado

Com relação aos dados correspondentes à liga Wiron 99, observa-se que :

- A área analisada apresenta, e, porcentagem de massa, média de valores compatíveis com os dados fornecidos pelo fabricante.
- A área 1, de coloração mais escura, apresenta os elementos químicos oxigênio (25,40% massa) e silício (4,10% massa), sugerindo que esta fase é rica em inclusão não metálica de óxido de silício. Também foi detectada a presença de alumínio, cálcio e titânio;
- A área 2, que compõe a maior parte da estrutura, apresenta os elementos químicos em quantidade semelhante ao declarado pelo fabricante, representando a matriz da liga.
- Nas fases presentes nas áreas 3A e 3B foram detectados nióbio, silício, oxigênio e o cério sugerindo que a fase é rica em óxido de cério, elemento não declarado pelo fabricante.
- As áreas 4A e 4B se apresentaram ricas em nióbio, silício e cério, compatível com a cor mais clara para os elementos de maior massa atômica (Ce e Nb). Na área 4A também foi detectada a presença de manganês.

5.1.1.4 Liga níquel-cromo Remanium CSe – AMOSTRA COMERCIAL

Figura 5.7 – MEV da superfície da liga níquel-cromo Remanium CSe com 500 vezes de aumento

Figura 5.8 – MEV da superfície da liga níquel-cromo Remanium CSe com 3000 vezes de aumento

Tabela 5.4 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS dos elementos químicos que compõem a liga de Remanium CSe comparadas com os dados do fabricante

Aumento do MEV		500 x	3.000 x				
Elemento / Região	Fabricante	Média	Área 1A	Área 1B	Área 2	Área 3A	Área 3B
Ni	61,0	60,20	45,41	42,40	60,86	47,39	44,59
Cr	26,0	25,08	20,78	20,72	25,31	24,05	23,36
Mo	11,0	11,40	7,47	11,09	10,80	22,86	26,63
Si	1,5	2,09	9,75	10,08	2,10	3,92	4,01
Co	-	0,17	-	-	-	-	-
Fe	-	1,02	0,77	0,60	0,94	0,89	0,74
Ce	-	-	-	-	-	-	-
O	-	-	15,18	14,61	-	-	-
Al	-	0,03	0,63	0,51	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-	0,89	0,57

Observa-se que:

- a área analisada apresenta, em porcentagem de massa média, valores compatíveis com os dados fornecidos pelo fabricante. Foi detectado cobalto, ferro e alumínio, sendo os dois primeiros previstos no declarado pelo fabricante, porém sem especificar a quantidade.

- As áreas 1A e 1B, de coloração mais escura, apresentaram por EDS quantidade maior em porcentagem de massa que o declarado pelo fabricante dos elementos químicos oxigênio e silício, sugerindo que esta fase é rica em inclusão não metálica de óxido de silício. Também foi detectada a presença de ferro, elemento declarado pelo fabricante, porém sem quantidade especificada. Foi detectado alumínio, elemento que não consta da composição da liga.
- A área 2, que compõe a maior parte da estrutura, apresenta os elementos químicos em quantidade semelhante ao declarado pelo fabricante. Também foi detectado ferro.
- As áreas 3A e 3B apresentaram molibdênio e silício em quantidade com porcentagem de massa maior que o declarado pelo fabricante. O molibdênio tem maior massa atômica e predomina nesta fase, portanto a cor se apresenta mais clara por MEV. Também houve a detecção de zircônio e ferro, em pequenas quantidades.

5.1.1.5 Liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy – AMOSTRA COMERCIAL

Figura 5.9 – MEV da superfície da liga níquel-cromo Dan Ceramalloy com 500 vezes de aumento

Figura 5.10 – MEV da superfície da liga níquel-cromo Dan Ceramalloy com 3000 vezes de aumento

Tabela 5.5 – Análise quantitativa média (porcentagem em massa) por EDS dos elementos químicos que compõem a liga Dan Ceramalloy comparadas com os dados do fabricante

Aumento do MEV		500 x	3.000 x			
Elemento / Região	Fabricante	Média	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
Ni	56	56,17	1,23	90,25	52,39	22,03
Cr	20	20,20	6,01	2,55	22,25	22,98
Co	12	12,20	-	6,54	12,45	7,12
Mo	5	5,46	1,43	-	6,33	43,36
Ti	2	0,66	70,80	-	0,55	2,08
Cu	-	2,14	-	-	2,45	-
Al	-	2,11	-	0,57	2,27	0,49
Fe	-	0,84	-	-	1,04	-
Si	-	0,22	-	-	0,26	1,16
N	-	-	20,53	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-	0,79

Observa-se que:

- a área média analisada apresenta, em porcentagem de massa, valores compatíveis com os dados fornecidos pelo fabricante, apenas o titânio que se apresenta com valor de 0,66%, bem abaixo do informado pelo

fabricante de 2%. Também foram detectados cobre, alumínio, ferro e silício, elementos não declarados pelo fabricante.

- Na área 1, de coloração mais escura, houve o aumento considerável de titânio (70,80%) e nitrogênio (20,53%), confirmando que a fase é nitreto de titânio.

- Na área 2, o níquel se apresenta em grande quantidade (90,25%) sendo a fase rica nesse elemento em porcentagem muito acima da composição média da liga. Também foi detectado alumínio (0,57%).

- Na área 3, que compõe a maior parte da estrutura, os elementos químicos se apresentam em quantidade semelhante ao declarado pelo fabricante representando a matriz da liga, a exceção do níquel (52,39%) e do titânio (0,55%) com valor abaixo do declarado pelo fabricante. O cobre (2,45%), alumínio (2,27%), ferro (1,04%) e silício (0,26%) também foram detectados e esses elementos não foram declarados pelo fabricante como componente da liga.

- Na área 4, há um aumento considerável do elemento molibdênio (43,36%), motivo da coloração mais clara dessa fase, por ser elemento de maior massa atômica. Também foi detectado aumento do cromo (22,98%) e do titânio (2,08%), e diminuição do níquel (22,03%) e do cobalto (7,12%). Foi detectado alumínio (0,49%), silício (1,16%) e zircônio (0,79%), elementos não declarados pelo fabricante como componentes da liga.

5.1.2 Comparação entre a composição química das ligas e os resultados obtidos por EDS, da análise química superficial

Foi realizado teste t com os resultados das análises por EDS das superfícies das amostras comerciais e das próteses após fundição, comparando com a composição química das ligas fornecidas pelos fabricantes, objetivando verificar se os resultados das análises “superficiais” seriam compatíveis com os dados do “bulk” das ligas. Considerando que a penetração do feixe de elétrons do EDS na superfície é da ordem de $3\mu\text{m}$, esta análise corresponde a um ensaio volumétrico do material.

As tabelas 5.11 (ligas de Co-Cr) e 5.12 (ligas de Ni-Cr) contêm as composições (%) em massa das ligas empregadas na pesquisa, Co-Cr e Ni-Cr, respectivamente, nas condições: (a) dados do fabricante; (b) análise por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da superfície do material fornecido pelo fabricante; (c) médias das análises por EDS de três próteses fundidas com os respectivos desvios padrão. As tabelas ainda contêm os resultados (probabilidade – p) dos testes t , comparando c_{xa} e c_{xb} , onde se considerou como constante (a) os valores fornecidos pelos fabricantes e (b) aqueles obtidos das análises das amostras comerciais.

Tabela 5.6 – contém as comparações (%) das ligas Co-Cr nas condições: a) dados fornecidos pelo fabricante; b) análise da amostra comercial; c) médias e desvios padrão (DP) de 3 próteses fundidas. Contêm ainda os testes t de cxa e cxb

Componente	Liga (Co-Cr)	Dados do Fabricante (a)	Análise da superfície da amostra comercial (b)	Média e (DP) de 3 fundições (c)	Teste t * p	
					c x a	c x b
Co	Starloy C Rem 2001	59,4	58,53	59,09 (2,05)	0,90	0,70
		63,0	62,65	62,61 (0,61)	0,40	0,90
Cr	Starloy C Rem 2001	24,5	24,08	23,95 (0,82)	0,40	0,90
		23,0	23,38	22,69 (0,30)	0,30	0,10
W	Starloy C Rem 2001	10,0	10,73	10,80 (1,91)	0,60	0,90
		4,3	4,46	4,59 (0,17)	0,10	0,40
V	Starloy C Rem 2001	2,0	1,98	1,94 (0,03)	0,10	0,20
		-	-	-	-	-
Nb	Starloy C Rem 2001	2,0	2,75	2,04 (0,50)	0,90	0,20
		-	-	-	-	-
Mo	Starloy C Rem 2001	1,0	1,36	1,37 (0,25)	0,20	0,90
		7,3	8,22	8,85 (0,28)	0,02	0,10
Si	Starloy C Rem 2001	1,0	0,56	0,55 (0,10)	0,02	0,20
		1,6	1,29	1,18 (0,13)	0,05	0,30
Fe	Starloy C Rem 2001	0,1	0,00	0,26 (0,23)	0,40	0,20
		-	-	-	-	-
Mn	Starloy C Rem 2001	-	-	-	-	-
		<1	0,00	0,08 (0,13)	-	0,50
N	Starloy C Rem 2001	-	-	-	-	-
		<1	-	-	-	-

* p < 0,05 – significante

Tabela 5.7 – contêm as comparações (%) das ligas Ni-Cr nas condições: a) dados fornecidos pelo fabricante; b) análise da amostra comercial; c) médias e desvios padrão (DP) de 3 próteses fundidas. Contêm ainda os testes t de cxa e cxb

Componentes	Liga (Ni-Cr)	Dados do Fabricante (a)	Análise da superfície da amostra comercial (b)	Média e (DP) de 3 fundições (c)	Teste t * p	
					c x a	c x b
Ni	Wiron 99	65,0	67,00	66,31 (1,21)	0,30	0,50
	Rem CSe	61,0	60,20	60,29 (0,34)	0,10	0,70
	Dancerm	56,0	56,87	58,72 (3,09)	0,30	0,50
Cr	Wiron 99	23,0	22,52	21,69 (0,40)	0,05	0,10
	Rem CSe	26,0	25,08	24,80 (0,48)	0,05	0,50
	Dancerm	20,0	19,99	18,80 (1,34)	0,30	0,30
Mo	Wiron 99	9,5	9,35	10,42 (0,80)	0,20	0,20
	Rem CSe	11,0	11,40	11,74 (0,63)	0,20	0,50
	Dancerm	5,0	5,51	5,78 (0,33)	0,10	0,30
Nb	Wiron 99	-	-	-	-	-
	Rem CSe	-	-	-	-	-
	Dancerm	-	-	-	-	-
Si	Wiron 99	-	1,06	1,20 (0,19)	-	0,40
	Rem CSe	1,5	2,09	2,14 (0,20)	0,05	0,80
	Dancerm	-	0,14	0,30 (0,04)	-	0,05
Fe	Wiron 99	-	-	-	-	-
	Rem CSe	< 1	1,02	1,023 (0,07)	-	0,90
	Dancerm	-	0,43	0,60 (0,006)	-	0,001
Ce	Wiron 99	-	-	-	-	-
	Rem CSe	< 1	-	-	-	-
	Dancerm	-	-	-	-	-
Co	Wiron 99	-	-	-	-	-
	Rem CSe	< 1	0,17	-	-	-
	Dancerm	12,0	12,18	11,66 (0,45)	0,40	0,20
Al	Wiron 99	-	-	-	-	-
	Rem CSe	-	0,03	-	-	-
	Dancerm	-	2,14	2,17 (0,18)	-	0,80
Ti	Wiron 99	-	-	-	-	-
	Rem CSe	-	-	-	-	-
	Dancerm	2,0	0,87	0,68 (0,09)	0,001	0,01

* p < 0,05 – significante

De maneira geral, as porcentagens dos elementos praticamente não variam, entre o que é informado pelo fabricante e o que foi aferido nas superfícies das amostras e após fundição, por análise da superfície por EDS. Os resultados que se apresentaram significantes sob o ponto de vista estatístico foram: a liga Remanium 2001 teve aumento do molibdênio (7,3% para 8,85%) e a Starloy C teve diminuição do elemento silício (1,0% para 0,55%). A liga Dan Ceramalloy apresentou aumento do ferro (0,43% para 0,60%) e diminuição do elemento titânio (2,0% para 0,68%). Estes resultados diferentes de Si, Fe e Ti podem ser atribuídos à formação de inclusões na forma de sílica, óxido de ferro e nitreto de titânio. Estas inclusões, dependendo do corte realizado na liga, pode expor a superfície do material com maior ou menor porcentagem superficial do elemento.

5.2 Estudos eletroquímicos

5.2.1 Potencial de circuito aberto (PCA)

As figuras a seguir apresentam as curvas correspondentes às medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo das ligas em meio de NaCl $0,15\text{mol.L}^{-1}$ a $(36,5\pm 5)^\circ\text{C}$. Tais medidas permitiram determinar o potencial de corrosão (E_{corr}) de cada liga (eletrodo de trabalho), também chamado de potencial de circuito aberto “quase estacionário”. As curvas em cores diferentes (preto, azul e vermelho) indicam as três repetições do experimento.

Figura 5.11– Gráfico do PCA da liga Starloy C

Figura 5.12 – Gráfico do PCA da liga Remanium 2001

Figura 5.13 – Gráfico do PCA da liga Wiron 99

Figura 5.14 – Gráfico do PCA da liga Remanium CSe

Figura 5.15 – Gráfico do PCA da liga Dan Ceramalloy

Os valores do potencial de circuito aberto da liga Starloy C se iniciam negativos em cerca de -250 mV/ECS. Com o decorrer do tempo, o potencial se torna positivo e adquire um valor quase estacionário (E_{corr}) médio de 126 mV/ECS com desvio padrão de 2,5mV, indicando boa reprodutibilidade.

Os valores do potencial de circuito aberto da liga Remanium 2001 se iniciam com valores negativos de cerca de -200mV/ECS e um dos experimentos com cerca de -25mV/ECS, que com o decorrer do tempo e atingem um valor médio quase estacionário (E_{corr}) médio de 120 mV/ECS com desvio padrão de 8 mV. Esse valor é positivo e apresenta reprodutibilidade.

Observa-se que a liga Wiron 99 mostra uma evolução do potencial em função do tempo, para valores mais positivos. O valor quase estacionário (E_{corr}) médio de -61 mV/ECS com desvio padrão de 29 mV. 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.

Observa-se que a liga Remanium CSe mostra uma evolução do potencial em função do tempo, para valores mais positivos. O valor quase estacionário (E_{corr})

médio encontrado igual a -162 mV/ECS com desvio padrão de 91 mV . Verifica-se falta de reprodutibilidade nos diferentes ensaios, sugerindo superfícies com composição média diferentes a cada polimento.

Observa-se que a liga Dan Ceramalloy mostra uma evolução do potencial em função do tempo, partindo de cerca de -350 mV/ECS para valores menos negativos. O valor quase estacionário (E_{corr}) médio encontrado foi igual a -264 mV/ECS com desvio padrão de $45,5 \text{ mV}$. 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.

5.2.1.1 Resultados gerais do potencial de circuito aberto

Na tabela 5.13 estão apresentados os resultados gerais dos três ensaios de potencial de circuito aberto em função do tempo de cada liga deste estudo, onde se encontram os valores do potencial de corrosão (E_{corr}), isto é, o potencial de circuito aberto “quase estacionário”. São indicados também os tempos necessários para o sistema atingir a condição estacionária.

Tabela 5.8 - Potenciais de corrosão em função do tempo

Liga	Variável	Repetições		
		1	2	3
Starloy C	E_{corr} (mV)	126	124	129
	Tempo (min)	420	420	420
Remanium 2001	E_{corr} (mV)	126	111	124
	Tempo (min)	420	420	420
Wiron 99	E_{corr} (mV)	-81	-74	-28
	Tempo (min)	100	100	100
Remanium CSe	E_{corr} (mV)	-63	-243	-180
	Tempo (min)	720	720	720
Dan Ceramalloy	E_{corr} (mV)	-218	-264	-309
	Tempo (min)	120	120	120

Os ensaios de potencial de circuito aberto serviram para avaliar o comportamento das ligas, naturalmente expostas ao meio corrosivo, isto é, sem a imposição de um potencial externo. As ligas de cobalto-cromo tiveram comportamento superior às ligas de níquel-cromo. Os resultados médios das ligas

de cobalto-cromo (Starloy C com $E_{\text{corr}} = 126\text{mV/ECS}$ e Remanium 2001 com $E_{\text{corr}} = 120\text{mV/ECS}$) apresentaram potenciais “quase estacionários” (E_{corr}) positivos e reprodutíveis. As ligas de níquel-cromo (Wiron 99 com $E_{\text{corr}} = -61\text{mV/ECS}$, Remanium CSe com $E_{\text{corr}} = -162\text{mV/ECS}$ e a Dan Ceramalloy com $E_{\text{corr}} = -264\text{mV/ECS}$) apresentaram valores negativos e menos reprodutíveis. A liga de melhor desempenho entre as ligas de níquel-cromo foi a Wiron 99 e a de pior desempenho foi a Dan Ceramalloy.

5.2.2 Polarização potencioestática anódica (PPA)

As figuras a seguir apresentam as curvas correspondentes à polarização potencioestática anódica das ligas em meio de NaCl $0,15\text{mol.L}^{-1}$. As curvas em cores diferentes (preto, azul e vermelho) indicam as três repetições do experimento.

Figura 5.16 – Gráfico da PPA da liga Starloy C

Figura 5.17 – Gráfico da PPA da liga Remanium 2001

Figura 5.18 – Gráfico da PPA da liga Wiron 99

Figura 5.19 – Gráfico da PPA da liga Remanium CSe

Figura 5.20 – Gráfico da PPA da liga Dan Ceramallooy

5.2.2.1 Resultados gerais da polarização potencioestática anódica

Na tabela 5.14 estão apresentados os resultados gerais dos três ensaios da polarização potencioestática anódica de cada liga. Seguem os valores do potencial de elevação de corrente passiva (E_i), em função da densidade de corrente na faixa passiva (i_{pass}) e a faixa passiva ($\Delta E = E_i - E_{corr}$).

Tabela 5.9 - Resultados da polarização potencioestática anódica das ligas

Liga	Variável	Repetições		
		1	2	3
Starloy C	E_i (mV)	520	530	522
	i_{pass} ($\mu A/cm^2$)	0,1	0,12	0,1
	ΔE (mV)	394	406	393
Remanium 2001	E_i (mV)	470	460	470
	i_{pass} ($\mu A/cm^2$)	0,07	0,03	0,1
	ΔE (mV)	344	349	346
Wiron 99	E_i (mV)	330	340	370
	i_{pass} ($\mu A/cm^2$)	0,2	0,16	0,24
	ΔE (mV)	411	414	398
Remanium CSe	E_i (mV)	443	441	440
	i_{pass} ($\mu A/cm^2$)	0,17	0,1	0,1
	ΔE (mV)	506	684	620
Dan Ceramalloy	E_i (mV)	43	114	110
	i_{pass} ($\mu A/cm^2$)	1,13	1,11	1,1
	ΔE (mV)	261	378	419

As ligas de cobalto-cromo apresentaram toda a faixa passiva toda em valores positivos de potencial nos ensaios da polarização potencioestática anódica, com valores da faixa passiva se iniciando próximos a $E_{\text{corr}} = 120\text{mV/ECS}$.

As ligas Wiron 99 e Remanium CSe possuem faixa de potencial em que se mantêm passivadas, apesar dos valores médios de potencial de corrosão “quase estacionário” serem negativos (Wiron 99 com $E_{\text{corr}} = -61\text{mV/ECS}$ e Remanium CSe com $E_{\text{corr}} = -162\text{mV/ECS}$). O valor médio das faixas de potencial em que se mantêm passivas (Wiron 99 com $\Delta E = 408\text{mV}$ e a Remanium CSe com $\Delta E = 603\text{mV}$) indicam a proteção dos filmes a essas duas ligas.

A liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy possui um filme menos protetor à corrosão que as demais ligas e seu valor médio de faixa passiva é de $\Delta E = 353\text{mV}$. Apesar dessa liga ter uma faixa passiva comparável em valores ao das outras ligas, cabe ressaltar que grande parte se encontra em valores negativos, pois se inicia com potencial de corrosão médio “quase estacionário” negativo $E_{\text{corr}} = -264\text{mV/ECS}$, tendo apenas parte do ΔE em valores positivos, cerca de 89 mV.

A liga Starloy C se mostrou passivada, com a densidade de corrente de passivação da ordem de décimos de $\mu\text{A/cm}^2$, numa faixa passiva de 398mV com desvio padrão de 7mV.

A liga Remanium 2001 apresenta boa reprodutibilidade dos ensaios com faixa passiva de 346 mV, com desvio padrão de 2,5mV numa densidade de corrente de passivação da ordem de centésimos de $\mu\text{A/cm}^2$.

A liga Wiron 99 apresenta faixa passiva de 408 mV, com desvio padrão de 8,5mV, numa densidade de corrente de passivação da ordem de décimos de $\mu\text{A/cm}^2$.

A liga Remanium CSe apresenta ampla faixa passiva com valor de 603 mV com desvio padrão de 90mV, ainda em densidade de corrente de passivação da ordem de décimos de $\mu\text{A/cm}^2$.

A liga Dan Ceramalloy não apresenta boa reprodutibilidade nos valores de potencial de elevação de corrente (E_i). Sua faixa passiva é da ordem de 353mV com desvio padrão de 82mV e a densidade de corrente passivada é da ordem de unidades de $\mu\text{A/cm}^2$.

5.2.3 Cronoamperometria

As figuras a seguir apresentam os gráficos correspondentes à cronoamperometria da ligas em meio de NaCl 0,15mol.L⁻¹ a 36,5°C. Este estudo sucede os ensaios do potencial de circuito aberto e consiste na medida da densidade de corrente (i) em função do tempo (t) sob condições potencioestáticas, isto é, a um potencial constante mais positivo que o E_{corr} . Os objetivos das medidas cronoamperométricas neste estudo são: verificar o valor da densidade de corrente sob condições estacionárias para este potencial aplicado; averiguar a presença ou ausência de corrosão/oxidação localizada.

Figuras 5.21 -(A e B) – gráficos da Cronoamperometria da liga Starloy C ($E_i = 524\text{mV/ECS}$)

Figuras 5.22 - (A e B) – gráficos da Cronoamperometria da liga Remanium 2001 ($E_i = 467\text{mV/ECS}$)

Figuras 5.23 - (A e B) – gráficos da Cronoamperometria da liga Wiron 99 ($E_i = 347\text{mV/ECS}$)

Figuras 5.24 - (A e B) – gráficos da Cronoamperometria da liga Remanium CSe ($E_i = 441\text{mV/ECS}$)

Figuras 5.25 - (A e B) – gráficos Cronoamperometria da liga Dan Ceramallooy ($E_i = 89\text{mV/ECS}$)

5.2.3.1 Resultados gerais da cronoamperometria

O ensaio da liga Starloy C apresenta: entre 600 mV/ECS e 700 mV/ECS elevação na densidade de corrente da ordem de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $3\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Com o potencial aplicado (E_{aplic}) de 800mV/ECS a densidade de corrente (i) sobe significativamente para valores acima de $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$, apontando para a corrosão generalizada da superfície da liga em virtude do valor constante de i . Interessante lembrar que a Starloy C tem o potencial de elevação de corrente (E_i) médio de 524mV/ECS.

A liga Remanium 2001, se apresenta passivada até o valor do potencial aplicado (E_{aplic}) de 500mV/ECS, atingindo valor estacionário de corrente (i) da ordem de $0,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Seu potencial de elevação de corrente (E_i) médio é de 467mV/ECS.

A liga Wiron 99 apresentou elevação da densidade de corrente (i) de cerca de $0,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $6,5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, quando o potencial aplicado (E_{aplic}) passou de 500mV/ECS para 600 mV/ECS. Interessante ressaltar que em 600 mV/ECS de potencial aplicado, os pontos experimentais sugerem em virtude das oscilações que o filme é rompido e está se refazendo com o decorrer do tempo. O potencial de elevação de corrente (E_i) médio aferido nos ensaios de polarização potencioestática anódica é de 347mV/ECS. A partir do potencial (E_{aplic}) de 700mV/ECS, há o aumento na densidade de corrente (i) da ordem de $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$, apontando que está acontecendo corrosão generalizada. Quando o potencial aplicado (E_{aplic}) é de 800mV/ECS, a densidade de corrente (i) se eleva para $350\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e a corrente se mantém estacionária, portanto não há corrosão localizada.

A liga Remanium CSe apresentou elevação na densidade de corrente (i) de $0,4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $1,3\mu\text{A}/\text{cm}^2$, quando o potencial aplicado (E_{aplic}) passou de 400mV/ECS para 500 mV/ECS. Os ensaios da polarização potencioestática anódica desta apresentou potencial de elevação de corrente (E_i) da ordem de 441 mV/ECS. Quando o potencial aplicado (E_{aplic}) foi de 700 mV/ECS, a densidade de corrente (i) subiu para cerca de $48\mu\text{A}/\text{cm}^2$. No potencial aplicado (E_{aplic}) de 800 mV/ECS, a densidade de corrente (i) subiu para cerca de $300\mu\text{A}/\text{cm}^2$, mantendo-se estacionária, sugerindo corrosão generalizada e ausência de corrosão localizada.

A liga Dan Ceramalloy apresentou elevação na densidade de corrente (i) de cerca de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, quando o potencial aplicado (E_{aplic}) passou de 0mV/ECS para 100 mV/ECS, que está em concordância com os ensaios da polarização potencioestática anódica que tem seu potencial de elevação de corrente (E_i) da ordem de 89 mV/ECS. Quando o potencial aplicado (E_{aplic}) foi de 200 mV/ECS, a densidade de corrente (i) subiu a partir de cerca de $2.000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $4.000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e a corrente observada não é constante, sugerindo corrosão localizada.

5.2.4 Análise estatística dos estudos eletroquímicos

A tabela 5.10 mostra que o fator liga foi significativo para cada um dos diversos ensaios eletroquímicos, através da análise de variância.

Tabela 5.10 – Análise de variância das cinco ligas nas diversas variáveis: 1) potencial de circuito aberto “quase estacionário” (E_{corr} , em mV/ECS), 2) densidade de corrente ($\mu A/cm^2$), 3) potencial de elevação de corrente (E_i em mV/ECS), 4) faixa passiva ($E_i - E_{corr}$, em mV)

Variável	Fonte de Variação	G L	Quadrados médios	F	Ho (p)
Potencial de Circuito Aberto	Liga	4	88.804,0000	39,24	0,0000
E_{corr} (mV/CSE)	Resíduo	10	2.263,000	-	-
	Total	14	(26.989,0000)	-	-
Polarização Potenciostática Anódica	Liga	4	88.193,9375	211,19	0,0000
E_i (mV)	Resíduo	10	417,6000	-	-
	Total	14	(25.496,5536)	-	-
Polarização Potenciostática Anódica	Liga	4	0,5941	614,59	0,0000
i ($\mu A/cm^2$)	Resíduo	10	0,0010	-	-
	Total	14	(0,1704)	-	-
Faixa Passiva	Liga	4	33.158,1055	11,07	0,0015
$E_i - E_{corr}$ (mV)	Resíduo	10	2.996,5327	-	-
	Total	14	(11.614,1250)	-	-

A tabela 5.16 contém os resultados em valores médios dos ensaios eletroquímicos. Por haver maior familiaridade com a análise de variância, foi feita esta estatística, apesar de que a amostra não é homocedástica, e, por isso mesmo e por maior precisão, foi também realizada uma análise não paramétrica (Kruskal-Wallis). Pode-se perceber que as análises são compatíveis na maioria dos resultados dos experimentos.

Tabela 5.11 – Médias e desvios padrão das ligas nas diversas variáveis: tempo para alcançar a condição E_{corr} “quase estacionária” (variação não maior que 1mV no tempo de 10 minutos) e contrastes: letras iguais em cada variável indica semelhança, maiúsculas pelo teste de Tukey nas análises de variância e minúsculas pelo teste de Kruskal-Wallis

Variável	Liga	Médias	Desvio Padrão	Contrastes
Potencial de Circuito Aberto E_{corr} (mV/ECS)	Starloy C	126	2,52	A a
	Remanium 2001	120	8,14	A a
	Wiron 99	- 61	28,79	B b
	Remanium CSe	- 162	91,34	B C b c
	Dan Ceramallo	- 264	45,50	C c
Polarização Potenciostática Anódica E_i (mV/ECS)	Starloy C	524	5,29	G g
	Remanium 2001	467	5,77	H h
	Wiron 99	347	20,82	I k
	Remanium CSe	441	1,52	H i
	Dan Ceramallo	89	0,0153	K l
Polarização Potenciostática Anódica i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Starloy C	0,11	0,0115	F e f
	Remanium 2001	0,07	0,0351	F f
	Wiron 99	0,20	0,0400	E d
	Remanium CSe	0,12	0,0404	E F e
	Dan Ceramallo	1,11	0,0153	D d
Faixa Passiva $E_i - E_{\text{corr}}$ (mV)	Starloy C	398	7,23	P p q
	Remanium 2001	346	2,52	P q
	Wiron 99	408	8,50	P m p
	Remanium CSe	603	90,16	M m
	Dan Ceramallo	353	81,99	P p q

5.3 Estudos in vivo

Os estudos *in vivo* foram realizados com o objetivo de avaliar a possível corrosão nas ligas após seis meses em ambiente oral, quando utilizadas nas estruturas protéticas dos implantes.

Foram selecionados quinze pacientes de forma aleatória e distribuídos em cinco grupos correspondentes às cinco ligas, portanto, três pacientes para cada liga. As próteses tiveram suas estruturas metálicas fundidas em forno por indução e em atmosfera ambiente. O polimento das estruturas metálicas foi realizado por apenas um técnico em prótese dentária de padrão reconhecido, onde o critério de avaliação de polimento adequado se dá tão somente pelo brilho da peça. Deste modo a peça é entregue para o Cirurgião-Dentista.

Após seis meses de permanência em ambiente oral, nenhuma liga apresentou sinais clínicos de corrosão, já quando foram analisadas por microscopia, a liga de Ni-Cr Dan Ceramalloy mostrou-se suscetível a corrosão. As demais ligas Starloy C, Remanium 2001, Wiron 99 e Remanium CSe, não apresentam quaisquer alterações microscópicas e os resultados encontram-se no apêndice A.

A liga Dan Ceramalloy, após fundição e polimento realizados pelo técnico em prótese dentária, apresentou superfície compatível com a da amostra comercial, não sofrendo alterações visuais, após o processo de fundição ou quando analisadas por MEV e por EDS. Somente após seis meses no ambiente oral, esta liga apresentou corrosão, nas próteses dos três pacientes, mas apenas detectável pelo MEV.

Por este motivo, estão apresentadas apenas as imagens das superfícies das próteses e as tabelas das análises das composições químicas das mesmas coroas feitas com a liga Dan Ceramalloy. As imagens por MEV foram obtidas por *backscattering* antes da instalação e, após seis meses, foram obtidas também por elétrons secundários. Nos dois momentos também foram obtidas as composições químicas, por meio de EDS, que serão apresentadas na sequência.

As figuras 5.26, 5.27 e 5.28 apresentam imagens das próteses dos pacientes 1, 2 e 3, respectivamente, obtidas por MEV com aumento de 500 vezes, antes da instalação das mesmas. Neste mesmo momento foram realizadas as análises por EDS, obtendo as médias da composição química da liga Dan Ceramalloy, do paciente 1, 2 e 3, conforme tabelas 5.14, 5.15 e 5.16, respectivamente. Observam-se imagens com superfícies heterogêneas, compatíveis com a estrutura multifásica deste tipo de liga. Com o aumento de 500 vezes, embora as superfícies das próteses estivessem polidas, com critérios apenas visuais de brilho que o técnico entrega a prótese, é possível notar que há riscos nestas superfícies.

Figura 5.26 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura 5.27 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura 5.28 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Tabela 5.12- Análise de variância dos elementos níquel, cromo e cobalto da liga Dan Ceramallooy, nas fases: inicial e após seis meses de permanência em ambiente oral

Fonte de Variação	GL	Quadrados médios	F	Ho (*p)
Fase (F)	1	1,9515	0,82	0,6146
Elemento (E)	2	3.369,7024	1.422,66	14,2265
Interação F x E	2	18,7690	7,92	0,0001
Resíduo	12	2,3686	-	0,0066
Total	17	(400,4304)	-	-

*p < 0,05

A tabela 5.12 mostra que o fator elementos químicos foi significativo após seis meses de permanência em ambiente oral. A tabela 5.13 mostra a diminuição do elemento níquel significativa ao analisar a média da área em 500 vezes de aumento.

Tabela 5.13 - Médias de composição (% em massa) dos elementos níquel, cromo e cobalto da liga Dan Ceramallooy quando a análise química média foi realizada na superfície com aumento de 500 vezes , antes e após seis meses de permanência em ambiente oral, e contrastes pelo teste de Tukey (5%) para contrastes (letras iguais significa semelhança e letras diferentes significa diferenças significantes)

Elementos	Fase	
	Inicial	Após 6 meses
Níquel	58,71 a	54,06 b
Cromo	18,80 c	20,83 c
Cobalto	11,66 d	12,33 d

Em todas as imagens das próteses dos pacientes a seguir, nota-se riscos provenientes do polimento do técnico. O critério apenas visual de brilho e os limites da visão humana, ao avaliar o polimento, não foram suficientes para detectar tais riscos, e também não foram suficientes para detectar a corrosão.

5.3.1 Paciente 1 da liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy

Com o aumento da ordem de 3.000 vezes pode-se mapear especificamente as composições das diversas fases observadas. A figura 5.29 apresenta imagem da superfície da prótese antes de ser instalada em ambiente oral. Nesta imagem, a área 2 apresentou-se rica em níquel na ordem de 90,12%. Após seis meses de permanência em ambiente oral, a mesma área (2A e 2B) apresentou diminuição na quantidade de níquel para 80,12% no ponto 2A e 55,75% no ponto 2B, compatível com o processo de corrosão anódica. A imagem da figura 5.31, por elétrons secundários, após seis meses, mostra a superfície da estrutura protética apresenta depressões onde inicialmente era ocupada pela fase 2, rica em níquel, confirmando que ocorreu corrosão localizada.

Figura 5.29 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 da liga Dan Ceramalloy na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura 5.30 – MEV da superfície da prótese do paciente 1, após seis meses, em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura 5.31 – MEV da superfície da prótese do paciente 1, após seis meses, em elétron secundário com aumento de 3000 vezes

A tabela 5.14 apresenta um comparativo das porcentagens em massa da liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy, entre os dados do fabricante e os dados das análises químicas superficiais por EDS, da prótese do paciente 1. As análises por EDS se subdividem em dois momentos, antes da prótese ser instalada em ambiente oral, denominada inicial na tabela e depois de seis meses de permanência em ambiente oral, denominada após 6 meses, A e B.

Tabela 5.14 – Análise química quantitativa média (porcentagem em massa) da liga Dan Ceramalloy comparada aos resultados de EDS da prótese do paciente

Aumento do MEV			500 x	3.000 x			
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
Ni	56	Inicial	62,11	2,26	90,12	54,60	*nd
		Após 6 meses	54,10	1,58	80,27(A) 55,75(B)	52,63	3,76
Cr	20	Inicial	17,43	4,16	2,96	23,18	*nd
		Após 6 meses	20,98	3,84	7,41(A) 19,84(B)	22,59	33,35
Co	12	Inicial	11,14	-	6,92	13,91	*nd
		Após 6 meses	11,90		7,43(A) 11,63(B)	13,76	0,70
Mo	5	Inicial	5,63	-	-	5,00	*nd
		Após 6 meses	6,28	1,61	2,93(A) 6,67(B)	5,15	59,68
Ti	2	Inicial	0,77	69,37	-	-	*nd
		Após 6 meses	0,76	69,04	- 0,31(B)		2,52
Al		Inicial	2,01			2,61	
		Após 6 meses	2,82		1,18(A)	3,04	
Si		Inicial	0,33				
		Após 6 meses	0,33				
Fe		Inicial	0,59			0,80	
		Após 6 meses	0,74		0,59(B)	0,74	
N		Inicial		24,21			
		Após 6 meses		23,92			
Cu		Inicial	2,09				
		Após 6 meses			1,86(B)	2,10	

*nd – não detectado

5.3.2 Paciente 2 da liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy

A área 2 apresenta-se rica em níquel na ordem de 89,55%. Após seis meses de permanência em ambiente oral, a mesma área (2A e 2B) apresentou diminuição na quantidade de níquel para 59,26% na área 2A e 57,76% na área 2B, segundo dados da tabela 5.14, confirmando que ocorreu corrosão.

Figura 5.32 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura 5.33 – MEV da superfície da prótese do paciente 2, após seis meses, em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura 5.34 – MEV da superfície da prótese do paciente 2, após seis meses, em elétron secundário com aumento 3000 vezes

A tabela 5.15 apresenta um comparativo das porcentagens em massa da liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy, entre os dados do fabricante e os dados das análises químicas superficiais por EDS, da prótese do paciente 2. As análises por EDS se subdividem em dois momentos, antes da prótese ser instalada em ambiente oral, denominada fase inicial na tabela e depois de seis meses de permanência em ambiente oral, denominada de fase: após 6 meses, A e B.

Tabela 5.15 – Análise química quantitativa média (porcentagem em massa) da liga Dan Ceramalloy comparada aos resultados de EDS da prótese do paciente 2

Aumento do MEV			500 x	3.000 x			
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
Ni	56	Inicial	56,05	1,32	89,55	52,46	31,49
		Após 6 meses	55,48	*nd	59,09(A) 20,56(B)	54,39	48,81
Cr	20	Inicial	20,11	2,56	3,14	21,27	24,64
		Após 6 meses	21,24	*nd	22,75(A) 20,56(B)	23,09	16,86
Co	12	Inicial	11,91	-	7,31	12,23	9,13
		Após 6 meses	12,95	*nd	13,51(A) 13,91(B)	14,00	11,93
Mo	5	Inicial	6,16	-	-	7,10	30,94
		Após 6 meses	4,49	*nd	0,68(A) 2,96(B)	4,24	14,75
Ti	2	Inicial	0,60	47,74	-	0,50	1,05
		Após 6 meses	0,55	*nd	0,35(A)	0,18	0,83
Al		Inicial	2,36			2,68	0,95
		Após 6 meses	2,11		0,50(A) 1,65(B)	1,87	2,88
Si		Inicial	0,25			0,28	1,13
		Após 6 meses					1,13
Fe		Inicial				0,70	0,67
		Após 6 meses	0,69		0,47(A)	0,78	0,59
N		Inicial		22,53			
		Após 6 meses					
Cu			1,96			2,78	
		Após 6 meses	2,49		2,64(A) 3,16(B)	1,46	3,36

*nd – não detectado

5.3.3 Paciente 3 da liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy

A área rica em níquel apresentava inicialmente 83,30% do elemento. Após seis meses a mesma área (2A e 2B) apresentou diminuição na quantidade de níquel para 70,85% no ponto 2A, 71,60% no ponto 2B e 61,01% no ponto 2C, confirmando que está ocorrendo a degradação da fase, portanto corrosão localizada, conforme dados da tabela 5.15.

Figura 5.35 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura 5.36 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 após seis meses em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura 5.37 – MEV da superfície da prótese do paciente 3, após seis meses, em elétron secundário com aumento 3000 vezes

A tabela 5.16 apresenta um comparativo das porcentagens em massa da liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy, entre os dados do fabricante e os dados das análises químicas superficiais por EDS, da prótese do paciente 3. As análises por EDS se subdividem em dois momentos, antes da prótese ser instalada em ambiente oral, denominada fase inicial na tabela e depois de seis meses de permanência em ambiente oral, denominada de fases: após 6 meses, A, B e C.

Tabela 5.16 – Análise química quantitativa média (porcentagem em massa) da liga Dan Ceramalloy comparada aos resultados de EDS da prótese do paciente 3

Aumento do MEV			500 x	3.000 x			
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
Ni	56	Inicial	58,01	1,43	83,30	52,48	30,20
		Após 6 meses	52,59	*nd	70,85(A)	53,39	11,49(A)
					71,60(B)		14,62(B)
					61,01(C)		-
Cr	20	Inicial	18,87	3,83	6,66	22,46	22,48
		Após 6 meses	20,27	*nd	2,65(A)	22,06	30,93(A)
					3,45(B)		23,78(B)
					16,35(C)		-
Co	12	Inicial	11,94	0,59	8,11	13,23	9,53
		Após 6 meses	12,13	*nd	5,18(A)	13,59	3,69(A)
					6,56(B)		5,18(B)
					10,85(C)		-
Mo	5	Inicial	5,56	-	1,28	6,03	33,23
		Após 6 meses	4,85	*nd	-	4,82	50,55(A)
					-		43,65(B)
					4,59(C)		-
Ti	2	Inicial	0,66	70,92	-	0,36	0,86
		Após 6 meses	0,50	*nd	-	0,18	2,73(A)
					-		2,38(B)
					0,12(C)		-
Al		Inicial	2,15	-	0,66	2,77	1,36
		Após 6 meses	2,48		0,72(A)	3,00	-
					1,02(B)		0,70(B)
					2,13(C)		-
Si		Inicial	0,31	-	-	-	1,09
		Após 6 meses	0,30		-		0,62(A)
					-		0,88(B)
					-		-
Fe		Inicial	0,60	-	-	0,76	-
		Após 6 meses	0,64		-	0,75	-
					-		-
					0,84(C)		-

N		Inicial	-	23,23	-		-
		Após 6 meses	-				
Cu		Inicial	1,90	-	-	1,91	1,25
		Após 6 meses	-			2,22	
							8,81(B)
C		Inicial	4,18		-		-
		Após 6 meses	-		18,23(A)		
					15,35(B)		
					4,11(C)		
O		Inicial	2,05				
		Após 6 meses	-		2,37(A)		
					2,02(B)		

*nd – não detectado

Resultados gerais do estudo *in vivo*:

- Ao comparar por MEV as superfícies das próteses dos três pacientes, antes e após seis meses de permanência em ambiente oral, observa-se que ocorreu corrosão com a degradação da fase rica em níquel, segundo figuras 5.29, 5.30 e 5.31 do paciente 1; figuras 5.32, 5.33 e 5.34 do paciente 2; e figuras 5.35, 5.36 e 5.37, referentes ao paciente 3.
- A análise da média de composição (MEV com aumento de 500 vezes) da prótese do paciente 1, tabela 5.14, na comparação antes e após seis meses de permanência em ambiente oral, permite perceber que ocorre redução na porcentagem em massa do níquel de 62,11% para 54,10%; o cromo apresenta alteração relativa de 17,43% para 20,98%, devido a diminuição do níquel; e o molibdênio de 5,63% para 6,28%. O cobalto e titânio permanecem praticamente inalterados. O titânio, inicialmente compunha 0,77% de massa e após seis meses 0,76%, diferente do valor de 2% fornecido pelo fabricante. Na análise da área média do paciente 2, tabela 5.15, na comparação antes e após seis meses de permanência em ambiente oral, indica que ocorre redução do níquel em porcentagem em massa de 56,05% para 55,48%. Já o cromo vai de 20,11% para 21,24% e o cobalto de 11,91% para 12,95%. Na análise da área média do paciente 3, tabela 5.16, na comparação antes e após seis meses, mostra o mesmo padrão já observado para os outros dois pacientes, com a redução do níquel da ordem de 58,01% para 52,59%.

- No aumento de 3.000 vezes no MEV, a área 1 apontada nas figuras 5.29 e 5.30 (paciente 1), de coloração mais escura, apresenta, além do titânio, o elemento nitrogênio em quantidade suficiente para confirmar que a fase é de nitreto de titânio. Após seis meses, a fase de nitreto de titânio permanece inalterada. Da mesma forma pode ser descrito tanto para os pacientes 2 como para o 3.
- A composição da área 2 (paciente 1, tabela 5.14), onde inicialmente a fase era rica em níquel com 90,12% do elemento, após seis meses apresentou 80,27% de níquel na área denominada 2A e 55,75% de níquel na área denominada 2B. Esta área 2B apresenta valores compatíveis com a matriz, segundo o declarado pelo fabricante (56%), mostrando que não se detectou mais o níquel segregado. A área 2 da superfície da prótese do paciente 2 (tabela 5.15) correspondente a fase rica em níquel, também ocorreu redução dos valores do níquel. A inicial é de 89,55% de níquel e passa após seis meses para 59,09% no ponto 2A e 55,76% no ponto 2B. A área 2 do paciente 3 (tabela 5.16), também ocorre redução do níquel na área em que o mesmo encontrava-se segregado. A quantia inicial é de 83,30% de níquel e passa após seis meses para 70,85% no ponto 2A (em degradação), 71,60% no ponto 2B (em degradação) e 61,01% no ponto 2C (em degradação). Após seis meses, a redução do níquel para valores compatíveis com o da matriz, indica que está ocorrendo o processo de corrosão nestas áreas, denominadas 2. Ao comparar as imagens da superfície das próteses, antes e após seis meses de todos os pacientes, verifica-se que ocorreu corrosão com a degradação da fase rica em níquel, confirmando a corrosão localizada.
- A área 3 das três próteses dos três pacientes apresentam valores de composição compatíveis com a da matriz da liga, fornecida pelo fabricante.
- A área 4 das próteses dos três pacientes apresentam coloração mais clara devido presença de elementos de maior densidade, como o molibdênio.

6 DISCUSSÃO

Através da microscopia eletrônica de varredura pôde-se observar as características das superfícies das ligas conforme recebidas dos fabricantes como após fundição. As ligas de cobalto-cromo Starloy C e Remanium 2001 apresentaram superfícies heterogêneas com duas fases distintas, a fase mais escura e predominante representando a matriz, e a fase mais clara, com elementos de maior densidade atômica, representando as regiões interdendríticas. As ligas de níquel-cromo Wiron 99 e Remanium CSe também apresentaram superfícies heterogêneas também com duas fases distintas, também a matriz e a fase interdendrítica, porém as características desta fase interdendrítica difere por ser mais espaçada que as das ligas de cobalto-cromo. A exceção ficou para a liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy que apresentou superfície heterogênea com quatro fases distintas, sendo uma fase de nitreto de titânio (mais escura) com elementos de menor densidade atômica, a fase rica em níquel (cinza escuro), a matriz da liga representada pelos elementos base da liga (cinza médio) e a fase mais clara, com os elementos de maior densidade atômica, como o molibdênio e o tungstênio.

Nas análises da composição da área das próteses, houve apontamento significativo na quantidade de alguns elementos das ligas, sob o ponto de vista estatístico, quando comparados aos dados dos fabricantes e as amostras comerciais. Mas estes elementos não apresentaram significância de ordem prática, devido a pequena quantidade. Para a liga Remanium 2001 houve o aumento do molibdênio (7,3% para 8,85); na Starloy C houve a diminuição do elemento silício (1,0% para 0,55%); a liga Dan Ceramalloy apresentou aumento de ferro (0,43% para 0,60%) e diminuição do elemento titânio (2,0% para 0,68%). Os teores de silício, ferro e titânio podem ser atribuídos à formação de inclusões, que dependendo da superfície, podem apresentar maior ou menor porcentagem superficial. Os demais componentes das ligas apresentaram pequenas variações sem significados sob o ponto de vista estatístico.

Alguns fabricantes e alguns fornecedores das ligas de níquel-cromo que contêm titânio em sua composição, usam como estratégia de venda a presença de

tal elemento, afirmando que essas ligas são mais biocompatíveis que quaisquer outras, quando utilizadas para as estruturas protéticas dos implantes orais. O titânio segundo Al-Hiyasat et al.(2002), assim como o cromo, possuem alta capacidade de passivação e são adicionados nas ligas para que essa característica seja incorporada, tornando a liga mais resistente à corrosão. Mas, Huang (2003) afirmou que a presença de cerca de 4% do Ti na liga NiTi-8 não revelou efeito significativo na resistência à corrosão por pite. Também afirmou que apesar da presença do TiO_2 detectado sobre a superfície, em análise por espectroscopia de fotoelétrons acelerados por raio X (XPS), não teve influência com a porcentagem de 6% de titânio como foi observado no filme passivo da superfície da liga, nas análises por espectroscopia de elétrons Auger (AES).

No mesmo sentido, Inada em 2005, verificou através das análises por EDS, que a liga de níquel-cromo-molibdênio-titânio Tilite Star continha 0,36% de titânio, quando o declarado pelo fabricante era de 4% a 6%. Assim, a quantidade de titânio encontrada na liga Tilite Star e na Dan Ceramalloy do presente estudo, foi muito pequena para transferir qualquer propriedade benéfica do titânio com relação a melhorar a proteção do filme passivo. Convém destacar que tanto nesse estudo com a Dan Ceramalloy como no estudo de Inada em 2005 com a Tilite Star, o titânio dessas ligas encontram-se estáveis e unidos ao nitrogênio na forma de nitreto de titânio, que contribui para aumentar a dureza da liga. Inada (2005) afirma que o titânio com 0,36% em massa na liga Tilite Star, não teve nenhum tipo de contribuição em relação à resistência à corrosão da liga, o que foi verificado através da corrosão localizada, constatada nos estudos *in vivo*.

Cabe ressaltar que a saliva é um meio complexo e dinâmico com variação de temperatura, pH e presença de bactérias. Por ser um meio corrosivo, ao utilizar ligas de metais básicos, deve-se conhecer seus comportamentos eletroquímicos. A utilização destas ligas se torna mais complexa, quando utilizadas em estruturas protéticas de implantes de titânio, pois trata-se da união de metais dissimilares na saliva.

A união de diferentes metais em um meio determina que um dos metais assume comportamento de cátodo e o outro metal de ânodo. Para verificar tal comportamento foram realizados os ensaios do potencial de circuito aberto para

determinar valores do E_{corr} de cada liga. No caso da utilização de metais básicos nas estruturas sobre implantes, também é necessário saber o E_{corr} do titânio que é 12 ± 6 mV/ECS. As ligas de metais com comportamento de ânodo em relação ao titânio tendem a sofrer corrosão e dependem da qualidade do filme passivo para proteção. Já as ligas com comportamento de cátodo, ficam naturalmente protegidas da corrosão e neste caso, quem tem a tendência a sofrer corrosão é o titânio do implante. Porém, o titânio conta com um excelente óxido protetor formando o filme passivo.

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). 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. Os pares de titânio com ligas de metais não preciosos tiveram 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.

Grosogeat et al. (1999) objetivaram investigar, em diferentes condições experimentais, a corrente galvânica que pode existir entre a estrutura protética com ligas metálicas e o implante dental. Os autores consideraram que a intensidade do processo de corrosão é baixa devido aos corpos de prova anódico e catódico terem a mesma área de superfície nos experimentos *in vitro*. Mas nos estudos *in vivo*, os autores relataram a possibilidade da mudança da intensidade da corrente galvânica, principalmente quando o material metálico que estava agindo como ânodo era pequeno e o que estivesse agindo como cátodo fosse grande. Outros tipos de corrosão que devem ser levados em conta além da corrosão galvânica são: a corrosão localizada, a por pite e a por fresta.

Os resultados dos ensaios de potencial de circuito aberto mostraram que as ligas de cobalto-cromo apresentaram valores médios de E_{corr} mais positivos (Starloy C com $E_{\text{corr}} = 126$ mV/ECS e Remanium 2001 com $E_{\text{corr}} = 120$ mV/ECS) que o titânio do implante (Ti Grau IV com $E_{\text{corr}} = 12$ mV/ECS), portanto ficaram naturalmente protegidas em relação à possibilidade de corrosão, assumindo o comportamento de cátodo. O titânio, também observado por Okazake e Gotoh (2005), mesmo com

comportamento de ânodo, não sofreu corrosão devido a ampla faixa passiva de cerca de 1.500 mV que conferiu a proteção. As ligas de níquel-cromo apresentaram valores médios de E_{corr} mais negativos (Wiron 99 com $E_{\text{corr}} = -61\text{mV/ECS}$ e Remanium CSe com $E_{\text{corr}} = -162\text{mV/ECS}$) que o titânio do implante (Ti Grau IV com $E_{\text{corr}} = 12\text{mV/ECS}$), portanto, estas ligas assumiram o papel de ânodo e com tendência a sofrer corrosão . Mas os ensaios da polarização potencioestática anódica mostraram que a amplitude média do filme passivo destas ligas (Wiron 99 com $\Delta E = 408\text{mV}$ e Remanium CSe com $\Delta E = 603\text{mV}$) se apresentaram suficientemente protetores para que não sofressem corrosão significativa no meio estudado. A exceção ficou para a liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy com a média de $E_{\text{corr}} = -264\text{ mV/ECS}$, que também se comportou como ânodo quando comparada ao titânio do implante e ainda com valor mais negativo que as demais ligas. O filme passivo da Dan Ceramalloy, com valor médio de $\Delta E = 353\text{mV}$, não teve amplitude suficiente para o filme proteger a liga da corrosão (Figura 6.1). Estes resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos são coerentes com os resultados do estudo clínico, onde a única liga que apresentou corrosão foi a Dan Ceramalloy, figuras 5.31, 5.34 e 5.37.

Contudo, não se sabe se a maior ou menor diferença de potencial entre a liga da prótese e o titânio do implante possam ter consequências sobre a osseointegração.

Na figura 6.1 são apresentados os resultados obtidos para as ligas do presente estudo eletroquímico e do estudo de Inada em 2005 com o titânio grau IV ASTM F67, a liga de níquel-cromo Tilite Star e a liga de ouro-platina-paládio Degudent U. Na base das colunas estão os valores médios dos potenciais de corrosão (E_{corr}) obtidos através do ensaio do potencial de circuito aberto e no topo das colunas, os valores médios dos potenciais de elevação de corrente (E_i) dos ensaios da polarização potencioestática anódica. O cálculo da faixa passiva de potencial das ligas e do titânio do implante se dá através da diferença entre esses dois potenciais ($\Delta E = E_i - E_{\text{corr}}$). As ligas/colunas estão posicionadas no gráfico de acordo com o potencial de corrosão (E_{corr}), da esquerda (valores mais negativos) para a direita (valores mais positivos), na escala do eletrodo de calomelano saturado. Em cinza está a coluna do titânio com potencial de corrosão ($E_{\text{corr}} = 12\text{mV/ECS}$).

Figura 6.1 – Comparativo das ligas nos ensaios eletroquímicos

Embora quatro ligas de níquel-cromo apresentaram potenciais mais negativos que o titânio, somente a liga Dan Ceramalloy do presente estudo e a liga Tilite Star pesquisada por Inada em 2005, não tiveram filmes passivos suficientemente protetores. As ligas Wiron 99 e a Remanium CSe não apresentam corrosão significativa, uma vez que no potencial em que se encontram em relação ao titânio, as mesmas estavam passivadas.

Venugopalan e Lucas (1998) avaliaram os efeitos eletroquímicos de oito ligas metálicas formando par com o titânio (ASTM F67 – Grau II). 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.

Outro critério eletroquímico para avaliar a qualidade do filme passivo é o ensaio da cronoamperometria que consiste em medir a densidade de corrente (i) em

função do tempo (t) sob potenciais constantes. A liga Starloy C apresentou elevação na densidade de corrente da ordem de aproximadamente $3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ quando o potencial permaneceu entre 600 mV/ECS e 700 mV/ECS. Elevando o potencial aplicado (E_{aplic}) para 800mV/ECS, a densidade de corrente (i) sobe para valores acima de $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$, apontando para a corrosão generalizada da superfície da liga em virtude do valor constante de i . Interessante lembrar que a Starloy C tem o potencial de elevação de corrente (E_i) médio de 524mV/ECS, portanto no ensaio de polarização potencioestática anódica, neste valor, inicia-se o aumento da densidade de corrente representando o início do rompimento do filme passivo.

A liga Remanium 2001, se apresenta passivada até o valor do potencial aplicado (E_{aplic}) de 500mV/ECS, atingindo valor estacionário de corrente (i) da ordem de $0,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$. O rompimento do filme passivo está indicado no ensaio da polarização potencioestática anódica com o valor médio do potencial de elevação de corrente (E_i) de 467mV/ECS.

A liga Wiron 99 apresentou elevação da densidade de corrente (i) de cerca de $0,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $6,5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, quando o potencial aplicado (E_{aplic}) passou de 500mV/ECS para 600 mV/ECS, respectivamente. Interessante ressaltar que em 600 mV/ECS de potencial aplicado, os pontos experimentais sugerem em virtude das oscilações, que o filme é rompido e está se refazendo com o decorrer do tempo. O potencial de elevação de corrente (E_i) médio aferido nos ensaios de polarização potencioestática anódica é de 347mV/ECS. A partir do potencial (E_{aplic}) de 700mV/ECS na cronoamperometria desta liga há o aumento na densidade de corrente (i) para de $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ constante, apontando que está acontecendo corrosão generalizada. Quando o potencial aplicado (E_{aplic}) é de 800mV/ECS, a densidade de corrente (i) se eleva para $350\mu\text{A}/\text{cm}^2$, a corrente se mantém estacionária, portanto não há corrosão localizada.

A liga Remanium CSe apresentou elevação na densidade de corrente (i) de $0,4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $1,3\mu\text{A}/\text{cm}^2$, quando o potencial aplicado (E_{aplic}) passou de 400mV/ECS para 500 mV/ECS. Os ensaios da polarização potencioestática anódica desta apresentou potencial de elevação de corrente (E_i) da ordem de 441 mV/ECS. Quando o potencial aplicado (E_{aplic}) foi de 700 mV/ECS, a densidade de corrente (i) subiu para cerca de $48\mu\text{A}/\text{cm}^2$. No potencial aplicado (E_{aplic}) de 800 mV/ECS, a

densidade de corrente (i) subiu para cerca de $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, permanecendo constante, sugerindo corrosão generalizada.

A liga Dan Ceramalloy apresentou elevação na densidade de corrente (i) de cerca de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, quando o potencial aplicado (E_{aplic}) passou de $0\text{mV}/\text{ECS}$ para $100 \text{mV}/\text{ECS}$, que está em concordância com os ensaios da polarização potencioestática anódica que tem seu potencial de elevação de corrente (E_i) da ordem de $89 \text{mV}/\text{ECS}$. Quando o potencial aplicado (E_{aplic}) foi de $200 \text{mV}/\text{ECS}$, a densidade de corrente (i) subiu de cerca de $2.000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $4.000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e corrente observada não é constante, sugerindo corrosão localizada.

As análises estatísticas, tabela 5.10, demonstraram que o fator liga foi significativo para cada um dos ensaios eletroquímicos.

Os estudos *in vivo* foram analisados através das imagens geradas pelo MEV e pela análises dos elementos químicos por EDS. As ligas de cobalto-cromo (Starloy C e Remanium 2001) e as ligas de níquel-cromo (Wiron 99 e Remanium CSe) permaneceram com suas superfícies inalteradas após seis meses de permanência em ambiente oral por seis meses. Portanto, os ensaios eletroquímicos do potencial de circuito aberto já mostravam as tendências de que as ligas Starloy C e Remanium 2001, ao se comportarem como cátodo em relação ao titânio, não sofreriam corrosão. Já as ligas Wiron 99 e Remanium CSe, apesar de atuarem como ânodo, Apresentaram filmes passivos foram suficientemente protetores nos ensaios de polarização potencioestática anódica e da cronoamperometria.

Ao contrário da liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy que apresentou perda de massa em baixo relevo nas superfícies das próteses dos três pacientes, detectada por MEV (Figuras 5.31, 5.34 e 5.37), na região onde originalmente era a fase rica em níquel (Tabelas 5.14, 5.15 e 5.16), portanto sofreu corrosão localizada. As análises químicas da média de composição, com o aumento de 500 vezes, apresentaram significância na diminuição do elemento níquel, conforme teste de Tukey na tabela 5.13, confirmando corrosão e a liberação de íons de níquel.

Cabe ressaltar que todas as ligas deste estudo não apresentaram perda de brilho ou qualquer sinal de corrosão na avaliação visual clínica após seis meses. A corrosão foi detectada apenas microscopicamente. Já os resultados observados por

Benatti et al. (2000), apresentaram corrosão com a perda de brilho nas superfícies das ligas à base de cobre-alumínio, avaliadas com critérios apenas visuais.

O comportamento da liga Dan Ceramallooy foi similar ao da liga Tilitte Star S60 estudada em 2005 por Inada. Ambas apresentaram superfície heterogênea com quatro fases distintas, com titânio nas suas composições e filmes passivos pouco protetores, não evitando que as amostras dos estudos sofressem corrosão localizada, nas áreas inicialmente ricas em níquel.

Cabe salientar, que o produto da corrosão são íons metálicos e que os autores Green et al. (2002) e Guindy et al. (2004) sugerem que íons metálicos encontrados no osso ao redor dos implantes perdidos são procedentes das estruturas protéticas e podem contribuir para a desintegração do implante. Trabalhos como os de: Al-Hiyasat et al. (2002), Bumgardner et al. (1995), Schmalz e Gaehammer (2002), Schmalz et al. (1999), Shettlemore e Bundy (2001), Thierse et al. (2004), Wu et al. (2005), mostram que íons metálicos podem ser citotóxicos.

Após 60 anos do início da era da Osseointegração, a literatura científica tem apontado para os estudos da estabilidade terciária que é a estabilidade dos tecidos peri-implantares, ao longo dos anos e, conseqüentemente dos implantes. Grande parte da perda de implantes se deve às doenças peri-implantares, que atualmente têm como principais causas o fator hospedeiro, que é propensão do organismo de ter a doença, a presença de biofilme bacteriano, a sobrecarga sobre os implantes e a má higiene oral. Portanto, em tese as doenças peri-implantares podem ser potencializadas pelos íons metálicos, provenientes da corrosão do sistema prótese implante, e esta possibilidade deve ser investigada.

7 CONCLUSÕES

Dentro dos limites, este trabalho, de ordem geral, permite concluir que:

1. A avaliação apenas visual (clínica) do Cirurgião-Dentista não foi suficiente para observar a corrosão nas ligas, uma vez que a corrosão detectada na liga Dan Ceramalloy foi microscópica;
2. De acordo com as análises estatísticas, os resultados obtidos do conteúdo dos elementos químicos das ligas estão em concordância com as informações fornecidas pelos fabricantes.
3. As ligas de cobalto-cromo (Starloy C e Remanium 2001) e as ligas de níquel-cromo (Wiron 99 e Remanium CSe) se encontraram passivadas, quando utilizadas em estruturas protéticas de implantes orais, não correndo risco de corrosão.
4. A liga de níquel-cromo Dan Ceramalloy mostrou-se suscetível à corrosão nos estudos *in vitro* e apresentou corrosão localizada, nos estudos *in vivo* com perda de níquel, indicativo da liberação de íons níquel.
5. Os ensaios eletroquímicos apresentaram resultados concordantes com os resultados dos estudos clínicos, sendo bons indicadores para o desempenho das ligas no uso clínico.

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 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.

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.

Bumgardner 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.

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.

Grosgogeat 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.

Huang H-H. Surface characterization of passive film on Ni-Cr-based dental casting alloys. *Biomaterials*. 2003; 24:1575-82.

Inada E. Estudos eletroquímicos “in vitro” e “in vivo” da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio aplicada em supraestruturas de implantes orais. [Dissertação] São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2005.

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.

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.

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

¹ De acordo com Estilo Vancouver

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, Reittinger 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 ASAl. 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.

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.

APÊNDICE A – Resultados dos ensaios clínicos das ligas que não apresentaram corrosão

Segue os resultados dos estudos *in vivo* dos três pacientes de cada liga (Starloy C, Remanium 2001, Wiron 99 e Remanium CSe). Por não apresentarem corrosão, os resultados das imagens e tabelas com os estudos das composições químicas encontram-se nesta seção.

As tabelas apresentam um comparativo das porcentagens em massa da liga de cobalto-cromo Starloy C, entre os dados do fabricante e os dados das análises químicas superficiais por EDS, das próteses do pacientes. As análises por EDS se subdividem em dois momentos, antes da prótese ser instalada em ambiente oral, denominada inicial na tabela e depois de seis meses de permanência em ambiente oral, denominada após 6 meses, A , B e /ou C.

Paciente 1 da liga de cobalto-cromo Starloy C

Figura A1 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura A2 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura A3 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 após seis meses em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Paciente 2 da liga de cobalto-cromo Starloy C

Figura A4 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura A5 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura A6 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 após seis meses em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Aumento do MEV			500 x	3.000 x			
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
Co	59,4	Inicial	59,17	23,02	61,75(A) 60,85(B)	43,36	40,59
		Após 6 meses	59,97	31,81	56,87	50,09(A) 48,45(B)	- -
Cr	24,5	Inicial	23,92	12,73	23,59(A) 23,91(B)	17,16	14,45
		Após 6 meses	23,87	20,02	23,03	16,05(A) 17,65(B)	- -
W	10,0	Inicial	10,46	-	11,28(A) 11,35(B)	24,41	28,77
		Após 6 meses	10,65	-	7,33	18,87(A) 17,62(B)	- -
Nb	2,0	Inicial	2,27	-	0,60(A) 1,05(B)	11,16	15,17
		Após 6 meses	2,00	3,11	8,08	10,70(A) 9,68(B)	- -
V	2,0	Inicial	1,91	1,90	1,87(A) 1,91(B)	1,43	1,02
		Após 6 meses	2,17	2,87	3,05	1,05(A) 1,06(B)	- -

Si	1,0	Inicial	0,63	27,61	-	-	-
					-		
		Após 6 meses	0,63	17,14	0,58	1,55(A) 1,54(B)	- -
Mo	1,0	Inicial	1,29	-	0,91(A) 0,93(B)	2,47	-
		Após 6 meses	0,42	-	-	1,68(A) 4,01(B)	- -
Fe	0,1	Inicial	0,35	-	-	-	-
					-		
		Após 6 meses	0,28	-	-	-	-
O	-	Inicial	-	34,73	-	-	-
					-		
		Após 6 meses	-	25,05	-	-	-
						-	-
						-	-

Paciente 3 da liga de cobalto-cromo Starloy C

Figura A7 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura A8 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura A9 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 após seis meses em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Aumento do MEV			500 x	3000 x		
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3
Co	59,4	Inicial	57,00	20,33	58,75	39,10
		Após 6 meses	59,21	24,14(A) 33,26(B)	60,70	41,09
Cr	24,5	Inicial	23,15	15,91	23,89	14,18
		Após 6 meses	24,61	16,36(A) 14,96(B)	25,17	15,80
W	10,0	Inicial	12,86	4,40	12,98	11,62
		Após 6 meses	10,40	2,96(A) 8,11(B)	10,10	20,29
Nb	2,0	Inicial	2,38	1,55	0,71	17,77
		Após 6 meses	1,83	1,43(A) 4,93(B)	1,03	15,72
V	2,0	Inicial	1,95	1,34	1,80	1,15
		Após 6 meses	1,93	1,34(A) 1,20(B)	1,80	1,42
Si	1,0	Inicial	0,59	19,47	0,49	-
		Após 6 meses	0,55	23,10(A) 0,86(B)	-	1,70
Mo	1,0	Inicial	1,65	-	1,39	-
		Após 6 meses	-	- -	1,21	3,98
Fe	0,1	Inicial	0,42	-	-	-
		Após 6 meses	-	- -	-	-
O	-	Inicial	-	34,49	-	-
		Após 6 meses	-	29,67(A) 12,76(B)	-	-
Al	-	Inicial	-	0,62	-	-
		Após 6 meses	-	(A) (B)	-	-
Mn	-	Inicial	-	0,88	-	-
		Após 6 meses	-	(A) (B)	-	-
Ca	-	Inicial	-	1,00(A)	-	-
		Após 6 meses	-	5,05(B)	-	-
C	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	18,87(B)	-	-

Paciente 1 da liga de cobalto-cromo Remanium 2001

Figura A10 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura A11 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura A12 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 após seis meses em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Aumento do MEV			500 x	3000 x		
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3
Co	63	Inicial	61,32	22,91	65,67(A) 60,45(B)	48,00(A) 49,04(B)
		Após 6 meses	60,33	24,38(A) 26,81(B)	60,68	39,54(A) 55,06(B)
Cr	23	Inicial	23,06	12,26	22,48(A) 22,81(B)	22,21(A) 18,58(B)
		Após 6 meses	22,61	11,38(A) 10,41(B)	22,93	19,94(A) 22,98(B)
Mo	7,3	Inicial	9,18	4,98	6,63(A) 10,27(B)	21,04(A) 22,05(B)
		Após 6 meses	9,14	- 4,24(B)	9,49	27,78(A) 13,62(B)
W	4,3	Inicial	5,19	-	3,90(A) 4,97(B)	6,61(A) 7,48(B)
		Após 6 meses	6,05	- 1,92(B)	5,56	9,79(A) 5,90(B)
Si	1,6	Inicial	1,25	24,52	1,32(A) 1,50(B)	2,14(A) 2,86(B)
		Após 6 meses	1,66	32,21(A)	1,03	2,45(A)

				0,44(B)		2,09(B)
Mn	*qsp	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	0,21	-	0,30	0,50(A)
				-		0,34(B)
N	*qsp	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	-	-	-
				-		-
O	-	Inicial	-	35,33	-	-
		Após 6 meses	-	30,69(A)	-	-
				7,40(B)		-
S	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	1,34(A)	-	-
				-		-
C	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	-	-	-
				48,16(B)		-
Ca	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	-	-	-
				0,34(B)		-

*qsp – quantidade suficiente para

Paciente 2 da liga de cobalto-cromo Remanium 2001

Figura A13 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura A14 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura A15 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 após seis meses em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Aumento do MEV			500 x	3000 x		
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3
Co	63	Inicial	62,82	30,26	64,15(A)	49,75(A)
					63,03(B)	49,97(B)
		Após 6 meses	67,30	-	67,67	54,38(A) 49,04(B)
Cr	23	Inicial	22,86	14,41	23,31(A)	22,89(A)
					23,50(B)	19,57(B)
		Após 6 meses	23,79	-	24,05	25,12(A) 16,53(B)
Mo	7,3	Inicial	8,26	-	7,18(A)	19,23(A)
					8,20(B)	20,42(B)
		Após 6 meses	5,44	-	5,01	14,73(A) 23,18(B)
W	4,3	Inicial	4,45	-	4,27(A)	6,27(A)
					4,19(B)	8,07(B)
		Após 6 meses	2,39	-	2,62	4,29(A) 8,29(B)
Si	1,6	Inicial	1,24	25,30	1,10(A)	1,86(A)
					1,08(B)	1,97(B)
		Após 6 meses	0,67	-	0,65	0,67(A) 2,17(B)
Mn	*qsp	Inicial	-	-	-	-
					-	-
		Após 6 meses	0,41	-	-	-
N	*qsp	Inicial	-	-	-	-
					-	-
		Após 6 meses		-	-	-
O	-	Inicial	-	30,03	-	-
					-	-
		Após 6 meses	-	-	-	-
P	-	Inicial	-	-	-	-
				-	-	-
		Após 6 meses	-	-	-	0,82(A) 0,80(B)

*qsp – quantidade suficiente para

Paciente 3 da liga de cobalto-cromo Remanium 2001

Figura A16 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura A17 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Si	1,6	Após 6 meses	1,24	23,42(A)	1,23	2,23(A)
				10,90(B)		2,22(B)
				5,77(C)		
Mn	*qsp	Inicial	0,23	0,65	0,34	-
		Após 6 meses	0,33	-	0,17	-
				-		0,04(A) 0,29(B)
N	*qsp	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	-	-	-
				-	-	-
O	-	Inicial	-	35,37	-	-
		Após 6 meses	-	-	-	-
				-	-	-
Al	-	Inicial	-	0,40	-	-
		Após 6 meses	-	-	-	-
				-	-	-
C	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	-	-	-
				-	-	-
Ca	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	-	-	-
				-	-	-

Paciente 1 da liga de níquel-cromo Wiron 99

Figura A19 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura A20 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura A21 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 após seis meses em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Aumento do MEV			500 x	3000 x		
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3
Ni	65,0	Inicial	67,07	38,85(A)	67,08	46,67(A)
				67,16(B)		39,21(B)
				58,47(C)		4,64(C)
		Após 6 meses	65,99	53,94(A)	61,72	35,61
				53,16(B)		
				41,35(C)		
				25,17(D)		
Cr	22,5	Inicial	21,81	14,48(A)	22,00	15,19(A)
				21,20(B)		15,36(B)
				19,81(C)		-
		Após 6 meses	21,90	17,40(A)	20,09	11,39
				16,90(B)		
				14,12(C)		
				9,29(D)		
Mo	9,5	Inicial	9,87	5,02(A)	9,94	5,41(A)
				7,89(B)		19,99(B)
				8,38(C)		0,88(C)
		Após 6 meses	10,07	6,34(A)	10,55	-
				5,66(B)		
				6,26(C)		
				6,76(D)		
Nb	-	Inicial	-	-	-	-
				-		10,96(B)
				-		9,45(C)
		Após 6 meses	0,63	-	1,45	-
				0,26(B)		
				0,46(C)		
				3,87(D)		
Si	-	Inicial	1,25	0,74(A)	0,98	0,92(A)
				0,72(B)		3,55(B)
				11,96(C)		-
		Após 6 meses	1,27	0,62(A)	1,37	0,57
				0,57(B)		
				0,81(C)		
				0,94(D)		
Fe	-	Inicial	-	-	-	-
				-	-	-
				-	-	-
		Após 6 meses	0,16	019(A)	0,14	-
				0,09(C)		
Ce	-	Inicial	-	-	-	17,97(A)
				-	-	7,94(B)
				-	-	44,12(C)
		Após 6 meses	-	0,54(B)	0,12	25,52
				20,87(D)		
O	-	Inicial	-	24,86(A)	-	5,64(A)
				2,37(B)		-
				1,38(C)		13,70(C)
		Após 6 meses	-	2,02(A)	-	7,38
				5,26(B)		
				9,35(C)		

				12,94(D)		
S	-	Inicial	-	0,77(A)	-	0,82(A)
		Após 6 meses	-	-	-	1,28
		Após 6 meses	-	0,65(B)	4,57	7,44
				19,50(A)		
				15,65(B)		
				24,88(C)		
				13,60(D)		
P	-	Inicial	-	-	-	2,99(B)
		Após 6 meses	-	0,83(B)	-	-
				1,16(D)		
F	-	Inicial	-	-	-	1,19(C)
		Após 6 meses	-	-	-	-
La	-	Inicial	-	-	-	22,89(C)
		Após 6 meses	-	5,41(D)	-	10,82
Pr	-	Inicial	-	-	-	3,11(C)
		Após 6 meses	-	-	-	-
Ca	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	1,18(B)	-	-
Mg	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	2,67(C)	-	-

Paciente 2 da liga de níquel-cromo Wiron 99

Figura A22 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura A23 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura A24 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 após seis meses em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Aumento do MEV			500 x	3000 x		
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3
Ni	65,0	Inicial	64,91	62,99	68,21	61,31
		Após 6 meses	65,66	63,41	67,84	48,08
Cr	22,5	Inicial	21,22	22,04	22,86	9,34
		Após 6 meses	22,61	21,59	22,70	9,88
Mo	9,5	Inicial	11,33	8,58	8,24	6,38
		Após 6 meses	9,63	9,25	8,36	4,36
Nb	-	Inicial	0,88	-	-	3,65
		Após 6 meses	0,86	1,59	0,25	1,84
Si	-	Inicial	1,37	1,10	0,69	4,52
		Após 6 meses	1,06	1,10	0,84	2,81
Fe	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	0,03	-	0,01	-
Ce	-	Inicial	0,26	2,29	-	13,39
		Após 6 meses	0,16	0,79	-	20,54
O	-	Inicial	-	3,01	-	-
		Após 6 meses	-	2,27	-	7,23
La	-	Inicial	-	-	-	1,41
		Após 6 meses	-	-	-	3,43

Paciente 3 da liga de níquel-cromo Wiron 99

Figura A25 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura A26 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes.

Figura A27 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 após seis meses em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Aumento do MEV			500 x	3000 x		
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3
Ni	65,0	Inicial	67,07	29,25	68,10	4,49
		Após 6 meses	65,56	57,20(A)	61,90	9,03(A)
				32,91(B)		27,40(B)
				51,14(C)		
				47,55(D)		
				54,59(E)		49,22(C)
Cr	22,5	Inicial	21,95	10,47	21,70	-
		Após 6 meses	21,94	19,12(A)	20,15	-
				11,28(B)		8,70(B)
				16,89(C)		
				16,84(D)		
				17,58(E)		16,72(C)
Mo	9,5	Inicial	9,84	5,87	9,16	-
		Após 6 meses	9,97	5,81(A)	9,21	-
				3,99(B)		6,44(B)
				4,97(C)		
				5,99(D)		
				8,14(E)		18,62(C)
Nb	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	0,64	-	0,95	5,60(A)
				0,09(B)		5,56(B)
				0,30(C)		
				0,23(D)		
				1,07(E)		7,38(C)
Si	-	Inicial	1,14	1,09	1,04	-
		Após 6 meses	1,14	0,60(A)	0,80	-
				0,42(B)		0,67(B)
				0,38(C)		
				0,61(D)		
				1,15(E)		3,28(C)
Fe	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	0,38	0,10(B)	-	-
Ce	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	0,09(E)	0,35	53,91(A)
				-		29,77(B)
O	-	Inicial	-	22,60	-	16,99
		Após 6 meses	-	1,34(A)	-	15,00(A)
				2,47(B)		6,92(B)
				2,22(C)		
				2,99(D)		
				1,16(E)		-
Ca	-	Inicial	-	2,43	-	-
		Após 6 meses	-	1,23(D)	-	-
Ce	-	Inicial	-	19,50	-	50,31
		Após 6 meses	-	-	-	-

La	-	Inicial	-	4,48	-	13,55
		Após 6 meses	-	-	-	14,53(A)
				-	-	14,53(B)
Nd	-	Inicial	-	4,30	-	7,14
		Após 6 meses	-	-	-	-
Pm	-	Inicial	-	-	-	7,51
		Após 6 meses	-	-	-	-
Ti	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	0,37	-	-	-
C	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	15,93(A)	6,64	-
				48,74(B)		-
				24,10(C)		-
				24,06(D)		-
				15,97(E)		-
Al	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	0,26(E)	-	-
P	-	Inicial	-	0,51(D)	-	-
		Após 6 meses	-	-	-	1,46(C)
F	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	-	-	1,93(A)

Paciente 1 da liga de níquel-cromo Remanium CSe

Figura A28 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura A29 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura A30 – MEV da superfície da prótese do paciente 1 após seis meses em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Aumento do MEV			500 x	3000 x		
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3
Ni	61	Inicial	60,59	1,22	62,31	29,66(A) 35,90(B)
		Após 6 meses	57,31	12,93(A) 20,98(B)	60,19	29,77
Cr	26	Inicial	24,72	13,11	25,04	16,43(A) 15,52(B)
		Após 6 meses	24,18	10,66(A) 14,87(B)	25,01	16,62
Mo	11	Inicial	11,40	7,54	9,92	47,58(A) 41,93(B)
		Após 6 meses	13,88	6,95(A) 8,37(B)	11,20	46,16
Si	1,5	Inicial	2,21	23,56	1,72	6,33(A) 6,65(B)
		Após 6 meses	2,88	27,08(A) 18,54(B)	2,21	7,19
Co	-	Inicial	-	-	-	- -
		Após 6 meses	0,26	- -	0,06	0,12
Fe	-	Inicial	1,08	-	1,01	- -
		Após 6 meses	1,05	0,06(A) 0,22(B)	1,26	0,14
Ce	-	Inicial	-	-	-	- -
		Após 6 meses	-	- 0,34(B)	0,07	- -
O	-	Inicial	-	36,26	-	- -
		Após 6 meses	-	40,94(A) 35,64(B)	-	- -
Al	-	Inicial	-	1,30	-	- -
		Após 6 meses	0,43	1,22(A) 1,02(B)	-	- -

Paciente 2 da liga de níquel-cromo Remanium CSe

Figura A31 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura A32 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura A33 – MEV da superfície da prótese do paciente 2 após seis meses em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Aumento do MEV			500 x	3000 x		
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3
Ni	61	Inicial	59,93	31,64(A)	61,71	36,25(A)
				34,41(B)		28,27(B)
		Após 6 meses	61,15	34,58(A)	63,58	31,53
				42,79(B)		
Cr	26	Inicial	24,37	17,38(A)	24,67	15,53(A)
				15,00(B)		13,08(B)
		Após 6 meses	25,57	15,74(A)	20,09	16,95
				21,92(B)		
Mo	11	Inicial	12,46	37,65(A)	10,63	41,44(A)
				20,00(B)		51,48(B)
		Após 6 meses	9,84	15,58(A)	8,60	44,95
				10,95(B)		
Si	1,5	Inicial	2,30	6,34(A)	1,94	6,77(A)
				10,73(B)		7,18(B)
		Após 6 meses	1,82	12,61(A)	1,31	6,49
				8,98(B)		
Co	-	Inicial	-	-	-	-
				-		-
		Após 6 meses	0,30	0,64(A)	0,38	-
				0,76(B)		
		Inicial	0,94		1,04	-

Fe	-					-
		Após 6 meses	1,12	0,33(A) 0,43(B)	1,03	0,08
Ce	-	Inicial	-	-	-	-
				-	-	-
		Após 6 meses	0,20	-	-	-
				-	-	-
O	-	Inicial	-	6,98(A) 19,86(B)	-	-
				19,79(A) 14,17(B)	-	-
		Após 6 meses	-	-	-	-
				-	-	-
Al	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	0,73(A)	-	-

Paciente 3 da liga de níquel-cromo Remanium CSe

Figura A34 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 500 vezes

Figura A35 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 na análise inicial em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Figura A36 – MEV da superfície da prótese do paciente 3 após seis meses em “backscattering” com aumento de 3000 vezes

Aumento do MEV			500 x	3000 x		
Elemento	Fabricante	Fase	Média	Área 1	Área 2	Área 3
Ni	61	Inicial	60,36	30,58	61,92	36,73
		Após 6 meses	59,39	29,78	61,15	38,53
Cr	26	Inicial	25,31	19,72	25,19	18,81
		Após 6 meses	25,08	22,20	25,38	15,47
Mo	11	Inicial	11,35	7,57	10,00	36,77
		Após 6 meses	11,91	24,34	10,07	38,34
Si	1,5	Inicial	1,92	12,49	1,77	5,76
		Após 6 meses	2,31	14,54	1,77	6,87
Co	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	0,25	-	0,14	0,25
Fe	-	Inicial	1,05	0,59	1,12	0,41
		Após 6 meses	1,06	0,41	1,19	0,54
Ce	-	Inicial	-	-	-	-
		Após 6 meses	-	0,51	-	-
O	-	Inicial	-	25,40	-	1,51
		Após 6 meses	-		-	-
Al	-	Inicial	-	3,65	-	-
		Após 6 meses	-	1,68	0,29	-

ANEXO A - Parecer do Comitê de Ética em Pesquisa

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA

PARECER DE APROVAÇÃO
Protocolo 74/11
CAAE 0084.0.017.000-11

Com base em parecer de relator, o Comitê de Ética em Pesquisa **APROVOU** o protocolo de pesquisa **"Estudos eletroquímicos "in vivo" das ligas de cobalto-cromo e de níquel-cromo utilizadas em estruturas protéticas de implantes orais"**, de responsabilidade do pesquisador Eduardo Inada, sob orientação do Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho.

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, 11 de novembro de 2011.

Profa. Dra. Marcia Turolla Wanderley
Coordenadora do CEP-FOUSP

ANEXO B – Dados das propriedades físico-químicas das ligas utilizadas nesse estudo fornecidos pelos fabricantes nas bulas

Ligas	Starloy C	Remanium 2001	Wiron 99	Remanium CSe	Dan Ceramalloy
Propriedades					
CET	500	(25°C-500°C)	[10 ⁻⁶ K ⁻¹]	(25°C - 500°C)	14,20
Coefficiente de expansão térmica	μm/m.K:14,0 600 μm/m.K:14,3	(K ⁻¹) 14,2 x 10 ⁻⁶	25°C -500°C 13,8 20°C - 600°C 14,0	14 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹	
Intervalo de fusão	1270°C 1370°C	1325°C sólido 1415°C líquido	1250°C 1310°C Temperatura de fundição 1450°C	1260°C sólido 1350°C líquido	1205°C 1250°C
Densidade	8,8 g/cm ³	8,6 g/cm ³	8,2 g/cm ³	8,2 g/cm ³	Peso específico 8,0
Dureza após fundição	(HV10):340	(HV10):336	(HV10):180	(HV10):195	(HV) 300
Limite de elasticidade	(0,2%):630	Módulo de elasticidade 195 GPa	Módulo de elasticidade aprox. 205 GPa	Módulo de elasticidade 170 GPa	-
Resistência à tração	(N/mm ²) 790	(Mpa) 850	Solidez (Rm) (Mpa) 650	Rm 580 MPa	-
Alongamento	(%) 3	(%) 5,5	Flexibilidade dúctil (A5) (%) 25	(A5) 15%	Estiramento 5%
Outros	-	Prova de estresse Rp 0,2 (MPa) 660	Limite de alongamento Rp 0,2 (MPa) 330	Limite de dilatação Rp 0,2 340 MPa	Anti tensão 85 kg / mm