UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE RIBEIRÃO PRETO

Denise Pupim

AVALIAÇÃO DA ALTERAÇÃO DE RUGOSIDADE DE
SUPERFÍCIE E DISPERSÃO DE ÍONS DE LIGAS METÁLICAS
ODONTOLÓGICAS SUBMETIDAS A ENSAIO DE
TRIBOCORROSÃO EXPERIMENTAL

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria da Glória Chiarello de Mattos

Ribeirão Preto

2015

Denise Pupim

**Avaliação da alteração de rugosidade de superfície e
dispersão de íons de ligas metálicas odontológicas
submetidas a ensaio de tribocorrosão experimental**

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia
de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Doutor, junto ao
departamento de Materiais Dentários e Prótese.

Área de Concentração: Reabilitação Oral

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria da Glória Chiarello
de Mattos

Ribeirão Preto

2015

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.

Pupim, Denise

Avaliação da alteração de rugosidade de superfície e dispersão de íons de ligas metálicas submetidas a ensaio de tribocorrosão experimental. Ribeirão Preto, 2015.

110p. : il. ; 30 cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Reabilitação Oral.

Orientadora: Mattos, Maria da Glória Chiarello de.

1. Tribocorrosão 2. Rugosidade. 3. Fundição. 4. Ligas Metálicas. 5. Íons metálicos.

Nome: Pupim, Denise

Título: Avaliação da alteração de rugosidade de superfície e dispersão de íons de ligas metálicas submetidas a ensaio de tribocorrosão experimental

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor, junto ao departamento de Materiais Dentários e Prótese.

Aprovada em: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

A Deus,

eu nada seria sem a fé que tenho nele. Pela sua onipotente presença em minha vida. Por ter sido meu alicerce e consolo nos momentos turbulentos que passei durante a caminhada para a realização de meus sonhos.

À minha família,

em especial meus pais Devanir e Terezinha. Por mais que eu tente, minhas palavras nunca serão suficientes para expressar a gratidão, o amor e o respeito que tenho para com vocês que além de me darem a vida, orientaram meus passos. Foi por vocês que cheguei até aqui e é por vocês que seguirei em frente.

Aos meus irmãos,

Daniel e Lenise, que souberam entender a minha ausência em tantos momentos desde que ingressei na caminhada acadêmica, até a conclusão desta tese. Obrigada pelo carinho, amizade e motivação para continuar na busca dos meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

À Profª Drª Maria da Glória Chiarello de Mattos, por ter me acolhido e confiado no meu trabalho. Obrigada pelas oportunidades que me ofereceu, pela paciência e ajuda em todos os momentos que precisei. Obrigada por abrir as portas desta instituição para que eu pudesse crescer como pessoa e profissional, pelo carinho e cuidado e pela compreensão nos meus momentos de ausência.

À engenheira e técnica de laboratório Ana Paula Macedo. Sua participação foi fundamental para a realização deste trabalho. Não tenho dúvidas que, sem a sua ajuda, nada disso seria possível. Obrigada pelo convívio diário no departamento e ensinamentos passados além dos muros da instituição.

À Profª Drª Iara Orsi, por ter me incentivado a seguir em frente diante das dificuldades, por acreditar no meu potencial e dividir seu conhecimento clínico e acadêmico, me acrescentando valores como profissional e pessoa.

À Profª Drª Rossana Pereira de Almeida Antunes, coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Reabilitação Oral, pelos ensinamentos científicos, carinho e atenção durante meu período como pós-graduanda.

Ao Profº Drº Ricardo Faria Ribeiro, pela amizade, incentivo e por ser exemplo de profissional sério e de extrema competência. Obrigada pelas oportunidades, amizade e ensinamentos.

À Profª Drª Regina Guenka Palma-Dibb, pela amizade, ensinamentos e oportunidades. Por disponibilizar o equipamento para realizar as leituras de rugosidade deste trabalho.

Ao Profº Drº Fernando Barbosa Junior, por realizar as análises de dispersão de íons.

Aos queridos amigos Talita, Rafael Dias, Roque e Michelly pelo apoio nas diversas madrugadas, feriados e finais de semana que fiquei trabalhando sobre esta tese. Por terem feito parte dos meus dias durante minha estadia em Portugal fazendo meus dias mais felizes. Obrigada pelas reuniões, festas e confidências trocadas, pelas lágrimas enxugadas e risos compartilhados.

Às amigas Gabriela Santin e Aline Mori, pela convivência em Ribeirão, amizade, carinho e companheirismo durante o período que moramos juntas.

Aos colegas de doutorado, Eduardo, Izabela, Rafael, Franciele, Talita, Danilo Flamini, Danilo Zapparoli, Raniel, Bruna, Carolina, Suleima e Maurício, por terem feito parte dos melhores momentos que passei nesta instituição. Por terem dividido conhecimento e construído uma amizade além dos muros da faculdade.

Aos técnicos José de Godoi Filho e Luiz Sérgio Soares, por toda atenção, carinho, planejamento e suporte técnico para a realização deste trabalho.

Às técnicas de laboratório Adriana Lapria e Junia Ramos, pelo auxílio e orientações durante a realização dos experimentos.

Aos funcionários do Departamento de Materiais Dentários e Prótese da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, pelos serviços prestados e conhecimento compartilhado além dos corredores e laboratórios da instituição.

Às secretárias da pós-graduação, Fernanda Talita e Regiane, pela presteza e amizade adquiridas ao longo do tempo.

À CAPES pela bolsa de Doutorado concedida.

Ao Programa de Mobilidade Internacional do Banco Santander que permitiu meu intercâmbio para a Universidade do Minho em Portugal, com objetivo de aprender mais sobre a metodologia empregada neste trabalho.

RESUMO

RESUMO

PUPIM D. Avaliação da alteração de rugosidade de superfície e dispersão de íons de ligas metálicas odontológicas submetidas a ensaio de tribocorrosão experimental [tese]. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, 2015. 110p.

Este estudo teve como objetivo avaliar a alteração da rugosidade superficial e a dispersão de íons para o meio após tribocorrosão experimental das ligas CoCrMo, NiCr e NiCrTi, comercialmente utilizadas na fabricação de próteses odontológicas, utilizando solução de saliva artificial (Fusayama) como eletrólito com valores de pH 3,0; 6,5 e 9,0. Foram fundidas 15 amostras de cada liga ($\varnothing 13 \times 2 \text{ mm}$) por chama e 15 por máquina de fundição com atmosfera inerte de argônio, sendo cinco amostras para cada pH analisado. A tribocorrosão experimental foi realizada na configuração esfera sobre superfície, utilizando esfera de zircônia ($\varnothing 10 \text{ mm}$), em equipamento de ciclagem vertical, simulando o movimento do ciclo mastigatório, com aplicação de 5N de carga e monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP). O sistema operou a velocidade de 60 ciclos por minuto, totalizando 7500 ciclos após 15 minutos de ensaio, equivalente ao tempo de contato dental diário. Foi utilizada saliva artificial de pH 3,0; 6,5 e 9,0 e leituras de rugosidade de superfície foram realizadas antes e após os ensaios de tribocorrosão experimental em microscópio confocal a laser. A saliva utilizada foi armazenada em tubos de Falcon DNA-free e submetida à quantificação da dispersão de íons metálicos para a solução, por meio de análise de ICP-MS. O comportamento das ligas em contato com a esfera de zircônia durante o ensaio de tribocorrosão experimental realizado em potencial de circuito aberto foi alterado em função do pH do meio ($P < 0,001$) e da técnica de fundição utilizada ($P < 0,001$). Todas as amostras apresentaram tendência à repassivação após a remoção do contato com a esfera, indicando formação de novo filme protetor na superfície da liga. A liberação de íons foi maior nas amostras fundidas por chama e em contato com pH 3,0 (ácido), sendo o analito níquel liberado em maior concentração ($P = 0,010$). Entretanto, os valores encontrados estão abaixo dos limites indicados como causadores de citotoxicidade e alterações celulares. Os resultados indicam que as amostras fundidas por chama apresentaram rugosidade de superfície estatisticamente maior que as fundidas por plasma ($P = 0,042$), sendo observado nessas amostras a presença de defeitos na superfície e possíveis falhas de fundição que favorecem o processo corrosivo. O pH da saliva e a técnica de fundição exerceram influência sobre o comportamento de repassivação das ligas, rugosidade de superfície e quantidade de íons liberada para o meio, sendo os melhores resultados encontrados quando a técnica de fundição por plasma foi utilizada.

Palavras-chave: Tribocorrosão; Rugosidade; Fundição; Ligas metálicas; Íons metálicos

ABSTRACT

ABSTRACT

PUPIM D. Evaluation of changes in surface roughness and ion release from dental casting alloys after an experimental tribocorrosion process [thesis]. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, 2015. 110p.

The aim of this study was to evaluate the changes in surface roughness and ions release to the environment after experimental tribocorrosion of CoCrMo, NiCr and NiCrTi alloys, commercially applied in dental prosthesis, using artificial saliva solution (Fusayama) as electrolyte with different levels of pH (3.0; 6.5 and 9.0). Fifteen samples were casted by flame from each alloy ($\varnothing 13 \times 2 \text{ mm}$) and 15 by plasma in a casting machine with an inert atmosphere (argon), five samples for each pH analyzed. The experimental tribocorrosion was performed in a ball-on-flat configuration, using a zirconia ball ($\varnothing 10 \text{ mm}$) in vertical cycling equipment, simulating the masticatory cycle movement, applying 5N of load and recording the open circuit potential (OCP). The system operated at 60 cycles per minute, a total of 7500 cycles after 15 minutes, corresponding to the daily tooth contact. Artificial saliva at pH 3.0; 6.5 and 9.0 was used and surface roughness measurements were performed before and after the experimental tribocorrosion tests in a laser confocal microscope. After the tests, the saliva was stored in a DNA-free Falcon tubes and subjected to measurement of the ion release to the solution by means of ICP-MS analysis. The behavior of the alloys in contact with the zirconia ball during the experimental tribocorrosion performed in open circuit potential changed according to the pH ($P < 0.001$) and the casting technique ($P < 0.001$). All samples trended to repassivate when the ball contact was removed, indicating new formation of the protective film on alloy surface. The ion release was higher in the samples casted by flame and in contact with pH 3.0 (acid), nickel analyte being released in a higher concentration ($P = 0.010$). However, the values found are below the limits specified to induce cytotoxicity and cellular changes. The results reflected that the samples casted by flame presented surface roughness statistically greater than those casted by plasma ($P = 0.042$) and it was observed in these samples the presence of surface defects and possible casting flaws that enhance the corrosion process. The pH of the saliva and the casting technique presented influence on the repassivation behavior of the alloys, surface roughness and quantity of ions released into the environment, where the best results were found when the plasma casting technique was used.

Key-words: Tribocorrosion; Roughnes; Casting; Metal alloys; Metallic ions.

SUMÁRIO

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. REVISÃO DE LITERATURA	31
3. PROPOSIÇÃO	47
4. MATERIAL E MÉTODO	51
4.1. Preparo dos corpos de prova	53
4.2. Ensaio de Tribocorrosão Experimental	60
4.3. Análise da Dispersão de íons.....	64
4.4. Avaliação da Rugosidade de Superfície.....	65
4.5. Análise Estatística	67
5. RESULTADOS	69
5.1. Tribocorrosão Experimental.....	71
5.2. Dispersão de íons	76
5.3. Rugosidade de Superfície	82
6. DISCUSSÃO	87
7. CONCLUSÕES	97
8. REFERÊNCIAS.....	101

INTRODUÇÃO

As ligas metálicas são amplamente utilizadas na indústria automobilística, naval, aeronáutica, construção civil, assim como na eletrônica e comunicação. Na Odontologia, são geralmente empregadas na confecção de estruturas de próteses fixas e removíveis, confecção de restaurações, aparelhos ortodônticos e implantes, sendo indicadas por apresentarem propriedades adequadas para esta aplicação, como resistência à corrosão, estabilidade dimensional, superfície passível de polimento e alto módulo de elasticidade (Reclaru, Meyer, 1994; Anusavice, 2005).

Os principais fatores avaliados na escolha das ligas são propriedades físicas, técnicas de fundição, resistência à corrosão, biocompatibilidade e custo do material (Wataha, 2000; Nogués et al., 2008; Espallargas, Mischler, 2011; Guangyan et al., 2012; Luo et al., 2013). As ligas à base de CoCr, NiCr e NiCrTi são alternativas de menor custo e com propriedades satisfatórias para substituir as ligas de ouro e platina (Reclaru et al., 1994; Qiu et al., 2011).

As ligas a base de cobalto-cromo são aplicadas rotineiramente na Odontologia em próteses parciais removíveis por apresentarem rigidez, biocompatibilidade, dureza, resistência à corrosão e custo reduzido (Muñoz, Mischler, 2011; Luo et al., 2013). Entretanto, esse material, assim como as demais ligas metálicas, pode apresentar corrosão quando expostas a fluido eletrolítico, como acontece na cavidade bucal (Guangyan et al., 2012). A adição de cromo favorece a formação da camada passiva de óxido na superfície do metal, que aumenta a resistência à corrosão além de conferir maior resistência à liga (Tuna et al., 2009; Qiu et al., 2011; Luo et al., 2013). As diferenças existentes na composição das ligas promovem diferentes comportamentos eletroquímicos nas próteses quando expostas à meios sujeitos à alterações térmicas e de pH como a cavidade bucal (Meyer, 1977; Al-Hiyasat et al., 2002).

Ligas à base de NiCr são consideradas as ligas de metal básico mais utilizadas na Odontologia. A escolha deste material está associada às suas propriedades de dureza, baixa densidade e resistência à tração, além de apresentar baixo custo e fácil processamento (Sarantopoulos et al., 2010). Elementos como titânio, molibdênio e alumínio podem ser acrescentados à liga para melhorar suas

propriedades físicas e mecânicas (Meyer, 1977; Anusavice, 2005; Bahije et al., 2011). Ligas de NiCrTi são uma alternativa ao NiCr na confecção de próteses parciais removíveis e abutments em prótese sobre implantes, por apresentarem titânio em sua composição, que garante propriedades mecânicas satisfatórias e melhor resistência à corrosão no meio bucal pela formação da camada de óxidos em sua superfície, como o que ocorre nas ligas à base de CoCr (Sartori et al., 2013).

A resistência à corrosão é um fator importante que merece ser observado com atenção por exercer influência sobre a resistência final da prótese, podendo interferir na durabilidade do material, em função da exposição a um meio degradante como a cavidade bucal, com ação sinérgica da mastigação e produtos ácidos da digestão, que ocasionam variações de pH no meio e afetam a estrutura do material (Schiff et al., 2005; Vieira et al., 2006; Bahije et al., 2011).

A cavidade bucal é um meio propenso a todas essas alterações em função da ingestão e da decomposição dos alimentos, que produz ácidos orgânicos alterando o pH do meio, conferindo acidez e facilitando a ocorrência da corrosão das ligas, disseminando os íons juntamente com o fluxo salivar, que podem ser absorvidos pelos tecidos, sendo levados para o organismo dos pacientes (Geurtsen, 2002; Schiff et al., 2005; Nogués et al., 2008; Lucchetti et al., 2015). Somado a isso, a ação das forças mastigatórias sobre o material restaurador forma um conjunto com alto potencial de deterioração, promovendo o desgaste químico por meio da corrosão e desgaste mecânico pela aplicação de força, formando um processo denominado tribocorrosão.

O processo tribocorrosivo acontece em função da associação da corrosão com o desgaste mecânico, que ocorre quando duas superfícies entram em contato, levando à perda de material da superfície. A exposição do material, ao ar ou a meios fluidos como a cavidade bucal, promove a formação de um filme protetor na sua superfície. A espessura e a composição do filme passivo dependem do meio ao qual a liga está submetida (Vieira et al., 2006; Espallargas, Michler, 2011; Luo et al., 2013). Uma vez formada, a camada é constantemente quebrada e reorganizada na superfície da liga, conferindo maior resistência ao processo corrosivo (Vieira et al., 2006). Entretanto, quando este filme é quebrado pelo contato com outra superfície

ou tem sua espessura diminuída pela ação química do meio, a velocidade de corrosão aumenta pela diminuição da proteção oferecida, promovendo a exposição da superfície da liga, aumentando a susceptibilidade à degradação (Vieira et al., 2006; Souza et al., 2009; Abey et al., 2011; Mathew et al., 2012).

Há grande dificuldade para comparar os resultados dos estudos com corrosão de ligas metálicas odontológicas devido às diferenças nas metodologias e materiais testados. Além disso, é muito difícil extrapolar os resultados dos estudos para uma situação clínica, pelo fato de ocorrerem variações de pH e temperatura na cavidade bucal, fluxo contínuo de saliva, atividade microbiológica e atuação de forças oclusais (Nogués et al., 2008).

O conhecimento da interação entre o meio biológico e a liga é de extrema importância para que seja realizada a seleção adequada do material (Qiu et al., 2011). Sob o ponto de vista biológico, a corrosão de uma liga indica que alguns dos elementos presentes no metal podem ser liberados para o meio bucal e possivelmente afetem os tecidos circundantes (Al-Hiyasat et al., 2002). O íon níquel é considerado um dos elementos com maior potencial para causar alergia em seus usuários (Bauer et al., 2006; Liu et al., 2007). Por essa razão, ligas contendo cobalto-cromo e titânio em sua composição são muitas vezes consideradas material de escolha para a confecção das próteses por apresentarem menor potencial alergênico que o níquel (Wataha, 2000; Geurtsen, 2002).

Poucos estudos relatam a influência do processo de fundição e das variações de pH e temperatura do meio sobre o comportamento frente à corrosão e o desgaste das ligas odontológicas (Viennot et al., 2006; Saji et al., 2009; Monroy et al., 2013). Tanto a microestrutura da liga quanto as falhas de fundição podem afetar a quantidade de íons metálicos liberados para o meio bucal e a rugosidade de superfície das estruturas metálicas. Os principais defeitos encontrados em nível de microestrutura são porosidades, microtrincas e alterações na estrutura dendrítica da liga (Saji et al., 2010) que ocasionam maior rugosidade de superfície nas próteses, favorecendo a adesão de microrganismos e consequentemente aumentando o processo de deterioração da peça por meio da biocorrosão ocasionada pela ação dos lipopolissacarídeos (Barão et al., 2014).

A literatura apresenta um número mínimo de estudos a respeito do comportamento de ligas à base de CoCr, NiCr e NiCrTi durante o ciclo mastigatório onde ocorre a ação de forças que podem levar ao desgaste da superfície da liga, aliadas ao processo corrosivo ocasionado pelo meio úmido a que estão expostas. Tendo em vista a ampla utilização ainda hoje destas ligas para a confecção de infraestruturas protéticas na Odontologia, torna-se necessária a realização de estudos para avaliar o comportamento dessas ligas frente aos ensaios tribocorrosivos, simulando o que ocorre durante o ciclo mastigatório, objetivando quantificar a liberação de íons das ligas ocorrida para o meio bucal, além de verificar as alterações estruturais induzidas no material após a realização desses ensaios.

REVISÃO DE LITERATURA

A qualidade dos metais utilizados em Odontologia é determinada por propriedades biológicas que interagem com estruturas bucais, aspectos mecânicos, físicos e inerentes ao processamento e fabricação dos mesmos. A escolha das ligas a serem utilizadas deve ser baseada em princípios como a sua resistência à corrosão, biocompatibilidade e interação do material como o meio circundante e tecidos adjacentes (Reclaru, Meyer; 1994; Dong et al., 1999; Schiff et al., 2002; Grosogeat, Boinet, 2004; Nikolopoulou, 2006; Souza et al., 2009).

Por muitos anos as ligas nobres a base de ouro foram utilizadas na confecção de próteses e restaurações em Odontologia em função das suas ótimas propriedades biológicas, mecânicas e resistência à corrosão (Qiu et al., 2011). Entretanto, sua aplicação tornou-se restrita em função do elevado custo, sendo substituídas por ligas a base de metais não nobres como as ligas de NiCr e CoCr (Kedici et al., 1998; Viennot et al., 2006; Saji, Choe, 2009) e mais recentemente por ligas contendo titânio em sua composição, como NiCrTi e Ti-6Al-4V (Wataha, 2000; Vieira et al., 2006; Abey et al., 2011).

Diferenças na composição das ligas promovem diferentes comportamentos eletroquímicos, alterando a natureza da superfície do material, em função de queimas sucessivas, falta de padronização ou controle durante o processo de fundição e a reutilização de ligas já fundidas (Meyer, 1977; Schiff et al., 2005; Bahije et al., 2011).

Uma das principais alterações que a liga sofre durante o processo de fundição é o aumento da rugosidade de superfície (Anamalay et al., 1995; Lee, Chang, 2001; Felipucci et al., 2011; Davi et al., 2012). Esta característica está fortemente associada à resistência à corrosão do material, existindo uma relação inversa, em que a maior rugosidade de superfície leva à diminuição da resistência à corrosão do material (Bollen et al., 1997; Berger et al., 2006; Vieira et al., 2006; Alves Rezende et al., 2011; Luo et al., 2013). Alterações na microestrutura em função do processo de fundição utilizado e refusão de ligas, assim como exposição a altas temperaturas durante a aplicação e queima da porcelana podem induzir transformações de fase, oxidação e afetar o resultado final das peças protéticas,

prejudicando suas propriedades físicas e mecânicas, além de diminuir sua resistência à corrosão (Qiu et al., 2011; Luo et al., 2013).

Estudo realizado por Mulders et al. (1996) avaliou a influência da composição e do processo de fundição no comportamento corrosivo de ligas de cobalto-cromo, níquel-cromo, prata-paládio, cobre-paládio e cobalto-paládio. Os testes foram realizados utilizando amostras fundidas por plasma em ambiente a vácuo e por chama com injeção por centrifugação, tendo como meio eletrolítico a solução de Fusayama com pH 4,7 a 5,0 e temperatura constante de 37°C. Os autores observaram que não houve influência do processo de fundição na resistência à corrosão das ligas. Entretanto, os métodos de fundição produziram mudanças na rugosidade de superfície e estrutura de cristalização.

A rugosidade de superfície dos metais que constituem uma prótese é de extrema importância, pois afeta diretamente a adesão de microrganismos (Nikawa et al., 2003; Berger et al., 2006; Barão et al., 2014). Bollen et al. (1997) verificaram que para que ocorra a adesão microbiana na superfície das ligas, é necessária rugosidade mínima de 0,2µm, sendo considerado este um valor limite aceitável para a rugosidade de superfície das próteses odontológicas.

O acúmulo de placa bacteriana não depende somente da rugosidade de superfície, mas também de outros fatores como a energia livre de interface para a adesão bacteriana e o valor de pH do meio. Além disso, irregularidades e porosidades presentes na superfície das próteses, oriundas de falhas de fundição ou de processos corrosivos, agem como nichos favoráveis para a retenção de biofilme e conseqüentemente à instalação de processos cariosos nos elementos dentais remanescentes, além do desenvolvimento de doença periodontal (Taylor et al., 1998; Faria et al., 2008; Davi et al., 2012).

Segundo Sutton et al. (2001), as ligas utilizadas na fabricação de próteses parciais removíveis devem apresentar características como baixo peso, alta resistência à corrosão e biocompatibilidade. Entretanto, quando este material entra em contato com a cavidade bucal, suas propriedades podem ser afetadas, por constituir um ambiente desafiador em função da presença de enzimas e oscilações

de pH, além do contato direto com alimentos, bebidas e produtos químicos que podem atacar a superfície das próteses, causando desgastes e diminuindo a sua longevidade.

Bezzon et al. (2004) avaliaram a rugosidade de superfície em ligas metálicas de CoCr e NiCr após a utilização de duas técnicas de fundição, para determinar a influência da rugosidade de superfície sobre a perda de massa após o polimento. As superfícies foram avaliadas quanto à rugosidade com rugosímetro e para perda de massa com uma balança de precisão. Não foram encontradas diferenças estatisticamente significantes para a perda de massa. Entretanto, as ligas submetidas à fundição em atmosfera inerte e injeção a vácuo apresentaram menor rugosidade que as fundidas pela técnica convencional por chama e injeção por centrifugação.

Matkovic et al. (2004) avaliaram a influência da adição de Ni e Mo na microestrutura e propriedades de ligas fundidas à base de cobalto-cromo. As amostras de CoCrNi e CoCrMo foram fundidas por arco voltaico em atmosfera inerte de argônio. Os resultados de dureza e medições de resistência à corrosão revelaram forte influência da composição química e temperatura de fundição na microestrutura da liga. Verificaram que a dureza do material diminuiu com a adição de níquel, mas teve significativo aumento quando o elemento molibdênio foi acrescentado na sua composição, afirmando que as ligas de CoCrNi possuem dureza significativamente menor que as ligas de CoCrMo. Com relação à resistência a corrosão, os autores concluíram que as amostras com adição de molibdênio apresentaram melhor comportamento que contendo adição de níquel, pela microestrutura dendrítica típica e pelo maior teor de cromo, que confere proteção pela formação de uma fina camada passiva de óxido na superfície da liga.

Bauer et al. (2006) avaliaram a microdureza de ligas de NiCr usadas em prótese fixa fundidas sob diferentes condições com injeção por centrifugação: chama; indução eletromagnética em ambiente controlado com argônio; indução eletromagnética em ambiente a vácuo e indução eletromagnética em ambiente não controlado. Os valores obtidos em condições de indução com atmosfera de argônio e indução com ambiente a vácuo foram semelhantes, sendo que os valores obtidos

nas condições de indução em ambiente sem controle e fundição por chama foram inferiores. Os autores concluíram que a dureza das ligas é influenciada pela sua composição e método de fundição utilizado.

O estudo conduzido por Viennot et al.(2006) comparou a resistência à corrosão, em meio contendo saliva artificial, de duas ligas de PdAg com e sem refusão, tendo como controle uma liga de ouro e uma de NiCr fundidas de acordo com recomendações do fabricante. Para cada uma das ligas a base de paládio, foram realizadas três fundições: uma sob as condições recomendadas pelo fabricante revestimento fosfatado livre de grafite; uma reutilizando a botão do canal de entrada e revestimento fosfatado contendo grafite e outra reutilizando produtos de fundições como canais de alimentação e botão do canal de entrada. Os resultados mostraram melhor comportamento das ligas testadas em relação ao controle em função da presença de paládio na sua composição. Também foi observada maior resistência à corrosão quando as ligas foram fundidas seguindo as recomendações do fabricante. O uso de revestimento contendo grafite não apresentou grande influência nos valores de corrosão. Entretanto, a reutilização de canais de alimentação reduziu drasticamente a resistência do material.

Faria et al. (2008) avaliaram a influência da técnica de fundição utilizada na confecção de próteses odontológicas a partir de ligas básicas sobre a citotoxicidade destes materiais. Foram utilizadas duas técnicas de fundição: plasma em atmosfera inerte de argônio com injeção da liga por vácuo-pressão e fundição por chama de GLP, injetado por centrifugação. As amostras após fundição foram colocadas em meio de cultura a fim de avaliar a viabilidade celular tendo como controle poços sem amostras metálicas. Os autores verificaram que na fundição por plasma, Ti-6Al-4V e TiCp apresentaram o maior número de células, seguido por NiCr. No método de fundição por chama todas as amostras apresentaram menos células que o do controle. De modo geral, a liga de NiCr apresentou maior viabilidade celular que as demais ligas, sendo seguida por CoCrMo e NiCrTi. Entretanto, não houve diferença estatisticamente significativa entre a viabilidade celular e o método de fundição utilizado, concluindo que o método de fundição não afeta a citotoxicidade das ligas.

Saji e Choe (2009) avaliaram a influência da técnica de fundição sobre a microestrutura e comportamento corrosivo de ligas de CoCr e NiCr em meio composto por NaCl. As amostras foram fundidas utilizando indução e centrifugação. Os resultados mostraram que o comportamento eletroquímico das ligas foi dependente da microestrutura produzida por cada material, no qual a liga de CoCr apresentou propriedades mais satisfatórias que a liga de NiCr. Entretanto, a técnica de fundição utilizada não apresentou influência estatisticamente significativa sobre o potencial de corrosão encontrado.

McGinley et al. (2011) avaliaram os efeitos da condição de acabamento da superfície e a biocompatibilidade de uma liga de NiCr sobre os queratinócitos bucais. O teste de biocompatibilidade foi realizado por avaliação da viabilidade celular e morfologia, atividade metabólica e toxicidade celular pela presença de marcadores de citocinas inflamatórias. As amostras passaram por polimento com partículas de alumina e controle por polimento convencional. A rugosidade de superfície foi mensurada por perfilometria e a dispersão de íons metálicos avaliada por meio de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Os valores de rugosidade foram estatisticamente menores para as amostras polidas pelo método convencional. Entretanto, a liberação de íons metálicos a partir dessas amostras foi estatisticamente maior que as polidas por partículas de alumina, sendo verificada redução na densidade celular para as amostras polidas e aumento nos marcadores de citocinas inflamatórias após 24h de exposição.

Hedberg et al. (2014) avaliaram a influência da microestrutura de amostras de uma liga de CoCrMo obtida por meio de duas técnicas – fusão a laser e fundição por chama – na resistência à corrosão e liberação de íons metálicos. As amostras fundidas por laser resultaram em estruturas mais homogêneas e com maior resistência à corrosão, consequentemente diminuindo a liberação de íons metálicos para o meio circundante, provavelmente em função do aquecimento rápido e altos gradientes de temperatura durante o derretimento da liga. Os autores concluíram que a susceptibilidade à corrosão assim como a liberação iônica foram maiores à medida que foram encontradas estruturas mais heterogêneas nas amostras, como na fundição convencional por chama.

Swelem et al. (2014) avaliaram a influência do material utilizado na confecção de padrões de cera sobre a porosidade interna e rugosidade de superfície de amostras fundidas em CoCr utilizadas para a fabricação de próteses parciais removíveis. Os autores utilizaram vinte e oito estruturas de prótese parcial removível para Classe III de Kennedy modificação 1 maxilar, sendo metade das amostras fabricadas a partir de padrões de cera convencionais e a outra metade a partir de padrões de material fotopolimerizável. A rugosidade de superfície inicial das amostras foi mensurada com auxílio de um perfilômetro. Radiografias das fundições foram realizadas para quantificar as porosidades em três componentes principais: grampos de retenção, conectores maiores e base da prótese. Os autores não encontraram diferenças estatisticamente significantes para a rugosidade de superfície e porosidade entre os grupos testados, sugerindo que alterações nas infraestruturas possam ser provenientes da técnica de fundição e revestimento utilizados, não sendo significativa a influência do material empregado para confecção do enceramento da estrutura.

Ligas presentes em meio eletrolítico como a saliva e os fluidos biológicos onde a troca iônica é possível, podem sofrer degradação por meio do processo corrosivo, descrito como a deterioração da matéria pela ação agressiva do ambiente ao qual está exposta, atuando por meio de processos químicos e eletroquímicos (Wataha, 2000; Nikolopoulou, 2006; Bahije et al., 2011; Barão et al., 2011), podendo causar alterações como aumento da rugosidade de superfície das próteses (Faria et al., 2008; Souza et al., 2009; Bahije et al., 2011) e liberação dos produtos da corrosão e desgaste para o meio bucal (Wang et al., 1996; Mutlu-Sagesen et al., 2011; Abey et al., 2014;). Esse fato associado à energia livre de interface para adesão bacteriana e o valor do pH do meio podem influenciar e favorecer o acúmulo de resíduos nas próteses, exigindo do paciente maiores cuidados na higienização para que não cause danos ou lesões cariosas aos dentes adjacentes (Nogués et al., 2008; Davi et al., 2012; Barão et al., 2014).

Bayramoglu (2000) afirmou que as características da corrosão das ligas metálicas são dependentes da sua composição, rugosidade de superfície, temperatura e pH do meio, além da presença de agentes que acentuem o processo por meio do desgaste, como a aplicação de cargas oclusais e fatores sistêmicos. O

meio bucal contribui de maneira significativa para que o processo corrosivo seja instalado por ser quimicamente instável e sofrer com aplicação de forças oclusais, que somadas ao processo corrosivo aumentam o desgaste das ligas (Mathew et al., 2012; Luo et al., 2013).

A qualidade das ligas metálicas utilizadas em Odontologia é determinada por fatores como a interação dessas estruturas com o ambiente bucal, além de aspectos estruturais e físicos que as compõem (Geurtsen, 2002). As propriedades corrosivas das ligas metálicas são dependentes de variáveis como composição, densidade de corrente, rugosidade de superfície, grau de oxidação, acidez (pH) e temperatura do meio além da presença de agentes inibidores da corrosão (Kedici et al., 1998; Geurtsen, 2002; Espallargas, Mischler, 2011). O processo corrosivo pode ser exacerbado pela ingestão de bebidas e alimentos, assim como pela presença de microrganismos com a consequente produção de metabólitos, incluindo ácidos orgânicos e inorgânicos, que alteram o pH na superfície da liga, modificando a composição do meio no qual o material está imerso, levando a reações eletroquímicas e consequentemente ao processo corrosivo (Schiff et al., 2002; Vieira et al., 2006; Souza et al., 2009; Abey et al., 2011; Bahije et al., 2011; Barão et al., 2011; Mathew et al., 2012; Abey et al., 2014 Barão et al., 2014).

Kedici et al. (1998) afirmaram que a tendência à corrosão dos metais está relacionada com a sua posição na série eletromotriz. Os graus de potencial de eletrodo podem alterar em função da composição das ligas, condições do meio circundante ou alterações presentes na superfície da liga. Foram avaliadas 17 ligas quanto ao potencial corrosivo em função de diferentes valores do pH simulando as condições do meio bucal, sendo determinados os parâmetros: taxas de corrosão, potencial de corrosão e mudanças nas curvas de Tafel. Todas as ligas testadas apresentaram liberação de íons em meios potencialmente corrosivos. A liga a base de titânio exibiu menor tendência à corrosão. Entretanto, as ligas a base de cobalto e estanho foram mais suscetíveis ao processo corrosivo. Ligas com ferro e cobre apresentaram maior corrosão em meio ácido, ao contrário das ligas contendo níquel, cromo e molibdênio, que se mostraram mais resistentes nesse meio.

Barão et al. (2014) avaliaram a adesão de *Porphyromonas gingivalis* em superfícies corroídas de Tícp e liga Ti-6Al-4V. As amostras foram polarizadas anodicamente em meio a base de saliva artificial com pH 3,0, 6,5 e 9,0, utilizando amostras não corroídas como controle. Foram realizadas medidas de rugosidade de superfície antes e depois da corrosão e inoculadas em meio anaeróbio a 37°C contendo *P. gingivalis*. Os autores encontraram adesão estatisticamente maior nas duas ligas que sofreram corrosão, sendo mais pronunciada a colonização nas amostras de Tícp, mas sem diferença estatisticamente significativa entre as ligas. Não foi encontrada correlação significativa entre a rugosidade da superfície a adesão de *P. gingivalis*, levando a conclusão que maior grau de corrosão da superfície pode promover aumento na fixação de patógenos orais promovendo biocorrosão da liga.

A Solução de Fusayama (1963) é descrita na literatura como aquela que apresenta maior proximidade com os valores obtidos em testes com saliva humana (Leung, Darvell, 1997). Deste modo, a saliva artificial é normalmente utilizada como eletrólito de escolha nos estudos de corrosão dos materiais metálicos odontológicos pelo fato de ser de fácil aquisição e simular, de maneira satisfatória, o meio úmido da cavidade bucal ao qual as ligas estão expostas, atuando como uma célula eletroquímica (Abey et al., 2011).

Tendo em vista que o pH da saliva não é constantemente neutro, este fator pode contribuir para o processo corrosivo das ligas. A combinação de reações químicas e ação mecânica pode levar a degradação do complexo da camada do filme passivo da superfície das ligas, ocasionando a exposição da liga e consequentemente a corrosão da superfície (Meyer, 1998; Dong et al., 1999; Schiff et al., 2002; Grosogeat, Boinet, 2004; Nikolopoulou, 2006; Souza et al., 2009; Mathew et al., 2012).

A ingestão de alimentos, o uso de produtos para higiene bucal, a idade dos pacientes, doença periodontal, fumo e a presença de doenças sistêmicas ou infecções são fatores que podem influenciar na corrosão das ligas (Nakagawa et al., 1999; Nakagawa et al., 2002; Schiff et al., 2002; Vieira et al., 2006; Souza et al., 2009; Abey et al., 2011; Barão et al., 2011; Davi et al., 2012; Felipucci et al., 2012;

Abey et al., 2014). O pH pode tornar-se ácido, assumindo valores por volta de 3,5 caso aconteça ingestão de alimentos ácidos, bebidas ou mesmo quando o indivíduo possui alguma doença sistêmica. Da mesma forma, o pH também pode assumir valores básicos, quando alimentos alcalinos como o leite, grãos e vegetais são ingeridos (Vieira et al., 2006; Abey et al., 2011; Barão et al., 2011; Abey et al., 2014).

Os maiores problemas relatados na utilização de ligas metálicas são relacionados ao desgaste ocasionado pelo contato metal-metal, produzindo partículas nanométricas que, quando interpostas entre o metal e a fonte aplicadora de força, resultam no processo tribocorrosivo, uma associação entre a ação química da corrosão proporcionada pelo meio e o desgaste mecânico provocado pela aplicação de uma carga sobre a amostra (Barão et al., 2011; Luo et al., 2013; Zeng et al., 2014).

Mathew et al. (2012) avaliaram o efeito da tribocorrosão na degradação do TiCp utilizado em implantes dentários, variando a condição do meio bucal simulando pH 3,0, 6,0 e 9,0. Os resultados indicaram aumento na capacitância eletroquímica após o desgaste em pH 3,0 e 6,0. Na presença de cargas tribológicas, a elevação da corrente foi maior em pH 6,0, sugerindo aumento do desgaste em valores de pH próximos ao neutro na presença de movimento, possivelmente em função da camada protetora passiva não ser formada de maneira efetiva, resultando em mais produtos da tribocorrosão na superfície, aumentando a exposição da liga ao meio corrosivo.

Abey et al. (2014) realizaram estudo para determinar a influência do pH do meio contendo saliva artificial sobre a corrosão do TiCp. Utilizaram discos de TiCp limpos e polidos de acordo com preparação metalográfica padrão e saliva artificial como eletrólito, com valores de pH 3,0; 4,5; 6,0; 6,5; 7,5 e 9,0. Os autores encontraram mudança no comportamento corrosivo em cada pH analisado, com menor resistência sendo registrada em pH 7,5. Foi observada, em microscopia eletrônica de varredura, considerável corrosão na superfície em pH 6,5, 7,5 e 9,0, onde sugere-se que este comportamento indique que, embora uma camada passiva seja formada na superfície da liga devido sua alta reatividade, a mesma tenha tendência a apresentar irregularidades ou poros, levando à dissolução, exposição da

superfície à corrosão e consequentemente à liberação de íons metálicos para o meio.

Durante a fricção, a dissipação de energia é frequentemente influenciada por reações químicas, levando à formação de uma fina camada protetora à base de óxido sobre a superfície das ligas, com aproximadamente 1-10nm de espessura (Wood, 2010), que a protege contra a ação agressiva do meio.

O filme cria uma superfície passiva, mas o fluxo de líquidos assim como o contato com partículas sólidas pode remover mecanicamente partes desse filme, permitindo que a transferência de cargas ocorra, levando à corrosão da superfície. O contato deslizante entre esfera e liga resulta no aumento da temperatura da superfície, expondo áreas que são fortemente reativas com o meio (Viennot et al., 2006).

Com relação aos tecidos bucais, a corrosão pode exibir efeitos deletérios biológicos, funcionais e estéticos, juntamente com a dissolução de íons metálicos, alterando as propriedades da liga, levando ao insucesso das próteses (Leung, Darvell, 1997; Reclaru, Meyer, 1994; Vieira et al., 2006; Alves Rezende et al., 2011; Luo et al., 2013).

O íon níquel é um dos elementos com maior potencial alergênico (Qiu et al., 2011). Por esta razão, ligas como CoCr e a base de titânio são escolhidas muitas vezes como alternativa para a confecção de próteses.

A quantificação dos elementos liberados durante o processo corrosivo e desgaste das ligas em contato com soluções eletrolíticas pode ser realizada por meio de técnicas analíticas como a Espectrometria de Absorção Atômica e a Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente. Esta última tem a possibilidade de análise rápida e multielementar, com alta sensibilidade para aproximadamente 90% dos elementos presentes na tabela periódica, mesmo em concentrações extremamente baixas, na ordem de partes por bilhão (ppb) ou micrograma por litro ($\mu\text{g/L}$) (Elshahawy et al., 2009; Mutlu-Sagesen et al., 2011).

A corrosão pode acarretar consequências como resultado da alteração das características estruturais e superficiais da liga metálica, liberando partículas metálicas que podem ser ingeridas pelo paciente ao longo do tempo com a utilização das próteses, afetando outras propriedades da liga como a estética, resistência e biocompatibilidade em função da liberação íons metálicos (Espallargas, Mischler, 2011; Luo et al., 2013). Os efeitos adversos relatados por pacientes são geralmente em decorrência do processo corrosivo, que resulta na liberação de íons que interagem com células e tecidos adjacentes causando irritação e sensibilidade sendo distribuídos ao organismo todo por meio da circulação sanguínea (Geurtsen, 2002). Reações locais e sistêmicas de muitos metais têm sido observadas, em que o íon níquel tem se mostrado o elemento com maior frequência em provocar alergia nos indivíduos.

O potencial cancerígeno é uma das maiores preocupações em relação aos implantes dentários, próteses odontológicas e demais ligas metálicas utilizadas na cavidade bucal e outras partes do organismo. Memoli et al. (1986) relataram leve aumento na ocorrência de sarcomas em ratos quando receberam dispositivos a base de cobalto, cromo ou níquel, sendo observado também significativo aumento no número de sítios tumorais em cães e gatos que receberam implantes de aço inoxidável. Entretanto, até o presente momento, tumores malignos associados a implantes ou próteses em humanos não foram relatados na literatura.

Geurtsen (2002) relatou que ligas a base de níquel revelam significativo aumento na corrosão e liberação de íons em pH ácido (pH 1 a 4). Entretanto, ligas com elementos como ouro, paládio e titânio em sua composição não parecem ser afetadas por baixos valores de pH do meio.

Os íons metálicos liberados a partir das ligas não apenas produzem efeitos adversos na morfologia, viabilidade e índices de proliferação celular de fibroblastos gengivais, como também resultam no aumento de citocinas e interleucinas 2 e 6 (Shettlemore, Bundy, 2002; Geurtsen, 2002; Guangyan et al., 2012; Wataha, 2002; Schmalz. Garhammer, 2002; López-Alías et al., 2006; Issa et al., 2008; Baricevic et al., 2012). A resposta biológica frente à liberação desses íons depende do elemento liberado, da quantidade disponível no meio e duração da

exposição nos tecidos (Wataha, 2000). Metais como o níquel ou cobre podem produzir toxicidade e inflamação gengival, sendo responsáveis por descoloração e hiperplasia gengival, causando danos ao paciente (Meyer, 1977; Wataha, 2000; Schmalz, Garhammer, 2002).

Wang et al. (1996) avaliaram os efeitos da presença de íons metálicos no meio sobre a liberação de citocinas, proliferação e efeitos citotóxicos sobre as células. Os autores verificaram que a liberação de interleucinas foi acentuada pelos íons titânio, cromo e cobalto, enquanto para os fatores de necrose tumoral houve maior expressão na presença de cromo e titânio. Esses íons também acentuam a proliferação de monócitos e macrófagos. De modo geral os metais não reduziram a viabilidade celular ou induziram lesão celular após um período de 72 horas de incubação. Os dados encontrados pelos autores sugerem que os três metais encontrados em concentrações clinicamente relevantes foram capazes de modular a expressão de citocinas, mas não induziram efeitos citotóxicos.

Al-Hiyasat et al. (2002) avaliou a liberação iônica in vitro e os efeitos citotóxicos de sete ligas disponíveis comercialmente: uma liga nobre e seis ligas básicas, incluindo quatro ligas de NiCr (Remanim Cs, Heranium NA, Wiron 99 e CB Soft), uma liga de CoCr (Wirobond C) e uma liga a base de Cu (Thermobond). Dez espécimes de cada liga foram fundidos e acondicionados em água destilada a 37°C durante 72 e 168 horas. Os meios de condicionamento foram testados para a viabilidade celular de fibroblastos utilizando o ensaio MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2yl)-2,5-difenil brometo de tetrazolina). Quanto ao tempo de imersão das amostras, os autores encontraram maior concentração de íons metálicos após 168 horas. A menor liberação iônica foi registrada para a liga nobre, não apresentando efeitos citotóxicos. Por outro lado, a liga a base de cobre foi a que apresentou a maior liberação iônica, acompanhada pela liga de NiCr. Os extratos foram significativamente mais tóxicos que os encontrados nas outras ligas. A liga de CoCr foi a que apresentou menor liberação de íons e com menor potencial citotóxico. Os autores concluíram que o tempo de condicionamento é proporcional à quantidade de íons metálicos liberados para o meio e o teor de Cr e Mo na liga pode ser responsável pela proteção da liga, diminuindo a dissolução, enquanto que o teor de

cobre a torna mais susceptível ao processo corrosivo e dissolução, sendo consequentemente mais citotóxica.

Reddy et al. (2011) relataram que a refusão de ligas afeta a composição e a liberação de íons metálicos para o meio, aumentando sua citotoxicidade. Os autores avaliaram a liberação de íons metálicos a partir de ligas de NiCr fundidas conforme recomendação do fabricante, combinada com 50% de liga já fundida e 100% de liga refundida, que estiveram em meio de Eagle modificado durante três dias a 37°C. A avaliação da quantidade de íons metálicos liberados foi realizada por ICP-MS e a avaliação da citotoxicidade pela viabilidade de fibroblastos. A refusão das ligas aumentou significativamente a liberação de íons metálicos e a citotoxicidade do meio, sendo os menores valores registrados quando foi seguida a técnica preconizada pelo fabricante para o processo de fundição para obtenção de estruturas metálicas.

Beck et al. (2012) avaliaram a liberação de íons metálicos a partir de ligas experimentais de CoPdCr e NiPdCr em comparação às ligas tradicionais de NiCr e CoCr. As amostras de cada liga foram fundidas e imersas em meio contendo ácido láctico e solução de NaCl durante sete dias a 37°C. Após esse período, as soluções foram analisadas por meio de ICP-MS para determinar a liberação iônica. Os autores verificaram que a liberação de íons era estatisticamente maior para a liga de CoPdCr quando comparada à liga de CoCr. Entretanto, não encontraram diferença estatisticamente significativa para as ligas NiPdCr e NiCr, levando à conclusão de que as propriedades da liga de CoCr foram comprometidas pela adição do elemento Pd na sua composição, aumentando sua corrosão e liberação de íons para o meio.

Ristic et al. (2014) analisaram e compararam a corrosão e citotoxicidade de uma liga de NiCr fundida por chama, para confecção de próteses odontológicas, tendo visto que esta liga é amplamente utilizada nas reabilitações orais mas é fonte de preocupação permanente com relação à sua biocompatibilidade em função da liberação de íons com potencial alergênico como o níquel. Foram utilizadas amostras sólidas na forma de barras e partículas obtidas a partir da raspagem das mesmas. As amostras foram acondicionadas em meio de cultura contendo 10% de soro fetal bovino (meio RPMI 1640), em incubadora com 5% de CO₂ durante 72

horas a 37°C, sendo utilizado ICP-MS para avaliar a liberação de íons metálicos e ensaio MTT para mensurar a citotoxicidade. Os autores verificaram que a liberação de Ni e Mo foi significativamente maior nas amostras em forma de partículas quando comparadas às compactas. Da mesma forma, amostras em partículas apresentaram maior potencial citotóxico, sendo que as amostras compactas não apresentaram citotoxicidade em qualquer uma das diluições utilizadas no teste MTT. Dessa forma, os autores concluíram que as partículas de NiCr analisadas apresentaram menor resistência à corrosão e menor biocompatibilidade em função da citotoxicidade apresentada quando comparadas às amostras compactas convencionais. Estes resultados poderiam afetar a saúde dos usuários tendo em vista a utilização em longo prazo desses materiais na cavidade bucal.

Lucchetti et al. (2015) analisaram a liberação de íons Cr, Co e Fe a partir de três ligas de CoCr usualmente aplicadas na confecção de próteses odontológicas, sendo uma fundida, uma proveniente de fusão a laser e outra usinada, em contato com saliva artificial em pH 2,3 e 6,5, e solução salina a 0,9% com pH 7,1. As amostras também foram incubadas na presença da bactéria *Eikenella* em meio específico, para que então as soluções fossem analisadas por meio de espectrometria de absorção atômica após 15 e 30 dias no teste de corrosão química e 30 dias no teste de biocorrosão, para quantificar os íons liberados nas diferentes soluções. Os autores encontraram a maior liberação de íons após 30 dias de incubação, sendo os valores encontrados baixos, estando próximos ao limite de detecção. Com relação ao tempo de imersão, não foram encontradas diferenças estatisticamente significante entre as ligas avaliadas. Entretanto, em pH ácido a liberação de íons foi estatisticamente maior. A exposição das amostras ao meio contendo bactérias não apresentou diferença estatisticamente significante para a resistência à corrosão, sendo comprovada a resistência das ligas testadas e sua indicação para uso em meio bucal.

PROPOSIÇÃO

Este estudo teve como objetivo avaliar a alteração da rugosidade de superfície e a dispersão de íons para o meio após tribocorrosão experimental das ligas CoCrMo, NiCr e NiCrTi, comercialmente utilizadas na fabricação de próteses odontológicas, utilizando solução de saliva artificial (Fusayama) como eletrólito com valores de pH 3,0; 6,5 e 9,0, por meio de:

- Acompanhamento do Potencial de Circuito Aberto (OCP) e a influência do tipo de fundição utilizada e variação do pH salivar no comportamento tribocorrosivo experimental das ligas utilizadas;
- Mensuração tridimensional das alterações de rugosidade de superfície produzidas pela exposição das ligas ao processo tribocorrosivo experimental e às variações de pH por meio de microscopia confocal a laser;
- Quantificação da liberação de íons metálicos por meio de ICP-MS.

MATERIAL E MÉTODO

4.1. Preparo dos corpos de prova

Para a realização do estudo foram utilizadas três ligas metálicas disponíveis comercialmente para fundição de infraestruturas em Odontologia: CoCr (DFS, Ländenstrabe, Riedenburg, Germany), NiCr (Vera Bond 2®, Aalba Dent, Inc., Cordelia, CA, EUA) e NiCrTi (Vi Star; Talladium Inc., Valencia, CA, USA). A composição normal das ligas utilizadas está representada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição das ligas CoCr, NiCr e NiCrTi

Liga	Composição (%wt)										
	Co	Ni	Cr	Mo	W	Ti	Si	Nb	Al	Mn	Fe
CoCr	61	-	24	2,5	8	-	1	1	-	1	1
NiCr	-	75,55	11,5	3,5	-	-	3,5	4,25	2,2	-	-
NiCrTi	-	72	17	4,5	-	6	-	-	-	-	-

Foram confeccionados 90 padrões em cera (Schuler Dental, Ulm, Alemanha) no formato de disco, com dimensões de 13mm de diâmetro x 2mm de espessura, padronizados com auxílio de uma matriz de teflon fabricada pela Oficina de Precisão do Departamento de Materiais Dentários e Prótese da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto – FORP/USP, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil (Figura 1).

Figura 1. A) Matriz de teflon para obtenção dos padrões de cera. B) Matriz com espaçador posicionado para garantir a espessura padronizada de 2mm.

Os padrões foram confeccionados com cera amarela para escultura Renfert rewax (Renfert GmbH, Hilzingen, Alemanha), liquefeita em plastificador com controle digital de temperatura (Hotty Led, Renfert GmbH, Hilzingen, Alemanha) e mantido a 90°C. O interior da matriz de teflon foi devidamente isolado com vaselina sólida (LBS Laborasa Ind. Far. LTDA, São Paulo, SP, Brasil), para que então a cera fosse inserida na matriz com auxílio de um conta-gotas.

Após a solidificação total da cera em temperatura ambiente, os excessos foram removidos e cada padrão recebeu um canal de alimentação com câmara de compensação grande (Figura 2), sendo armazenados em recipiente tampado com água destilada. Em seguida, os padrões foram posicionados em base formadora de cadinho com três padrões cada base (Figura 3), mantendo distância das paredes do anel, sendo destinada randomicamente uma amostra para cada um dos três valores de pH a serem analisados. Os padrões de cera receberam aplicação de líquido redutor de tensão superficial (Surfacer - Polidental LTDA, Cotia, SP, Brasil) e foram incluídos em anéis de fundição.

Figura 2. Padrões obtidos em cera e canal de alimentação posicionado

Figura 3. Padrões posicionados em base formadora de cadinho

Foram utilizados anéis de silicone para a inclusão dos padrões a serem fundidos por maçarico e anéis metálicos para a fundição por arco voltaico (Figura 4). Os anéis metálicos receberam alívio para permitir a expansão do revestimento no interior do anel de fundição. Para a inclusão dos anéis, foi utilizado o revestimento fosfatado Heat-Shock (Polidental, Cotia, SP, Brasil) proporcionado de acordo com as orientações do fabricante (Figura 5), misturado mecanicamente a vácuo durante 60 segundos (Turbo-mix, EDG, Equipamento e Controle Ltda, São Carlos, Brasil) e vertido sob vibração no anel para fundição.

Figura 4. Anéis de fundição utilizados; A) Silicone para fundição por maçarico; B) Metal para fundição por arco voltaico

Figura 5. Revestimento fosfatado

Após a inclusão, foi respeitado o tempo de presa de aproximadamente 1 hora para que então o conjunto fosse removido do anel e levado ao forno convencional (Forno EDG 7000, EDG, Equipamentos e Controle Ltda, São Carlos, SP, Brasil) para volatilização da cera (Figura 6), seguindo protocolo recomendado pelo fabricante de aquecimento a 300°C por 30 minutos, manutenção da temperatura a 950°C por 120 min e 900°C de temperatura final. Assim que o anel atingiu a temperatura recomendada para a queima, o mesmo foi removido do forno e levado para ser fundido de acordo com a técnica escolhida para cada grupo.

Figura 6. Forno para volatilização da cera

Metade dos padrões (n=45) foi fundida por meio da técnica do maçarico sob chama de gás acetileno-oxigênio (G1) com injeção da liga por centrifuga convencional (Centrífuga Elétrica SL, EDG, São Carlos, SP, Brasil) (Figura 7), e a outra metade por meio de arco voltaico com atmosfera inerte de argônio (G2) (Discovery Plasma, EDG, São Carlos, SP, Brasil) e injeção da liga por vácuo-pressão (Figura 8), totalizando 90 pastilhas.

Figura 7. Fundição com maçarico e injeção da liga por centrifugação

Figura 8. Máquina de fundição por arco voltaico e injeção por vácuo-pressão

Após a fundição e resfriamento dos anéis, foi utilizado um martelo para a desinclusão dos anéis e remoção do revestimento aderido. Os canais de alimentação fundidos foram separados e os excessos das laterais dos corpos de prova removidos com o auxílio de disco de carborundum (Dentorium, New York, USA) (Figura 9). Em seguida, foi realizado o polimento inicial com lixa abrasiva de granulação 150 (Norton Abrasivos Brasil, Saint-Gobain, França) em toda superfície da pastilha.

Figura 9. Amostras desincluídas e com os canais de alimentação removidos

O polimento subsequente foi realizado apenas na face que seria exposta durante o ensaio, girando em 90° o disco a cada alteração na granulação de lixa, com sequência de diminuição gradual da granulação - 240, 400, 600, 1000, 1200 e 2000 em politriz (Lixadeira e Politriz, modelo PFL, Fortel Ind e Com. Ltda, São Paulo, SP, Brasil) (Figura 10).

Figura 10. Politriz

As amostras passaram por polimento final com disco de pano embebido em solução lubrificante e pasta de suspensão de diamante nas granulações 3 e 1 μm (Struers, Glasgow, UK) 30 minutos antes do ensaio tribocorrosivo (Figura 11).

Figura 11. Soluções lubrificantes e suspensão de diamante

Após o polimento, as amostras foram limpas em cuba ultrassônica com álcool isopropílico por 15 minutos e água destilada por 10 minutos, seguido por secagem com jato de ar quente utilizando secador de cabelo.

4.2. Ensaio de Tribocorrosão Experimental

Para a realização desta etapa, foi projetada pela Oficina do Departamento de Materiais Dentários e Prótese da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, FORP/USP, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, uma caixa em acrílico com um dispositivo circular ao centro para alojar a amostra a ser ensaiada (Figura 12). O suporte da amostra foi fabricado em teflon para evitar o contato do eletrólito com qualquer tipo de metal que não fosse proveniente da amostra ensaiada, uma vez que a solução seria recolhida e armazenada para aferição dos íons metálicos liberados durante o ensaio de tribocorrosão. A pastilha foi delimitada por “o-ring” colocado no suporte de teflon que garantia que a área exposta fosse padronizada em $3,64\text{cm}^2$. Os eletrodos utilizados foram fixados nas margens da caixa para impedir a movimentação dos mesmos durante o ensaio (Figura 13).

Figura 12. Dispositivo em acrílico para realização do ensaio de tribocorrosão

Figura 13. Dispositivo em acrílico com eletrodos e amostra posicionados

Os testes foram realizados usando um sistema de três eletrodos, consistindo a amostra metálica como eletrodo de trabalho, o eletrodo calomelano

como eletrodo de referência (SCE-B20B110, Radiometer Analytical, Copenhagen, Dinamarca) e eletrodo de platina como auxiliar (Wire B35M110, Radiometer Analytical, Copenhagen, Dinamarca) (Figura 14). As medidas eletroquímicas foram registradas por meio de um potenciostato (PGP 201, Radiometer Analytical, Copenhagen, Dinamarca) controlado por computador, utilizando o software Voltamaster-4 (Voltamaster, Radiometer Analytical, Copenhagen, Dinamarca) (Figura 15).

Figura 14. Eletrodos utilizados no ensaio; A) Eletrodo Calomelano; B) Eletrodo de platina

Figura 15. Potenciostato Voltalab

A solução preconizada como eletrólito foi a solução de Fusayama, constituída por NaCl (400mg/L), KCl (400mg/L), $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (795mg/L), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (690mg/L), $\text{NaS} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (5mg/L) e uréia (1000mg/L), diluídos em água destilada. Foram escolhidos três valores de pH para a realização dos testes simulando as alterações de pH encontradas na cavidade bucal induzidas pela ingestão de alimentos e bebidas ao longo do dia, sendo eles pH neutro (6,5), ácido (3,0) pela adição de 1mL de ácido cítrico até que fosse atingido o valor estimado e

básico (9,0), pela adição de NaOH, seguindo modelo utilizado no estudo de Barão et al. (2012).

O teste de tribocorrosão foi realizado *in vitro*, expondo cada amostra ao meio eletroquímico em ambiente com temperatura controlada, mantida em aproximadamente 37°C. Para exercer a função de tribômetro, foi desenvolvido um equipamento para a realização da simulação do contato dental durante o ciclo mastigatório (Oficina do Departamento de Materiais Dentários e Prótese da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, FORP/USP, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil) (Figura 16).

Figura 16. Máquina utilizada para simular o contato dental

Em função das limitações do aparelho, foi utilizada a técnica de monitoramento do potencial de corrosão, sendo avaliada a evolução do potencial antes, durante e após o contato com a amostra. Como antagonista, foi utilizada uma esfera de zircônia (Só Esferas Comércio de Esferas LTDA, São Paulo, SP, Brasil), com 10mm de diâmetro, colocada em anteparo de teflon que permitia o contato pontual da esfera com a amostra, com carga de 5N para que não fossem produzidas deformações elásticas na superfície da amostra (Figura 17). A esfera era trocada a cada nova amostra ensaiada para evitar a possível contaminação da nova amostra e da solução com o ensaio anterior. A escolha de uma esfera cerâmica é justificada pela sua resistência e por não apresentar componentes metálicos que interfiram com os elementos da liga.

Figura 17. Sistema montado com esfera em posição

O contato realizado entre esfera e pastilha teve duração de quinze minutos, simulando o período aproximado em que os dentes permanecem em contato, durante a mastigação, deglutição e fala em 24 horas (Graf, 1969; Okeson, 2003). O sistema operou utilizando um motor de indução monofásico de 1750 rotações por minuto (rpm) em conjunto com redutor variável, possibilitando o ajuste da velocidade mais adequada ao ensaio. Foi utilizada uma frequência de 1Hz, com velocidade de 60 ciclos por minuto, totalizando 7500 ciclos após 15 minutos de ensaio.

A condição de potencial em circuito aberto foi utilizada para o ensaio de tribocorrosão, permitindo monitorar as variações no potencial durante o experimento. A máquina de ensaios esteve isolada durante os testes, com temperatura ambiente controlada, estando livre de impacto ou vibrações que pudessem causar alteração na estabilidade do potencial de circuito aberto (OCP), interferindo no desenvolvimento do teste. As amostras foram primeiramente imersas no eletrólito até que o potencial se encontrasse estável, por um período de aproximadamente duas horas, para possibilitar a formação de um filme passivo homogêneo sobre a superfície da liga; em seguida, teve início o contato entre a esfera de zircônia e a superfície exposta da amostra, sendo registrado o valor de OCP durante 15 minutos do ensaio. No final do teste tribocorrosivo, o antagonista foi removido e então aguardado o tempo suficiente até que o OCP alcançasse valores próximos à estabilidade registrada antes do ensaio, permitindo a repassivação da superfície da

4. MATERIAL E MÉTODO

liga. O potencial foi registrado em três momentos: antes, durante e após o término do contato esfera-amostra, conforme indicado na Figura 18.

Figura 18. Representação do experimento eletroquímico realizado em Potencial de Circuito Aberto (OCP) durante o ensaio de tribocorrosão

4.3. Análise da Dispersão de íons

Após o ensaio, as soluções utilizadas em cada liga foram armazenadas em tubo de Falcon DNA-free (LMP Produtos e equipamentos para laboratório, Ribeirão Preto, SP, Brasil) identificado com o número da amostra, liga utilizada, técnica de fundição e pH da solução, para realizar o cálculo da concentração de íons resultantes do desgaste, por meio da análise de espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) disponível na Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (Figura 19).

Figura 19. Aparelho para análise de ICP-MS

Do total de 100ml armazenados de cada amostra ensaiada, foi aliquoteado 1µL de solução e adicionados 4,9mL de ácido nítrico a 2% previamente bidestilado a 70% pela adição de 24ml de ácido nítrico para 800ml de água deionizada.

A análise foi realizada num espectrômetro de massa com plasma acoplado (Perkin Elmer DRC II, PerkinElmer do Brasil LTDA, São Paulo, SP, Brasil) e buscou traços dos íons níquel, cromo, cobalto, molibdênio e titânio liberados durante o ensaio de tribocorrosão. Tendo em vista os baixos valores esperados na concentração de cada íon, previamente à análise foi realizada uma calibração do aparelho nas concentrações de 2, 5, 10, 20, 50 e 100ppb, a fim de verificar as faixas de leitura alcançadas pelo equipamento. Os resultados foram replicados três vezes e as concentrações dadas em parte por bilhão (ppb), correspondendo a µg/L.

4.4. Avaliação da Rugosidade de Superfície

Após o polimento, a rugosidade de superfície inicial das amostras foi avaliada por meio de microscópio confocal a laser (LEXT OLS 4000, Olympus Corporation, Tokyo, Japan) que permite que seja realizada a avaliação tridimensional da rugosidade de superfície das áreas expostas ao feixe de laser em parâmetro Sa (Figura 20). Foi utilizada objetiva de 5x com aumento final de 117x, empregando o cut off de 80µm e λ_c 80um a fim de obter a conformação da topografia dos espécimes previamente ao teste de tribocorrosão, dispensando o preparo prévio das amostras ou a leitura em rugosímetro convencional que poderia danificar a superfície das amostras prejudicando os resultados do teste de tribocorrosão.

Figura 20. Microscópio confocal a laser

Foram realizadas três leituras da superfície da amostra previamente ao ensaio de tribocorrosão e outras três após, a fim de quantificar a alteração de superfície provocada pelo pH da solução na superfície dos espécimes e comparar a qualidade da fundição obtida em cada uma das técnicas utilizadas, verificando se existe influência desta sobre a rugosidade das amostras.

O LEXT OLS4000 permite ao operador controlar o ponto de corte (o filtro usado para definir o comprimento de onda medido) utilizado e têm ainda um dispositivo que pode compensar as diferenças de resolução em relação a um perfilómetro de contacto. Este recurso permite a comparação exacta destes dois tipos de equipamento. O uso de um microscópio confocal de laser tal como a Olympus LEXT OLS4000 leva a uma maior resolução em comparação a uma agulha de contacto, como feixe de laser do microscópio tem uma resolução de 0,4 μm . Isto é compatível com a desmineralização padrão e não causar danos na superfície da amostra, porque não existem forças de contacto entre eles. O OLS4000 permite a criação de imagens de alta resolução 3D e não exige nenhum pré-tratamento ou de vácuo condições da amostra. Assim, estas imagens pode ser utilizado para outras análises ou mesmo a continuação de uma experiência. As imagens capturadas permitem a observação de mudanças superficiais,

As leituras foram realizadas pelo parâmetro S_a em μm , com área total analisada em cada região de $13,26\text{mm}^2$. Foi então obtida uma média de cada região e empregada na análise dos dados apropriada.

As mesmas imagens utilizadas para avaliação da rugosidade de superfície foram empregadas para a análise morfológica, verificando tridimensionalmente a topografia de cada corpo de prova de maneira qualitativa.

4.5. Análise Estatística

A análise estatística dos resultados foi realizada por meio do programa SPSS20.0 (IBM Corp. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 20.0. Armonk, NY, EUA). Os resultados obtidos foram tabulados e interpretados, foi empregada a Análise de Variância (ANOVA), com nível de significância de $p < 0,05$ e o Teste de Bonferroni para múltiplas comparações.

RESULTADOS

5.1. Tribocorrosão Experimental

Os resultados obtidos no ensaio experimental de tribocorrosão, com monitoramento do E_{OCP} e aplicação de 5N de carga estão representados na Figura 21, onde são visualizados três momentos distintos na curva de potencial. Primeiramente há um período de estabilidade (P1) que precede a aplicação de carga, tendo como característica principal a ausência de oscilações nos valores. Em seguida ocorre um decréscimo para valores (P2) mais negativos na maioria das ligas, com exceção da liga que NiCrTi em pH ácido, onde o potencial oscilou para valores mais positivos quando o contato teve início. Por fim, no último momento (P3), nota-se uma tendência à repassivação da superfície da liga com a remoção do contato, chegando a valores próximos aos alcançados no período de estabilização inicial. São verificados valores diferentes de E_{OCP} em função dos materiais utilizados e do pH da solução.

5. RESULTADOS

Figura 21. Evolução do potencial de circuito aberto (E_{OCP}) registrado durante o ensaio de tribocorrosão com aplicação de 5N de carga. A. NiCr; B. CoCrMo; C. NiCrTi em pH 3.0; D. NiCrTi em pH 6.5 e 9.0. P1. Período de estabilização; P2. Oscilação de potencial com início do contato entre esfera de zircônia e liga; P3. Período de repassivação.

A análise estatística foi realizada por meio do programa SPSS20.0 (IBM Corp. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 20.0. Armonk, NY, EUA). Foi utilizado o modelo linear de efeitos mistos (efeitos aleatórios e fixos) aplicado na análise de dados em que as respostas de um mesmo corpo de prova estão agrupadas e a suposição de independência entre as observações num mesmo grupo não é adequada. Os resultados do teste estão expressos na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da Análise de Variância.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados Médios	gl	Quadrados Médios	F	P
tempo	1082,166	1	1082,166	11,377	0,001**
tempo * Fundição	2190,673	1	2190,673	23,032	0,000**
tempo * Liga	649,393	2	324,697	3,414	0,038*
tempo * pHSaliva	1804,297	2	902,149	9,485	0,000**
tempo * Fundição * Liga	2264,749	2	1132,374	11,905	0,000**
tempo * Fundição * pHSaliva	41,981	2	20,990	0,221	0,803 ^{ns}
tempo * Liga * pHSaliva	2408,010	4	602,002	6,329	0,000**
tempo * Fundição * Liga * pHSaliva	725,424	4	181,356	1,907	0,119 ^{ns}
Resíduo I	6848,369	72	95,116		
Fundição	15002,964	1	15002,964	19,049	0,000**
Liga	287956,820	2	143978,410	182,810	0,000**
pHSaliva	269645,964	2	134822,982	171,185	0,000**
Fundição * Liga	138076,758	2	69038,379	87,658	0,000**
Fundição * pHSaliva	46678,943	2	23339,471	29,634	0,000**
Liga * pHSaliva	142166,281	4	35541,570	45,127	0,000**
Fundição * Liga * pHSaliva	44822,001	4	11205,500	14,228	0,000**
Resíduo II	56706,065	72	787,584		
Variação total	1019070,858	141			

* Significante a 5% ; ** Significante a 1%; ns não significativa; gl graus de liberdade

A Análise de Variância indicou diferença estatisticamente significativa para os fatores tempo, método de fundição, liga e pH da saliva. No estudo das interações, a Análise de Variância demonstrou haver diferenças estatisticamente significantes entre as interações tempo e método de fundição, tempo e liga, tempo e pH da saliva, tempo, método de fundição e liga, tempo, liga e pH da saliva fundição e liga, fundição e pH da saliva, liga e pH da saliva e fundição, liga e pH da saliva. Para indicar estas diferenças foi realizado o teste de Bonferroni para comparações múltiplas.

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios de potencial de circuito aberto (E_{OCP}) registrados antes e após o ensaio de tribocorrosão experimental para cada liga, pH e técnica de fundição utilizada. Os valores estão expressos em

5. RESULTADOS

miliVolts (mV) e letras ou símbolos diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os valores analisados.

Tabela 3. Média (desvio padrão) do E_{OCP} obtidos pelas amostras antes e após a tribocorrosão experimental para cada liga, pH e técnica de fundição utilizada (mV).

Tempo	Liga	Chama			Plasma		
		3,0	6,5	9,0	3,0	6,5	9,0
Antes	CoCrMo	-297,58 (21,84) $Aa\alpha$	-374,48 (15,76) $Aa\beta$	-372,40 (10,98) $Aa\beta$	-183,20 (20,24) $Ba\alpha^*$	-326,30 (35,85) $Ba\beta^*$	-312,08 (20,23) $Ba\delta^*$
	NiCr	-125,80 (8,07) $b\alpha$	-230,96 (23,98) $Ab\beta^*$	-282,32 (32,45) $Ab\delta$	-113,76 (16,54) $b\alpha^+$	-282,44 (12,04) $Bb\beta$	-229,28 (11,28) $Bb\delta^*$
	NiCrTi	-296,06 (14,65) $Aa\alpha^*$	-224,86 (20,26) $c\beta$	-225,68 (14,66) $c\delta$	-262,92 (12,53) $Bc\alpha^*$	-303,22 (10,79) $Bc\beta^*$	-315,40 (21,45) $Ba\delta$
Depois	CoCrMo	-298,38 (24,73) $Aa\alpha$	-383,24 (14,03) $Aa\beta$	-372,50 (24,03) $Aa\beta$	-168,52 (24,88) $Ba\alpha$	-294,60 (27,01) $B\beta^+$	-287,84 (33,73) $Ba\delta$
	NiCr	-123,58 (10,55) $Ab\alpha$	-251,60 (34,26) $Ab\beta^+$	-285,58 (33,75) $Ab\beta$	-96,49 (17,49) $Bb\alpha$	-285,80 (17,76) $B\beta$	-202,08 (7,59) $Bb\delta$
	NiCrTi	-278,88 (20,86) $Aa\alpha^+$	-227,70 (26,01) $Ac\beta$	-227,34 (16,18) $Ac\delta$	-242,26 (8,49) $Bc\alpha$	-320,04 (14,21) $B\beta^+$	-324,04 (22,41) $B\delta$

A,B: indicam diferença significativa entre métodos de fundição para o mesmo pH, liga e tempo

a,b,c: indicam diferença significativa entre liga para o mesmo pH, método de fundição e tempo

α,β,δ : indicam diferença significativa entre pH para o mesma liga, método de fundição e tempo

*,+: indicam diferença significativa entre tempo para o mesmo pH, método de fundição e liga

Ao analisar o método de fundição para a mesma liga, pH e tempo, verificou-se que a liga de CoCrMo apresentou valores de E_{OCP} estatisticamente maiores quando foi fundida por plasma. O mesmo foi observado na liga de NiCr no pH 9,0 e NiCrTi no pH 3,0. As ligas de NiCr e NiCrTi apresentaram E_{OCP} estatisticamente maiores para a fundição pelo método de chama no pH 6,5, assim como no pH 9,0 para a liga de NiCrTi.

A comparação entre ligas para o mesmo pH, técnica de fundição e tempo apontou que para as duas técnicas de fundição, em pH 3,0 a liga de NiCr apresentou os maiores valores de E_{OCP} , indicando resistência à corrosão, em pH ácido, estatisticamente maior às ligas de CoCrMo e NiCrTi. Em pH 6,5 a liga de CoCr apresentou E_{OCP} estatisticamente menores que NiCr em ambos os métodos de fundição e menores que NiCrTi na fundição por chama. Em pH 9,0 a liga de NiCr obteve resultados mais elevados que NiCrTi e CoCrMo, com diferença estatisticamente significativa. O mesmo foi observado para a liga NiCrTi comparada a CoCrMo na fundição por chama.

Quando avaliado o comportamento das diferentes ligas fundidas pela mesma técnica, em cada tempo do ensaio e com variação do pH da solução, os maiores valores de E_{OCP} foram estatisticamente significantes em pH 3,0 para as ligas de CoCrMo e NiCr em ambas as técnicas de fundição utilizadas e para a liga de NiCrTi na fundição por plasma. O processo de fundição por chama ocasionou mudança no comportamento do E_{ocp} da liga de NiCrTi, sendo observado valores estatisticamente maiores no pH 3,0 em comparação com os outros pH. Outra observação importante está relacionada ao comportamento da liga de NiCr que na fundição por chama apresentou valores estatisticamente menores no pH 9,0 antes do ensaio de tribocorrosão experimental e na fundição por plasma os menores valores foram observados no pH 6,5, para ambos os tempos.

Com relação ao tempo para o mesmo pH, liga e técnica de fundição, foram encontradas diferenças estatisticamente significantes para NiCr fundido por chama e NiCrTi fundido por plasma, que em pH 6,5 apresentaram E_{OCP} menor após o ensaio quando comparado ao potencial obtido no período de estabilização prévio à tribocorrosão experimental. Na fundição por plasma as três ligas estudadas apresentaram valor de E_{OCP} estatisticamente maior após o ensaio para o pH 3,0, o mesmo comportamento foi observado neste método de fundição para as ligas de CoCrMo nos pH 6,5 e 9,0 e na liga de NiCr no pH 9,0. Para a fundição por chama, este comportamento foi estatisticamente significativo para a liga NiCrTi no pH 3,0.

5.2. Dispersão de íons

As Figuras 22, 23 e 24 apontam a intensidade do sinal analítico para as diferentes ligas estudadas.

Figura 22. Média de analitos presentes na solução provenientes da liga de NiCrTi (Vi Star®) em função da técnica de fundição utilizada e pH da solução.

Figura 23. Média de analitos presentes na solução provenientes da liga de NiCr (VeraBond 2®) em função da técnica de fundição utilizada e pH da solução.

Figura 24. Média de analitos presentes na solução provenientes da liga de CoCrMo (DFS, Ländenstrabe ®) em função da técnica de fundição utilizada e pH da solução.

Os resultados da análise estatística para o analito Ni nas ligas de NiCr e NiCrTi são expressos na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da análise de variância para o analito Ni

Fonte de Variação	Soma de Quadrados Médios	gl	Quadrados Médios	F	P
Fundição	,819	1	0,819	0,001	0,974 ^{ns}
Liga	7743,521	1	7743,521	10,228	0,002*
pHSaliva	54742,044	2	27371,022	36,152	0,000**
Fundição * Liga	3151,691	1	3151,691	4,163	0,047*
Fundição * pHSaliva	2708,819	2	1354,409	1,789	0,178 ^{ns}
Liga * pHSaliva	7997,387	2	3998,694	5,282	0,008*
Fundição * Liga * pHSaliva	7681,113	2	3840,557	5,073	0,010*
Resíduo	36341,097	48	757,106		
Total	197201,038	60			

* Significante a 0,5% ; ** Significante a 1%; ns não significante

A análise de variância indicou diferença estatisticamente significativa para os fatores liga e pH da saliva. No estudo das interações, a Análise de Variância apontou diferenças estatisticamente significantes entre as interações método de fundição e liga, liga e pH da saliva e para fundição, liga e pH da saliva.

A Tabela 5 indica a dispersão do analito níquel nas amostras avaliadas em diferentes valores de pH das ligas NiCr e NiCrTi fundidas por chama e plasma. Os valores estão expressos em micrograma por litro (µg/L) e letras ou símbolos

5. RESULTADOS

diferentes indicam diferença estatisticamente significante entre os valores analisados.

Tabela 5. Média (desvio padrão) da análise de dispersão do analito Ni no material de referencia em cada pH estudado nas duas formas de fundição utilizadas para as ligas de NiCr e NiCrTi por meio de ICP-MS($\mu\text{g/L}$)

Liga	Chama						Plasma			
	3,0		6,5		9,0		3,0		6,5	9,0
NiCr	32,08 (30,02)	Aa	14,78 (17,09)		5,01 (1,54)		13,95 (9,60)	B α	25,41 (3,00)	2,29 (4,48) β
NiCrTi	132,79 (80,06)	Ab α	14,96 (4,55) β		15,76 (3,16) β		76,84 (35,73)	B α	41,83 (6,90)	0,66 (1,11) β

A,B: indicam diferença significativa entre métodos de fundição para o mesmo pH e liga

a,b: indicam diferença significativa entre liga para o mesmo pH e método de fundição

α,β : indicam diferença significativa entre pH para o mesma liga e método de fundição

Ao analisar o método de fundição para a mesma liga e pH, verificou-se que a liga de NiCrTi apresentou maior liberação de Ni em pH 3,0 quando fundida por chama. A comparação entre ligas para o mesmo pH e técnica de fundição apontou que a liga de NiCrTi, em pH 3,0 e fundido por chama apresentou maior liberação de íon que a liga de NiCr. Quando analisadas separadamente, a liga de NiCr apresentou diferença estatisticamente significante para pH 3,0 quando comparado a pH 9,0 na fundição por plasma. Para liga de NiCrTi e fundição por chama, os valores foram maiores em pH 3,0 com diferença estatisticamente significante para pH 6,5 e 9,0, para a fundição por plasma maiores valores foram encontrados para pH 3,0 em comparação ao pH 9,0.

Com relação ao analito titânio, a Tabela 6 expressa a análise de variância nas soluções estudadas, onde houve diferença estatisticamente significante para os fatores fundição e pH da saliva. No estudo das interações, a análise de variância apontou diferença estatisticamente significante entre a interação método de fundição e pH da saliva.

Tabela 6. Resultados da análise de variância para o analito Ti

Fonte de Variação	Soma de Quadrados Médios	gl	Quadrados Médios	F	P
Fundição	92731,126	1	92731,126	35,469	0,000**
pHSaliva	99857,744	2	49928,872	19,097	0,000**
Fundição * pHSaliva	107479,641	2	53739,820	20,555	0,000**
Resíduo	62746,592	24	2614,441		
Total	468660,319	30			

* Significante a 0,5% ; ** Significante a 1%; ns não significante

A Tabela 7 ilustra a liberação do analito titânio a partir da liga de NiCrTi em cada pH estudado em função da técnica de fundição utilizada. Foi verificada maior liberação deste analito em pH 3,0 quando a liga foi fundida por chama, sendo a diferença estatisticamente significativa para os demais valores de pH. Com relação à técnica de fundição, a maior liberação ocorreu na fundição por chama, sendo estatisticamente superior à fundição por plasma.

Tabela 7. Média (desvio padrão) da análise de dispersão do analito Ti no material de referencia em cada pH estudado nas duas formas de fundição utilizadas para a liga de NiCrTi por meio de ICP-MS($\mu\text{g/L}$)

MS(pg/L)										
		Chama						Plasma		
Liga	3,0		6,5		9,0		3,0		6,5	9,0
NiCrTi	280,86 (123,53)	A α	40,86 (19,16)	β	23,25 (7,56)	β	1,01 (0,16)	B	1,30 (0,15)	9,08 (0,66)

A,B: indicam diferença significativa entre métodos de fundição para o mesmo pH e liga
 α,β : indicam diferença significativa entre pH para o mesma liga e método de fundição

O elemento cromo, assim como molibdênio, estava presente nas três ligas utilizadas no presente trabalho, e teve a maior liberação quando as ligas foram fundidas por chama. A Tabela 8 apresenta a análise de variância para os elementos cromo e molibdênio.

Tabela 8. Resultado da análise de variância para os analitos Cr e Mo

Fonte de Variação	Soma de Quadrados Médios	gl	Quadrados Médios	F	Sig.
Fundição	7,593	1	7,593	6,816	0,011*
	2906,684	1	2906,684	265,197	0,000**
Liga	15,795	2	7,898	7,089	0,002*
	1880,928	2	940,464	85,805	0,000**
pHSaliva	12,994	2	6,497	5,832	0,004*
	19,916	2	9,958	0,909	0,408 ^{ns}
Fundição * Liga	1,233	2	0,616	0,553	0,577 ^{ns}
	1658,066	2	829,033	75,638	0,000**
Fundição * pHSaliva	1,335	2	0,668	0,599	0,552 ^{ns}
	18,305	2	9,152	0,835	0,438 ^{ns}
Liga * pHSaliva	8,007	4	2,002	1,797	0,139 ^{ns}
	87,174	4	21,793	1,988	0,105 ^{ns}
Fundição * Liga * pHSaliva	2,053	4	0,513	0,461	0,764 ^{ns}
	70,951	4	17,738	1,618	0,179 ^{ns}
Resíduo	80,211	72	1,114		
	789,154	72	10,960		
Total	181,294	90			
	11682,883	90			

* Significante a 0,5% ; ** Significante a 1%; ns não significativa

A análise indicou diferença estatisticamente significativa para ambos os analitos nos fatores fundição e liga e para o Cr no pH da saliva. No estudo das interações, verificaram-se diferenças estatisticamente significantes na interação método de fundição e liga para o Mo. A Tabela 9 retrata a análise da dispersão de íons cromo e molibdênio em função da interação dos fatores liga, pH e técnica de fundição.

A liga de CoCrMo apresentou liberação do analito Cr superior às demais ligas analisadas, sendo estatisticamente superior a NiCr quando fundido for chama, não sendo verificada significância quando comparado a NiCrTi. Em pH 3,0 a liberação do analito foi superior ao pH 9,0, não apresentando diferença com o pH 6,5. Para o elemento molibdênio a maior liberação ocorreu nas amostras fundidas por plasma, sendo estatisticamente significantes nos três valores de pH analisados.

A liga de NiCrTi apresentou liberação do analito Mo superior a NiCr, que por sua vez foi estatisticamente superior à liga de CoCrMo. Quando avaliada a interação entre os fatores pH e liga, NiCr em pH 3,0 apresentou liberação superior a CoCrMo. Em pH 6,5 e 9,0 houve diferença estatisticamente significativa para NiCrTi quando comparado a NiCr. Ao analisar a técnica de fundição, liga e pH do meio, verificou-se que CoCrMo fundido por plasma apresentou maior liberação em pH 6,5, enquanto NiCr e NiCrTi fundidos por plasma apresentaram liberação do analito molibdênio estatisticamente significativa para os três valores de pH analisados.

5. RESULTADOS

Tabela 9. Média (desvio padrão) da análise da dispersão dos analitos Cr e Mo no material de referencia em cada pH estudado nas duas formas de fundição utilizadas para as ligas de CoCrMo, NiCr e NiCrTi por meio de ICP-MS($\mu\text{g/L}$)

Elemento	Liga	Chama				Plasma			
		3,0	6,5	9,0	3,0	6,5	9,0		
Cr	CoCrMo	2,71 (3,27)	α 2,10 (1,81)	a 0,51 (0,56)	β 1,60 (1,04)	0,91 (0,33)	0,17 (0,17)		
	NiCr	1,22 (1,44)	0,20 (0,06)	b 0,07 (0,02)	0,34 (0,19)	0,17 (0,03)	0,08 (0,05)		
	NiCrTi	21,24 (0,97)	0,35 (0,07)	b 1,03 (1,14)	0,44 (0,22)	0,32 (0,14)	0,17 (0,05)		
Mo	CoCrMo	0,89 (0,05)	1,11 (0,24)	A 1,09 (0,23)	1,32 (2,06)	6,09 (1,72)	Ba 3,32 (4,56)	a	
	NiCr	1,01 (0,09)	A 0,84 (0,17)	A 0,88 (0,01)	A 10,92 (1,96)	B 7,91 (4,41)	Ba 9,56 (7,57)	Bb	
	NiCrTi	1,94 (0,58)	A 1,11 (0,16)	A 1,79 (0,23)	A 22,65 (6,08)	B α 22,68 (5,31)	B 28,52 (4,75)	Bc β	

A,B: indicam diferença significativa entre métodos de fundição para o mesmo pH e liga
a,b,c: indicam diferença significativa entre liga para o mesmo pH e método de fundição
 α,β : indicam diferença significativa entre pH para o mesma liga e método de fundição

A Tabela 10 apresenta a análise de variância para o analito cobalto nas soluções avaliadas, onde foi encontrada diferença estatisticamente significativa para a interação entre o método de fundição e pH da saliva ($P=0,019$).

Tabela 10. Resultado da análise de variância para o analito Co

Fonte de Variação	Soma de Quadrados Médios	gl	Quadrados Médios	F	P
Fundição	39,015	1	39,015	2,397	0,135 ^{ns}
pHSaliva	18,512	2	9,256	0,569	0,574 ^{ns}
Fundição * pHSaliva	152,509	2	76,254	4,684	0,019*
Resíduo	390,718	24	16,280		
Total	2150,688	30			

* Significante a 0,5% ; ns não significativa

A análise do elemento Cobalto, presente apenas na liga CoCrMo, apontou maior quantidade de analitos na solução em pH 9,0 das amostras fundidas por chama, sendo este valor estatisticamente superior ao encontrado no mesmo valor de pH para fundição por plasma (Tabela 11), não sendo observadas diferenças entre os métodos de fundição para os outros pH estudados.

5. RESULTADOS

Tabela 11. Média (desvio padrão) da análise da dispersão do analito Co no material de referencia em cada pH estudado nas duas formas de fundição utilizadas para as ligas de CoCrMo, NiCr e NiCrTi por meio de ICP-MS($\mu\text{g/L}$)

Liga	Chama				Plasma			
	3,0	6,5	9,0		3,0	6,5	9,0	
CoCrMo	7,55 (5,48)	5,61 (5,14)	11,82 (3,80)	A	8,37 (5,06)	6,60 (0,74)	3,16 (0,68)	B

A,B: indicam diferença significativa entre métodos de fundição para o mesmo pH e liga

α,β : indicam diferença significativa entre pH para o mesma liga e método de fundição

5.3. Rugosidade de Superfície

A Tabela 12 indica a presença de diferença estatisticamente significativa entre as variáveis, sendo empregado o método de múltiplas comparações por meio do Teste de Bonferroni para as medidas repetidas encontradas na análise.

Tabela 12. Resultado da Análise de Variância para a variável rugosidade de superfície

Fonte de Variação	Soma de Quadrados Médios	gl	Quadrados Médios	F	P
Fundicao	0,020	1	0,020	4,276	0,042*
Liga	0,289	2	0,144	30,140	0,000**
pHSaliva	0,252	2	0,126	26,343	0,000**
Fundicao * Liga	0,119	2	0,059	12,397	0,000**
Fundicao * pHSaliva	0,025	2	0,013	2,619	0,080*
Liga * pHSaliva	0,555	4	0,139	28,960	0,000**
Fundicao * Liga * pHSaliva	0,087	4	0,022	4,550	0,002*
Resíduo I	0,345	72	0,005		
tempo	0,481	1	0,481	108,052	0,000**
tempo * Fundicao	0,007	1	0,007	1,624	0,207 ^{ns}
tempo * Liga	0,126	2	0,063	14,157	0,000**
tempo * pHSaliva	0,234	2	0,117	26,277	0,000**
tempo * Fundicao * Liga	0,033	2	0,017	3,759	0,028*
tempo * Fundicao * pHSaliva	0,017	2	0,008	1,896	0,158 ^{ns}
tempo * Liga * pHSaliva	0,421	4	0,105	23,685	0,000**
tempo * Fundicao * Liga * pHSaliva	0,058	4	0,015	3,277	0,016*
Resíduo II	0,320	72	0,004		

* Significante a 0,5% ; ns não significativa

A análise preliminar dos dados indicou que a técnica de fundição utilizada apresentou diferença estatisticamente significativa, sendo que as amostras produzidas pela fundição por chama apresentaram maior rugosidade de superfície que as amostras fundidas por plasma com atmosfera de argônio. Quando comparadas as rugosidades obtidas em cada liga avaliada, foi observado que a liga

de NiCrTi apresentou os maiores valores de rugosidade de superfície, sendo a diferença estatisticamente significativa quando comparada à NiCr e CoCrMo.

A Tabela 13 representa a interação entre os fatores fundição, liga, pH e tempo, onde letras ou símbolos diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os valores analisados.

Tabela 13. Rugosidade Média (desvio padrão) das ligas avaliadas em função da técnica de fundição, pH da solução e tempo

Tempo	Liga	Chama			Plasma		
		3,0	6,5	9,0	3,0	6,5	9,0
Antes	CoCr	0,06	0,07	0,06	0,07	0,08	0,09
	Mo	(0,01) a	(0,02)	(0,01)	a* (0,03) *	(0,02) *	(0,02)
	NiCr	0,08	0,09	0,10	0,08	0,08	0,08
		(0,02) a	(0,02)	(0,03)	b* (0,02)	(0,01)	(0,01)
	NiCr	0,16	0,11	0,13	0,10	0,09	0,09
Depois	Ti	(0,04) Ab α^+	(0,04) β	(0,04)	b $\alpha\beta$ (0,02) B*	(0,03)	(0,01)
	CoCr	0,11	0,11	0,17	0,25	0,20	0,17
	Mo	(0,06) Aa	(0,04)	(0,10)	+ (0,25) Ba+	(0,11)	+ (0,12)
	NiCr	0,14	0,14	0,20	0,10	0,10	0,08
		(0,04) a	(0,06)	(0,04)	+ (0,03) b	(0,04)	(0,01)
	NiCr	0,74	0,14	0,13	0,44	0,20	0,17
	Ti	(0,07) Ab α^+	(0,06) β	(0,05) β	(0,03) Bc α^+	(0,11) β	(0,12) β

A,B: indicam diferença significativa entre métodos de fundição para o mesmo pH, liga e tempo

a,b,c: indicam diferença significativa entre liga para o mesmo pH, método de fundição e tempo

α,β : indicam diferença significativa entre pH para o mesma liga, método de fundição e tempo

*,+: indicam diferença significativa entre tempo para o mesmo pH, método de fundição e liga

Com relação ao tempo, os maiores resultados de rugosidade foram registrados após o ensaio de tribocorrosão, sendo significativa a diferença entre o valor inicial e o obtido após o ensaio. Entre os valores de pH analisados, as amostras em contato com saliva artificial com pH 3,0 apresentaram maiores valores de rugosidade de superfície que em pH 6,5 e 9,0, sendo a diferença estatisticamente significativa.

Quando analisada a interação entre os fatores liga e técnica de fundição, verificou-se que a liga de CoCrMo apresentou maior rugosidade quando fundida em máquina de fundição, enquanto as ligas de NiCr e NiCrTi apresentaram os maiores valores quando fundidas por chama. A comparação entre as ligas para mesma técnica de fundição apontou que a liga de NiCr fundida por máquina teve valores de rugosidade estatisticamente menores que as ligas de CoCrMo e NiCrTi.

Ao avaliar a rugosidade em função da liga e pH da solução, foi encontrada diferença estatisticamente significativa em pH 3,0 com a liga NiCrTi registrando valores de rugosidade superiores a CoCrMo e NiCr. Nos demais valores de pH avaliados não foram registradas diferenças estatisticamente significantes entre as ligas. De modo geral, em pH 3,0 foram encontrados valores de rugosidade superiores para as ligas fundidas por chama. A liga de NiCrTi apresentou maior rugosidade em pH 3,0 em ambas as técnicas de fundição quando comparado aos demais, não sendo observadas diferenças significantes para as outras ligas.

A Figura 25 representa a microscopia confocal a laser obtida para cada liga estudada nas duas formas de fundição após o ensaio de tribocorrosão. É possível observar a presença de irregularidades na superfície das amostras fundidas por chama em maior quantidade, principalmente para as ligas de CoCrMo e NiCr, onde são verificadas áreas enegrecidas e manchadas, que podem influenciar no comportamento corrosivo do material.

Figura 25. Fotomicrografia da superfície da área de contato entre esfera de zircônia e liga durante a tribocorrosão experimental. As setas indicam áreas de porosidade presentes nas amostras. A. Liga NiCrTi; B. Liga NiCr C. Liga CoCrMo

DISCUSSÃO

Um dos grandes desafios da Odontologia tem sido aumentar a longevidade dos trabalhos clínicos e garantir a satisfação do paciente. Para a seleção adequada de uma liga odontológica é importante considerar diversas propriedades inerentes ao material a ser utilizado, a fim de promover a melhor solução reabilitadora para o indivíduo de acordo com a necessidade e limitação de cada caso. As ligas possuem excelentes propriedades como biocompatibilidade, resistência à corrosão, estabilidade dimensional, fusibilidade, superfície polida que dificulta a adesão de microrganismos e alto módulo de elasticidade (Anusavice, 1998; Grosogeat, Boinet, 2004; Nikolopoulou, 2006; Souza et al., 2009; Beck et al., 2012), sendo empregadas em estruturas metálicas de prótese fixa, removível e atualmente em infraestruturas de próteses implanto-suportadas.

Todas as ligas odontológicas estão sujeitas ao processo de corrosão quando imersas em ambientes tão variáveis quanto a cavidade bucal (Wataha, 2002; Barão et al., 2011; Galo et al., 2012; Mathew et al., 2012). Esse ambiente contribui para que a corrosão se instale em função da oscilação de variáveis como pH do meio, temperatura, decomposição de alimentos e atuação das forças mastigatórias (Kedici et al., 1998; Sutton et al., 2001; Grosogeat, Boinet, 2004; Nikolopoulou, 2006; Souza et al., 2009; Barão et al., 2011; Mathew et al., 2012; Abey et al., 2014; Zheng et al., 2014). A importância desse processo reside principalmente no fato de que íons metálicos são liberados para o meio bucal durante a corrosão, entrando em contato com tecidos bucais assim como trato gastrointestinal, causando efeitos adversos como toxicidade, reações inflamatórias, alergias e até mesmo mutação celular (Geis-Gerstofer et al., 1991; Messer et al., 1999; Mutlu-Sagesen et al., 2011; Baricevic et al., 2012; Ristic et al., 2014).

A resistência à corrosão é um fator importante que merece ser observado com atenção por exercer influência sobre a resistência final da prótese, interferindo na durabilidade do material, em função da exposição ao meio degradante da cavidade bucal, com ação tanto da mastigação quanto dos produtos ácidos da digestão e higienizadores, que ocasionam variações de pH no meio (Schiff et al., 2005; Vieira et al., 2006; Bahije et al., 2011; Mathew et al., 2012).

O propósito do presente estudo foi avaliar a alteração da rugosidade de superfície e a dispersão de íons metálicos para o meio após tribocorrosão experimental das ligas CoCrMo, NiCr e NiCrTi, em saliva artificial com pH 3,0 (ácido); 6,5 (neutro) e 9,0 (básico). Como tendência geral das amostras, os valores de E_{OCP} após o ensaio de tribocorrosão experimental foram próximos aos obtidos durante o período de estabilização inicial, sugerindo a repassivação da superfície das amostras. O comportamento típico do gráfico de tribocorrosão é composto por um primeiro momento de potencial estável que precede o contato entre a esfera de zircônia e a liga. Em seguida, com o contato entre a esfera de zircônia e a amostra, ocorre um decréscimo para valores mais negativos de potencial, indicando a exposição da superfície da liga ao meio potencialmente corrosivo pela constante remoção do filme passivo presente na superfície da liga em função do contato realizado entre a esfera e a liga. Entretanto, para a liga de NiCrTi em contato com saliva artificial de pH 3,0, o comportamento foi diferente (Figura 21). Ao iniciar o contato entre a esfera e a liga, os valores de potencial aumentaram, chegando próximos de valores positivos em ambas as técnicas de fundição utilizadas, caracterizando um quadro de possível maior resistência à corrosão durante o desgaste.

As alterações no comportamento podem ser explicadas pelo fato de que em um ambiente ácido, o metal sofre corrosão produzindo gás hidrogênio. A presença de íons H^+ livres no meio ácido impede a dissolução do metal, por meio da proteção catódica, onde elétrons são fornecidos à estrutura metálica a ser protegida. Dessa forma, nos metais e ligas pode ocorrer uma oxidação controlada da superfície que torna os metais inertes como os metais nobres, anulando a reatividade química dos metais e ligas, diminuindo a corrosão (Kedici et al., 1998; Viennot et al., 2006; Saji, Choe, 2009; Bahije et al., 2011).

Uma possível razão para a redução nos valores de E_{OCP} para as amostras de NiCr em pH 6,5 e NiCrTi em pH 6,5 e 9,0, fundidas por plasma, pode ser atribuída à utilização de máquina de fundição por plasma, havendo provável sobreaquecimento da liga por meio desta técnica, uma vez que há uma pré-programação de fundição pelo tipo de liga, sem realizar aferição da temperatura atingida, apresentando um risco semelhante ao ocorrido na fundição por chama, em

que o controle da temperatura de fusão da liga é praticamente apenas visual, dependente da habilidade do operador, gerando consequências na microestrutura e rugosidade final das ligas, aumentando a liberação de íons para o meio (Faria et al., 2008).

Tendo em vista que o pH da saliva não é constantemente neutro, este fator pode contribuir no processo corrosivo das ligas. A combinação de reações químicas e ação mecânica pode levar a degradação da camada do filme passivo da superfície das ligas, ocasionando a exposição da liga e consequentemente ocorrer a corrosão da superfície (Meyer, 1998; Dong et al., 1999; Schiff et al., 2002; Grosgeat, Boinet, 2004; Nikolopoulou, 2006; Souza et al., 2009).

Ainda relacionado às técnicas de fundição, a utilização de maçarico pode causar sobreaquecimento da liga, aumentando a oxidação e resultando em aumento da rugosidade de superfície (Faria et al., 2008). Uma das principais alterações que as ligas podem sofrer durante o processo de fundição é o aumento da rugosidade de superfície, que possui relação direta com sua resistência à corrosão, pelo fato de superfícies irregulares serem mais suscetíveis ao processo corrosivo (Davi et al., 2012; Barão et al., 2014).

Uma das implicações da ausência de lisura e uniformidade da superfície das ligas é a retenção de microrganismos. Irregularidades na superfície aumentam a probabilidade de microrganismos remanescentes na superfície das próteses, ocasionando o aumento na incidência de doenças bucais, juntamente com a aceleração da biocorrosão pela criação de nichos retentivos, constituindo uma das consequências primárias do aumento da rugosidade de superfície das ligas (Felipucci et al., 2011; Davi et al., 2012; Barão et al., 2014).

Quanto maior for a rugosidade de superfície, menor a resistência à corrosão, ou seja, há uma relação inversa entre rugosidade e resistência à corrosão (Lee, Chang, 2001). A rugosidade de superfície é de grande relevância clínica, por facilitar o acúmulo de biofilme e o manchamento da superfície da estrutura metálica (Taylor et al., 1998; Nikawa et al., 2003; Glass et al., 2004; Berger et al., 2006). Superfícies irregulares aumentam a área de adesão bacteriana e dificultam a

remoção do biofilme pela higienização (Berger et al., 2006). Para que ocorra a adesão microbiana, é necessária uma rugosidade mínima de $0,2\mu\text{m}$, sendo este valor um limite aceitável (Bollen et al., 1997).

Anamalay et al. (1995) foi um dos primeiros autores a abordar a necessidade de técnicas que permitissem a análise detalhada das superfícies, tendo em vista que os métodos mais aplicados para essa metodologia envolvem o emprego de perfilômetros. Entretanto, estes métodos possuem grandes limitações em termos de detecção de características de superfície, especialmente por possuírem limitações de leitura tridimensional. Um método alternativo que pode ser aplicado é a mensuração por meio de microscopia confocal a laser, que possui a capacidade de avaliar características de superfície de maneira rápida e eficaz, sem a necessidade de preparo das amostras e sem danificar a superfície das mesmas, o que seria inviável para os ensaios de corrosão.

A avaliação da rugosidade de superfície das amostras utilizadas no presente estudo foi realizada por meio de microscopia confocal a laser, com intuito de observar de modo tridimensional a irregularidade da superfície sem danificar a amostra, permitindo que outros experimentos fossem realizados posteriormente. Alterações ou ranhuras presentes na superfície da amostra podem gerar resultados alterados, por favorecerem o processo de corrosão. Dessa forma, foi verificado que as amostras fundidas por chama apresentaram rugosidade de superfície estatisticamente maior que as fundidas por plasma, com presença de irregularidades e porosidades na superfície, enquanto as amostras fundidas por plasma em atmosfera de argônio produziram amostras com superfície mais uniforme e menor rugosidade. De maneira semelhante, o estudo realizado por Bezzon et al. (2004) sugere que a fundição a vácuo diminua significativamente a rugosidade de superfície das ligas em comparação à fundição realizada por chama.

Como tendência geral das ligas analisadas, em pH 3,0 foram encontrados valores de rugosidade maiores para as ligas fundidas por chama, sendo que a liga de NiCrTi apresentou maior rugosidade em ambas as técnicas de fundição utilizadas, quando comparada à de CoCrMo e de NiCr. Além disso, a rugosidade de

superfície final, após a realização do ensaio de tribocorrosão experimental, foi maior que os valores iniciais para todas as variáveis analisadas (ligas, pH e técnica de fundição).

Com relação aos tecidos bucais, a corrosão pode exibir efeitos deletérios biológicos, funcionais e estéticos, juntamente com a dissolução de íons metálicos, diminuindo as propriedades da liga, levando ao insucesso das próteses, devido à fratura da estrutura metálica (Leung, Darvell, 1997; Reclaru, Meyer, 1994; Vieira et al., 2006; Alves Rezende et al., 2011; Luo et al., 2013).

A estabilidade do filme passivo é dependente da sua espessura e composição, que são decorrentes da condição do ambiente onde foi formado. Uma vez formada, a camada é constantemente quebrada e depositada novamente pela ocorrência de reações químicas entre liga e saliva, assim como pela ação mecânica causada pela mastigação e micro-movimentos (Vieira et al., 2006). A combinação de reações químicas e ação mecânica pode levar à degradação do complexo da camada passiva de óxidos, causando exposição e consequente corrosão da superfície com liberação de íons metálicos para o meio (Abey et al., 2011). O aumento da quantidade de molibdênio nas ligas de NiCr e a adição de Ti são manobras adotadas pelos fabricantes de ligas com o objetivo de minimizar as alterações dimensionais em altas temperaturas (Huang et al., 2002).

Não foram encontrados na literatura artigos que relacionassem as variáveis técnica de fundição, tribocorrosão, alteração de rugosidade de superfície e pH simulando o meio bucal para as ligas como foi proposto neste estudo. Os trabalhos encontrados envolvendo a liberação de íons para as ligas de NiCr e CoCrMo, avaliam por meio de dispersão em função do período de imersão, ou corrosão, sem a aplicação de cargas simulando o desgaste que ocorre na cavidade bucal. Para a liga de NiCrTi, não foram encontrados trabalhos relacionando as variáveis propostas, sendo um material que merece atenção pela sua aplicação nas reabilitações orais.

Estudo realizado por Galo et al. (2012) avaliou por meio de métodos eletroquímicos o efeito do ambiente oral sobre a corrosão e a dissolução dos íons

metálicos para o meio das mesmas ligas utilizadas no presente estudo. O efeito da saliva artificial sobre a corrosão e a quantidade de íons dispersos na solução foi fortemente dependente da composição das ligas. Foi utilizada a quantificação dos íons por meio de Espectrometria de Absorção Atômica, em que foram encontradas concentrações de Ni ($620\mu\text{g/L}$), Co ($10\mu\text{g/L}$) e Cr ($30\mu\text{g/L}$) na saliva artificial. Os autores encontraram ainda, que as ligas à base de Ni foram menos resistentes à corrosão, apresentando conseqüentemente a maior liberação de íon níquel.

Assim como encontrado no estudo de Galo e colaboradores (2012), a liberação de íons metálicos encontrada no presente estudo foi maior para as amostras fundidas por chama e em contato com pH ácido, sendo que o analito Ni foi encontrado em maior quantidade quando comparado aos demais analitos quantificados (Figuras 22, 23 e 24). Entretanto, estima-se que a ingestão diária de íons seja de aproximadamente 400mg de Ni, 240mg de Cr e 250mg de Co (Wataha, 2000). Considerando que a ingestão diária de 0,6 a 2,5mg de Ni possa causar reações alérgicas (Oyar et al., 2014), os valores médios encontrados no estudo encontram-se muito abaixo do limítrofe.

Os resultados para dispersão de íons encontrados no presente estudo apresentaram média estatisticamente maior em pH 3,0 para todas as ligas e técnicas de fundição avaliadas. Estes resultados corroboram com o estudo proposto por Souza et al. (2009), que sugere que a camada de filme protetor passivo formado em valores baixos de pH seja menos densa e protetora, ou seja, fino e facilmente penetrável, permitindo as trocas iônicas com o meio, contribuindo para a corrosão da liga.

Embora os valores encontrados para a dispersão de íons encontrem-se muito abaixo dos limites considerados nocivos ao organismo, são necessários estudos envolvendo as ligas utilizadas para verificar a influência desses metais na viabilidade e citotoxicidade celular em longo prazo, tendo em vista que o contato entre as próteses fabricadas com essas ligas e os tecidos bucais é mantido durante longos períodos durante a vida do paciente.

A liberação de íons metálicos não pode ser prevista a partir da nobreza da liga ou da sua composição geral (Geurtsen, 2002). Cada liga deve ser analisada individualmente de acordo com o meio ao qual está exposta e o potencial corrosivo do mesmo. A interação presente entre o meio e o material é o fator que determina quais elementos serão liberados e como o organismo responderá ao uso desta liga (Souza et al., 2009; Abey et al., 2011; Oyar et al., 2014) . A resposta biológica frente a liberação de íons depende de qual elemento foi liberado, a quantidade e a duração da exposição aos tecidos (Wataha, 2000). No caso das próteses odontológicas, estima-se que estejam em contato com os tecidos na cavidade bucal por muitos anos até que necessitem de manutenção ou substituição, sendo constante a ação do fluido salivar sobre este material.

Não há consenso na literatura a respeito dos níveis aceitáveis de íons metálicos liberados para a cavidade bucal, tecidos e circulação sistêmica (Blackwood, 2010). Embora elementos como cobalto, cromo, níquel e titânio sejam constantemente utilizados na cavidade bucal, quando eliminados em excesso e concentrados no organismo, podem adquirir potencial citotóxico.

Baricevic et al. (2012) avaliou os efeitos genotóxicos e mutagênicos de ligas de CoCrMo e NiCr comumente utilizadas em próteses fixas e removíveis, em usuários de aparelhos protéticos por mais de cinco anos, tendo em vista que a corrosão pode ter efeito sobre os tecidos orais devido ao íntimo contato entre a liga e os tecidos por um longo período de tempo. Foram coletadas células bucais em 55 paciente, sendo 30 usuários de prótese e 25 controles para testar a viabilidade celular e o efeito genotóxico dos íons metálicos sobre o DNA das células da mucosa coletadas. Os resultados evidenciaram resultados elevados de alterações no DNA para ambas as ligas testadas, além de menor expressão celular quando comparado ao grupo controle, sugerindo que os íons metálicos liberados a partir das ligas metálicas utilizadas em prótese odontológica possam ser responsáveis por danos ao DNA das células presentes na mucosa oral.

Existe grande dificuldade em comparar os resultados dos estudos de corrosão e tribocorrosão de ligas, assim como citotoxicidade dos íons metálicos em função das diferentes metodologias empregadas e materiais testados. Somado a

isso, o meio bucal é um ambiente que sofre influência de diversas variáveis de difícil controle, como alterações de pH e temperatura, fluxo contínuo e capacidade tampão da saliva, atividade microbiológica, forças oclusais e fatores sistêmicos.

É importante salientar que os dados obtidos nos estudos *in vitro* não refletem na totalidade as condições encontradas no meio bucal, pela interação com fatores biológicos que incluem a produção de ácidos e enzimas pelos microrganismos presentes na cavidade bucal e ação da decomposição de alimentos, que podem contribuir para a exacerbação do processo corrosivo e deterioração do material. O conhecimento a respeito de corrosão e propriedades mecânicas dos materiais utilizados em Odontologia tem permitido tratamentos com altos índices de sucesso e mais seguros para os pacientes na preservação da qualidade da saúde e da vida.

CONCLUSÕES

Com base nos ensaios realizados e análise é possível concluir que:

- O comportamento das ligas em contato com esfera de zircônia durante o ensaio de tribocorrosão experimental realizado em circuito de potencial aberto (OCP) foi alterado em função do pH do meio e da técnica de fundição utilizada, sendo que todas as ligas apresentaram tendência à repassivação após remoção do contato com a esfera, indicando formação de novo filme protetor a base de óxidos na superfície das amostras;
- As ligas fundidas por chama apresentaram rugosidade de superfície estatisticamente maior que as fundidas por plasma, produzindo amostras com maior quantidade de defeitos na superfície, sendo resultado de um provável sobreaquecimento da liga durante o processo de fundição, favorecendo o processo corrosivo;;
- A liberação de íons foi mais pronunciada nas amostras fundidas por chama e em contato com pH ácido, sendo o íon níquel liberado em maior concentração. Entretanto, os valores encontrados estão abaixo dos limites indicados como causadores de citotoxicidade e alteração de viabilidade celular.

O pH da saliva e a técnica de fundição exerceram influência sobre o comportamento de repassivação das ligas, rugosidade de superfície e quantidade de íons liberada para o meio, sendo os melhores resultados encontrados quando a técnica de fundição por plasma foi utilizada.

REFERÊNCIAS

1. ¹Abey S, Mathew MT, Lee DJ, Knoernschild KL, Wimmer MA, Sukotjo C. Electrochemical behavior of dental implants (CpTi): Influence of pH of artificial saliva. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2011;100(6):1662-1671.
2. Abey S, Mathew MT, Lee DJ, Lnoernschild KL, Wimmer MA, Sukotjo C. Electrochemical behavior of titanium in artificial saliva: influence of pH. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2012;100(6):1662-71.
3. Al-Hiyasat AS, Bashabsheh OM, Darmani H. Elements released from dental casting alloys and their cytotoxic effects. *Int J Prosthodont*. 2002; 15(5):473-478.
4. Alves-Rezende MCR, Grandini CR, Dekon SFC, Bertoz APM, Dutra CAM, Codaro EN, Aves-Claro APR. Corrosion resistance of Ni-Cr alloys in different mouthwashes. *Rev Odontol Araçatuba*. 2011;32(1):22-25.
5. Anamalay RV, Kirk TB, Panzera D. Numerical descriptors for the analysis of wear surfaces using laser scanning confocal microscopy. *Wear*. 1995;181-183(2):771-776.
6. Anusavice KJ *Phillips materiais dentários*. 11. ed. Rio de Janeiro: Elsevier; 2005.
7. Bahije L, Benyahia H, El Hamzaoui S, EBN Touhami M, Bengueddour R, Rerhrhaye W, Abdallaoui F, Zaoui F. Behavior of NiTi in the presence of oral bacteria: Corrosion by *Streptococcus mutans*. *Int Orthod*. 2011;9(1):110-119.
8. Barão VAR, Mathew MT, Assunção WG, Yuan JCC, Wimmer MA, Sukotjo C. Stability of cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy for dental implants as a function of saliva pH an electrochemical study. *Clin. Oral Impl Res*. 2012;23(9):1055–1062.
9. Barão VAR, Mathew MT, Assunção WG, Yuan WG, Wimmer MA, Sukotjo C. The role of Lipopolysaccharide on the electrochemical behavior of titanium. *J Dent Res*. 2011;90(5):613-618.
10. Barão VAR, Yoon CJ, Mathew MT, Yuan JCC, Wu CD, Sukotjo C. Attachment of *Porphyromonas gingivalis* to corroded commercially pure titanium and titanium-aluminium-vanadium alloy. *J Periodontol*. 2014;85(9):1275-1282.

¹ Diretrizes para apresentação de dissertações e teses da USP: documento eletrônico e impresso - Parte IV (Vancouver)

11. Baričević M, Ratkaj I, Mladinić M, Zelježić D, Kraljević SP, Lončar B, Stipetić MM. In vivo assessment of DNA damage induced in oral mucosa cells by fixed and removable metal prosthodontic appliances. *Clin Oral Investig*. 2012;16(1):325-331.
12. Bauer JRO, Loguercio AD, Reis A, Rodrigues Filho LE. Microhardness of Ni-Cr alloys under different casting conditions. *Braz Oral Res*. 2006;20(1):40-46.
13. Bayramoglu G, Alemdaroglu T, Kedici S, Aksut AA. The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. *J Oral Rehab*. 2000;27(7):563-575.
14. Beck KA, Sarantopoulos DM, Kawashima I, Berzins DW. Elemental release from CoCr and NiCr alloys containing palladium. *J Prosthodont*. 2012;21(2):88-93.
15. Berger JC, Driscoll CF, Romberg E, Luo Q, Thompson G. Surface roughness of denture base acrylic resins after processing and after polishing. *J Prosthodont*. 2006;15(3):180-186.
16. Bezzon OL, Pedrazzi H, Zaniquelli O, Silva TBC. Effect of casting technique on surface roughness and consequent mass loss after polishing of NiCr and CoCr base metal alloys: A comparative study with titanium. *J Prosthet Dent*. 2004;92(3):274-7.
17. Blackwood DJ. Corrosion in body fluids. In Shreir's corrosion. Elsevier: Oxford, 2010; p.1309-1320.
18. Bollen CM, Lambrechts P, Quirynen M. Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: a review of the literature. *Dent Mater*. 1997;13(4):258-269.
19. Brune D. Metal release from dental biomaterials. *Biomater*. 1986;7(3):163-175.
20. Davi LR, Felipucci DNB, Souza RF, Bezzon OL, Lovato-Silva CH, Pagnano VO, Paranhos HFO. Effect of denture cleansers on metal ion release and surface roughness of denture base materials. *Braz Dent J*. 2012;23(4):387-393.
21. Dong YM, Pearce EI, Yue L, Larsen MJ, Gao XL, Wang JD. Plaque pH and associated parameters in relation to caries. *Caries Res*. 1999;33(6):428-436.

22. Elshahawy W, Watanabe I, Koike M. Elemental ion release from four different fixed prosthodontic materials. *Dent Mater.* 2009;25(8):976-981.
23. Espallargas N, Mischler S. Dry wear and tribocorrosion mechanisms of pulsed plasma nitrided Ni-Cr alloy. *Wear.* 2011;270(7):464-471.
24. Faria ACL, Rosa AL, Rodrigues RSC, Ribeiro RF. In vitro cytotoxicity of dental alloys and cpTi obtained by casting. *J Biomed Mater Res Part B.* 2008;85(2):504-508.
25. Felipucci DNB, Davi LR, Paranhos HFO, Bezzon OL, Silva RF, Pagnano VO. Effect of Different Cleansers on the Surface of Removable Partial Denture. *Braz Dent J.* 2011;22(5):392-397.
26. Galo R, Ribeiro RF, Rodrigues RCS, Rocha LA, Mattos MGC. Effects of chemical composition on the corrosion of dental alloys. *Braz Dent J.* 2012;23(2):141-8.
27. Geurtsen W. Biocompatibility of dental casting alloys. *CROBM.* 2002;13(1):71-84.
28. Glass RT, Bullard JW, Conrad RS, Blewett EL. Evaluation of the sanitization effectiveness of a denture-cleaning product on dentures contaminated with known microbial flora. An in vitro study. *Quintessence Int.* 2004;35(3):194-199.
29. Graf H. Bruxism. *Dent Clin North Am.* 1969;13(3):659-65.
30. Grosgeat B, Boinet M. Electrochemical studies of the corrosion behavior of titanium and the Ti-6Al-4V alloy using electrochemical impedance spectroscopy. *Biomed Mater Eng.* 2004;14(3):323-331.
31. Guangyan QIAO, Jiansheng SU, Meifeng HE. Effect of (-) – epigallocatechin gallate on electrochemical behavior and surface film composition of CoCr alloy used in dental restorations. *Dent Mater J.* 2012;31(4):564-574.
32. Hedberg YS, Qian B, Zhijian S, Virtanen S, Wallinder IO. In vitro biocompatibility of CoCrMo dental alloys fabricated by selective laser melting. *Dent Mater.* 2014;30(5):525-534.
33. Huang HH. Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys. *J Biomed Mater Res.* 2002;60(3):458-465.

34. Issa Y, Brunton P, Waters CM, Watts DC. Citotoxicity of metal ions to human oligodendoglia cells and human gingival fibroblasts assessed by mitochondrial dehydrogenase activity. *Dent Mater.* 2008;24(2):281-287.
35. Kedici SP, Ciksüt AA, Kiliçarslan MA, Bayramoglu G, Gökdemir K. Corrosion behavior of dental metals and alloys in different media. *J Oral Rehab.* 1998;25(10):800-808.
36. Lee SH, Chang YI. Effects of recycling on the mechanical properties and the surface topography of nickel-titanium alloy wires. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 2001;120(6):654-63
37. Leung W, Darvell BW. Artificial salivas for in vitro studies of dental materials. *J Dent.* 1997;25(6):475-84.
38. Liu L, Li Y, Wang F. Influence of microstructure on corrosion behavior of a Ni-based superalloy in 3.5wt% NaCl. *Electrochimica Acta.* 2007;52(25):7193-7202.
39. López-Alías JF, Martínez-Gomis J, Anglada JM, Peraire M. Ion release from dental casting alloys as assessed by a continuous flow system: nutritional and toxicological implications. *Dent Mater.* 2006;22(9):281-287.
40. Lucchetti MC, Fratto G, Valeriani F, Vittor E, Giampaoli S, Papetti P, Spica VR, Manzon L. Cobalt-chromium alloys in dentistry: an evaluation of metal ion release. *J Prosthet Dent.* 2015;114(4):602-608.
41. Luo X, Li X, Sun Y, Dong H. Tribocorrosion behavior of S-phase surface engineered medical grade Co-Cr alloy. *Wear.* 2013;302(1):1615-1623.
42. Mathew MT, Abbey S, Hallab NJ, Hall DJ, Sukotjo C, Wimmer Ma. Influence of pH on the tribocorrosion behavior of CpTi in the oral environment: synergistic interactions of wear and corrosion. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2012;100(6):1662-1671.
43. Matkovic T, Matkovic P, Malina J. Effects of Ni and Mo on the microstructure and some other properties of Co-Cr dental alloys. *J Alloys and Comp.* 2004;366(1):293-297.
44. McGinley EL, Coleman DC, Moran GP, Fleming GJP. Effects of surface finishing

-
- conditions on the biocompatibility of a nickel-chromium dental casting alloy. *Dent Mater.* 2001;27(7):637-650.
45. Memoli VA, Urban RM, Alroy J, Galante JO. Malignant neoplasms associated with orthopedic implant materials in rats. *J Orthop Res.* 1986;4(3):346–55.
46. Messer RL, Bishop S, Lucas LC. Effects of metallic ion toxicity on human gingival fibroblasts morphology. *Biomaterials.* 1999;20(18):1647-57.
47. Meyer JM. Corrosion resistance of nickel-chromium dental casting alloys. *Corrosion Sci.* 1977;17(12):971-982.
48. Monroy K, Delgado J, Ciurana J. Study of the pore formation on CoCrMo alloys by selective laser melting manufacturing process. *Procedia Engineering.* 2013;63:361–369.
49. Mulders C, Darwish M, Holze R. The influence of alloy composition and casting procedure upon the corrosion behavior of dental alloys: an in vitro study. *J Oral Rehabil.* 1996;23(12):825-831.
50. Muñoz AI, Mischler S. Effect of the environment on wear ranking and corrosion of biomedical CoCrMo alloys. *J Mater Sci: Mater Med.* 2011;22(3):437-450.
51. Mutlu-Sagesen L, Ergun G, Karabulut E. Ion release from metal-ceramic alloys in three different media. *Dent Mater J.* 2011;30(5):598-610.
52. Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T, Ohta M. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. *J Dent Res.* 1999;78(9):1568–1572.
53. Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K. Effects of fluoride and dissolved oxygen concentrations on the corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys. *Dent Mater J.* 2002;21(2):83-92.
54. Nikawa H, Jin C, Makihiro S, Egusa H, Hamada T, Kumagai H. Biofilm formation of *Candida albicans* on the surfaces of deteriorated soft denture lining materials caused by denture cleansers in vitro. *J Oral Rehabil.* 2003;30(3):243-250.
55. Nikolopoulou F. Saliva and dental implants. *Implant Dent.* 2006;15(4):372-376.

56. Nogués L, Martinez-Gomis J, Molina C, Peraire M, Salsench J, Sevilla P, Gil FJ. Dental casting alloys behavior during power toothbrushing with toothpastes with various abrasivities. Part I: wear behavior. *J Mater Sci: Mater Med*. 2008;19(9):3041-3048.
57. Okeson JP. Management of Temporomandibular disorders and occlusion. 6th Edition, 2003.
58. Oyar P, Can G, Atakol O. Effects of environment on the release of Ni, Cr, Fe, and Co from new and recast Ni-Cr alloy. *J Prosthet Dent*. 2014 Jul;112(1):64-69.
59. Qiu J, Yu W-Q, Zhang FQ, Smales RJ, Zhang Y-L, Lu C-H. Corrosion behaviour and surface analysis of a Co-Cr and two Ni-Cr dental alloys before and after simulated porcelain firing. *Eur J Oral Sci*. 2011;119(1):93-101.
60. Reclaru L, Meyer JM. Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys. *J Dent*. 1994;22(3):159-168.
61. Reddy NR, Abraham AP, Murugesan K, Matsa V. An in vitro analysis of elemental release and cytotoxicity of recast nickel-chromium dental casting alloys. *J Indian Prosthodont Soc*. 2011;11(2):106-112.
62. Ristic L, Vucevic D, Radovic L, Djordjevic S, Nikavevic M, Colic M. Corrosive and Cytotoxic properties of compact specimens and microparticles of Ni-Cr dental alloy. *J Prosthodont*. 2014;23(3):221-226.
63. Saji VS, Choe HC. Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2009;19(4):785-790.
64. Saji VS, Choe HC. Preferential dissolution behaviour in Ni–Cr dental cast alloy. *Bull. Mater. Sci*. 2010;33(4):463–468.
65. Sarantopoulos DM, Beck KA, Holsen R, Berzins DW. Corrosion of CoCr and NiCr dental alloys alloyed with palladium. *J Prosthet Dent*. 2010;105(1):35-43.
66. Sartori IAM, Ramos CM, Faot F, Silva LM, Valgas L, Borges AFS. Mechanical behavior of NiCr and NiCrTi alloys for implant prosthetic components. *Braz Dent Sci*. 2013;16(2):37-43.

67. Schiff N, Dalard F, Lissac M, Morgon L, Grosogeat B. Corrosion resistance of three orthodontic brackets: a comparative study of three fluoride mouthwashes. *Eur J of Orthodontics*. 2005;27(6):541-549.
68. Schiff N, Grosogeat B, Lissac M, Dalard F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials*. 2002;23(9):1995–2002.
69. Schmalz G, Garhammer P. Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. *Dent Mater*. 2002;18(5):396-406.
70. Shettlemore MG, Bundy KJ. Assessment of dental material degradation product toxicity using a bioluminescent bacterial assay. *Dent Mater* 2002;18(6):445-53.
71. Souza ME, Lima L, Lima CR, Zavaglia CA, Freire CM. Effects of pH on the electrochemical behaviour of titanium alloys for implant applications. *J Mater Sci Mater Med*. 2009;20(2):549-552.
72. Sutton AJ, Rogers PM. Discoloration of a titanium alloy removable partial denture: a clinical report. *J Prosthodont*. 2001;10(2):102-104.
73. Swelem AA, Abdelnabi MH, Al-Dharrab AA, AbdelMaguid HF. Surface roughness and internal porosity of partial removable dental prosthesis frameworks fabricated from conventional wax and light-polymerized patterns: A comparative study. *J Prosthet Dent*. 2014;111(4):335-341.
74. Taylor R, Maryan C, Verran J. Retention of oral microorganisms on cobalt-chromium alloy and dental acrylic resin with different surface finishes. *J Prosthet Dent*. 1998;80(5):592-597.
75. Tuna SH, Pekmez NO, Keyf F, Canli F. The influence of the pure components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys. *Dent Mater*. 2009;25(9):1096-1103.
76. Vieira AC, Ribeiro AR, Rocha LA, Celis JP. Influence of pH and inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. *Wear*. 2006;261(9):994-1001.
77. Viennot S, Lissac M, Malquarti G, Dalard F, Grosogeat B. Influence of casting procedures on the corrosion resistance of clinical dental alloys containing palladium. *Acta Biomater*. 2006;2(3):321-30.

78. Wang JY, Wicklund BH, Gustilo RB, Tsukayarna DT. Titanium, chromium and cobalt ions modulate the release of bone associated cytokines by human monocytes/macrophages in vivo. *Biomater.* 1996;17(23):2233-2340.
79. Wataha JC. Alloys for prosthodontic restorations. *J Prosthet Dent.* 2002;87(4):351-363.
80. Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *J Prosthet Dent.* 2000;83(2):223-234.
81. Wood RJK. Tribocorrosion of Coatings: a review. *J Phys D: Appl Phys.* 2007;40(18):5502–5521.
82. Zeng L, Xiang N, Wei B. A comparison of corrosion resistance of cobalt-chromium-molybdenum metal ceramic alloy fabricated with selective laser melting and traditional processing. *J Prosthet Dent.* 2014;112(5):1217-24.