
Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo comparativo do comportamento eletroquímico de uma liga Co-Cr em meio de NaCl 0,15 mol/L e Saliva artificial

Klester S. Souza¹, Daniela C. Bataglioli², Ruth F.V.V. Jaimes³, Silvia M.L. Agostinho⁴

Abstract

Electrochemical techniques (open circuit potential, polarization curves, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy) have been used to compare the electrochemical behavior of a CoCrMo alloy applied in prosthesis on dental implants in 0.15 molL⁻¹ NaCl and artificial saliva media. The interphase alloy-NaCl solution presented irreproducible corrosion potential values (-42 ± 107), different from the system containing artificial saliva (46 ± 6), indicating the presence, in this case, of a better passivating film. Current density values below 100 nAcm⁻² were observed from the corrosion potential to 350 mV above it. Chronoamperometric studies indicated higher stationary current density above 300 mV/ECS as indicative of absence of localized corrosion in the two studied media. For potential values between corrosion potential and 500 mV/ECS high impedance values characterize the passive behavior of the alloys. The immersion in artificial saliva, however presented an interphase with real and imaginary impedance components one order of magnitude higher than those observed in NaCl medium confirming the better electrochemical performance of the passivating film in this medium.

¹Graduado, Aluno de Mestrado, Instituto de Química – Universidade de São Paulo

²Aluna de graduação, Instituto de Química – Universidade de São Paulo

³Profa Dra. – Instituto de Química – Universidade de São Paulo

⁴Professora Livre Docente – Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Resumo

Técnicas eletroquímicas (potencial de circuito aberto, curvas de polarização, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica) foram utilizadas para comparar o comportamento de uma liga CoCrMo aplicada em próteses sobre implantes dentários em meios de NaCl $0,15\text{molL}^{-1}$ e saliva artificial. Para a liga imersa em NaCl os valores de potencial de corrosão se mostraram irreprodutíveis, o que não ocorreu com os obtidos em saliva artificial. Este comportamento pode ser devido às más características do filme protetor formado em meio de NaCl. Nos dois meios estudados até sobretensões anódicas da ordem de 350 mV as densidades de corrente de passivação são inferiores a 100 nAcm^{-2} . Os estudos cronoamperométricos mostraram elevações significativas de corrente acima de 300 mV/ECS atingindo valores estacionários em todo o intervalo de potencial estudado, indicando a ausência de corrosão localizada. Para potenciais compreendidos entre o potencial de corrosão e 500 mV/ECS foram observados nos dois meios, altos valores de impedância, caracterizando o comportamento passivo da liga. A liga imersa em saliva artificial, entretanto, apresentou valores das componentes real e imaginária com uma ordem de grandeza maior, confirmando o melhor comportamento do filme passivo em meio de saliva artificial.

Palavras-Chave: liga CoCr, saliva artificial, impedância eletroquímica, densidade de corrente passiva, filme passivo.

Introdução

As ligas metálicas vêm sendo largamente empregadas em odontologia há mais de um século. As primeiras próteses metálicas envolviam ligas nobres, constituídas de metais termodinamicamente estáveis, como ouro, platina e paládio.¹ Nas últimas décadas estes materiais vêm sendo gradativamente substituídos por ligas de metais não nobres, porém passiváveis, devido ao baixo custo destas últimas quando comparadas com as primeiras.²⁻⁴

O ambiente bucal é perfeito para favorecer a oxidação das ligas, estando as mesmas em um processo contínuo de corrosão. Os materiais dentários apresentam duas preocupações sob o ponto de vista do seu comportamento eletroquímico: os efeitos localizados ou sistêmicos causados pela liberação de produtos de corrosão ao organismo e efeitos nas propriedades físicas e desempenho clínico da peça.³⁻⁶

Entre as ligas de metais básicos, ligas de CoCrMo têm sido largamente utilizadas em próteses dentárias, pois têm boa resistência à corrosão, devido à formação de um filme protetor (1nm-4nm) a partir de uma mistura de óxidos de cromo, molibdênio e cobalto.^{7,16} No entanto, estudos anteriores⁸⁻¹⁰ aliados à pesquisa bibliográfica¹¹⁻¹⁸, mostraram que o comportamento eletroquímico das ligas CoCrMo, em meios que simulem o ambiente bucal, depende da composição química da liga, da sua microestrutura e da composição do eletrólito, em particular, da presença de outros íons diferentes dos íons cloreto, do pH da saliva e da presença e concentração de proteínas.

Mesmo diante do avanço dos materiais cerâmicos, poliméricos e compósitos, como materiais protéticos, ainda existem vários investimentos e pesquisas^{8,9,11-18} que visam melhorar o uso das ligas metálicas em meio bucal. Esta realidade pode ser constatada em países como o Brasil, onde as ligas metálicas ainda continuam sendo largamente utilizadas, por serem economicamente mais acessíveis à população.

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo comparativo do comportamento eletroquímico de uma liga CoCrMo, em meios de NaCl 0,15mol/L e de saliva artificial a partir de técnicas eletroquímicas: medidas de potencial de circuito aberto, polarização anódica, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Materiais e métodos

A amostra de liga CoCrMo estudada apresenta a composição descrita na tabela 1. Para o eletrodo de trabalho, a liga foi embutida em uma base epóxi de forma a reduzir a área superficial de ataque e eliminar os efeitos de borda na realização dos testes eletroquímicos. Antes de cada teste a liga passou por um tratamento superficial com lixas de carbetto de silício, com granulometrias de 240, 300 e 600 mesh, lavadas com água e álcool e secas com fonte de ar quente.

Os testes foram realizados em soluções de NaCl 0,15 mol/L e de saliva artificial. A composição da solução empregada de saliva artificial encontra-se na Tabela 2.

As células eletrolíticas foram montadas contendo 40 mL da solução em béqueres de 80 mL. Foi utilizado para as análises o sistema tradicional com três eletrodos, o eletrodo de referência (eletrodo calomelano saturado – ECS), o eletrodo de trabalho (eletrodo contendo a liga a ser analisada) e um contra eletrodo de platina de grande área.

Experimental

Quatro diferentes técnicas eletroquímicas foram empregadas: medidas de transitório de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica anódica (PPA), cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Todas as medidas foram obtidas utilizando o potenciostato (Autolab PGSTAT 30, Eco Chemie BV) a uma temperatura constante de 37°C, temperatura média do ambiente bucal.

A liga foi imersa, por oito horas, nas soluções estudadas, até atingir o potencial de circuito aberto estacionário, também chamado de potencial de corrosão (E_{corr}). As curvas de polarização foram obtidas a uma velocidade de varredura de 1 mV/s desde o E_{corr} até um potencial de 500 mV/ECS. As medidas de cronoamperometria foram realizadas a vários valores de potencial até se obter para cada um deles um valor estacionário de corrente. As medidas de EIE foram realizadas a uma faixa de frequência entre 10 mHz e 10^5 Hz e com variação de amplitude de potencial de ± 8 mV, no potencial de corrosão e a valores mais positivos do que o E_{corr} .

Resultados e discussão

Os potenciais de circuito aberto em ambos os meios se deslocaram com o tempo para valores mais positivos, caracterizando a presença em solução de um filme mais protetor que o formado ao ar. O potencial de corrosão (E_{corr}) para a liga imersa em NaCl se mostrou irreprodutível, o que não ocorreu com a liga imersa em saliva artificial conforme se pode observar na tabela 3. Esta irreprodutibilidade observada apenas em um dos meios pode ser devido às diferentes características do filme protetor formado nos mesmos. A figura 1 corresponde os transitórios de potencial de circuito aberto em meio de NaCl.

Na figura 2, as curvas correspondem à polarização anódica nos dois meios estudados. Os resultados de polarização sugerem em ambos os meios a presença de um filme com boas características protetoras. Observa-se, em meio de NaCl, que as curvas apresentam irreprodutibilidade das medidas quando se levantam duas curvas com superfícies distintas (NaCl 1 e NaCl 2). Em meio de saliva artificial os resultados são bem mais concordantes (curvas saliva 1 e saliva 2) o que confirmam os valores de E_{corr} , com menos desvio neste meio. Os resultados sugerem que a interface liga-saliva artificial apresenta um filme com melhores características protetoras do que a interfase liga-solução de NaCl.

Acredita-se que espécies presentes na saliva, quando adsorvidas, tornam a superfície mais reprodutível do que a simples presença de íons cloretos, tornando tanto o E_{corr} como a curva de polarização bem próximos nos dois experimentos. Em meio de saliva o filme passivante corresponde em cada valor de potencial a valores mais baixos de densidade de corrente de passivação, conforme se vê na tabela 4, a partir de medidas cronoamperométricas.

As curvas cronoamperométricas das figuras 3 e 4 mostram a evolução da densidade de corrente com o tempo a vários potenciais em ambos os meios.

Para uma determinada superfície estudada, verifica-se na figura 3a que em meio de NaCl os valores estacionários de corrente para cada potencial compreendido entre o E_{corr} e 300 mV/ECS se situam abaixo de $0,5 \mu\text{Acm}^{-2}$. Nos potenciais estudados se observou nitidamente um processo de dissolução e reconstrução do filme. Para 400 mV/ECS e 500 mV/ECS os valores de corrente são maiores, se estendendo por um amplo intervalo de tempo e os valores de i_{pass} são respectivamente maiores, superiores a $1\mu\text{Acm}^{-2}$. A 600 mV/ECS há um aumento considerável de i_{pass} para cerca de $4 \mu\text{Acm}^{-2}$. A corrente continua crescendo com o potencial e na figura 3b, a 900 mV/ECS se observam valores correspondentes à dissolução da liga, da ordem de $0,9 \text{ mAcm}^{-2}$. Estes valores constantes da corrente, embora com

flutuações, até um intervalo de tempo de 50 minutos, sugerem a presença de uma dissolução não localizada, com ausência de pites.

Nas figuras 4a e 4b são apresentadas curvas cronoamperometricas para a liga em meio de saliva artificial. Verificou-se também neste meio a existência de processos de dissolução e reconstrução do filme passivante. Como pode ser visto na figura 4a as densidades de correntes de passivação (i_{pass}) são inferiores a $0,3 \mu A cm^{-2}$ para potenciais de até 400 mV/ECS e que até potenciais de 800 mV/ECS este valor é inferior a $10 \mu A cm^{-2}$, bem menor que os i_{pass} obtidos para a liga imersa em NaCl neste mesmo potencial. Isto sugere que o filme formado na liga em meio de saliva tem melhores características protetoras, confirmando os resultados anteriores.

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi empregada para investigar e acompanhar as mudanças na interface filme passivo / eletrólito para a liga CoCrMo no potencial de corrosão e para valores mais positivos de potencial.

Os diagramas de EIE até 500 mV/ECS exibem um típico comportamento de estado passivo para a liga em ambos os meios, caracterizado por altos valores da componente real e imaginária de impedância. Isto reflete que, embora os valores de E_{corr} nos dois meios sejam diferentes, em ambos a liga apresenta uma ampla faixa de passividade. Mas, o comportamento da liga em meio de saliva artificial se mostra bem melhor do que em NaCl, apresentando valores de componente real da ordem de centenas de $K\Omega cm^2$, uma ordem de grandeza maior do que o apresentado em meio de NaCl no mesmo potencial.

Conclusões

A liga estudada apresentou boa resistência à corrosão em ambos os meios, mas em meio de saliva artificial o filme passivante se mostrou com melhores características protetoras.

A potenciais maiores que 600 mV/ECS a liga em meio de NaCl apresentou dissolução generalizada. Este comportamento não foi observado em meio de saliva artificial até o mais elevado potencial observado, 800 mV/ECS, onde a liga continua no estado passivo.

Os diagramas de Nyquist confirmaram por EIE os resultados obtidos por polarização e cronoamperometria, com valores de impedância da ordem de $K\Omega cm^2$, no limite da mais baixa frequência estudada. Também se observam valores mais elevados de uma ordem de grandeza para as componentes real e imaginária no caso da liga imersa em saliva artificial.

A comparação do comportamento da liga em meio de NaCl ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$) e saliva artificial sugerem que a presença de espécies diferentes do íons cloretos e capazes de adsorver na superfície torna o E_{corr} mais reprodutível e mais positivo do que em meio de NaCl gerando uma superfície melhor passivada.

Estudos eletroquímicos envolvendo ligas metálicas aplicadas em odontologia podem apresentar resultados significativamente diferentes quando se empregam diferentes meios que simulem um ambiente bucal.

Bibliografia

1. ANUSAVICE, K.J. **Phillips materiais dentários**. 10.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998.
2. TAHER, NADIA M.; JABAB, ABED S. Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys. **Dental materials**, Manchester, v.19, n.1, p.54-59, Jan. 2003.
3. MANARANCHE, C; HORNBERGER, H. A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. **Dental materials**, Manchester, v.23, n.12, p. 1428-1437, Dez. 2007.
4. AMEER, MA; KHAMIS, E; AL-MOTLAQ, M. Electrochemical behaviour of recasting Ni-Cr and Co-Cr non-precious dental alloys. **Corrosion Science**, Oxford, v.46, n.11, p.2825-2836, Nov. 2004.
5. UPADHYAY, D.; PANCHAL, M.A.; DUBEY, R.S.; SRIVASTAVA, V.K. Corrosion of alloys used in dentistry: a review. **Materials Science and Engineering**, v.432, n.1, p.1-11, Oct. 2006.
6. HOUSE, K.; SERNETZ, F.; DYMOCK, D.; SANDY, J.R.; IRELAND, A.J. Corrosion of orthodontic appliances – should we care? **Am. J. Orthod. Dentfac. Orthop**, v.133, n.4, p.584-592, Apr. 2008.
7. OUERD, A; ALEMANY, C.D; NORMAND, B.; SZUNERITS, S. Reactivity of CoCrMo alloy in physiological medium: Electrochemical characterization of the metal/protein interface. **Electrochimica Acta**, v.53, n.13, p.4461-4464, Mai. 2008.
8. INADA, E. **Estudos eletroquímicos in vitro e in vivo da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio aplicada em supra estrutura de implantes orais**. 2005. 159 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005..
9. VIEIRA, J.C. **Estudo de interfases eletroquímicas envolvendo materiais dentários de uso odontológicos**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
10. SOUZA, K.S. **Estudo comparativo de ligas Ni-Cr e Co-Cr aplicadas em materiais dentários: ensino e pesquisa de eletroquímica**. 2009. [monografia de graduação] – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

-
11. WATAHA, John C. ; NELSON, Steven K. ; LOCKWOOD, Petra E. Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein. **Dental materials**, Manchester, v.17, n.5, p.409-414, Sep. 2001.
 12. AMEER, M.A. ; KHAMIS, E. ; AL-MOTLAQ, M. Electrochemical behavior of non-precious dental alloys in bleaching agents. **Electrochimica acta**, v.50, n.2, p.141-148, Nov. 2004.
 13. CONTU, F., ELSENER, B., BÖHNI, H. Corrosion behaviour of CoCrMo implant alloy during fretting in bovine serum. **Corrosion Science**, Oxford, v.47, n.8, p.1863-1875, Aug. 2005.
 14. MATKOVIC, Tanja; MATKOVIC, Prosper, MALINA, Jadranka. Effects of Ni and Mo on the microstructure and some other properties of Co-Cr dental alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.366, n.2, p.293-297, Mar. 2004.
 15. BILHAN, F. ; BILGIN, T. ; CAKIR, A.F. ; YUKSEL, B. ; FRAUNHOFER, J.A. Von. The effects of mucine, IgA, uréa and lysozyme on the corrosion behavior of various non-precious dental alloys and pure titanium in artificial saliva. *Revista*, v.22, n.3, p.197-221, Nov. 2007.
 16. CONTU, F., ELSENER, B., BÖHNI, H. Electrochemical behavior of CoCrMo alloy in the active state in acidic and alkaline buffered solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, New Jersey, v.150, n.9, p. B419-B424, Sep. 2003.
 17. HODGSON, A.W.E., VIRTANEN, S., FERVEL, V., OLSSON, C.O.A., MISCHLER, S. Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solution. **Electrochimica Society**, Switzerland, v.49, n.13, p.2167-2178, Mai. 2004.
 18. MUÑOZ, A.I., MISCHLER. Interactive effects of albumin and phosphate ions on the corrosion of CoCrMo implant alloy. **Journal of the Electrochemical Society**, New Jersey, v.154, n.10, p. C562-C570. XXX. 2007.
 19. Leung VWH, Darvell BW. Artificial salivas for in vitro studies of dental materials. **JDent**, v.25, n.6, p.475-484, Nov. 1997.
 20. ROSCOE, S.G., CHENG, X. Corrosion behavior of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins. **Biomaterials**, v.26, n.35, p.7350-7356, Dec. 2005.

Tabelas e figuras

Liga	Composição	Área
CoCrMo	Co-59,4%; Cr-24,5%; W-10,0%; Nb-2,0%; V-2,0%; Si-1,0%; Mo-1,0%; Fe-0,1%	0,23 cm ²

Tabela1. Composição e área superficial da liga estudada.

	Concentração (g.dm⁻³)
NaH ₂ PO ₄	0,062
NaCl	0,016
NH ₄ Cl	0,024
Citrato trissódico 2H ₂ O	0,002
Ácido láctico	0,008
Uréia	0,022
Ácido úrico	1,67.10 ⁻³
NaOH	4,44.10 ⁻⁴
KSCN	0,0267

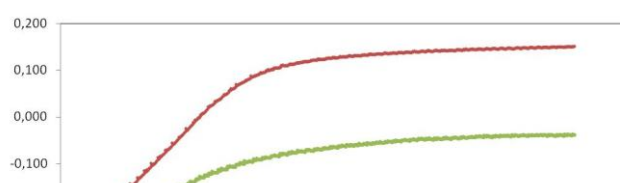
Tabela 2: Composição da solução de saliva sintética.

NaCl (0,15 mol/L)	Saliva artificial
-38	51
-244	37
157	50

Tabela 3. Potencial de corrosão da liga em meios de NaCl (0,15mol/L) e Saliva artificial

NaCl		Saliva artificial	
E (mV/ECS)	$i_{pass} / \mu A cm^{-2}$	E (mV/ECS)	$i_{pass} / \mu A cm^{-2}$
-50	0,037	100	0,0112
0	0,049	200	0,0233
100	0,078	300	0,0495
200	0,08	400	0,18
300	0,095	600	3,15
400	0,316	700	4,09
500	0,383	800	8,77
600	3,85		
700	27,98		
800	115,04		
900	835,92		

Tab.4. Densidade de corrente passiva para a liga imersa em ambos os meios de estudo.



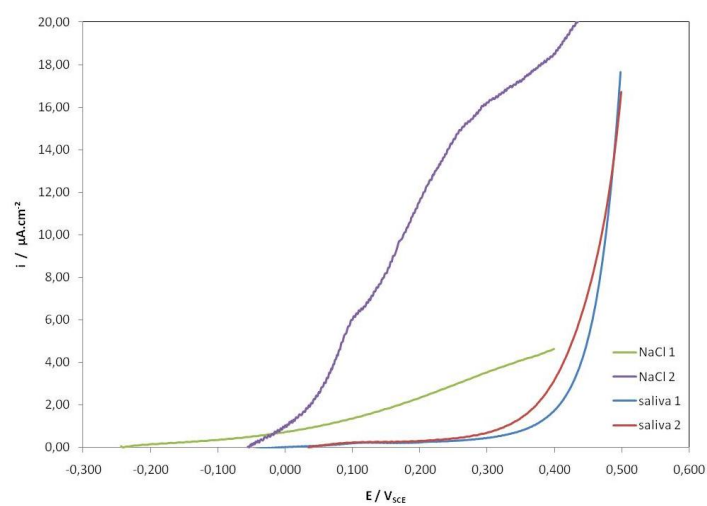


Fig.2: Polarização anódica da liga Co-Cr em NaCl e Saliva artificial.

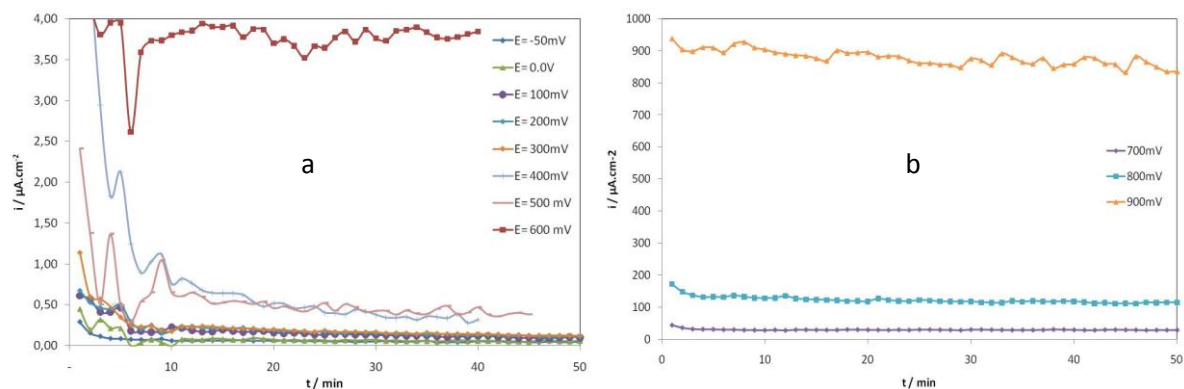


Fig.3: Evolução da densidade de corrente com o tempo a vários potenciais para a liga Co-Cr em meio de NaCl.

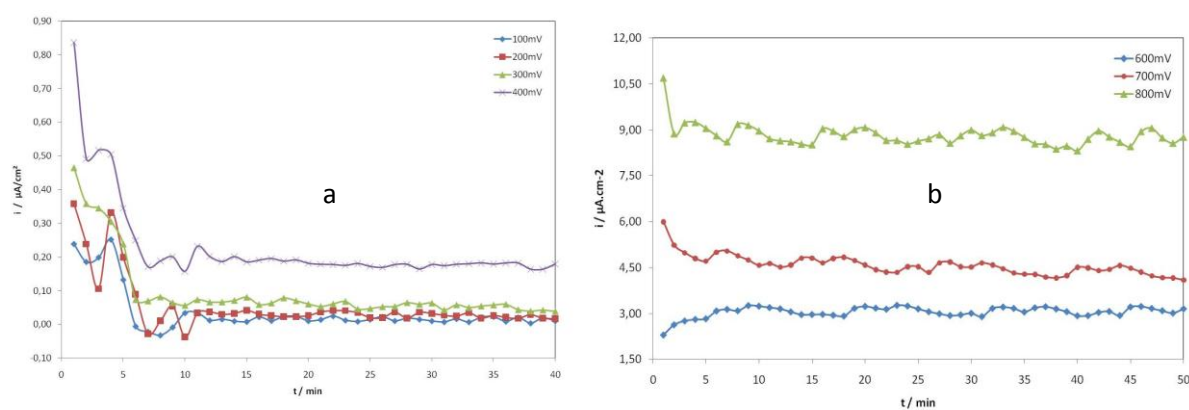


Fig.4: Evolução da densidade de corrente com o tempo a vários potenciais para a liga Co-Cr em meio de Saliva artificial.

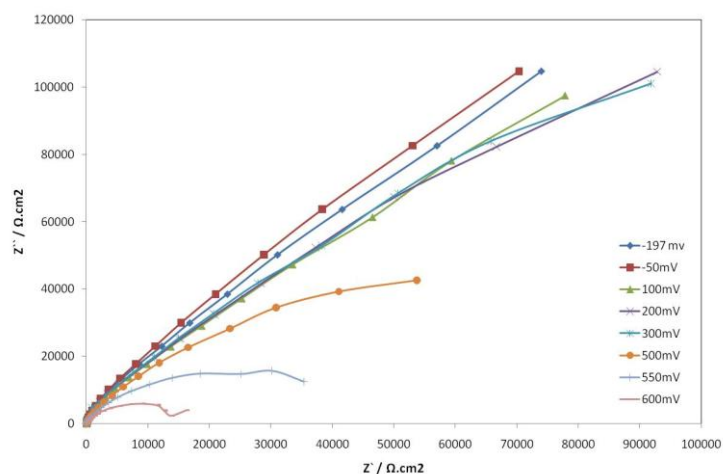


Fig.5: Diagrama de Nyquist para a liga CoCr em meio de NaCl 0,15 mol/L

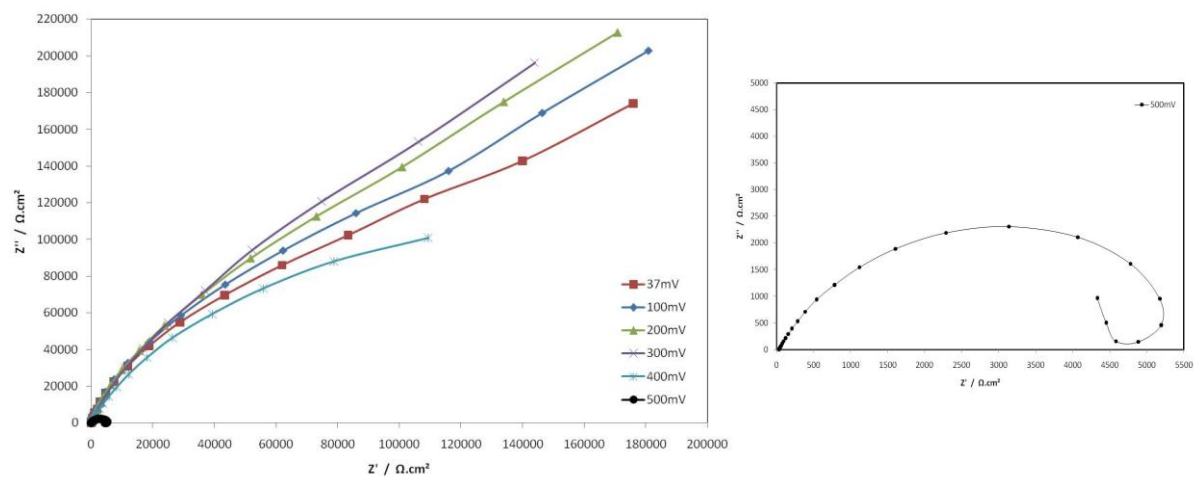


Fig.6: Diagrama de Nyquist para a liga CoCr em meio de Saliva artificial