

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).

Avaliação da corrosão de materiais metálicos a base de titânio em soluções de saliva artificial

Arianne Madureira Barcelos¹, Nancy Assis Ferreira², Hélio Sampaio Filho³, Dalva Cristina Baptista do Lago⁴, Lilian Ferreira de Senna⁵

Abstract

The formation of stable oxide films on the titanium surface makes this metal an excellent choice for corrosion resistance in numerous media. Added to its high mechanical properties and biocompatibility, this is a feature that indicates titanium and its alloys to be used in several dental applications, such as implants, prostheses, and orthodontic wires. However, the electrochemical behavior of titanium and its alloys have been questioned, mainly in solutions containing fluoride ions. In the case of orthodontic wires, for instance, it is known that Ni (one of the Ni-Ti alloys components) corrodes in contact with the saliva and can cause allergenic reactions to some patients. Moreover, the welding processes of bulky titanium prostheses components is occasionally necessary, which can affect the material life time in oral environment. This work presents the main results obtained in the Electrochemical and Corrosion Lab (LEC) of UERJ, concerning the corrosion processes of titanium based materials in artificial saliva medium, containing (or not) F⁻ ions, at different pH values. Both bulky titanium, submitted to laser welding process (or not), and Ni-Ti orthodontic wires were studied. It was observed that the relationship between pH and F⁻ was determinant for the electrochemical behavior of the evaluated materials.

Resumo

A formação de filmes estáveis de óxidos na superfície de titânio torna este metal uma excelente opção para resistir à corrosão em vários meios. Em adição à sua elevada resistência mecânica e biocompatibilidade, esta é uma característica que indica o titânio e suas ligas para uso em diversas aplicações odontológicas, tais como implantes, próteses e fios ortodônticos. Contudo, o comportamento eletroquímico do titânio e suas ligas tem sido questionado, principalmente em meios contendo fluoreto. No caso dos fios ortodônticos, por exemplo, sabe-se que o níquel (um dos componentes na liga Ni-Ti) corrói em contato com a saliva e pode causar reações alérgicas a alguns pacientes. Além disso, a soldagem de componentes de próteses de titânio maciço ocasionalmente é necessária e pode vir a interferir no tempo de vida do material no ambiente bucal. Este trabalho apresenta os principais resultados obtidos no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da UERJ relacionando a corrosão de materiais a base de titânio em meios de saliva artificial, contendo ou não o íon F⁻, em diferentes valores de pH. Foram estudados tanto titânio maciço, submetidos ou não à soldagem a Laser, bem como fios ortodônticos de liga Ni-Ti. Verificou-se que a relação entre pH e fluoreto foi determinante no comportamento eletroquímico do titânio maciço e da liga de Ni-Ti.

¹ Aluna de estágio interno, Engenharia Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

² DSc., Professor Adjunto – Faculdade de Odontologia – UERJ.

³ DSc., Professor Adjunto – Faculdade de Odontologia – UERJ.

⁴ DSc., Professor Adjunto – Instituto de Química - UERJ

⁵ DSc., Professor Adjunto – Instituto de Química - UERJ

Palavras-chave: titânio, ligas de Ni-Ti, corrosão, saliva artificial

Introdução

O titânio é conhecido como sendo um “metal que não corrói”, sendo ele e suas ligas cada vez mais utilizados na Odontologia. Essa característica que lhe confere o *status* de material biocompatível. Tais biomateriais metálicos têm tido uso crescente na reabilitação oral devido à resistência mecânica suficiente para suportar esforços cíclicos e estáticos do sistema mastigatório, e excelente resistência à corrosão no meio oral. Esta última característica se deve a uma camada estável e densa de óxidos, principalmente TiO_2 , formada pelo titânio (1). Em determinadas situações, porém, estes filmes passivos poderiam ser desestabilizados. Vários estudos têm comprovado que meios contendo fluoreto, por exemplo, podem atacar o titânio e suas ligas (2-6). Este trabalho visa apresentar alguns dos resultados obtidos relacionados ao estudo da corrosão de titânio e suas ligas em meio bucal simulado, variando pH e composição da saliva, relacionando, em alguns casos, o ataque químico sofrido pelo material e suas propriedades mecânicas.

Revisão bibliográfica

Existe um consenso na literatura de que o titânio (Ti) e suas ligas são biomateriais metálicos com uso crescente na reabilitação oral, principalmente, devido à sua biocompatibilidade com os tecidos orais e excelente resistência à corrosão. Porém, vários estudos têm comprovado que existem condições em que esta resistência é diminuída até valores em que o ataque ao material ocorre, causando danos severos ao paciente, no caso de um implante, prótese ou fios ortodônticos, por exemplo. O pH da placa dental após o consumo de açúcar ou mesmo carboidratos, é em torno de 4,0, mas pode variar de 2,0 a 11,0 dependendo dos alimentos consumidos (7). Adicionalmente, meios contendo fluoreto (F^-) podem atacar o titânio (2-5,8,9). Essa influência conjunta, exercida pelo pH e pela presença de íons F^- , no processo corrosivo que ocorre no meio bucal, faz com que mais investigações sobre as propriedades do titânio para uso clínico sejam realizadas (3,10), especialmente, sob as várias condições de estresse mecânicos a que estes materiais são submetidos na cavidade oral. A ação simultânea de esforços mecânicos, abrasão, estresse cíclico, aliado ao ataque químico, porém, não tem sido muito avaliada (2,11).

Um exemplo de liga de Ti empregada em Odontologia são as ligas de níquel-titânio (Ni-Ti), muito usadas na confecção de fios ortodônticos em função de sua memória de forma, que restitui a configuração original do fio e suas propriedades elásticas. Isso permite ao dentista aplicar uma força contínua sobre os dentes sem causar desconforto ao paciente, principalmente durante o primeiro curso do tratamento dentário onde os dentes estão mais desalinhados (1,9,12). Tais ligas apresentam elevados valores de Ni na liga (cerca de 55 % m/m), mas ainda assim mostram-se resistentes em meios bucais em valores de pH neutros e levemente ácidos (6). Contudo, a presença de íons F^- parece interferir nessa estabilidade, embora não haja um consenso na literatura (13,14). Esse fato é importante a partir do momento em que íons Ni^{2+} podem ser desprendidos no meio bucal durante um processo enxaguatório, por exemplo, causando reações alérgicas a alguns pacientes.

Diante destes fatos, estudos conjuntos envolvendo o Departamento de Dentística da Faculdade de Odontologia/UERJ e o Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC), do Instituto de Química/UERJ foram realizados, visando contribuir para um melhor entendimento a respeito do processo corrosivo que ocorre em titânio e suas ligas, em meios

de saliva artificial, contendo ou não íons F^- , em diferentes condições que simulem situações do meio bucal, como por exemplo, a ingestão de alimentos ácidos, o uso de enxaguatórios bucais, ou a aplicação de fluoreto.

Materiais e Métodos

Titânio maciço

Os corpos de prova de titânio maciço (comercialmente puro, c.p.), submetidos ou não ao processo de soldagem à *LASER*, eram similares àqueles geralmente empregados em implantes odontológicos (1). Estas amostras foram avaliadas quanto ao ataque químico e quanto ao estresse mecânico, conforme descrito a seguir.

1. Meios corrosivos

Três meios corrosivos diferentes foram utilizados: Meio 1 (M1) = Saliva artificial pH 6; Meio 2 (M2) = Saliva artificial fluoretada pH 6; Meio 3 (M3) = Saliva artificial fluoretada pH 2. Os meios corrosivos descritos apresentaram a seguinte composição (Tabela 1):

Composto	Composição (g/L)
Fosfato de potássio monobásico	0,274
Cloreto de sódio	0,67
Cloreto de cálcio dihidratado	0,1168
Cloreto de magnésio hexahidratado	0,0408
Cloreto de potássio	0,96
Metilparabeno	1
Água destilada	Qsp*

* Quantidade suficiente para

Tabela 1 – Composição da saliva normal - pH 6,0 (Meio 1)

Esta é uma solução de saliva artificial comercial, empregada para pacientes com pouca condição de salivação e que precisam ser submetidos a procedimentos odontológicos (1). Para a obtenção da solução saliva de pH 6,0, com fluoreto (Meio 2), empregou-se a mesma composição descrita na Tabela 1, sendo acrescidos 2,21 g/L (1000 ppm) de fluoreto de sódio. O mesmo procedimento foi realizado para o preparo da saliva de pH 2, com fluoreto (Meio 3). O pH da solução do meio 3 foi ajustado para 2,0 com uma solução de ácido clorídrico 3 mol/L.

2- Padronização da amostra de titânio

Os corpos-de-prova foram compostos por barras metálicas de seção circular, pré fabricadas (Conexão), em metal de titânio c.p. grau 2, com dimensões de 25 mm X 2 mm. Metade dos corpos de prova foram cortados e soldados (S) e a outra metade foi mantida intacta (I). O método de soldagem foi feito como descrito em FERREIRA (1), onde os parâmetros de soldagem utilizados foram: potência = 45W; intensidade = 1,5 ms; frequência = 8 Hz; diâmetro do tiro = 0,4 mm; energia = 3,9 J. A região da solda foi polida

com lixas de granulação 500 e 600 mesh e todos os corpos de prova foram limpos em ultrassom com acetona P.A por dez minutos antes dos ensaios. Em seguida as barras foram lavadas em água destilada, secas com ar quente e preparadas para os ensaios eletroquímicos ou mecânicos. Em todos os testes as salivas foram naturalmente aeradas e mantidas a temperatura ambiente em torno de 21-25°C. Para a realização destes trabalhos, grupos foram então estabelecidos de acordo com a Tabela 2.

Identificação	Descrição do Material
BIM1	Barras intactas imersas em saliva artificial pH 6
BSM1	Barras soldadas imersas em saliva artificial pH 6
BIM2	Barras intactas imersas em saliva artificial fluoretada pH 6
BSM2	Barras soldadas imersas em saliva artificial fluoretada pH 6
BIM3	Barras intactas imersas em saliva artificial fluoretada pH 2
BSM3	Barras soldadas imersas em saliva artificial fluoretada pH 2

Tabela 2 – Descrição dos grupos utilizados para realização dos ensaios.

3 - Teste de imersão total

Neste ensaio utilizou-se 2 corpos-de-prova por meio seguindo a divisão em grupos apresentada na Tabela 2. Os eletrodos foram imersos totalmente nos meios em tempo zero. As medidas das variações dos potenciais de corrosão (ou de circuito aberto) foram realizadas diariamente por 51 dias contra um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), empregando-se para isso, um multímetro (MIC – 2200A).

4- Ciclagem de flexão em meio corrosivo

Nesta parte do trabalho analisou-se o comportamento do metal após ter sido submetido à tensão cíclica em meio eletroquimicamente agressivo. Foram utilizadas 30 barras de titânio, sendo a metade intacta e a outra metade soldada, divididas em seis grupos segundo o meio corrosivo, com n=5 para cada grupo (segundo a Tabela 2). Os corpos-de-prova foram submetidos à tensão cíclica de flexão em três pontos, nos meios corrosivos descritos. O equipamento utilizado para estes ensaios (EMIC DL 500 MF) foi programado com célula de carga de 2.000 N e frequência de 1 Hz, que equivale a 60 ciclos/ min, simulando o processo de mastigação (15). A força imposta pela máquina de ensaio foi de 480 N, força máxima de mastigação geralmente empregada (16). Os corpos de prova foram apoiados nas suas extremidades em um porta-amostras e posicionados sob a ponta da máquina de ensaio. Tal dispositivo com cinco barras foi imerso em cada meio corrosivo e a ponta ativa da máquina foi apoiada no centro das barras. As barras foram submetidas a um número pré-determinado de 4.000 ciclos. Em função do tempo disponível para a realização do projeto e para a utilização dos equipamentos, os corpos-de-prova receberam tensão cíclica sob meio corrosivo por tempo determinado, sendo posteriormente submetidos aos ensaios de resistência à tração e dureza Vickers.

5 - Ensaio de tração

Após o ensaio de flexão, os 30 corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração, ao ar, no equipamento para ensaio mecânico EMIC modelo DL 10.000. A velocidade do ensaio foi de 1,0 mm/min até a fratura. Utilizou-se uma célula de carga de 500 kgf.

6 - Análise morfológica da superfície

Os efeitos da corrosão sobre os corpos-de-prova submetidos aos ensaios eletroquímicos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV - LEO - modelo 1450 VP). A avaliação do tipo de fratura sofrida pelos corpos de prova foi realizada com o auxílio de um microscópio óptico Olympus.

Fios de Ni-Ti

Fios de Ni-Ti foram avaliados em relação à corrosão em meio de saliva artificial preparada em laboratório, com o objetivo de verificar o efeito do pH e do teor de F^- no meio, em termos de potencial de circuito aberto e curvas de polarização. Os resultados foram comparados com fios de Cr-Ni, submetidos aos mesmos ensaios.

7 - Medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca})

Fios ortodônticos comerciais de Ni-Ti e Cr-Ni, de 0,50 mm de diâmetro (Marca Morelli Ortodontia), foram cortados em tamanhos de aproximadamente 6,0 cm de comprimento, limpos com acetona em ultrassom, secos, ligados a um fio condutor e, finalmente, embutidos com resina acrílica, de modo a torná-los eletrodos. Tais eletrodos foram imersos nas soluções de saliva artificial de 1 a 6 (Tabela 3), baseadas na solução proposta por FERREIRA (1), modificada. Os potenciais de circuito aberto (E_{ca}) destes eletrodos foram mensurados ao longo de 30 dias contra um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Cada um destes experimentos foi realizado em triplicata.

Solução	Composição (ppm)					pH
	K_2HPO_4	NaCl	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	KCl	F^-	
1	270	670	120	960	100	3,0
2	270	670	120	960	1000	3,0
3	270	670	120	960	100	5,0
4	270	670	120	960	1000	5,0

Tabela 3 – Composição e pH das soluções de saliva artificial

8 - Curvas de Polarização

Para a obtenção das curvas de polarização utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho constituído pelo material a ser estudado, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e, a platina como contra-eletrodo. Foram levantadas curvas dos fios de Ni-Ti em todas as soluções apresentadas na Tabela 3, empregando um potenciostato Autolab 302N, com taxa de varredura de 5 mV/s e estabilização de E_{ca} de 15 minutos.

9 - Análise morfológica da superfície

Os efeitos da corrosão sobre os corpos-de-prova submetidos aos ensaios eletroquímicos foram analisados microscopia eletrônica de varredura (MEV - ZEISS - modelo EVO MA 10).

Resultados e Discussão

Titânio maciço

1 - Teste de imersão: medidas do potencial de circuito aberto (E_{ca})

Os resultados apresentados na Figura 1A mostram a variação dos potenciais de circuito aberto (E vs ECS, V) em função do tempo de exposição (t , dias). A Figura 1B demonstra a variação do pH das soluções neste mesmo período de tempo. Potenciais nitidamente mais elevados foram obtidos para os meios 1 e 2, em comparação com aqueles verificados para o meio 3. Em todos os casos, porém, não houve grande variação do potencial com o tempo de exposição entre as amostras intactas (I) e soldadas (S), sendo seus valores praticamente constantes durante todo o período de ensaio (51 dias). Como apenas o meio 3 apresentava características ácidas, juntamente com a presença de íon fluoreto, estas duas variáveis devem afetar de forma relevante as características da superfície do titânio, mais particularmente, da camada protetora de óxido em sua superfície, em função dos resultados obtidos (7,9,10,14,17). Desse modo, na medida em que o pH decresce, na presença de fluoreto, a resistência à corrosão diminui, parecendo ser favorável à quebra do filme de passivação da superfície de titânio (17). Pequenas quantidades de fluoreto presentes no meio ácido se transformam em moléculas do ácido fluorídrico (HF), o qual pode reagir com o óxido de titânio (10,17,14). Concentrações acima de 30 ppm de HF formadas no meio resultam na destruição do filme passivo na superfície do Ti (10). A dissolução do filme de óxidos depende da presença de espécies como HF e HF_2^- , que se formam dependendo do pH e da quantidade total de F^- no meio. É válido ressaltar, no entanto, que a corrosão do titânio no meio bucal é dependente do pH não só na presença do ácido fluorídrico, mas também dos ácidos fórmico e láctico, os quais fazem parte da placa bacteriana (7).

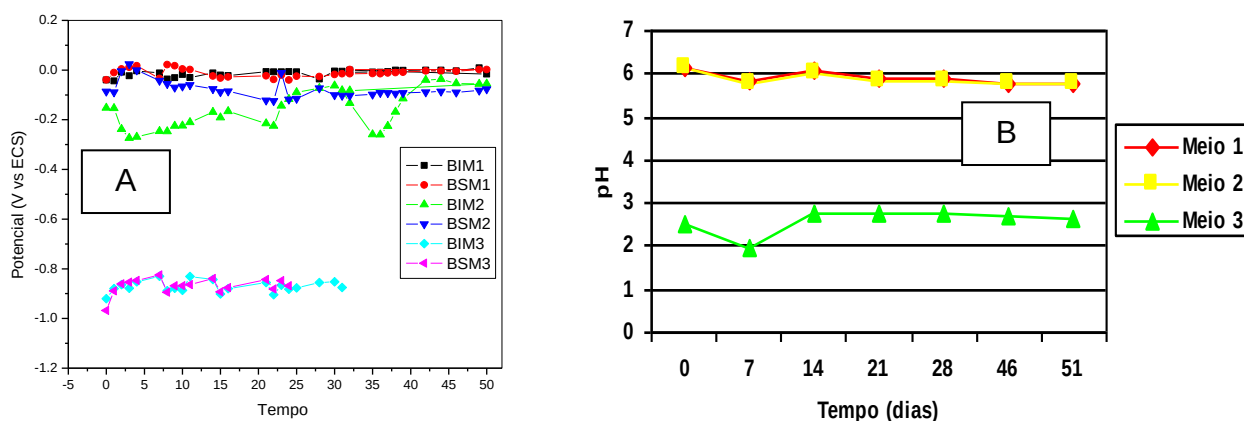


Figura 1 - Variação de (A) E_{ca} (V vs ECS) e (B) pH, em função do tempo de imersão (dias) dos corpos de prova nos diferentes meios descritos na Tabela 1.

Por outro lado, não houve aparentemente uma influência significativa da presença da solda nos valores dos potenciais de circuito aberto (Tabela 4), para os três meios envolvidos,

embora seja importante ressaltar que, no meio 2, os potenciais tiveram um pequeno deslocamento para valores mais negativos mostrando pequena variação no meio, provavelmente pela presença de F^- . Nos meios 1 (saliva pH 6) e 2 (saliva fluoretada pH 6), as barras, tanto soldadas como intactas, não sofreram diminuição de espessura ou qualquer alteração visual no tempo de imersão proposto parecendo confirmar que a presença da solda não causou, realmente, alteração no processo corrosivo do titânio nestes meios. Em oposição, as barras submetidas ao meio 3 (saliva fluoretada pH 2) tiveram suas dimensões progressivamente diminuídas, e apresentaram dissolução com o tempo de exposição, conforme observado na Figura 1A. As barras intactas e soldadas sofreram corrosão com perda de espessura ao longo da barra, sendo que para a barra soldada, a região da solda apresentou um decréscimo mais acentuado em sua espessura, comparando com o restante da barra, levando à fratura da barra na região da solda uma semana antes que a intacta.

	BIM1	BSM1	BIM2	BSM2	BIM3	BSM3
Potencial (V vs ECS)	0,000	+0,002	-0,083	- 0,043	- 0,875	- 0,868

Tabela 4 - Valores finais dos potenciais obtidos no teste de imersão

Durante a análise morfológica das barras expostas ao meio 3 foi possível constatar a agressividade deste meio à superfície do titânio, tanto para as barras soldadas quanto para as intactas (Figuras 2A e 2B, respectivamente). O mesmo não foi observado para as barras expostas aos meios 1 e 2. Estes resultados corroboram o que foi verificado nos ensaios de medida de potencial de circuito aberto, onde a presença unicamente de fluoreto no meio não parece ser a causa principal da diminuição da resistência à corrosão do titânio num meio agressivo, como o meio bucal. A acidez do meio, bem como a presença da solda, podem também contribuir para impor um desafio eletroquímico ao titânio.

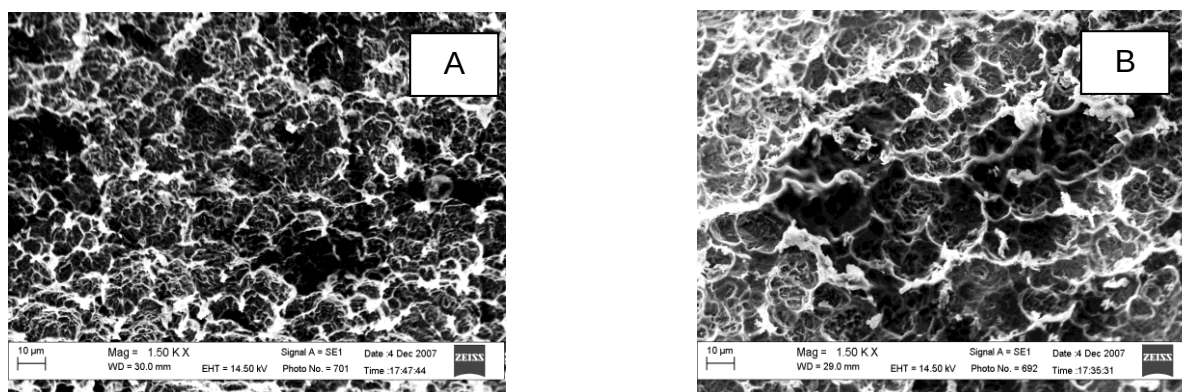


Figura 2 - Micrografias da superfície de titânio após exposição ao meio 3 (A) BIM3; (B) BSM3. Aumento de 1.500 X.

2 – Análise da resistência à tração e deformação nas barras intactas e soldada após ensaios de ciclagem

Para melhor entendimento dos resultados, considerou-se que o grupo BIM1, da Tabela 2, fosse a condição menos agressiva, por apresentar a condição natural de um implante de titânio no meio oral. Foram utilizados os testes paramétricos *One-Way ANOVA* para análise entre os grupos, sendo realizado logo em seguida o teste de *Tukey HSD*, para comparar as múltiplas classes estudadas. Na análise entre as barras intacta e soldada, foi

utilizado o Teste “t” de *Student* para amostras independentes. Todos os testes foram considerados estatisticamente significativos quando $p < 0,05$.

A seguinte ordem decrescente de valores de resistência à tração pode ser estabelecida entre os grupos de barras intactas, embora sem variações significativas: BIM3 > BIM2 > BIM1 (Figura 3A). Dois mecanismos, chamados de dissolução anódica local e fragilização por hidrogênio, estão envolvidos na corrosão sob tensão fraturante do titânio (18). Contudo, o envelhecimento das barras pela ciclagem mecânica nos meios corrosivos da Tabela 1, nas condições deste trabalho, não parece ter contribuído suficientemente para diminuição da resistência à tração das barras intactas. Em relação aos grupos de barras soldadas, foi observado um decréscimo de resistência à tração em direção oposta (Figura 3B), sendo BSM1 > BSM2 > BSM3, tendo havido variação significativa apenas entre BSM1 e BSM3 ($p < 0,002$) mostrando, neste caso, um possível efeito do meio utilizado para o experimento.

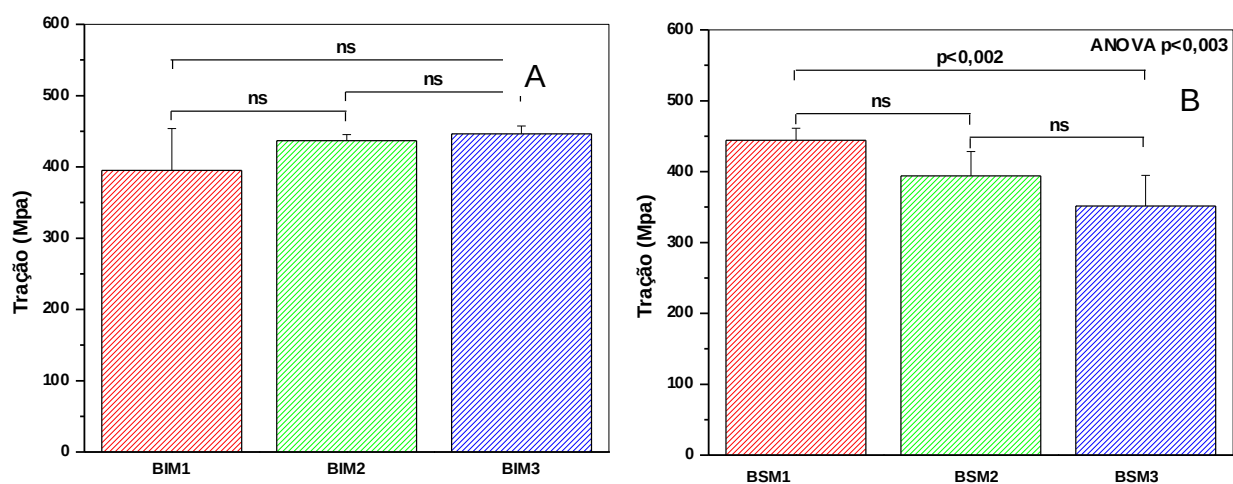


Figura 3 – Resultados de resistência à tração após ciclagem nos meios corrosivos da Tabela 1. (A) Barras intactas; (B) Barras soldadas.

A soldagem à Laser, diferente dos outros tipos de soldagem, é um processo que tem como característica uma fonte de calor concentrada e, portanto, minimiza a área afetada pelo calor (ZAC) e distorções (19). Os possíveis efeitos do calor na microestrutura do titânio são menores na soldagem à Laser quando comparado com métodos de soldagem convencionais (20). De acordo com a velocidade de resfriamento da área de soldagem, a microestrutura do metal adquire padrões diferentes. BEZERRA *et al.* (19) encontrou uma microestrutura martensítica, mais refinada, do cordão de solda, a qual condiz com a alta velocidade de resfriamento desta área.

No presente estudo, esta possível mudança de microestrutura na região da solda poderia ter sido refletida na maior resistência à tração e menor deformação (Figura 4A) apresentada pelas barras soldadas expostas ao meio 1 (pH = 6,0, sem fluoreto) em comparação com as barras intactas submetidas à ciclagem no mesmo meio. Muito embora esta diferença não tenha sido estatisticamente significativa, este resultado corrobora o que foi observado por CHAI & CHOU (21). Quando se relacionou as barras intactas com as soldadas, em cada meio, separadamente, observou-se que nos meios 2 (pH = 6, com fluoreto) e 3 (pH = 2, com fluoreto) houve diferença estatisticamente significativa entre eles ($p < 0,026$ e $p < 0,001$, para os meios 2 e 3, respectivamente). Estes resultados concordam que a agressividade do meio pode possivelmente diminuir a resistência à tração das barras soldadas.

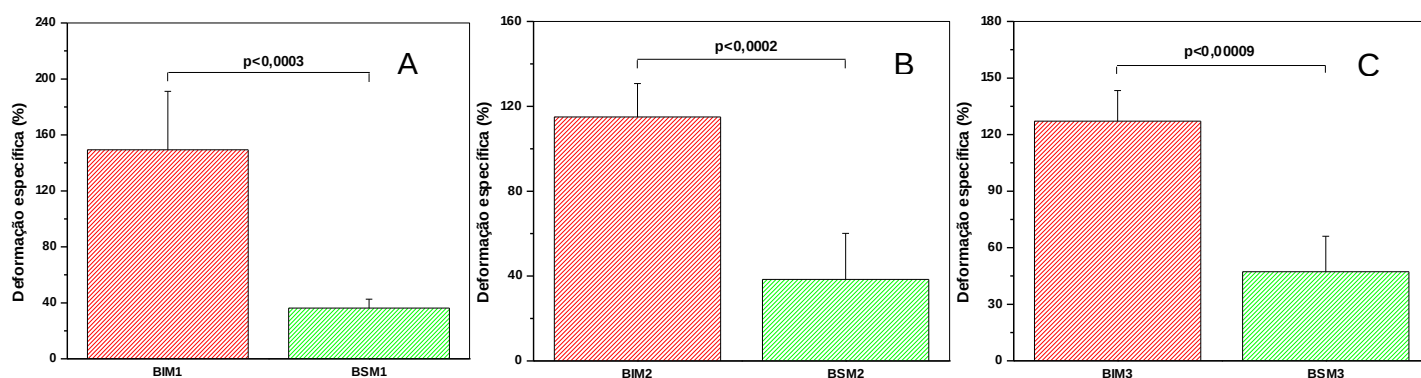


Figura 4 – Resultados de deformação específica após ciclagem nos meios corrosivos da Tabela 1. (A) Barras intactas e soldadas no meio 1; (B) Barras intactas e soldadas no meio 2; (C) Barras intactas e soldadas no meio 3

Não foram observadas variações significativas de deformação em qualquer um dos casos entre os grupos de barras, intactas e soldadas. Verificou-se, porém, que todas as barras soldadas possuíam, significativamente, menor deformação que as barras intactas em todos os meios (Figura 4). Esperar-se-ia, portanto, que fraturas do tipo frágil pudessem ter ocorrido na região da solda. De acordo com a observação do aspecto das fraturas (Figura 5), porém, foi possível verificar que, dos trinta corpos de prova testados, 22 apresentaram fraturas do tipo dúctil, sendo apenas 8 o número daqueles que apresentaram fraturas do tipo frágil, a grande maioria deles quando expostos ao meio 3 (pH = 2,0, com fluoreto). A fratura do tipo dúctil possui, caracteristicamente, a formação de uma região estrita que indica deformação plástica antes e durante a propagação da trinca (18). Neste trabalho, portanto, em todos os grupos as fraturas foram, em sua maioria, dúcteis.

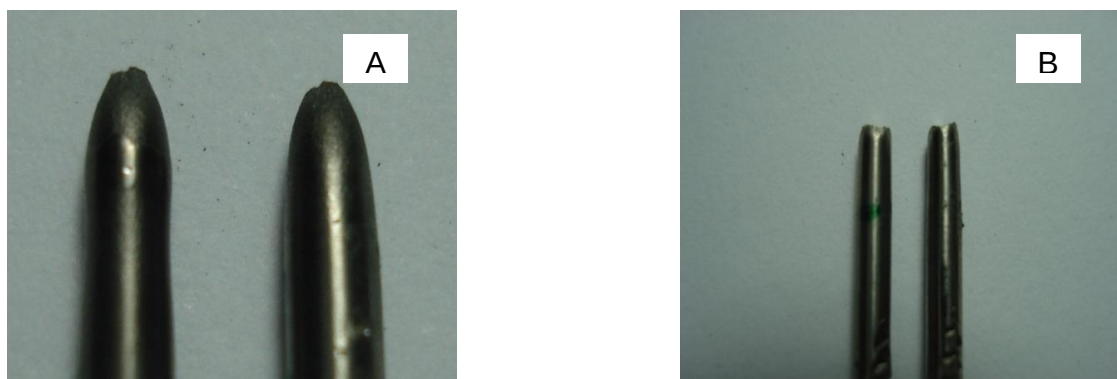


Figura 5: (A) Fotografia das duas metades de uma barra após fratura do tipo dúctil, mostrando o afinamento devido ao alongamento por deformação plástica e uma consequente redução da área da solda; (B) Fotografia das duas metades de uma barra após fratura do tipo frágil, mostrando que praticamente não há qualquer alongamento antes da fratura.

1 – Teste de imersão: medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca})

Os potenciais de circuito aberto, mensurados durante 30 dias de exposição, são apresentados na Figura 6. Nota-se que, a $\text{pH} = 3,0$ e nas soluções contendo F^- (soluções 1 e 2 da Tabela 3), os fios de Ni-Ti apresentam valores de potenciais bem inferiores àqueles observados nesta mesma solução, sem a presença deste íon (Figura 6A). Este fato pode estar associado à degradação da camada passiva que recobre o fio, deixando o Ni exposto à corrosão. Verifica-se, ainda, que os valores de potencial obtidos na solução 2 (contendo 1000 ppm de F^-) são mais negativos que aqueles da solução 1 (100 ppm de F^-), corroborando o que foi visualizado pelos ensaios de imersão total, anteriormente apresentados para titânio maciço (Figura 1). Por outro lado, os valores de potencial observados para os fios de Cr-Ni nestas soluções não são muito diferenciados, sendo anódicos e constantes durante o período, mostrando que, provavelmente, a camada passiva de CrO_x mantém-se ainda suficientemente estável neste meio contendo F^- , mesmo em $\text{pH} = 3,0$. Ao contrário do que foi visto para os fios de Ni-Ti, não houve diferença significativa entre os valores de potencial mensurados nas soluções 1 e 2 da Tabela 3.

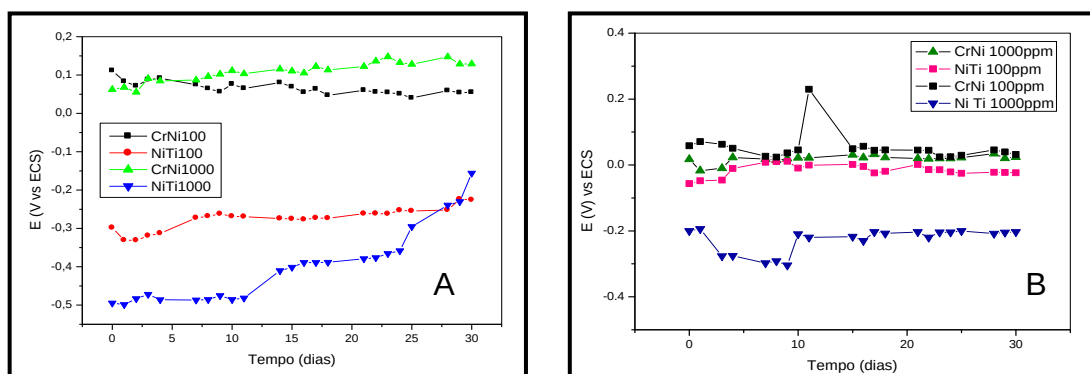


Figura 6 – Medidas de potencial de circuito aberto (médio) em função do tempo de exposição nas soluções da Tabela 3 (A) $\text{pH} = 3,0$; (B) $\text{pH} = 5,0$.

Verifica-se na Figura 6B que, em $\text{pH} 5,0$, as ligas Ni-Ti em soluções de saliva contendo F^- apresentaram potenciais de circuito aberto menores que as ligas Cr-Ni nas mesmas condições, o que caracteriza uma menor resistência à corrosão das ligas Ni-Ti nas condições estudadas. Este comportamento concorda com o que foi observado em $\text{pH} 3,0$, embora não haja tanta diferença entre os resultados obtidos para a liga Ni-Ti em meio contendo 100 ppm de F^- (solução 3) e as amostras de Cr-Ni (100 e 1000 ppm F^-), as quais apresentaram valores próximos de potenciais de circuito aberto, praticamente ao longo de todo o ensaio. Esses resultados indicam que o teor de íons fluoreto em solução parece não influenciar significativamente na corrosão dessas ligas, o que foi corroborado pelos iguais valores de teor de Ni^{2+} (0,8 ppm) encontrados nessas condições ao fim do ensaio.

Após 30 dias de exposição, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 7 apresenta estes resultados para as condições mais críticas ($\text{pH} = 3,0$ e 1000 ppm de F^-). Observa-se que o ataque às superfícies dos fios de Cr-Ni (Figura 7A) foi menos intenso que para os fios de Ni-Ti (Figura 7B), confirmando o que foi anteriormente proposto quanto à degradação da camada passiva que recobre o fio de Ni-Ti. Os teores de Ni^{2+} nas soluções de onde estes fios foram retirados foram 3,58 ppm e 468 ppm, para fios de Cr-Ni e Ni-Ti, respectivamente.

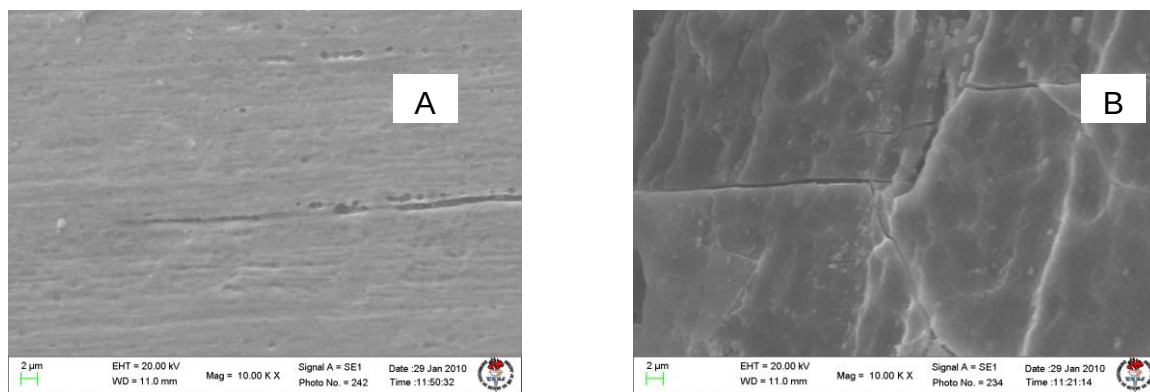


Figura 7– Morfologia das superfícies de (A) Cr-Ni e (B) Ni-Ti após 30 dias de exposição na solução 2 da Tabela 3.

As curvas de polarização dos fios de Ni-Ti, nas soluções da Tabela 3, são apresentadas na Figura 8.

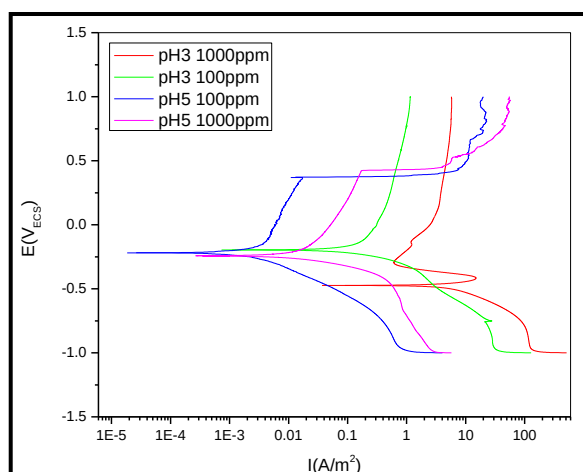


Figura 8 – Curvas de polarização dos fios de Ni-Ti imersos nas soluções da Tabela 3.

Embora os valores dos potenciais de circuito aberto estejam próximos entre si para a maioria das curvas, E_{ca} para o fio submetido à polarização na solução 2 (pH = 3,0 e 1000 ppm de F^-) apresenta-se mais negativo que os demais, confirmando o fato desta ser a condição mais crítica estudada. O valor do pH e a concentração de F^- influenciam diretamente nos valores de densidade de corrente de corrosão, que aumentam na seguinte ordem (correspondendo à Tabela 3): Sol. 3 < Sol 4 < Sol 1 < Sol. 2. Estes resultados corroboram o que foi evidenciado para as medidas de E_{ca} , mostrando que o efeito sinérgico entre pH e concentração de F^- é fundamental para que a corrosão de fios de Ni-Ti. Este fato também concorda com os resultados apresentados para titânio maciço, bem como com resultados estatísticos obtidos anteriormente por este grupo de pesquisa (6).

Conclusões

Biomateriais a base de titânio e suas ligas foram estudados quanto à sua resistência à corrosão em meios bucais simulados. O processo de corrosão em barras de titânio maciço foi intensificado em meios ácidos, contendo elevados valores de F^- . Quando tais materiais foram

soldados e submetidos a esforços mecânicos em meios corrosivos como estes aqui citados, houve um desgaste mais acentuado ainda, resultando na fratura prematura do material.

Ligas de Ni-Ti, usadas em fios ortodônticos, também são afetadas pelos meios ácidos fluoretados, havendo o rompimento da camada passiva protetora, permitindo a corrosão do material.

É válido ressaltar também que a combinação entre pH e concentração de íons F^- no meio é fator fundamental para a intensidade do ataque corrosivo. Assim, corrosão mais acentuada do titânio e de suas ligas foi verificada em condições mais ácidas ($pH \leq 3$) e concentrações de F^- da ordem de 1000 ppm.

Referências bibliográficas

1. FERREIRA, N. A. **Comportamento mecânico e eletroquímico de barras de titânio soldadas a Laser em soluções contendo fluoreto**. 2008. 136p. Tese (Doutorado em Odontologia – Dentística Restauradora) - Faculdade de Odontologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
2. ZAVANELLI, R. A., HENRIQUES, G. E. P., FERREIRA, I., ROLLO, J. M. D. D. Corrosion-fatigue life of commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloys in different storage environments. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St. Louis, v. 84, n. 3, p. 274-279, Sep. 2000.
3. NAKAGAWA, M.; MATSUYA, S.; UDOH, K. Corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys in fluoride-containing solutions. **Dental Materials**, Oxford, v. 20, n. 4, p. 305-314, Dec. 2001.
4. SCHIFF, N.; GROSGOGGAT, B.; LISSAC, M.M. Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires. **Biomaterials**, Oxford, v. 25, n. 19, p. 4535-4542, Aug. 2004.
5. TAKEMOTO, S., HATTORI, M., YOSHINARI, M., KAWADA, E., ODA, Y. Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin. **Biomaterials**, Oxford, v. 26, n.8, p. 829-837, Mar. 2005.
6. BARCELOS, A. M., LUNA, A. S., LAGO, D. C. B., SENNA, L. F., FERREIRA, N. A. Avaliação da corrosão de ligas metálicas com aplicação em ortodontia, em soluções de saliva artificial. In: Conferência Internacional sobre Tecnologias e Equipamentos (COTEQ), 10, maio 2009, Salvador. **Anais...** Salvador: Associação Brasileira de Ensaios não Destrutivos, 2009, p. 1-10.
7. KOIKE, M., FUJII, H. The corrosion resistance of pure titanium in organic acids. **Biomaterials**, Oxford, v.22, n. 21, p. 2931-2936, Nov. 2001.
8. IONESCU, D.; POPESCU, B.; DEMETRESCU, I. The kinetic parameters in electrochemical behavior of titanium in artificial saliva. **Materials and corrosion**, Weinheim, v.58, n.3, p. 173-180, Mar. 2007.
9. HUANG, H. H., CHIU, Y. H., LEE, T. H., WU, S. C., YANG, H. Y., SU, K. H., HSU, C. C. Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy. **Biomaterials**, Oxford, v. 24, n. 2, p. 275-282, Jan. 2003.
10. NAKAGAWA, M., MATONO, Y., MATSUYA, S., UDOH, K., ISHIKAWA, K. The effect of Pt and Pd alloying additions on the corrosion behavior of titanium in fluoride-containing environments. **Biomaterials**, Oxford, v. 26, n. 15, p. 2239-2246, May. 2005.
11. MANHABOSCO, T. M, MULLER, I. L., SANTOS, C. B. Tribocorrosão da liga Ti6Al14V em solução salina tamponada com fosfato. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9, p. 2263-2267, 2009.

-
12. CIOFFI, M., GILLILAND, D., CECCONE, G., CHIESA, R., CIGADA, A. Electrochemical release testing of nickel-titanium orthodontic wires in artificial saliva using thin layer activation. **Acta Biomaterialia**, Oxford, v. 1, n. 6, p. 717-724, 2005.
 13. Barret, R. D., Bishara, S. E., Quinn, J. K. Biodegradation of orthodontic appliances .1. Biodegradation of nickel and chromium *in vitro*. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, St. Louis, v. 103, n. 1, p. 8-14, 1993.
 14. RYHÄNEN, J., NIEMI, W., SERLO, W., NIEMELÄ, E., SANDVIK, P., PERNU H. Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures. **Journal of Biomedical Materials Research**, New York, v. 35, n. 4, p. 451-457, 1997.
 15. WISKOTT, W.A.; NICHOLLS, J.I.; BELSER, U.C. Fatigue resistance of soldered joints: A methodological study. **Dental Materials**, Oxford, v.10, p. 215-220, May. 1994.
 16. MACIEL, R. N. **Oclusão e ATM** - Procedimentos clínicos. 1. ed. São Paulo: Santos Editora. 1996. 397 p.
 17. ROBIN, A., MEIRELIS, J. P. Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium in artificial saliva. **Journal of Applied Electrochemistry**, Netherlands, v.37, n.4, p. 511-517, Apr. 2007.
 18. GARCIA, A., SPIM, J. A., SANTOS, C.A. **Ensaio dos materiais**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 247.
 19. BEZERRA, R. M., SOUZA, P. C. R. D., RAMIRES, I., BOTTINO, M. A., GUASTALDI, A. C. Microestrutura e resistência à corrosão do Ti c.p. soldado a *laser* utilizado em prótese sobre implantes. **Eclética Química**, v.24, p.113-124, São Paulo. 1999.
 20. YAMAGISHI, T., ITO, M., YOSHIABURO, F. Mechanical properties of laser welds of titanium in dentistry by pulsed Nd: YAG apparatus. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St. Louis, v. 70, n. 3, p. 264-273, Sept. 1993.
 21. CHAI, T., CHOU, C.K. Mechanical properties of laser – welded cast titanium joints under different conditions. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St. Louis, v. 79, n. 4, p.477-483, Apr. 1998.