

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Efeito do ácido acético no comportamento eletroquímico de duas ligas CoCrMo e CoCrW em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹

Adriana Cristina Gonçalves¹, Klester dos Santos Souza², Silvia Maria Leite Agostinho³

Abstract

A comparative electrochemical study of two alloys CoCrMo and CoCrWMo applied in dentistry was made in 0.15 mol L⁻¹ NaCl medium in absence and presence of acetic acid. It was employed 5% v/v acetic acid simulating the content present in vinegar. The experiments were performed at 37°C. It was used an electrochemical cell with three electrodes: reference - saturated calomel; work - made from the alloys studied: Remanium 2001 (Co-63%, Cr-23% Mo-7, 3% W-4, 3%; Si-1, 6%) and Starloy C (Co-59, 4%; Cr-24, 5%; W-10, 0%; Nb-2, 0%; V-2, 0%; Si-1, 0%; Mo-1, 0%; Fe-0, 1%); platinum as auxiliary electrode. Measurements of open circuit potential versus time, anodic potentiostatic polarization, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were the techniques used. The two alloys, both in absence or in presence of 5% acetic acid, presented comparable results for corrosion potential, current density of passivation and passive potential range, but in the presence of acetic acid the passive range was extended, suggesting that the acetate anion is adsorbed at more positive potentials, protecting the metallic surface. However the presence of acetic acid, increases the corrosion rate according to EIS measurements at corrosion potential. It was not observed pitting corrosion on the entire potential range investigated.

Keywords: alloys CoCrMo, CoCrW, corrosion, sodium chloride, acetic acid.

Resumo

Foi feito um estudo comparativo em meio de NaCl 0,15 mol/L, na ausência e presença de ácido acético, de duas ligas CoCrMo e CoCrWMo aplicadas em odontologia. Empregou-se ácido acético a 5% em volume simulando o teor presente em vinagre. Os experimentos foram realizados a 37 °C. Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos: referência - calomelano saturado; trabalho – confeccionados a partir das ligas estudadas: Remanium 2001(Co-63%; Cr-23%; Mo-7,3%; W-4,3%; Si-1,6%) e Starloy C (Co-59,4%; Cr-24,5%; W-10,0%; Nb-2,0%; V-2,0%; Si-1,0%; Mo-1,0%; Fe-0,1%); platina como eletrodo auxiliar. Foram empregadas como técnicas eletroquímicas: medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo, polarização potenciostática anódica, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As duas ligas, tanto na ausência como na presença de ácido acético 5%, apresentaram valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de passivação e faixa passiva de potencial comparáveis, porém, na presença de ácido acético a faixa passiva de potencial se ampliou, sugerindo que o ânion acetato se encontra adsorvido a potenciais mais elevados, protegendo a superfície metálica. Na presença de ácido acético, por outro lado, há um aumento da velocidade de corrosão de acordo com resultados obtidos por EIE no potencial de corrosão. Não foi observada corrosão por pite em toda a faixa de potencial estudada.

Palavras-chave: ligas CoCrMo, CoCrW, corrosão, cloreto de sódio, ácido acético

¹ IC-Estudante Universidade de São Paulo

² PG-Doutorando - Universidade de São Paulo

³ Prof. Associado-Docente Pesquisadora-Universidade de São Paulo

Introdução

As ligas CoCr, desenvolvidas em 1930 para serem utilizadas na indústria aeroespacial, mais tarde passaram a ser empregadas na fabricação de próteses odontológicas. As referidas ligas são conhecidas por terem excelentes propriedades mecânicas. Existe a preocupação quanto ao uso destes materiais em odontologia, principalmente no que se refere aos riscos de falhas, fazendo-se necessários estudos sobre a corrosão destas ligas no meio bucal. Entre estas falhas, as mais comuns são causadas pela corrosão metálica. A resistência à fadiga é um fator muito importante em próteses metálicas quando se trata de suportar determinada carga. A corrosão depende também do pH e dos fluidos em que se encontram. A grande maioria das ligas usadas para restauração dentária, mantidas permanentemente em contato com os fluidos do ambiente bucal, sofre lenta e progressiva degradação, como resultado da corrosão eletroquímica. Uma vez que o ambiente oral é particularmente favorável à biodegradação de metais, pode-se presumir que o paciente é exposto, em certa extensão, aos produtos da corrosão dos materiais metálicos¹⁻⁴. Por isso, é de suma importância conhecer as propriedades eletroquímicas de ligas à base de CoCr e o efeito de fluidos do ambiente oral sobre as próteses confeccionadas com estes materiais. O referido ambiente possui uma composição de fluidos bem diversificada. A ingestão de alimentos variados, contendo sais, ácidos, bases e biomoléculas diversas, além de sua permanência por períodos desde segundos a horas (no caso de má assepsia) permite que se ponha em dúvida a real eficiência das camadas passivantes protetoras dos materiais constituídos por elementos menos nobres.⁵⁻¹⁰

A adição de molibdênio às ligas CoCr é feita com o objetivo de elevar a resistência à corrosão. Mais recentemente, ligas à base de CoCrMo têm sido substituídas por ligas CoCrMoW, onde a adição do último elemento, deixando a liga com menor teor de molibdênio, tem a função de elevar a resistência mecânica do material. Poucos estudos existem sobre o comportamento eletroquímico de ligas comerciais CoCrWMo.

Este trabalho tem como objetivos:

- estudar o comportamento eletroquímico de duas ligas metálicas comerciais empregadas no Brasil, uma delas constituída de CoCrMo (Remanium 2001) e outra de CoCrWMo (Starloy C), em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹ na ausência e presença do ácido acético.
- Estabelecer uma comparação entre o comportamento eletroquímico das duas ligas nos dois meios estudados.

Metodologia

- Eletrodo de referência: eletrodo de calomelano saturado, ECS;
- Eletrodo auxiliar: platina de grande área;
- Eletrodos de trabalho: Liga CoCrMo (Remanium 2001) área=0,44 cm² e CoCrW- (Starloy C) área=0,90 cm², todos em forma de disco;
- Soluções empregadas: solução aquosa de NaCl 0,15 mol L⁻¹ na ausência e presença de ácido acético 5% em volume.
- Temperatura de trabalho: 37 °C

As amostras estudadas apresentam a composição descrita na tabela 1. Os eletrodos de trabalho foram embutidos em teflon, de forma a reduzir a área superficial de ataque e eliminar os efeitos de borda na realização dos testes eletroquímicos. Antes de cada teste o eletrodo passou por um tratamento superficial com lixas de carbetto de silício, com granulometrias de 220, 400 e 600 mesh, foi lavado com água e etanol e seco com fonte de ar quente. Todos os

valores médios apresentados neste trabalho correspondem a uma média das superfícies estudadas, em igualdade das demais condições experimentais.

As células eletrolíticas foram montadas contendo 60 mL da solução em béqueres de 100 mL. Foi utilizado para as análises o sistema tradicional com três eletrodos, anteriormente descrito.

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.

O eletrodo de trabalho foi imerso, por 15 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^{-1} desde o E_{corr} até um potencial de $0,8 \text{ V}_{\text{ECS}}$. As medidas cronoamperométricas foram realizadas a vários valores de potencial até se obter, para cada um deles, um valor estacionário de corrente. Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica nos valores de frequência entre 100 KHz e 10 mHz. Foram feitas, em média, três medidas para cada condição e técnica estudadas.

Tabela 1- Composição em % em massa das ligas CoCrWMo e CoCrMo

	CoCrWMo Starloy C	CoCrMo Remanium 2001
Cr	24,5	23
Co	59,5	63
Mo	1	7,3
Si	1	1,6
W	10	4,3
Nb	2	-----
V	2	-----
Fe	0,1	-----
Mn	-----	< 1
N	-----	< 1

Resultados e discussão

Potencial de circuito aberto para as ligas CoCrMo e CoCrW em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹

Na figura 1 apresentam-se duas das curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo para as ligas CoCrMo e CoCrWMo em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹.

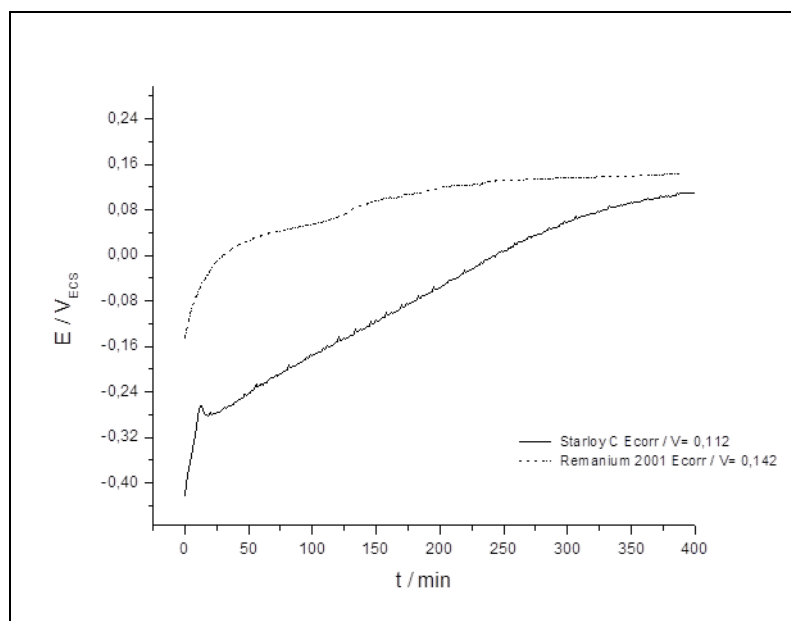


Figura 1 - Transitórios de potencial de circuito aberto para as ligas CoCrMo e CoCrWMo em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹

Verifica-se que a liga CoCrMo apresenta valores médios de potencial de corrosão iguais a $0,12 \pm 0,02$ V(ECS) enquanto a liga CoCrWMo apresentou valores iguais a $(0,0 \pm 0,1)$ V(ECS). Observa-se que as duas ligas, dentro da precisão experimental, apresentam valores de potencial de corrosão comparáveis, mas a liga CoCrMo teve resultados mais reprodutíveis.

Polarização Potenciostática anódica para as ligas CoCrMo e CoCrWMo em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹

Na figura 2 são apresentadas as curvas de polarização para as ligas CoCrMo e CoCrWMo em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹ e na tabela 2 os valores médios obtidos para o potencial de corrosão, (E_{corr}), para a densidade de corrente de passivação (i_{pass}), potencial de elevação da corrente (E_i) e faixa de potencial em que a liga se mantém passivada (ΔE).

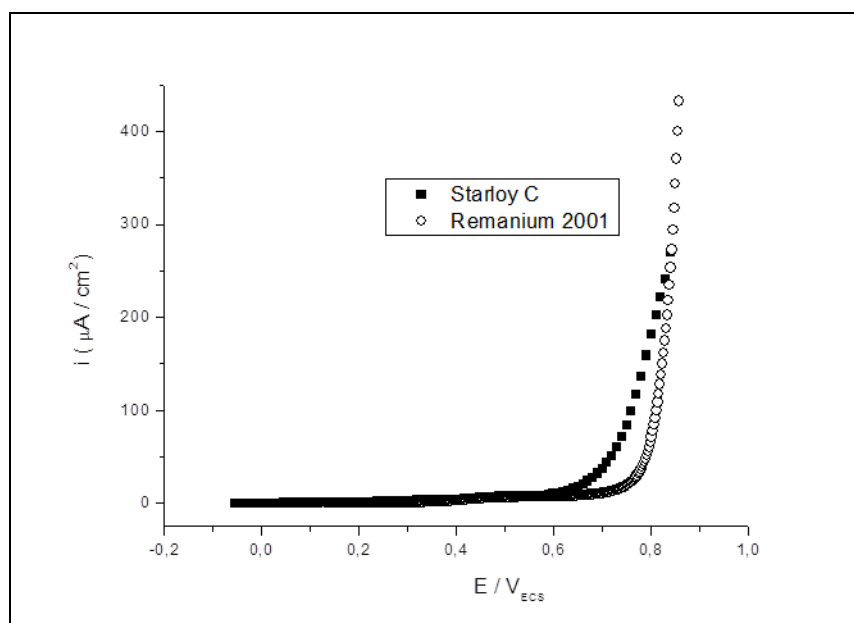


Figura 2 - Polarização Potenciostática anódica para as ligas CoCrMo (Remanium 2001) e CoCrWMo (Starloy C) em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹

Tabela 2- Valores médios do E_{corr} , de i_{pass} , E_i e $\Delta E = E_i - E_{corr}$ para as ligas CoCrMo e CoCrWMo em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹ contendo 5% V/V ácido acético

	i_{pass}	$i(\mu A/cm^2)$	E_i / V	E_{corr} / V	$\Delta E / V$
CoCrMo (Remanium2001)		0,07±0,03	0,44±0,05	0,12±0,02	0,50±0,04
CoCrWMo (StarloyC)		0,14±0,10	0,51±0,03	0,0 ±0,1	0,65±0,13

O valor da densidade de corrente de passivação (i_{pass}) foi escolhido em um potencial correspondente a 80 mV de sobretensão (η) contado a partir do E_{corr} na região de passivação, onde se pode desprezar a contribuição do processo catódico. O E_i foi obtido considerando o primeiro valor de potencial a partir do qual se observa uma elevação da densidade de corrente, acima do esperado pela reta média da região passiva.

Verifica-se que, dentro da precisão experimental, os valores apresentados das grandezas estudadas são comparáveis para as duas ligas, no entanto, a liga CoCrMo apresentou um menor desvio nos valores médios de i_{pass} , E_{corr} e ΔE . Estes resultados podem ser atribuídos à maior reprodutibilidade da composição superficial da liga CoCrMo.

Ensaio cronamperométrico para as ligas CoCrMo e CoCrW em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹

Nas figuras 3 e 4 são apresentadas as curvas cronamperométricas para as ligas CoCrMo e CoCrMoW respectivamente em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹.

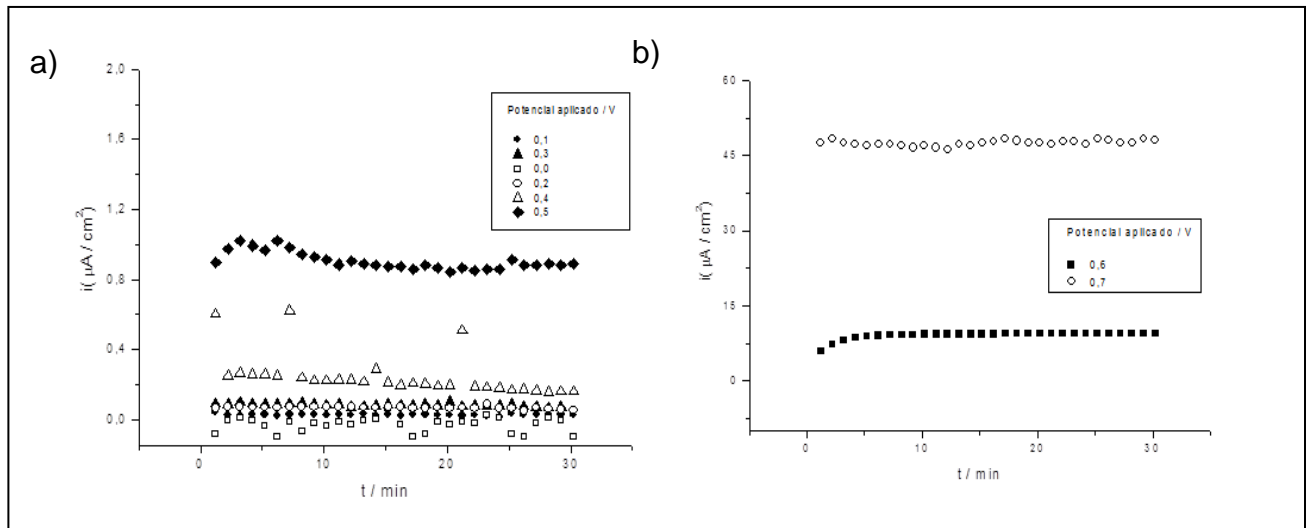


Figura 3 - Ensaio cronamperométrico para a liga CoCrMo (Remanium 2001) em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹

Para a liga CoCrMo (Remanium 2001), figura 3, a densidade de corrente se mantém inferior a décimos de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ entre o E_{corr} e 0,5 V / ECS, sugerindo um filme com boas características protetoras. Verifica-se a partir de 0,4 V a presença de oscilações, que podem estar relacionadas a processos de formação e de dissolução do filme passivo. Os resultados cronamperométricos concordam com os obtidos a partir da polarização, somente em potenciais mais elevados é que se observa a oxidação significativa da superfície.

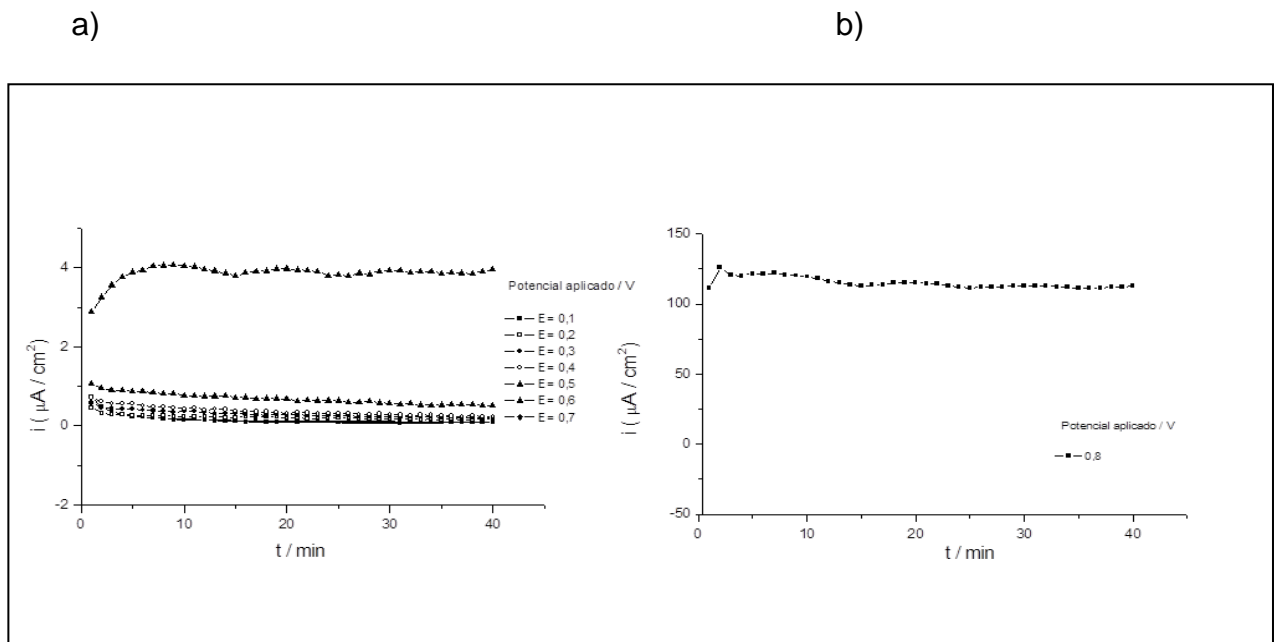


Figura 4 - Ensaio cronamperométrico para a liga Starloy C em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹

Verifica-se qualitativamente, pela figura 4, que a liga CoCrWMo, starloy C, apresentou o mesmo comportamento observado para a liga CoCrMo (Remanium 2001): com os valores de densidade de corrente de passivação inferiores a unidades de microampere / cm² a um potencial de 0,6V / ECS. Ocorre oxidação significativa somente no potencial de 0,8 V. Os resultados cronamperométricos indicam a ausência de pites em todo o intervalo de potencial investigado para as duas ligas estudadas.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para as ligas CoCrMo e CoCrWMo em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹

Na figura 5 é apresentado o Diagrama de Nyquist para as duas ligas em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹ no potencial de corrosão, e na tabela 3 são apresentados os valores das componentes real e imaginária da impedância no limite da mais baixa frequência empregada para as duas ligas estudadas.

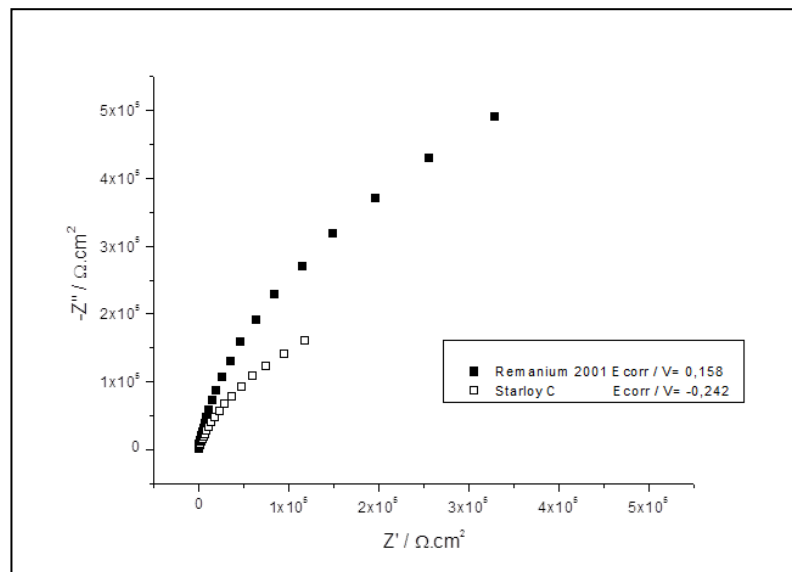


Figura 5 - Diagrama de Nyquist para as ligas CoCrMo (Remanium 2001) e CoCrWMo (Starloy C) em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹

Tabela 3- Resultados da componente real e imaginária obtidos pelo Diagrama de Nyquist para $f= 10$ mHz para as ligas CoCrMo (Remanium 2001) e CoCrWMo (Starloy C)

	Zreal (Ω cm ²)	Zim (Ω cm ²)
Remanium 2001	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$(4 \pm 2) \cdot 10^5$
Starloy C	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$(1,2 \pm 0,9) \cdot 10^5$

Verifica-se que a interface para a liga CoCrMo, Remanium 2001, apresenta maiores valores das componentes real e imaginária do que a interface da liga CoCrWMo, StarloyC. Observa-se uma grande imprecisão nos valores das medidas obtidas, atribuível à má reprodutibilidade da composição química superficial.

Potencial de circuito aberto para as ligas CoCrMo e CoCrW em meio de ácido acético em NaCl 0,15 mol L⁻¹

Na figura 6 são apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto para as ligas CoCrMo e CoCrW em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹ contendo ácido acético 5% em volume.

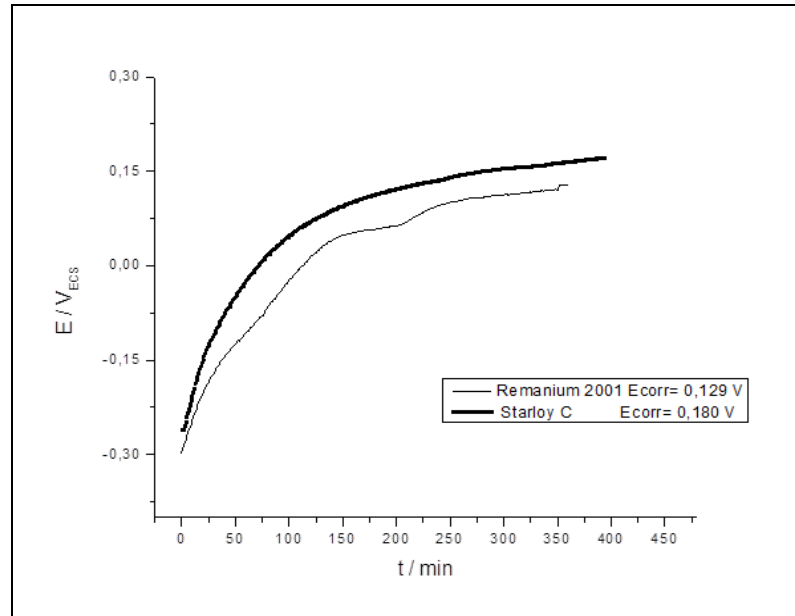


Figura 6 - Transitórios de potencial de circuito aberto para as ligas CoCrMo (Remanium2001) e CoCrMoW (StarloyC) em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹ contendo ácido acético 5% V / V

Verifica-se que as ligas CoCrMo e CoCrW apresentam valores médios de E_{corr} iguais a $(0,17 \pm 0,02)$ V / ECS e $(0,14 \pm 0,07)$ V / ECS, respectivamente, bem comparáveis dentro da precisão experimental. Os valores de E_{corr} para a liga CoCrMo foram mais reprodutíveis.

Polarização Potenciostática anódica para as ligas CoCrMo e CoCrW em meio de ácido acético em NaCl 0,15 mol L⁻¹

Na figura 7 são apresentadas as curvas de polarização para as ligas CoCrMo e CoCrW em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹ na presença de ácido acético e na tabela 4 os valores obtidos a partir das curvas de polarização.

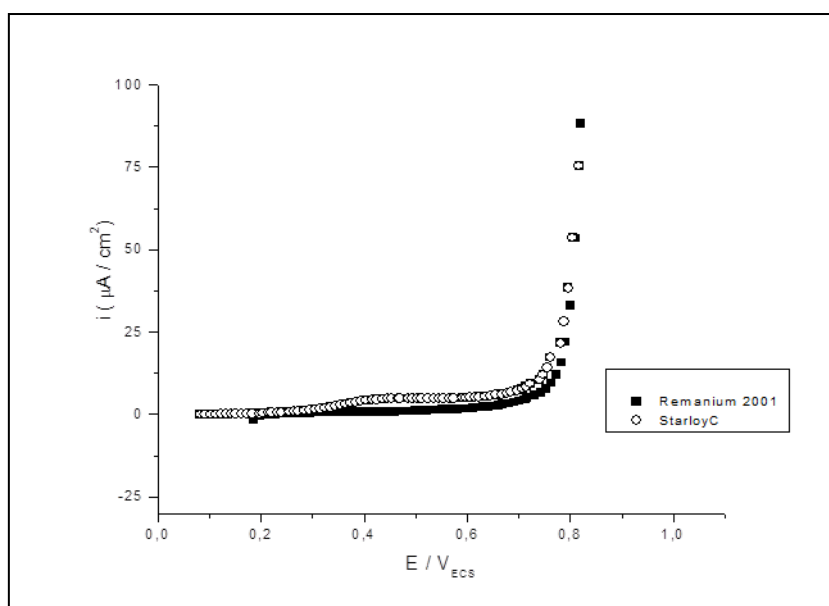


Figura 7 - Polarização Potenciostática anódica para as ligas CoCrMo e CoCrMoW em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹ na presença ácido acético 5% em volume

Tabela 4- Valores médios do E_{corr} , i_{pass} , E_i e ΔE para as ligas CoCrMo e CoCrWMo em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹ contendo ácido acético 5%

	i_{pass} $i(\mu A/cm^2)$	E_i / V	E_{corr} / V	$\Delta E / V$
CoCrMo (Remanium2001)	0,1±0,1	0,78±0,01	0,17±0,02	0,67±0,02
CoCrWMo (StarloyC)	0,3±0,1	0,74±0,04	0,14±0,07	0,60±0,02

Observa-se que dentro da precisão experimental as duas ligas apresentaram valores comparáveis de i_{pass} , E_i , E_{corr} e ΔE . Os valores de i_{pass} são também comparáveis aos obtidos em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹ sem ácido acético para as duas ligas estudadas. A corrente se mantém constante em toda faixa de potencial investigada. E a faixa passiva de potencial é mais elevada para as duas ligas no meio contendo ácido acético.

Ensaio Cronoamperométrico para as ligas CoCrMo e CoCrW em meio de ácido acético 5% em NaCl 0,15 mol L⁻¹

Nas figuras 8 e 9 são apresentadas as curvas cronoamperométricas para as ligas CoCrMo e CoCrW em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹ na presença de ácido acético.

a)

b)

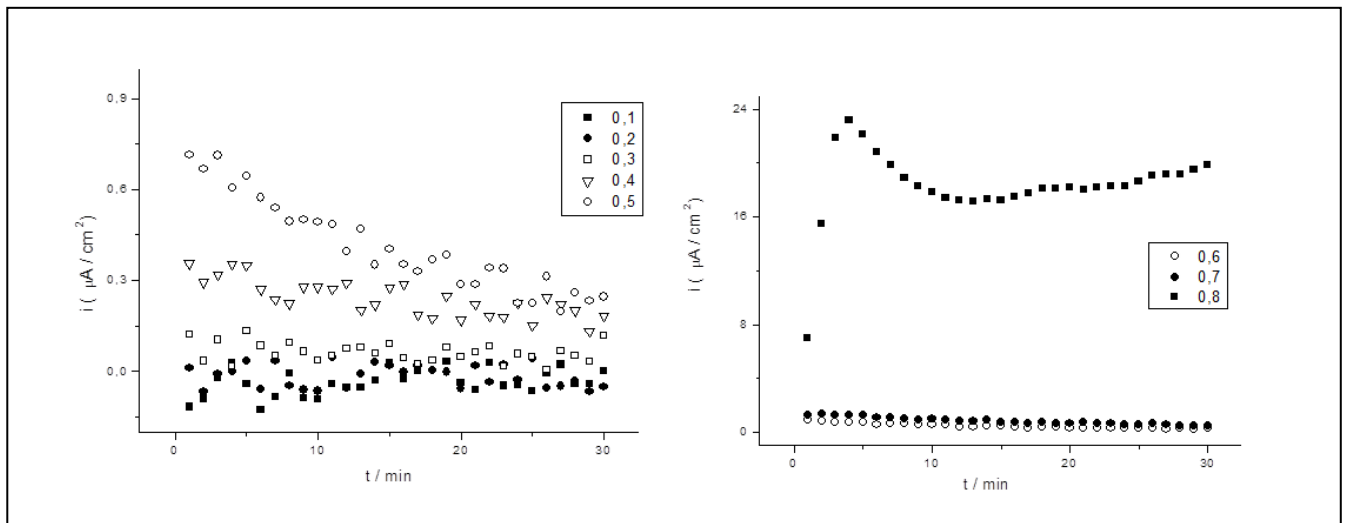


Figura 8 - Ensaio cronoamperométrico para a liga CoCrMo em meio de ácido acético 5% em NaCl 0,15 mol L⁻¹.

O valor da densidade de corrente permanece muito baixo e se mantém inferior a décimos de microampere / cm² até um potencial de 0,5V / ECS. Para as medidas descritas na figura 8B, as densidades de corrente são maiores do que as observadas em A mas não se observou corrosão por pite, e somente em 0,8V é verificado um aumento significativo da densidade de corrente em dezenas de microampere / cm², indicando o rompimento do filme passivo. Em NaCl verificou-se que a densidade de corrente de passivação aumentou de modo significativo em potencial de 0,5 V, ou seja, na presença de ácido acético o filme passivo só é desfeito a 0,8 V/ ECS.

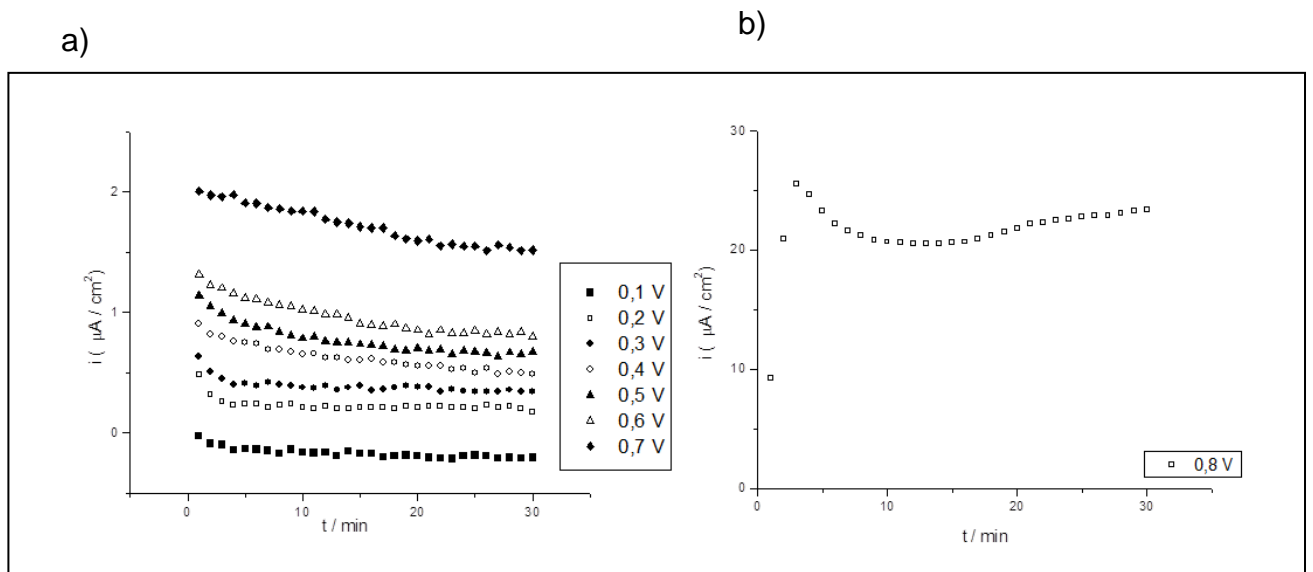


Figura 9 - Ensaio cronamperométrico para a liga CoCrMoW em meio de ácido acético em $\text{NaCl } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$

No caso da liga CoCrWMo (Starloy C) verifica-se que a densidade de corrente de passivação é no máximo da ordem de unidades de microampere / cm^2 para um potencial de 0,7 V / ECS e que o comportamento eletroquímico foi melhor no meio contendo ácido acético.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para as ligas CoCr e CoCrW em meio de ácido acético em $\text{NaCl } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$

Na figura 10 é apresentado o Diagrama de Nyquist para as duas ligas em meio de $\text{NaCl } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ contendo ácido acético 5% no potencial de corrosão, e na tabela 5 são apresentados os valores das componentes real e imaginária da impedância no limite da mais baixa frequência para as duas ligas estudadas.

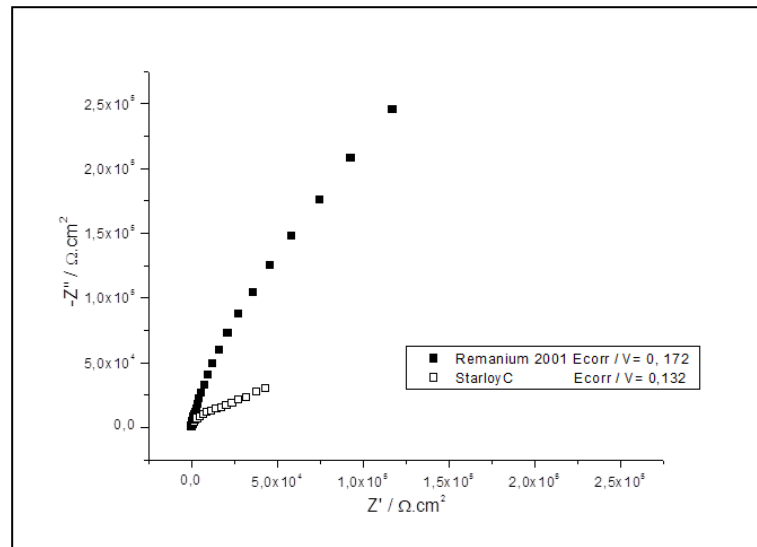


Figura 10 - Diagrama de Nyquist para as ligas CoCrMo (Remanium 2001) e CoCrWMo (StarloyC) em meio NaCl 0,15 mol L⁻¹ na presença de ácido acético

Tabela 5- Resultados da componente real e imaginária obtidos pelo Diagrama de Nyquist para f= 10 para as ligas CoCrMo (Remanium 2001) e CoCrWMo (Starloy C)

	Zreal (Ωcm ²)	Zim (Ω cm ²)
Remanium 2001	(1,0±0,3).10 ⁵	(2,0±0,9).10 ⁵
Starloy C	(0,5±0,3).10 ⁵	(0,7±0,4).10 ⁵

A liga CoCrMo, apresentou propriedades resistivas e capacitivas melhores em relação à liga CoCrW. Para as duas ligas, comparando-se as tabelas 3 e 5 verifica-se que ocorre o decréscimo das componentes real e imaginária quando comparado com o meio sem ácido acético. A presença deste ácido faz com que o pH da solução seja menor, tornando o filme menos protetor. A grande imprecisão observada nos valores obtidos por impedância confirma uma má reprodutibilidade da superfície, atribuível à mudança da composição química superficial.

Conclusões

- As ligas CoCrMo e CoCrWMo apresentam resultados comparáveis no que se refere aos valores de i_{pass} , E_{corr} , E_i e ΔE nos dois meios estudados.
- A liga CoCrMo se mostra um pouco mais resistente do que a liga CoCrWMo nos dois meios, levando em conta os dados de EIE no Ecorr.
- Na presença de ácido acético, para as duas ligas, a faixa passiva se amplia de maneira significativa sugerindo que o íon acetato, adsorvido na superfície metálica melhora as características do filme passivante a potenciais mais positivos do que o Ecorr. Verifica-se, entretanto, por medidas de EIE no

potencial de corrosão, que a presença de ácido acético torna o filme menos protetor para as duas ligas.

- Nos dois meios estudados não se verifica corrosão por pite para as duas ligas em toda faixa de potencial investigada.
- A grande imprecisão dos valores médios em todas as medidas efetuadas com as duas ligas estudadas sugerem uma alta irreprodutibilidade da superfície da liga, atribuível a mudanças na composição química superficial.

Referências bibliográficas

- (1) BALAMURUGAN, S. RAJESWARI, G. BALOSSIER, A. H. S. REBELO and J. M. F. FERREIRA. Corrosion aspects of metallic implants — An overview. **Materials and Corrosion**, v. 59, n. 11, p. 855-869, 2008.
- (2) RECLARU, L., LUTHY, H., ESCHLER, P. Y., BLATTER, A., SUSZ, C. Corrosion behaviour of cobalt–chromium dental alloys doped with precious metals. **Biomaterials** v 26, p 4358-4365, Nov. 2005.
- (3) ANUSAVICE, K.J. Phillips **Materiais Dentários**. 10. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1998
- (4) GALO, R. **Efeitos da tribocorrosão em materiais odontológicos metálicos**. 2008. Tese de doutorado-Faculdade de odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2008.
- (5) VIEIRA, J.C. **Estudo de interfases eletroquímicas envolvendo materiais dentários de uso odontológicos**. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química, Universidade de São Paulo, 2006.
- (6) MORAIS, L.S. **Liberação de íons metálicos por mini-implantes ortodônticos de liga ti-6al-4v**. 2008. Dissertação de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, 2008.
- (7) MARINO, C.E.B. **Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V**. Tese de Doutorado em Ciências (Físico-Química)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
- (8) MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. McGraw-Hill, 4th edition, New York, 1985.
- (9) M.H. FATHI, M.SALEHI, A.SAATCHI, V.MORTAZAVI and MOOSAVI. **In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants**. Dental Materials, v 19, issue 3, may 2003, p 188-198.
- (10) SOUZA, K.S. **Estudo eletroquímico de ligas a base de cobalto-cromo e níquel- cromo**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011