

EFEITO DO pH NO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE UMA LIGA DENTÁRIA COMERCIAL Ni-Cr-Mo EM MEIO DE CLORETO¹

*Luís Gustavo Costa de Castro²
José Wilson de Jesus Silva³
Eduardo Norberto Codaro⁴
Heloisa Andréa Acciar⁵*

Resumo

Neste trabalho, avaliou-se o comportamento eletroquímico de uma liga de Ni-Cr-Mo de ampla aplicação no mercado odontológico brasileiro, em soluções de NaCl 0,9% de diferentes pH. Nas curvas de potencial em circuito aberto foi observado um comportamento típico de estado passivo principalmente a pH 4 e 6. Nas curvas potenciodinâmicas verificou-se que as densidades de corrente de passivação aumentaram e os potenciais de repassivação diminuíram com a diminuição do pH, sugerindo que não ocorre repassivação a pH 2. As formas das curvas cronoamperométricas, bem como as variações nos espectros de impedância, foram consistentes com esta análise.

Palavras-chave: Ligas Ni-Cr-Mo; Meio fisiológico; Corrosão.

EFFECT OF pH ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF A Ni-Cr-Mo COMMERCIAL DENTAL ALLOY IN CHLORIDE MEDIUM

Abstract

In this work it has been evaluated the electrochemical behavior of a Ni-Cr-Mo alloy of wide application in dental Brazilian market, in 0.9% NaCl solution at different pH values. In open circuit potential curves it has been observed a typical behavior of passive state mainly at pH 4 and 6. On potentiodynamic curves it has been observed that passive current density increased and re-passivation potential decreased with decreasing pH, suggesting that re-passivation does not occur at pH 2. Chronoamperometric curves shapes as well as EIS spectra variations have been consistent with this analysis.

Key words: Ni-Cr-Mo alloys; Physiologic medium; Corrosion.

¹ *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil*

² *Aluno, Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, SP, Brasil.*

³ *Engenheiro mecânico. Pós-Doutorado, Engenharia Mecânica, Faculdade de Eng. de Guaratinguetá, UNESP, SP, Brasil.*

⁴ *Químico. Dr.. Professor Adjunto, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, SP, Brasil.*

⁵ *Química. Dra. Professora Assistente Doutora, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, SP, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A perda da estrutura dentária é uma preocupação antiga na Odontologia, devido aos problemas de ordem estética e funcional que comprometem a saúde e a qualidade de vida dos pacientes. Muitos estudos têm contribuído para o desenvolvimento de novos materiais que possam restituir as características e funções naturais dos dentes. As ligas de metais básicos, como as de Ni-Cr-Mo, surgiram no mercado odontológico como um resultado prático destes estudos e têm sido amplamente utilizadas na confecção de próteses fixas e removíveis, devido às suas propriedades físicas e mecânicas e também, por serem de fácil processamento e de baixo custo, sobretudo nos países em desenvolvimento.^(1,2) Entretanto, estas ligas sofrem oxidação no meio bucal, conduzindo à liberação de íons metálicos no organismo, com efeitos de ordem sistêmica que são prejudiciais à saúde.^(1,3) O Ni, por exemplo, tem um caráter alergênico e o Cr, quando presente na forma de íons cromato, é altamente tóxico.⁽¹⁾ Por esta razão, novas formulações de ligas Ni-Cr-Mo têm sido avaliadas.

Na cavidade oral, estas estruturas estão expostas a um meio quimicamente adverso, devido à alta concentração de íons cloreto na composição da saliva e às constantes variações de pH e temperatura. Este processo pode ser intensificado com a abrasão dos alimentos e líquidos ingeridos, além da escovação. Um fator agravante é que, uma vez colocadas na boca dos pacientes, devem permanecer submetidas a uma carga mecânica e a um ambiente corrosivo por muitos anos.

Na tentativa de simular estas condições, o comportamento eletroquímico destas ligas tem sido comumente avaliado em salivas artificiais ou em soluções com concentrações de íons cloreto similares àquela encontrada na composição química da saliva natural.⁽⁴⁻⁹⁾

Neste projeto, propõe-se avaliar o comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão da liga 62,01%Ni-32,65%Cr-1,02%Mo, em um meio fisiológico que simula a agressividade da saliva natural (NaCl 0,9%), variando-se o pH de 2 a 6, utilizando-se técnicas eletroquímicas comumente aplicadas no estudo da corrosão, que fornecem parâmetros quantitativos para a estimativa da taxa de corrosão.

A rapidez com que um íon é liberado, assim como a solubilidade dos produtos formados determinam a taxa de corrosão, de modo que, quanto maior esta taxa, maior o risco de ocorrência de reações indesejáveis no organismo. Mesmo nas restaurações metalocerâmicas, quando um material cerâmico é fundido à liga, este problema não desaparece, devido à interdifusão de átomos através da interface metal/porcelana durante o aquecimento que podem alcançar até 1.000°C.⁽¹⁰⁾

Pesquisadores da área de corrosão concluíram que a quantidade de Ni liberado para a solução depende de uma combinação de fatores, dentre eles, os elementos de adição, sendo o Cr o principal responsável na redução da liberação de Ni através da formação de seus óxidos. Outros estudos mostraram evidências de maior susceptibilidade à corrosão por pites em estruturas dendríticas de ligas Ni-Cr livres de Mo.^(11,12)

O aumento na resistência à corrosão é atribuído à formação de um filme passivo, constituído por uma mistura de óxidos, com predominância de Cr₂O₃ e MoO₂, que atuam como uma barreira protetora contra a oxidação no meio bucal.⁽⁴⁾ Neste contexto, objetiva-se investigar as prováveis variações na estabilidade destes óxidos protetores em meio de cloreto de diferentes valores de pH, conseqüentemente, entender como isto afeta a resistência à corrosão.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se uma liga comercializada no mercado odontológico brasileiro com a seguinte composição nominal (% massa): Ni-62,01, Cr-32,65, Mo-1,02, Co-3,00, outros-1,01. Previamente às medidas eletroquímicas, a amostra foi polida mecanicamente utilizando-se lixas de SiC (80 a 1500 *mesh*) e pano embebido em alumina (1 μm). Subsequentemente, procedeu-se à limpeza em banho de ultra-som por 15 min com água destilada.

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma célula convencional tipo *flat cell*.⁽¹³⁾ O eletrodo de trabalho foi confeccionado a partir da liga em estudo, na condição como recebida. Como eletrodo auxiliar foi utilizada uma rede de platina e, como referência, o eletrodo Ag|AgCl|KCl_{sat.}. O eletrólito utilizado constituiu-se de soluções de NaCl 0,9% de diferentes valores de pH (2, 4 e 6). Foram registradas curvas de potencial em circuito aberto (OCP) durante aproximadamente 6 h de imersão, curvas de polarização cíclica (CP) a uma velocidade de varredura de 0,001 V s⁻¹ partindo-se de OCP e polarizando anodicamente o eletrodo até +1,0 V, além da obtenção de curvas cronoamperométricas a +0,3 V com duração de 450 s. Também foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) no potencial de circuito aberto alcançado no estado estacionário, das três condições avaliadas, na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com obtenção de 10 pontos por década de frequência, aplicando-se uma amplitude de perturbação no potencial de 0,01 V. Um número mínimo de duas replicatas foi obtido para cada ensaio.

Foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302 com o programa GPES (General Purpose Electrochemical System) versão 4.9, para a obtenção de análise dos dados de OCP, CP e cronoamperometria; e o programa FRA (Frequency Response Analyser, Eco. Chemie B. V., Utrecht, Netherlands) versão 4.9, para as medidas e análises dos espectros de EIS.

3 RESULTADOS

Na Figura 1, estão apresentadas replicatas das curvas de OCP obtidas para a liga dentária em NaCl 0,9%, a diferentes valores de pH. A avaliação do potencial em circuito aberto possibilita estabelecer uma comparação da nobreza do material em diferentes meios, de modo que, quanto maior for o valor deste potencial, maior será a sua resistência à corrosão no meio considerado. De acordo com esta figura, um comportamento típico de estado passivo foi observado a pH 4 e 6, pelo potencial ascendente com o tempo, pela formação de um filme protetor de óxidos, provavelmente com um certo grau de hidratação, tornando a superfície menos ativa. Além disso, os valores de OCP no estado estacionário, de todas as replicatas obtidas, tornam-se menores com a diminuição do pH. Supõe-se, com isso, que o ataque corrosivo pelos íons cloreto seja intensificado com a diminuição do pH do meio, o que pode levar a uma parcial dissolução do filme de passivação a pH 2.

As curvas CP, apresentadas na Figura 2, foram obtidas polarizando-se o eletrodo a aproximadamente +1,0 V de OCP no estado estacionário. O método de varredura potenciodinâmica utiliza um espectro de potenciais que se inicia em torno de -0,25 V de OCP e termina a aproximadamente +1,0 V de OCP. A polarização cíclica incorpora o mesmo espectro de potenciais da varredura potenciodinâmica, mais os potenciais da varredura reversa até o retorno ao valor original de OCP.⁽¹³⁾ Com este amplo espectro de potenciais é possível obter informações adicionais sobre a

estabilidade do filme passivo. Os parâmetros cinéticos utilizados nesta análise incluem o potencial de passivação primária, E_{pp} , após o qual, a corrente diminui ou torna-se essencialmente constante sobre uma faixa de potencial finita; o potencial de rompimento de filme, E_b ; onde a corrente torna a aumentar após a passivação primária; e a largura da região passiva, determinada pela diferença entre E_{pp} e E_b ; sendo estas quantidades comumente utilizadas para avaliar o quanto efetivamente um filme passivo protege um metal da corrosão. Neste sentido, verificou-se que os correspondentes valores de corrente de passivação primária, I_{pp} , foram significativamente menores a pH 6, comparados com aqueles obtidos a pH 4 ou 2 (Tabela 1).

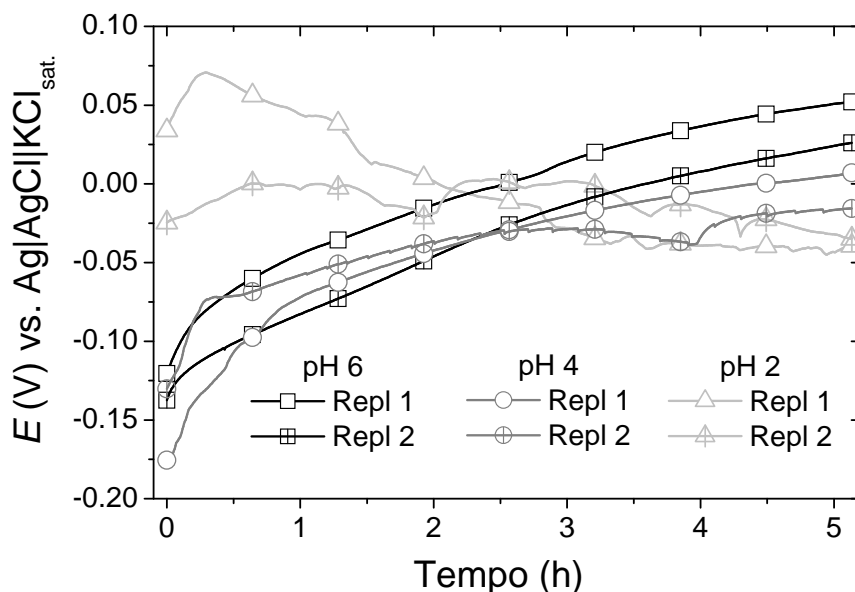


Figura 1. Curvas de OCP da liga Ni-Cr-Mo em meio de NaCl 0,9% a diferentes valores de pH.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos calculados a partir das curvas OCP e CP obtidas para a liga Ni-Cr-Mo em NaCl 0,9% a diferentes valores de pH

	OCP (V)	E_{pp} (V)	I_{pp} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_b (V)	I_b ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{rp} (V)	I_{rp} (nA cm^{-2})
pH 6	+0,039	0,14	0,34	0,73	8,5	0,13	1,0
pH 4	-0,0045	0,23	4,8	0,79	2,7	0,012	3,1
pH 2	-0,037	0,26	7,8	0,86	31	-0,046	30

Valores apresentados nesta tabela expressam a média de duas replicatas

Os valores de OCP nesta tabela representam as médias dos últimos 10 pontos e confirmam a ordem decrescente do potencial observada no gráfico da Figura 1, com a diminuição do pH. Apesar de E_{pp} aumentar com a diminuição do pH, E_b também aumenta e, com isso, a diferença entre E_b e E_{pp} não é significativa comparando-se as diferentes condições experimentais. Além disso, embora E_b possa ser claramente identificado nas curvas CP apresentadas, E_{pp} só pode ser estimado, pelas características pseudopassivas apresentadas, identificadas pelo aumento gradual e contínuo na corrente, ou seja, a corrente não é totalmente estacionária durante a faixa passiva destas curvas. Com este resultado, comparando-se as condições avaliadas, verifica-se que as diferenças não são notáveis só com os registros da varredura direta.

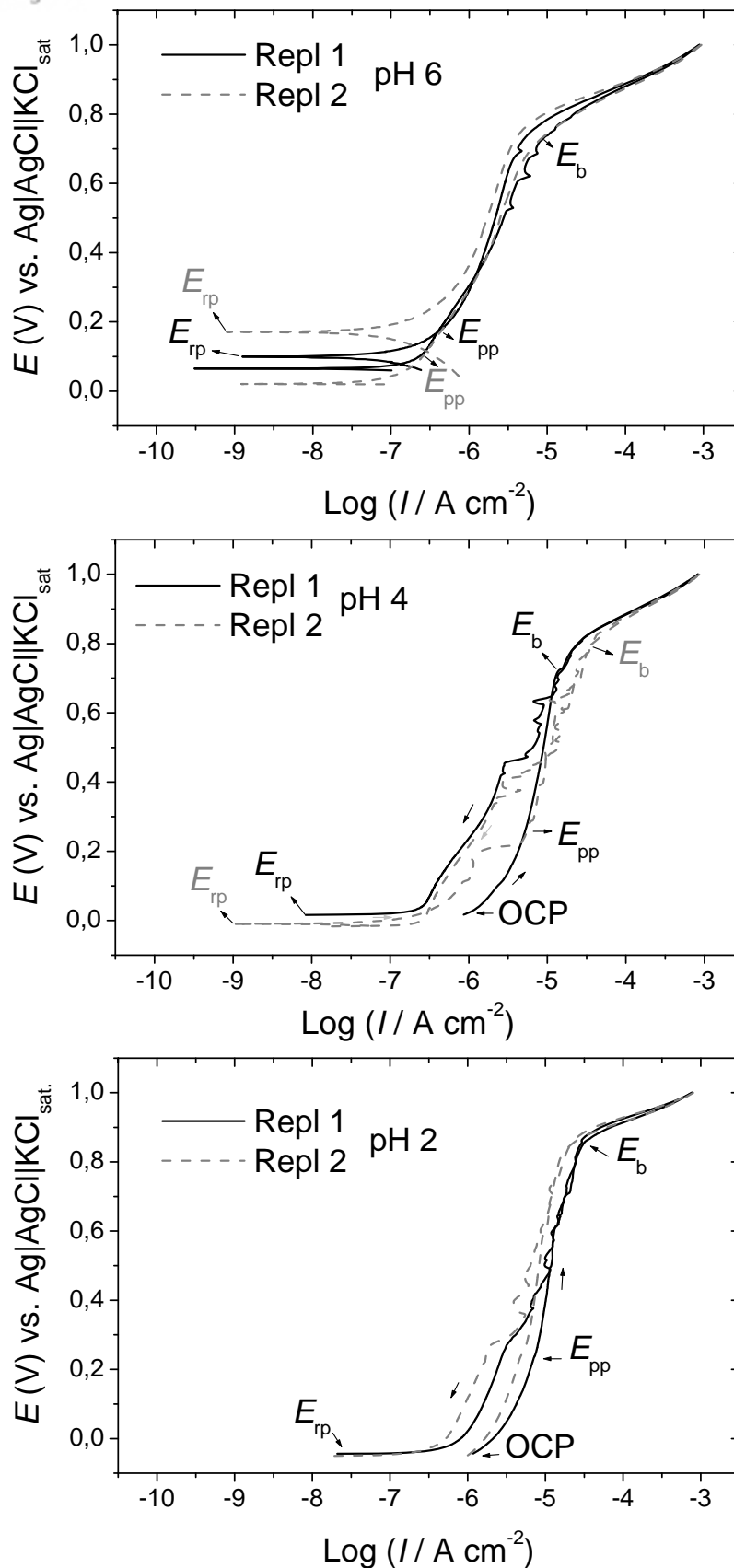


Figura 2. Curvas CP da liga Ni-Cr-Mo em meio de NaCl 0,9% a diferentes valores de pH.

Por outro lado, a histerese negativa, que pode ser observada de forma mais clara nas replicatas registradas a pH 6, é característica do comportamento passivo e ocorre quando os valores de densidade de corrente da varredura reversa são menores que aqueles registrados na varredura direta, indicando deste modo, o quanto prontamente um filme passivo pode regenerar-se após o limite transpassivo. Verificou-se que a histerese tende a se tornar cada vez mais estreita com a diminuição do pH, denotando assim, maior dificuldade de regeneração do filme de passivação a pH 2. Além disso, foram observadas constantes oscilações nos valores de densidade de corrente, dentro da faixa de potencial compreendida entre 0,4 e 0,8 V durante a varredura direta. Isto provavelmente denota a falta de estabilidade do filme no meio de cloreto, que se torna mais acentuada com a diminuição do pH. Este comportamento também pode ser interpretado pela mudança nas características físico-químicas do filme passivo à medida que o potencial torna-se cada vez maior. Outra quantidade utilizada para avaliar o processo corrosivo e indicar se a corrosão localizada ocorre é o potencial de repassivação, E_{rp} . Acredita-se que pites podem crescer quando OCP for maior que E_{rp} , mas não crescerão quando OCP for menor ou igual a E_{rp} .⁽¹³⁾ Neste trabalho, E_{rp} foi significativamente maior que OCP em pH 6 e sensivelmente maior que OCP em pH 4, enquanto que a pH 2, E_{rp} e OCP foram muito similares, indicando que o ataque corrosivo é intensificado com a diminuição do pH. Os valores de I_{rp} , embora sejam todos da mesma ordem de magnitude, apontam para salientar esta diferença observada (I_{rp} a pH 2 é 10 vezes maior que I_{rp} a pH 4 e 30 vezes maior que I_{rp} a pH 6, aproximadamente, conforme resultados da Tabela 1).

Nas curvas cronoamperométricas da Figura 3, pode ser observado o decaimento esperado dos valores de densidade de corrente registrado a +0,3 V (vs. Ag|AgCl|KCl_{sat.}), devido à diminuição da área ativa, pelo crescimento do filme de passivação. Este valor de potencial está inserido dentro da região passiva das curvas CP da Figura 2.

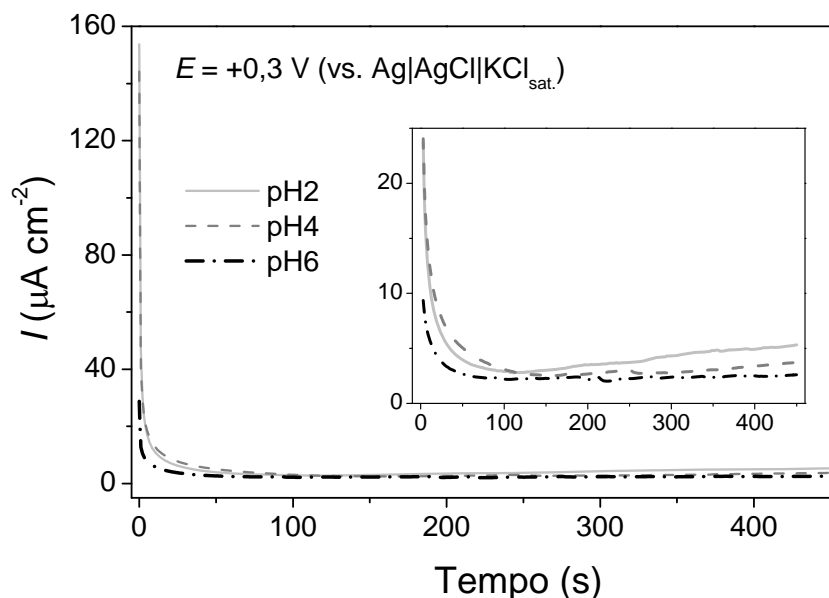


Figura 3. Curvas cronoamperométricas registradas a + 0,3 V (vs. Ag|AgCl|KCl_{sat.}) para a liga Ni-Cr-Mo, em meio de NaCl 0,9% a diferentes valores de pH.

As densidades de corrente, observadas no final do período de crescimento do filme, diminuem na seguinte ordem: $i_{pH2} > i_{pH4} > i_{pH6}$, consistente com a análise dos perfis anódicos da Figura 2. A rápida passivação foi observada a valores maiores de pH (4 e 6) e, na solução a pH 2, a corrente parece não alcançar o estado estacionário. Também é importante destacar que durante esse período não foram observados picos ativos/passivos que revelassem a formação de novas espécies durante o crescimento do filme.

Os gráficos de EIS medidos nos potenciais de circuito aberto estão apresentados na Figura 4. Os gráficos do plano complexo (Figura 4a), exibem sensível diminuição do arco capacitivo à medida que o pH da solução diminui. Nos três valores de pH, o $\log(|Z|)$ foi da ordem de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$, indicando boa resistência à corrosão (Figura 4b). Na mesma figura, a variação do ângulo de fase com a frequência, mostrou máximos bem menores que 90° a frequências intermediárias, que diminuem até aproximadamente 50° , a baixas frequências.

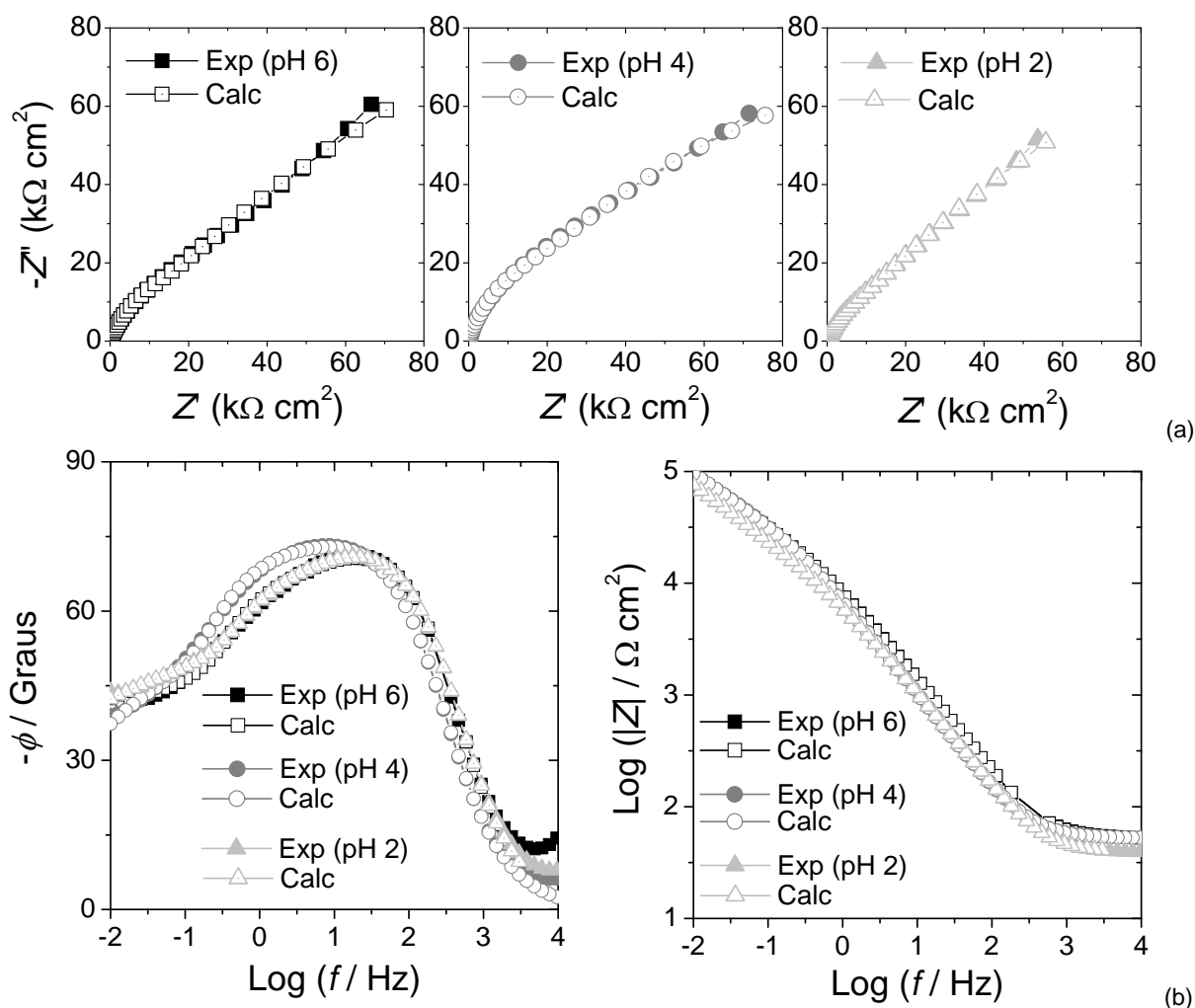


Figura 4. Espectros de EIS obtidos para a liga Ni-Cr-Mo em meio de NaCl 0,9% a diferentes valores de pH: (a) formato do plano complexo; (b) formatos de Bode.

Este comportamento é explicado na literatura⁽⁶⁾ pela formação de um filme passivo com discontinuidades de ordem morfológica e defeitos microestruturais sobre a superfície da liga Ni-Cr-Mo. Também foi observado que este máximo torna-se mais estreito com a diminuição do pH, indicando uma resposta cada vez mais distante de

um comportamento idealmente capacitivo. Por esta razão, deduz-se que a pH 2 o filme formado seja mais descontínuo, devido à alternância entre os processos de passivação e dissolução, consistente com as oscilações observadas na varredura direta das replicatas das curvas CP (Figura 2). Ao menos duas constantes de tempo podem ser observadas nos espectros, modeladas pelo uso de circuitos elétricos equivalentes,⁽¹⁴⁾ que levam em conta a inserção da componente de difusão (impedância de Warburg, W) para os ajustes dos espectros em baixas frequências. Foram testados diferentes circuitos para ajustar os espectros a diferentes valores de pH, Figura 5. Estes modelos estão fundamentados nas análises propostas por Sharma, Ramesh Kumar e Singh,⁽¹⁵⁾ e Jakupi et al.⁽⁴⁾ e levam em conta combinações RC em série com a resistência ôhmica da célula (R_1 nos modelos da Figura 5(a,b) ou R_3 na Figura 5(c)) para representar a resposta de impedância da dupla camada, ao passo que as associações RQ forneceram melhores ajustes após a incorporação da componente de difusão, para representar processos de transferência de carga nas interfaces filme/eletrólito e metal/filme, considerando a difusão de espécies eletroativas no filme, na interface com a solução. Sendo assim, a impedância total do sistema foi modelada por meio de uma soma em série das impedâncias da interface metal/filme e filme/eletrólito.

Os resultados dos ajustes ilustrados nos espectros da Figura 4 foram obtidos utilizando-se o circuito da Figura 5a. De acordo com este modelo e comparando-se as três condições avaliadas verificou-se que o termo Q_1 aumenta sensivelmente com a diminuição do pH. Este termo representa um elemento de fase constante (CPE), com $n > 0,80$ e parece indicar que as respostas de impedância poderiam ser mais bem representadas por uma combinação RC ao invés de RQ , entretanto, os ajustes ficaram melhores com a inserção deste elemento no lugar de uma capacitância pura. Foi observado que os valores de C_1 foram significativamente maiores a pH 4 e 2, comparados com aqueles obtidos a pH 6. Os demais parâmetros não variaram significativamente com a diminuição do pH, com exceção de R_2 , que diminui com a diminuição do pH. Todas estas variações em conjunto podem estar associadas com um aumento na instabilidade do filme passivo com a diminuição do pH, resultante da alternância entre os processos de dissolução e reparação do mesmo, além da falta de uniformidade e o aumento de defeitos dentro do filme.

O circuito elétrico equivalente da Figura 5b está descrito na literatura para a resposta de impedância de uma liga Ni-Cr-Mo em NaCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$, a um potencial aplicado que corresponde à faixa passiva da curva de polarização neste meio. Na utilização deste modelo, os autores consideram a ausência de elementos que representem a interface filme/eletrólito, sendo a resistência de transferência de carga negligenciável nesta interface. No presente caso, a impedância total do sistema apresentou os valores mais elevados (Tabela 2).

O modelo de circuito representado pela Figura 5c está relacionado na literatura à formação de uma camada de óxidos mais defectiva, permitindo a transferência de carga na interface filme/eletrólito. Os resultados dos ajustes efetuados utilizando-se este modelo foram mais similares com aqueles da Figura 5a.

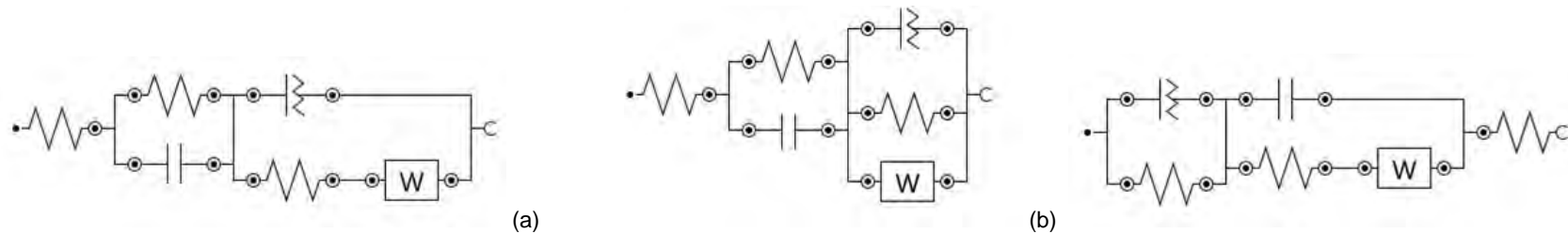


Figura 5. Modelos de circuitos elétricos equivalentes utilizados para os ajustes dos espectros de EIS obtidos para a liga Ni-Cr-Mo em NaCl 0,9%, a diferentes valores de pH: (a) $R_1(R_2C_1)(Q_1R_3W)$; (b) $R_1(R_2C_1)(Q_1[R_3W])$; (c) $(Q_1R_1)(C_1[R_2W])R_3$.

Tabela 2. Resultados obtidos dos ajustes dos espectros de EIS obtidos para a liga Ni-Cr-Mo em meio de NaCl 0,9% a diferentes valores de pH

	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_1Y_0	n	C_1 (μF)	R_2 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	W	R_3 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2	Modelo (Figura 5)
pH 6	51,0 (0,626)	$0,247 \times 10^{-4}$ (1,71)	0,846 (0,280)	85,9 (7,87)	0,449 (13,2)	$0,452 \times 10^{-4}$ (1,54)	27,0 (3,70)	$5,49 \times 10^{-4}$	
pH 4	51,7 (0,401)	$0,287 \times 10^{-4}$ (1,11)	0,867 (0,205)	255 (14,7)	0,170 (24,3)	$0,465 \times 10^{-4}$ (2,02)	36,8 (3,31)	$6,78 \times 10^{-3}$	(a)
pH 2	38,3 (0,489)	$0,291 \times 10^{-4}$ (1,69)	0,861 (0,287)	138 (11,1)	0,132 (18,1)	$0,500 \times 10^{-4}$ (1,17)	14,5 (4,45)	$7,82 \times 10^{-3}$	
pH 6	52,7 (0,842)	$0,134 \times 10^{-4}$ (4,20)	0,914 (0,603)	166 (15,5)	1,90 (20,3)	$0,303 \times 10^{-4}$ (3,60)	246 (10,8)	$9,54 \times 10^{-3}$	
pH 4	52,3 (0,471)	$0,232 \times 10^{-4}$ (3,17)	0,895 (0,452)	137 (8,49)	4,94 (12,0)	$0,258 \times 10^{-4}$ (4,55)	248 (8,71)	$1,03 \times 10^{-2}$	(b)
pH 2	39,0 (0,454)	$0,174 \times 10^{-4}$ (2,60)	0,916 (0,356)	195 (8,24)	1,64 (9,95)	$0,426 \times 10^{-4}$ (1,73)	399 (10,9)	$6,21 \times 10^{-3}$	
pH 6	1471 (5,95)	$0,469 \times 10^{-4}$ (2,50)	0,813 (0,427)	18,8 (1,70)	13,0 (2,57)	$0,452 \times 10^{-4}$ (0,794)	51,7 (0,483)	$3,55 \times 10^{-3}$	
pH 4	2455 (13,9)	$0,749 \times 10^{-4}$ (4,35)	0,792 (0,560)	27,4 (3,60)	21,7 (4,79)	$0,456 \times 10^{-4}$ (2,18)	51,3 (0,480)	$8,81 \times 10^{-3}$	(c)
pH 2	1060 (15,0)	$0,739 \times 10^{-4}$ (5,48)	0,794 (0,671)	23,4 (4,30)	7,51 (7,21)	$0,528 \times 10^{-4}$ (1,18)	38,0 (0,541)	$9,07 \times 10^{-3}$	

Valores entre parênteses indicam o erro percentual de cada elemento.

4 DISCUSSÃO

Muito embora as ligas Ni-Cr-Mo sejam amplamente difundidas no mercado odontológico, um número muito pequeno de publicações é encontrado na literatura no que concerne aos estudos de corrosão das mesmas em meio de cloreto. Os trabalhos mais recentes, que incluem medidas de OCP, CP e EIS, geralmente correlacionam diferentes composições de ligas Ni-Cr-Mo com a resistência à corrosão, de modo que, trabalhos que relatam as influências da variação na composição, temperatura ou pH do meio salino não encontram precedentes.

Reclaru et al.⁽¹⁶⁾ também atentam para a falta de estudos epidemiológicos na correlação entre as ligas de Ni-Cr na boca e alergias devido ao contato com o Ni, em razão da quantidade de Ni liberado ser maior que os limites impostos pela União Européia, considerando ainda que estas ligas foram efetivamente banidas de países como a Suécia e Dinamarca por causa do Ni. Apesar das restrições impostas, o uso de ligas Ni-Cr está aumentando cada vez mais, o que suscita a necessidade de estudos mais concludentes sobre o seu efeito no organismo por longos anos.

Um dos critérios avaliados nestes estudos leva em conta a associação de E_b ao melhor comportamento quanto à resistência à corrosão.⁽¹⁵⁾ Na comparação de diferentes composições de ligas Ni-Cr-Mo com aquelas de metais nobres, por exemplo, os menores valores de E_b foram registrados para as de Ni-Cr-Mo, o que significa maior probabilidade de corrosão com maior liberação de Ni.⁽¹⁵⁾

As ligas de metais básicos, usadas como biomateriais, são comumente cobertas com uma fina camada de óxidos, cuja composição deve variar de acordo com as alterações do meio, devido a um processo contínuo e microscópico de dissolução parcial e precipitação, mesmo que o filme seja macroscopicamente estável. Nagai et al.⁽¹⁷⁾ caracterizaram a superfície coberta com filme de óxidos de uma liga Co-Ni-Cr-Mo imersa em solução de Hanks e encontraram óxidos de todos os metais constituintes, além de uma grande quantidade de OH^- , sobretudo nas camadas mais externas do filme. Os autores também verificaram que o Cr distribui-se mais na camada interna e o Ni na externa da superfície do filme de óxidos. Zhang, Zagidulin e Shoesmith⁽¹⁸⁾ caracterizaram as propriedades do filme passivo sobre uma liga Ni-Cr-Mo. Estes autores obtiveram uma estrutura de dupla camada, sendo uma interna, enriquecida em íons Cr^{3+} e outra externa, contendo óxidos hidratados, formada pela hidrólise dos cátions lançados da camada mais interna. À medida que o potencial aumenta dentro da faixa passiva, durante a polarização do eletrodo, a composição do filme muda, porque a dissolução oxidativa da camada mais interna toma lugar. Além disso, a oxidação de Cr^{3+} a Cr^{4+} na camada mais interna do filme, durante a faixa transpassiva, e sua consequente dissolução, conduzem à perda de Cr_2O_3 nesta camada e à destruição da passividade.

No caso de ligas passiváveis, a corrosão toma lugar devido a variações na composição química ou propriedades do filme de óxidos quando em contato com o meio corrosivo, sendo que na boca este processo é contínuo devido à abrasão dos alimentos e escovações.⁽¹⁾ Ainda com relação à caracterização do filme, nenhuma tentativa de ajuste aos espectros de EIS foi bem sucedida usando modelos de circuito equivalente simples sem a inclusão do elemento de Warburg, relacionado neste trabalho para levar em conta os defeitos do filme, que permitem o transporte de espécies iônicas através do mesmo via vacâncias iônicas ou cátions intersticiais, com efeitos na componente de difusão, representada pelo comportamento retilíneo na região de baixas frequências destes espectros.⁽⁴⁾ Com base nos estudos de EIS

citados e nos resultados deste trabalho, verificou-se que as propriedades do filme passivo na liga Ni-Cr-Mo foram determinantes na resposta da resistência à corrosão.

5 CONCLUSÃO

Na análise do comportamento eletroquímico da liga Ni-Cr-Mo em NaCl 0,9% verificou-se comportamento passivo nas condições avaliadas e maior dificuldade de regeneração do filme passivo com a diminuição do pH, o que deve estar associado com as mudanças nas características físico-químicas nos diferentes meios. Os dados apresentados neste trabalho mostram claramente que as técnicas eletroquímicas são muito apropriadas para a avaliação da resistência à corrosão de ligas dentárias, pela boa correlação entre os resultados obtidos a partir dos diferentes métodos de análise utilizados. Entretanto, este estudo ainda carece de um exame da solução após os ensaios de corrosão, a fim de relacionar o comportamento eletroquímico com o teor de Ni liberado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PROPe/UNESP pelo auxílio financeiro (Projeto RENOVE-Edital 14/12) e o autor LGCC agradece ao CNPq pela bolsa PIBIC concedida.

REFERÊNCIAS

- 1 LU, Y.; CHEN, W.; KE, W.; WU, S. Nickel-based (Ni-Cr and Ni-Cr-Be) alloys used in dental restorations may be a potential cause for immune-mediated hypersensitivity. *Medical Hypotheses*, v. 73, n. 5, p. 716-717, Nov. 2009.
- 2 ALVES, H.; HEUBNER, U. Aqueous corrosion of nickel and its alloys. *Sheir's Corrosion*, v. 3, p. 1879-1915, 2010.
- 3 MCGINLEY, E.L.; COLEMAN, D.C.; MORAN, G.P.; FLEMING, G.J.P. Effects of surface finishing on the biocompatibility of a nickel-chromium dental casting alloy. *Dental Materials*, v. 27, n. 7, p. 637-650, July 2011.
- 4 JAKUPI, P.; ZAGIDULIN, D.; NOEL, J.J.; SHOESMITH, D.W. The impedance properties of the oxide film on the Ni-Cr-Mo alloy-22 in neutral concentrated sodium chloride solution. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 17, p. 6251-6259, July 2011.
- 5 TUNA, S.H.; PEKMEZ, N.O.; KEYF, F.; CANLI, F. The influence of the pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys. *Dental Materials*, v. 25, n. 9, p. 1096-1103, Sept. 2009.
- 6 SAJI, V.S.; CHOE, H-C. Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys. *Trans. Nonferrous Metals Society of China*, v. 19, n. 4, p. 785-790, Aug. 2009.
- 7 LIN, H-Y.; BOWERS, B.; WOLAN, J.T.; CAI, Z.; BUMGARDNER, J.D. Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni-Cr dental casting alloys before and after porcelain firing. *Dental Materials*, v. 24, n. 3, p. 378-385, Mar. 2008.
- 8 WYLIE, C.M.; SHELTON, R.M.; FLEMING, G.J.P.; DAVENPORT, A.J. Corrosion of nickel-based dental casting alloys. *Dental Materials*, v. 23, n. 6, p. 655-776, June 2007.
- 9 CISZEWSKI, A.; BARANIAK, M.; URBANEK-BRYCHCZYNSKA, M. Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium-based alloys. *Dental Materials*, v. 23, n. 10, p. 1256-1261, Oct. 2007.
- 10 LIU, J.; QIU, X.M.; SUN, D.Q. Microstructures and mechanical properties of interface between porcelain and Ni-Cr alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 497, n. 1-2, p. 421-425, Dec. 2008.

- 11 JONES, S.B.; TAYLOR, R.L.; COLLIGON, J.S.; JOHNSON, D. Effect of element concentration on nickel release from dental alloys using a novel ion beam method. *Dental Materials*, v. 26, n. 3, p. 249-256, Mar. 2010.
- 12 MANARANCHE, C.; HORNBERGER, H. A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. *Dental Materials*, v. 23, n. 11, p. 1428-1437, Nov. 2007.
- 13 TAIT, W. S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. PairODocs Publications, 1994.
- 14 BOUKAMP, B. A. Equivalent circuit software. University of Twente, Netherlands; 1989.
- 15 SHARMA, M.; RAMESH KUMAR, A. V.; SINGH, N. Electrochemical corrosion behavior of dental/implant alloys in saline médium. *J. Mater Sci: Mater Med*, v. 19, p. 2647-2653, 2008.
- 16 RECLARU, L.; UNGER, R. E.; KIRKPATRICK, C. J.; SUSZ, C.; ESCHLER, P. –Y.; ZUERCHER, M. –H.; ANTONIAC, I.; LUTHY, H. Ni-Cr based dental alloys; Ni release, corrosion and biological evaluation. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, p. 1452-1460, 2012.
- 17 NAGAI, A.; TSUTSUMI, Y.; SUZUKI, Y.; KATAYAMA, K.; HANAWA, T.; YAMASHITA, K. Characterization of air-formed surface oxide film on a Co-Ni-Cr-Mo alloy (MP35N) and its change in Hanks' solution. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 5490-5498, 2012.
- 18 ZHANG, X.; ZAGIDULIN, D.; SHOESMITH, D. W. Characterization of film properties on the Ni-Cr-Mo Alloy C-2000. *Electrochimica Acta*, v. 89, p. 814-822, 2013.