

## COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS Ni-Cr-Mo EM DIFERENTES LÍQUIDOS PARA LIMPEZA BUCAL

C. A. M. Dutra<sup>a</sup>, R. M. Arneiro<sup>b</sup>, M. C. Pereira<sup>c</sup>, R. Z. Nakazato<sup>d</sup>,  
E. N. Codaro<sup>e</sup>, H. de Felipe<sup>f</sup>

Av. Ariberto Pereira de Cunha, 333, 12516-410, CP 205, Guaratinguetá, SP, Brasil

[conmat@feg.unesp.br](mailto:conmat@feg.unesp.br)  
[hamilton@feg.unesp.br](mailto:hamilton@feg.unesp.br)

<sup>a,c,d,e,f</sup>Grupo de Eletroquímica e Corrosão, Departamento de Física e Química,  
Faculdade de Engenharia – Campus de Guaratinguetá – UNESP

<sup>b</sup>Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL

### RESUMO

*Ligas de Ni-Cr introduzidas na odontologia revelaram competir em propriedades mecânicas com as de metais nobres, para confecção das próteses parciais removíveis e fixas<sup>(1)</sup>. O material para devido uso deve apresentar boa resistência à variação de temperatura e mudança de pH, que normalmente ocorrem dentro da boca. O objetivo deste trabalho foi comparar a resistência à corrosão de duas ligas disponíveis no mercado para fundição dental: Wironia e Wiron 99 em diferentes colutórios a 37°C: (A) cloreto cetilpiridínio 0,5 g L<sup>-1</sup> sem flúor, pH 4,6; (B) triclosan 0,03% com NaF 0,05%, pH 7,0 e (C) cloreto cetilpiridínio 0,5 g L<sup>-1</sup> com NaF 0,05%, pH 7,5. As curvas de polarização potenciodinâmica exibiram passividade nas condições estudadas. O intervalo de passivação depende mais do pH e natureza do eletrólito do que da composição química da liga. A associação NaF com cetilpiridínio indica maior resistência enquanto que a solução ácida apresenta a menor resistência.*

**Palavras Chave:** Ligas Ni-Cr; líquido bucal; corrosão.

## INTRODUÇÃO

Os materiais utilizados na aplicação dentária são classificados em dois grandes grupos: ligas de metais nobres e ligas de metais básicos. No primeiro caso, o ouro é sempre o componente em maior percentual com pequenas quantidades de prata, cobre, platina, paládio e zinco<sup>(2)</sup>. No segundo caso, as ligas apresentam formulações níquel-cromo e cobalto-cromo competindo em propriedades mecânicas com as ligas de ouro convencionais.

As ligas de metais básicos empregados na fabricação de próteses parciais foram introduzidas nos anos 30. Desde essa época têm se tornado cada vez mais populares competindo em propriedades mecânicas com as ligas de ouro convencionais. As vantagens óbvias das ligas de metais básicos são seus pesos leves e os custos reduzidos. Por essas razões, tanto as ligas de níquel quanto as de cobalto têm substituído amplamente as ligas de metais nobres para próteses parciais removíveis e fixas<sup>(1)</sup>. Entre estas, as ligas a base de Ni-Cr merecem uma atenção especial devido ao seu baixo custo, versatilidade e vasta aplicação, que vai desde o uso como restaurações metalocerâmicas, pinos intra-radulares, coroas e próteses parciais removíveis.

Segundo Mondelli (1995), a composição básica das ligas comerciais existentes a base de Ni-Cr é de 62,5 a 80% de níquel e 12 a 23% de cromo. É importante ressaltar que o principal responsável pela resistência à corrosão é a formação de uma camada de óxidos nas ligas em estudo se deve à quantidade elevada de cromo e molibdênio<sup>(3)</sup>.

A resistência e a biocompatibilidade de algumas ligas em meios orais são de fundamental importância devido à possibilidade da formação de produtos alérgicos, tóxicos ou mesmo produtos de corrosão carcinogênicos<sup>(4)</sup>.

A interação destes materiais com os fluidos do corpo humano e outros, podem favorecer as degradações de seus constituintes. É fato comprovado que as doenças que acometem a cavidade bucal são de origem infecciosa<sup>(5)</sup> e o uso de produtos para higiene bucal contendo alta concentração em fluoreto e diferentes valores de pH têm aumentado muito nos últimos anos. Todavia, alguns profissionais relutam em empregar os agentes antimicrobianos para seus pacientes, às vezes, por desconhecimento dos efeitos que os mesmos podem ocasionar ou por apresentarem resolução clínica mais eficaz para o caso.

Sendo o desenvolvimento da cárie dental decorrente do acúmulo de bactérias sobre os dentes e da ingestão freqüente de açúcar, uma das medidas primárias para o seu controle seriam a remoção periódica da placa dental bacteriana. Entretanto, a medida de maior impacto tem sido atribuída ao uso abrangente de flúor, sob várias formas de utilização.

A saliva, por apresentar cálcio e fosfato, os principais minerais componentes da estrutura cristalina dos dentes, protege naturalmente tanto o esmalte como a dentina. Por outro lado, essa propriedade biológica da saliva é dependente do pH. Assim, variações de pH determinarão o limite da capacidade de proteção da saliva e considerando-se que nos dias atuais as pessoas estão expostas ao flúor, seja pela ingestão de água e/ou pelo uso de dentifrícios fluoretados, a presença constante de flúor na saliva muda suas propriedades físico-químicas com relação ao pH crítico de dissolução<sup>(6)</sup>.

Os colutórios possuem ação química sobre os dentes auxiliando a higiene no restabelecimento ou manutenção da saúde bucal, pois são soluções anti-sépticas de grande valia como complementação da higiene bucal mecânica. Entretanto, as influências de suas composições e do pH no comportamento da resistência à corrosão das ligas dentárias precisam ser investigadas em meios mais próximos do real, que é o objetivo deste trabalho.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Duas ligas de Ni-Cr-Mo disponíveis no mercado para fundição dental foram estudadas através de curvas de polarização potenciodinâmica: Wironia e Wiron 99.

As Tabelas 1 e 2 apresentam suas composições químicas e propriedades mecânicas, respectivamente, fornecidas pelo fabricante.

As ligas de Ni-Cr-Mo como recebidas foram usinadas a fim de obter corpos-de-prova (CP) de forma cilíndrica. Os CP foram polidos mecanicamente e uma das extremidades foi perfurada e soldada fixando um fio de latão de 0,2 cm de diâmetro e 15,0 cm de comprimento. Em seguida, o conjunto foi desengraxado com acetona em banho de ultra-som durante 15 minutos.

As amostras foram embutidas em resina poliéster, deixando uma área exposta na forma de disco-plano de 0,61 cm<sup>2</sup> para Wironia e 0,55 cm<sup>2</sup> para Wiron 99.

Tabela 1 – Composição química das ligas Wironia e Wiron 99 (% massa)

Ligas	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ce	Si	C
Wironia	59,6	24,0	9,8	-	-	-	-	-
Wiron 99	65,0	22,5	9,5	1,0	0,5	0,5	1,0	Max. 0,02

Tabela 2 – Propriedades mecânicas das ligas Wironia e Wiron 99

Propriedades mecânicas	Wironia	Wiron 99	
Limite de alongamento Rp 0,2	390 MPa	330 MPa	
Módulo de elasticidade	200 000 MPa	205 000 MPa	
Dureza Vickers (HV 10)	200	180	
Flexibilidade dúctil (A5)	19%	25%	
Densidade	8,2 g/cm <sup>3</sup>	8,2 g/cm <sup>3</sup>	
Coeficiente de dilatação térmica			
	20-600°C	14,4 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	14,0 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
	25-500°C	14,2 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	13,8 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Temperatura de fundição	1430°C	1420°C	

Para os ensaios eletroquímicos foram empregados o eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl<sub>sat</sub> e como eletrodo auxiliar um bastão de grafite.

As medições foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica convencional termostaticada de vidro borossilicato. Esta célula é composta de dois compartimentos: internamente, um copo de vidro com capacidade de 250 mL de eletrólito, que apresenta uma tampa de náilon contendo quatro orifícios para adaptação dos eletrodos de trabalho, auxiliar e referência e do termômetro; externamente, um compartimento onde circula a água para a termostatização do eletrólito a 37°C.

Os experimentos foram realizados empregando-se como eletrólitos três colutórios comerciais e uma solução de fluoreto de sódio. A solução de fluoreto de sódio 0,05% foi preparada em laboratório com reagente de grau analítico. O pH dessa solução foi ajustado para valor igual a 6,0.

Os colutórios utilizados foram adquiridos aleatoriamente em lojas comerciais da região e suas formulações encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Características e composição dos colutórios indicadas na embalagem

Colutórios/ Eletrólitos	pH	Componentes com atividade antimicrobiana (anti-séptico) <sup>(5)</sup>	Outros componentes
<b>A</b>	4,6	Cloreto de cetilpiridínio 0,5 g L <sup>-1</sup> Etanol Mentol Sem flúor	Água desmineralizada, aromatizante, corante, nipagin, polisorbato 80, sacarina sódica, sorbitol
<b>B</b>	7,0	Álcool etílico Fluoreto de sódio 227 ppm Triclosan	Água desmineralizada, sorbitol, corante, aromatizante, copolímero PVM/MA, fosfato dissódico, glicerina, hidróxido de sódio, sacarina sódica, lauril sulfato de sódio, mentilaurato de sódio
<b>C</b>	7,5	Álcool etílico Cloreto de cetilpiridínio 0,5 g L <sup>-1</sup> Eucaliptol, Fluoreto de sódio 226,2 ppm L-mentol cristalizado Salicilato de metila	Água purificada, aromatizante, corante, edetato dissódico, fosfato dissódico anidro, fosfato monossódico anidro, glicerol, óleo de menta, polissorbato 80, sacarina sódica
<b>NaF</b>	6,0	Fluoreto de sódio 0,05%	Água destilada

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise química

Pelos resultados obtidos por Espectrometria de Emissão por Plasma Induzido em Argônio (ICP), a Tabela 4 apresenta a composição dos principais elementos das ligas Wironia e Wiron 99, as quais mostram valores bem semelhantes aos valores dados pelo fabricante.

Tabela 4 – Composição química das ligas

LIGAS	(% m/m)		
	Ni	Cr	Mo
Wironia	60	23	10
Wiron 99	65	23	9

### Curvas de polarização potenciodinâmica

Nos ensaios eletroquímicos, as curvas de polarização para as ligas Ni-Cr-Mo foram obtidas em diferentes líquidos de higiene bucal a 37°C. A velocidade de varredura de potencial empregada foi de  $20 \text{ mV min}^{-1}$  e o intervalo de potenciais estudado de -1,0 a 1,0 V.

Nas Figuras 1 e 2, as ligas Wironia e Wiron 99 foram analisadas nos colutórios comerciais A (pH 4,6), B (pH 7,0) e C (pH 7,5) e em solução de NaF 0,05% (pH 6,0), respectivamente.

Pode-se observar para ambas as ligas, comportamentos semelhantes na região catódica, independente do meio. Este comportamento é característico de um processo limitado por transferência de carga, que pode ser associado à redução da água, em meio neutro e ligeiramente alcalino e do próton, em meio ácido.

Os potenciais de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização, nos meios comerciais A, B e C, apresentaram valores muito próximos, enquanto para a solução de NaF 0,05% houve um deslocamento para valor mais positivo.

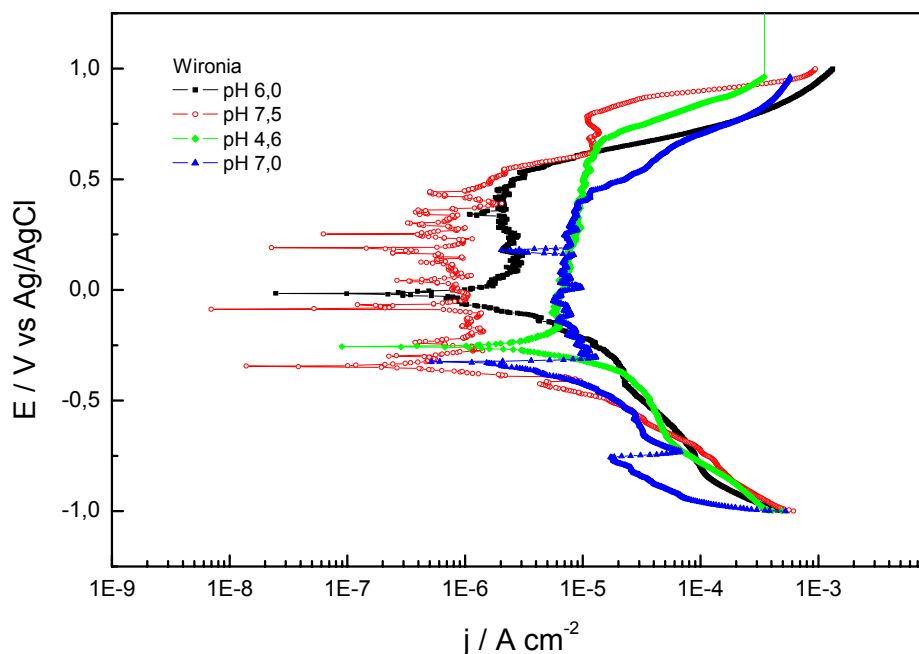


Figura 1 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Wironia nos eletrólitos: A) pH 4,6, B) pH 7,0, C) pH 7,5 e NaF 0,05%, pH 6,0.

Todos os meios em estudo são caracterizados por uma ampla região passiva, sendo observadas diferenças consideráveis de um sistema para outro, com densidades de corrente de passividade que variam de  $8 \times 10^{-7}$  a  $9 \times 10^{-6}$  A  $\text{cm}^{-2}$ .

Quando se analisa a influência da composição do eletrólito no comportamento eletroquímico dessas ligas, verifica-se que a associação de fluoreto de sódio ao cloreto de cetilpiridínio (C) resulta em uma menor densidade de corrente de passivação do que a associação de fluoreto de sódio ao triclosan 0,03% (B).

Para o colutório (A), pH 4,6, que não contém fluoreto ocorreu um acréscimo na densidade de corrente de passivação. Nem sempre os valores do pH dos colutórios coincidem ao valor do pH da saliva.

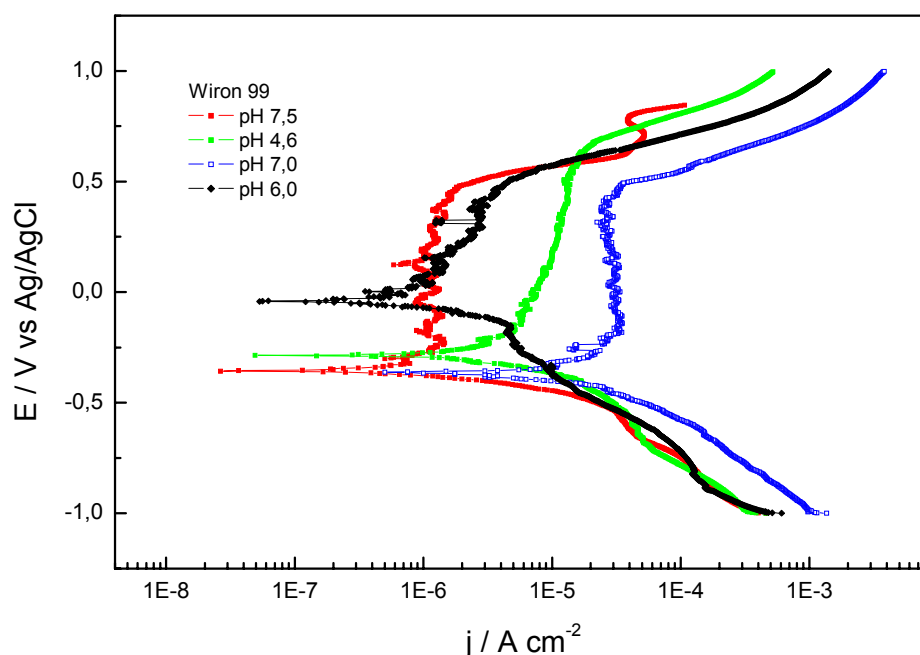


Figura 2 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Wiron 99 nos eletrólitos: A) pH 4,6, B) pH 7,0, C) pH 7,5 e NaF 0,05%, pH 6,0.

Nas Figuras 3, 4, 5 e 6 são apresentadas comparativamente as curvas de polarização para as ligas Wironia e Wiron99 nos diferentes eletrólitos estudados. Observa-se que os potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e de ruptura ( $E_{\text{rup}}$ ) são encontrados praticamente coincidentes em cada condição estudada. A definição do intervalo da região de passividade depende mais do pH do meio e/ou da presença de íon fluoreto no eletrólito do que da composição da liga.

De modo geral, a liga Wironia apresentou densidade de corrente de corrosão ligeiramente menor do que à da liga Wiron 99, em todos os meios. O único eletrólito em que se observou diferença significativa no valor de corrente de passividade foi em B (pH 7,0), Figura 5, onde o valor encontrado para liga Wiron 99 é cerca de quatro vezes maior do que para a Wironia.

Um outro aspecto que pode ser citado é o surgimento de um pico de corrente localizado em aproximadamente 0,75 V, relacionado à pseudopassivação dessas em pH 7,5 (C).

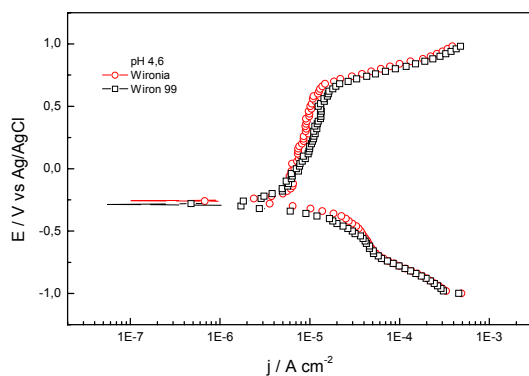


Figura 3

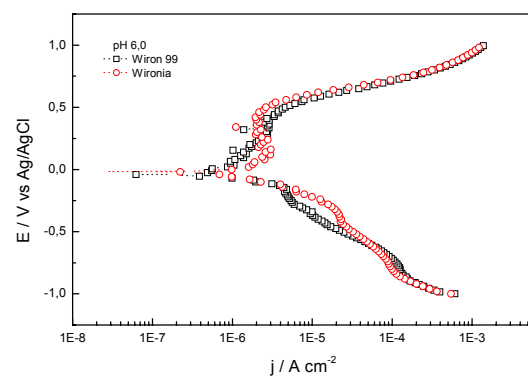


Figura 4

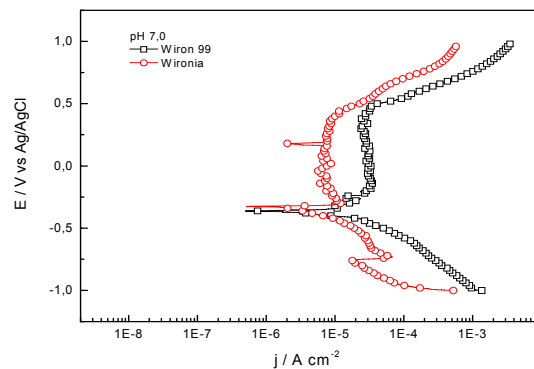


Figura 5

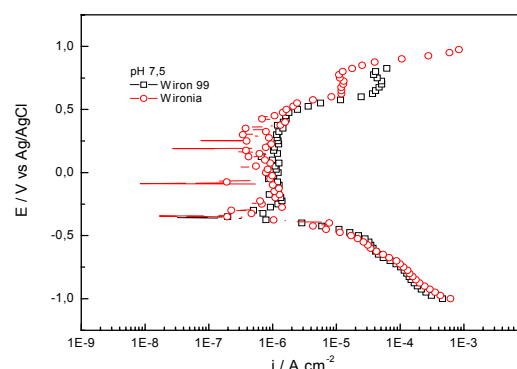


Figura 6

Figuras 3, 4, 5 e 6 - Curvas de polarização realizadas para ambas as ligas em diferentes eletrólitos de mesmo pH.

O comportamento passivo dessas ligas é freqüentemente atribuído à formação de uma fina e compacta camada de uma combinação de óxidos de cromo e molibdênio

(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ MoO<sub>3</sub>). Nas ligas a base de Ni-Cr, Huang determinou ainda que esta camada é constituída de óxido e hidróxido de níquel<sup>(7)</sup>.

Na tabela 5 encontram-se resumidos os parâmetros de corrosão como densidade de corrente de passivação ( $j_{pass}$ ), intervalo de passivação ( $E_{rup} - E_{corr}$ ) e  $E_{rup}$ , obtidos das curvas de polarização para as ligas Wironia e Wiron99.

Tabela 5 – Parâmetros de corrosão para as ligas Wironia e Wiron 99

pH	Wironia			Wiron 99		
	$j_{pass}$ (A cm <sup>-2</sup> )	$E_{rup} - E_{corr}$ (V)	$E_{rup}$ (V)	$j_{pass}$ (A cm <sup>-2</sup> )	$E_{rup} - E_{corr}$ (V)	$E_{rup}$ (V)
4,6	$8,8 \cdot 10^{-6}$	~ 0,94	0,69	$1,1 \cdot 10^{-5}$	~ 0,97	0,69
6,0	$2,0 \cdot 10^{-6}$	~ 0,48	0,46	$2,9 \cdot 10^{-6}$	~ 0,48	0,46
7,0	$7,0 \cdot 10^{-6}$	~ 0,76	0,44	$3,1 \cdot 10^{-5}$	~ 0,88	0,51
7,5	$7,8 \cdot 10^{-7}$	~ 0,87	0,52	$1,1 \cdot 10^{-6}$	~ 0,87	0,52

## CONCLUSÃO

As ligas Wironia e Wiron 99 apresentaram comportamento passivo nos diferentes eletrólitos estudados;

O maior intervalo de passividade e a menor densidade de corrente foram obtidos em meio contendo fluoreto de sódio e cloreto de cetilpiridínio, pH 7,5 (C), no qual a associação desses componentes em solução ligeiramente alcalina favorece a estabilidade do filme passivo;

Nos ensaios realizados em meio contendo fluoreto de sódio e triclosan, pH 7,0 (B), as ligas apresentaram menor resistência à corrosão;

A composição química dos colutórios desempenha um papel determinante na resistência à corrosão das ligas, quando se analisa solução de caráter próximo de neutro;

A combinação fluoreto de sódio e cetilpiridínio mostraram ser mais eficiente na proteção dos materiais, que a combinação de fluoreto de sódio com o triclosan;

No eletrólito A (pH 4,6), que contém cloreto de cetilpiridínio e ausência de fluoreto de sódio, ocorreu um aumento na densidade de corrente passiva para as ligas, indicando que o meio ácido é mais agressivo.

## **AGRADECIMENTO**

Os autores agradecem a Empresa Wilcos do Brasil e Com. LTDA pelo fornecimento das ligas Wironia e Wiron 99 e a PROAP pelo auxílio financeiro concedido.

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

- <sup>(1)</sup>Anusavice, K.J. Materiais dentários (Phillips). 10ª. Ed. Rio de Janeiro, 1998.
- <sup>(2)</sup>Mondelli, J. Ligas alternativas para restaurações fundidas. São Paulo: Panamericana, p. 353, 1935.
- <sup>(3)</sup>Huang, H.H. Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys. Journal of Biomedical Materials Research, New York, v.60, n.3, p.458-465, jun. 2002.
- <sup>(4)</sup>Eftekhari, A. Applied Surface Science, v. 220, 343-348, 2003.
- <sup>(5)</sup>Torres, C.R.G., Kubo, C.H., Anido, A.A. e Rodrigues, J.R. Pós-Grad Rev Fac Odontol São José dos Campos, v.3, n.2, jul./dez., 2000.
- <sup>(6)</sup>Cury, J.A. Uso do flúor e controle da cárie como doença. In: Baratieri, L.N.; Monteiro Junior, S.; Andrada, M.A.C.; Vieira, L.C.C.; Ritter, A.V.; Cardoso, A. C... Odontologia restauradora: fundamentos e possibilidades. São Paulo, Santos, p.31-68, 2002.
- <sup>(7)</sup>Huang, H.H. Surface characterization of passive film on Ni-Cr based dental casting alloys. Biomaterials, England, v.24, n.9, p.1575-1582, Apr.2003.

## ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE Ni-Cr-Mo ALLOYS IN DIFFERENT LIQUIDS FOR MOUTHWASH

C. A. M. Dutra<sup>a</sup>, R. M. Arneiro<sup>b</sup>, M. C. Pereira<sup>c</sup>, R. Z. Nakazato<sup>d</sup>,  
E. N. Codaro<sup>e</sup>, H. de Felipe<sup>f</sup>

Av. Ariberto Pereira de Cunha, 333, 12516-410, CP 205, Guaratinguetá, SP, Brasil

[conmat@feg.unesp.br](mailto:conmat@feg.unesp.br)  
[hamilton@feg.unesp.br](mailto:hamilton@feg.unesp.br)

<sup>a,c,d,e,f</sup>Grupo de Eletroquímica e Corrosão, Departamento de Física e Química,  
Faculdade de Engenharia – Campus de Guaratinguetá – UNESP

<sup>b</sup>Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL

### ABSTRACT

*Ni-Cr alloys introduced in odontology have disclosed to compete in mechanical properties with those of noble metals, for manufacturing removable and fixed partial prostheses<sup>(1)</sup>. Material which is used displays a good resistance to temperature variation and pH change which normally occur inside the mouth. This work aim has been to compare corrosion resistance of two alloys available in the market for dental casting: Wironia and Wiron 99 in different mouthwashes at 37°C: (A) cetilpiridine chloride 0.5 g L<sup>-1</sup> without fluorine, pH 4.6; (B) triclosan 0.03% with NaF 0.05%, pH 7.0 and (C) cetilpiridine chloride 0.5 g L<sup>-1</sup> with NaF 0.05%, pH 7.5. Potentiodynamic polarization curves have displayed passivity in studied conditions. Passivation interval depend more on pH and electrolyte nature than on alloy chemical composition. NaF with cetilpiridine association indicates greater resistance whereas acid solution displays the lesser resistance.*

**Keywords:** Ni-Cr alloys; mouthwash; corrosion.