

CORROSÃO EM ÁCIDO CÍTRICO DE UMA LIGA METÁLICA À BASE DE COBRE APLICADA EM ODONTOLOGIA

Luis Geraldo VAZ*
Cícero Suari de MACEDO FILHO*
Carlos Roberto Sobreira BEATRICE*
Antonio Carlos GUASTALDI*

- **RESUMO:** O objetivo deste trabalho foi caracterizar e estudar o efeito do tratamento térmico efetuado numa liga metálica à base de cobre para uso odontológico, com relação a seu comportamento ante a corrosão, em um meio que simula a agressividade do ambiente bucal. A caracterização da liga foi feita por meio da análise da composição química e de microscopia óptica, e os ensaios de corrosão compreenderam a obtenção das curvas de polarização potencioestáticas em solução aerada de ácido cítrico 1 g/L. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que a liga, quando submetida ao tratamento térmico, sofre transformação de uma estrutura dendrítica para uma estrutura com fases bem definidas. Em relação ao processo corrosivo, verificou-se, por meio das curvas de polarização potencioestáticas, que não ocorre passivação, bem como não há diferença na resistência à corrosão entre as amostras com e sem tratamento térmico no meio estudado.
- **PALAVRAS-CHAVE:** Ligas de cobre; corrosão; ligas dentárias.

Introdução

Em virtude da constante evolução científica, pesquisadores da área de materiais odontológicos têm investigado novos materiais, com um

* Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UNESP – 14800-900 – Araraquara – SP.

conjunto de propriedades que permita o desempenho em aplicações não atingidas pelos materiais convencionais ou tradicionais, para serem aplicados em prótese dentária.

Na realidade, nem sempre são novos materiais no sentido estrito da palavra. São materiais com propriedades melhoradas ou ainda não exploradas e obtidas mediante diferentes composições ou processos de fabricação.

Os materiais desenvolvidos e estudados para aplicação odontológica incorporam o conhecimento das diversas áreas, tais como ciências dos materiais.

As investigações de algumas propriedades realizadas com ligas metálicas alternativas, à base de cobre, para fins odontológicos, visando ao desenvolvimento de ligas com características melhoradas em relação às antecessoras disponíveis no mercado, vêm, ao longo dos anos, despertando grande interesse em diversos pesquisadores.

É sabido que já são comercializadas há um bom tempo algumas ligas de cobre, tais como: Goldent (AJE Comércio e Representações Ltda.) e a Duracast (Dental Gaúcho Marquart e Cia. Ltda.), porém, apesar de sua aceitação e de um custo bem inferior ao das ligas áuricas, essas ligas apresentam alguns problemas, tais como: baixa fusibilidade, acarretando adaptações marginais inadequadas e baixa resistência à corrosão no ambiente bucal, motivo pelo qual há insatisfação tanto por parte dos pacientes como por parte dos profissionais desta área.

As ligas metálicas disponíveis no mercado são fundamentalmente à base dos sistemas Cu-Zn-Al e Cu-Al, com variações tanto dos elementos básicos como dos elementos secundários, tais como Ni, Fe, Mn e outros.

No presente trabalho, estudou-se a influência do tratamento térmico efetuado em uma liga metálica experimental à base de cobre para uso odontológico, com relação a seu comportamento ante a corrosão, em solução de ácido cítrico 1 g/L, meio que simula a agressividade do ambiente bucal.

Material e método

A liga metálica experimental, utilizada nesta pesquisa, denominada CuBe, do sistema Cu-Zn-Al-Ni, com pequenas adições de Mn, Si, Sn, P e Be, foi elaborada pelo processo de fundição por indução, sem controle de atmosfera. A fusão foi feita num forno de indução (Inductotherm VIP, 9 kW de potência, corrente de 15 A), no Instituto de Química de Araraquara – UNESP – SP.

A composição química da liga foi determinada por espectrometria de emissão por plasma induzido em argônio, ICP (Inductively Coupled Plasma), que é uma técnica analítica para determinação de elementos de uma amostra, desde níveis de subtraços e traços até macroelementos.¹¹

Na teoria, a técnica é aplicável a todos os elementos, exceto o argônio, e as amostras podem ser introduzidas no estado líquido, gasoso ou sólido. Na prática, resultados analíticos favoráveis são obtidos para aproximadamente 70 elementos, com limite de detecção alcançando usualmente níveis de parte de bilhão.¹

Foram preparados corpos-de-prova na forma de disco com 1,50 cm de diâmetro e 0,20 cm de espessura, seguindo-se toda rotina usada pelos protéticos para obter uma restauração metálica fundida. Os corpos-de-prova foram obtidos pela técnica de fundição odontológica de precisão, na qual foi usado o processo de cera perdida.^{3, 10}

O procedimento normal adotado consistiu em liquefazer, na estufa, a cera especial para incrustações, vertendo a cera líquida na cavidade da placa metálica previamente lubrificada com vaselina. Após a solidificação da cera, removeu-se o modelo em cera da matriz e neste colocaram-se os dutos de alimentação e os canais de ventilação da cera.

Este conjunto em cera foi montado sobre uma base formadora de cadinho, consistindo de um suporte de aço, no qual se fixou o modelo de cera junto com o canal de alimentação. Em seguida, colocou-se o cilindro metálico (anel de fundição), já revestido com amianto, sobre o suporte de aço ou base formadora de cadinho.

Finalmente, preencheu-se o espaço em torno do modelo de cera com revestimento odontológico à base de cristobalita. O conjunto assim montado foi estabilizado por 24 horas à temperatura ambiente para haver a presa, ou seja, o endurecimento do revestimento.

Após o endurecimento do revestimento, o conjunto foi levado ao forno, e a temperatura foi aumentada gradualmente até 500°C, promovendo simultaneamente a desidratação do revestimento e a evaporação da cera. Após a eliminação da cera, o anel de fundição foi retirado do forno, estando pronto para a injeção da liga.

Foram removidas do lingote quantidades necessárias da liga para a injeção e sua fusão foi feita com a ação da chama direta de um maçarico de gás-ar comprimido, de modo semelhante ao utilizado na prática odontológica. A injeção da liga no anel de fundição, previamente preparado, foi feita com auxílio de uma centrífuga. Em seguida, foi feita a retirada dos corpos-de-prova, etapa esta denominada desinclusão.^{5, 12}

O tratamento térmico (TT) de têmpera foi realizado em um forno, tipo mufla, sem controle de atmosfera, e consistiu em manter a tempera-

tura da amostra a 850°C, durante 1 hora, e, em seguida, resfriando-a rapidamente em água a 0°C.

O exame metalográfico das microestruturas da liga foi feito utilizando-se microscopia óptica, antes e após o tratamento térmico. As amostras foram submetidas a ataque eletrolítico, empregando-se uma solução composta estequiometricamente por: 25 mL de ácido fosfórico, 125 mL de etanol, 25 mL de propanol e 250 mL de água.¹²

A microscopia óptica foi realizada num microscópio óptico (Carl Zeiss Jena, Neophot 30), com câmara fotográfica acoplada, de igual procedência.

Os estudos de corrosão eletroquímica estão relacionados com a transferência de cargas que se processa por meio da dupla camada eletrodo/solução, nessa interface ocorre o processo de eletrodo. Tais processos são sempre investigados numa célula eletroquímica composta de eletrodos mergulhados numa solução eletrolítica ou em eletrodos que permitem a passagem de íons.^{8,9}

Os ensaios eletroquímicos compreenderam a obtenção de curvas de polarização potencioestáticas (20 mV/3 min), tendo sido realizadas a temperatura ambiente, em solução aerada de 1 g/L de ácido cítrico.

Foram obtidas curvas de polarização potencioestáticas ponto a ponto, com auxílio de um sistema multifuncional, formado por um multimetro digital (Degem Systems, PU 2222 – impedância interna de 20 KW), e de um potencioestado (RS-MLW), acoplado a um gerador de rampa (PV3), do mesmo fabricante.

Resultado e discussão

Na metalurgia, os processos de análise química são de fundamental importância, pois com base neles é possível estudar e correlacionar propriedades, como, por exemplo, resistência à corrosão e aos produtos provenientes desses processos ou, ainda, propriedades mecânicas e físicas.

Toda a análise da composição química de um dado material deve seguir rígidos critérios, a fim de evitar possíveis erros que possam influir na caracterização de algumas propriedades do material em estudo. Desde os processos de formulação e elaboração da liga metálica em estudo até a sua obtenção propriamente dita, empregaram-se os cuidados técnicos necessários,⁵ com a finalidade de se obter ligas com a composição química real o mais próximo possível da composição nominal. A Tabela 1 apresenta a composição química da liga estudada.

Tabela 1 – Composição química da liga (% p/p)

| Cu | Zn | Al | Ni | Mn + Si + Sn + P + Be |
|------|------|-----|-----|-----------------------|
| 77,5 | 12,7 | 5,6 | 2,9 | 1,3 |

A metalografia óptica é de grande importância no estudo da metalurgia, pois possibilita uma análise macro e microestrutural do metal ou da liga em questão.⁴

O exame metalográfico tem como princípio pôr em evidência a microestrutura das ligas metálicas, permitindo determinar o número de fases, suas formas, dimensões, heterogeneidade e homogeneidade da estrutura, bem como os defeitos ou as inclusões dos metais e ligas metálicas.⁶

Na metalurgia, quando há um refinamento na microestrutura de uma liga metálica, isto é, diminuição no tamanho dos grãos e maior homogeneização, obtêm-se, geralmente, melhores propriedades mecânicas.

As micrografias ópticas, apresentadas nas Figuras 1 e 2, mostram o aspecto microestrutural da liga em estudo, nas duas condições pesquisadas. Verificou-se que esta liga, antes do tratamento térmico, apresentava uma microestrutura dendrítica, sendo que o tratamento térmico transformou a estrutura anterior numa microestrutura composta por fases bem definidas, conseqüentemente, esperava-se uma maior resistência à corrosão nessa condição.

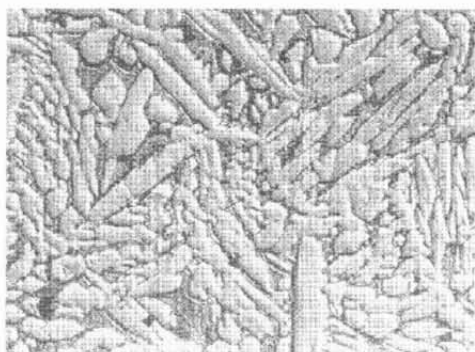


FIGURA 1 – Liga sem Trat. Térmico. (200x)



FIGURA 2 – Liga após Trat. Térmico. (200x)

A corrosão eletroquímica de um determinado material, num certo meio, pode ser estudada qualitativa e/ou quantitativamente, empregando-se técnicas eletroquímicas por meio da obtenção de curvas de polarização e procurando-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo (reação de oxidação) que sofre o material e sua resistência à corrosão.

A influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida por meio de representações gráficas, em diagramas de potenciais de eletrodo (E) em função do logaritmo da densidade de corrente. As curvas obtidas são chamadas de curvas de polarização e apresentam uma região anódica e outra catódica.

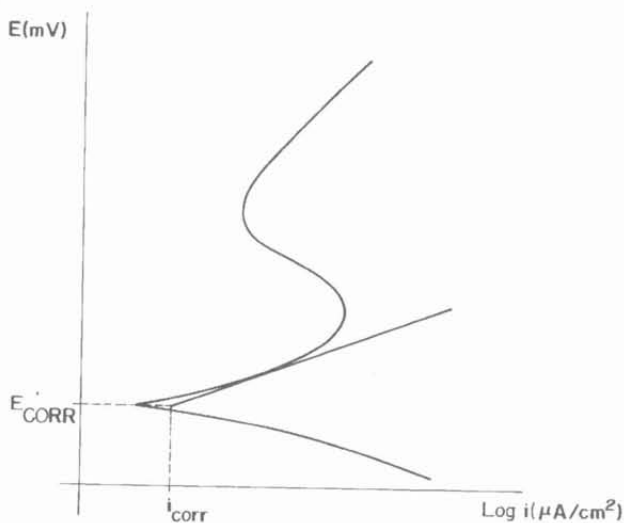


FIGURA 3 – Curvas de polarização esquemática.

Tabela 1 – Composição química da liga (% p/p)

| Cu | Zn | Al | Ni | Mn + Si + Sn + P + Be |
|------|------|-----|-----|-----------------------|
| 77,5 | 12,7 | 5,6 | 2,9 | 1,3 |

A metalografia óptica é de grande importância no estudo da metalurgia, pois possibilita uma análise macro e microestrutural do metal ou da liga em questão.⁴

O exame metalográfico tem como princípio pôr em evidência a microestrutura das ligas metálicas, permitindo determinar o número de fases, suas formas, dimensões, heterogeneidade e homogeneidade da estrutura, bem como os defeitos ou as inclusões dos metais e ligas metálicas.⁶

Na metalurgia, quando há um refinamento na microestrutura de uma liga metálica, isto é, diminuição no tamanho dos grãos e maior homogeneização, obtêm-se, geralmente, melhores propriedades mecânicas.

As micrografias ópticas, apresentadas nas Figuras 1 e 2, mostram o aspecto microestrutural da liga em estudo, nas duas condições pesquisadas. Verificou-se que esta liga, antes do tratamento térmico, apresentava uma microestrutura dendrítica, sendo que o tratamento térmico transformou a estrutura anterior numa microestrutura composta por fases bem definidas, conseqüentemente, esperava-se uma maior resistência à corrosão nessa condição.

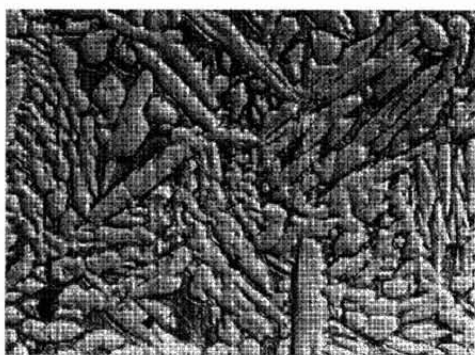


FIGURA 1 – Liga sem Trat. Térmico. (200x)



FIGURA 2 – Liga após Trat. Térmico. (200x)

A corrosão eletroquímica de um determinado material, num certo meio, pode ser estudada qualitativa e/ou quantitativamente, empregando-se técnicas eletroquímicas por meio da obtenção de curvas de polarização e procurando-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo (reação de oxidação) que sofre o material e sua resistência à corrosão.

A influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida por meio de representações gráficas, em diagramas de potenciais de eletrodo (E) em função do logaritmo da densidade de corrente. As curvas obtidas são chamadas de curvas de polarização e apresentam uma região anódica e outra catódica.

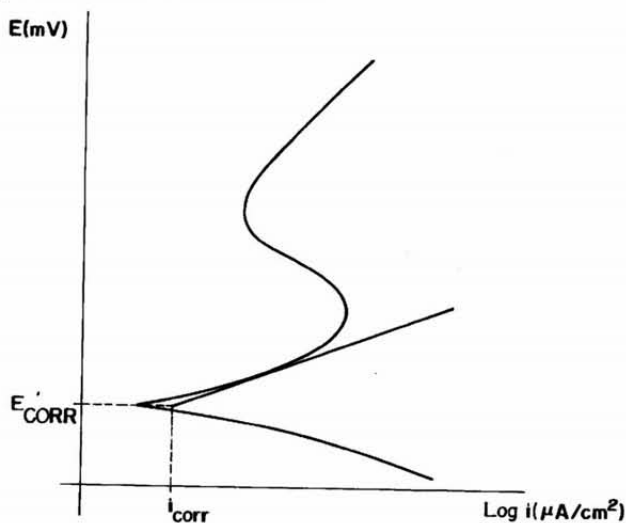


FIGURA 3 – Curvas de polarização esquemática.

Nos processos de corrosão eletroquímica, podem ocorrer simultaneamente duas ou mais reações sobre o eletrodo: uma pode polarizar a outra de maneira tal que ambas podem assumir um potencial de eletrodo comum, denominado potencial de corrosão, E_{corr} , e nesta situação ambas as reações ocorrem com velocidades iguais, denominadas densidade de corrente de corrosão, i_{corr} .²

Com base nestas informações, procurou-se determinar, pela obtenção das curvas de polarização, os parâmetros, E_{corr} e i_{corr} , citados acima, conforme mostra esquematicamente a Figura 3.

Os valores dos parâmetros eletroquímicos foram obtidos a partir das curvas de polarização potencioestáticas, como mostra a Figura 4, referente a cada condição estudada, sendo também apresentados na Tabela 2.

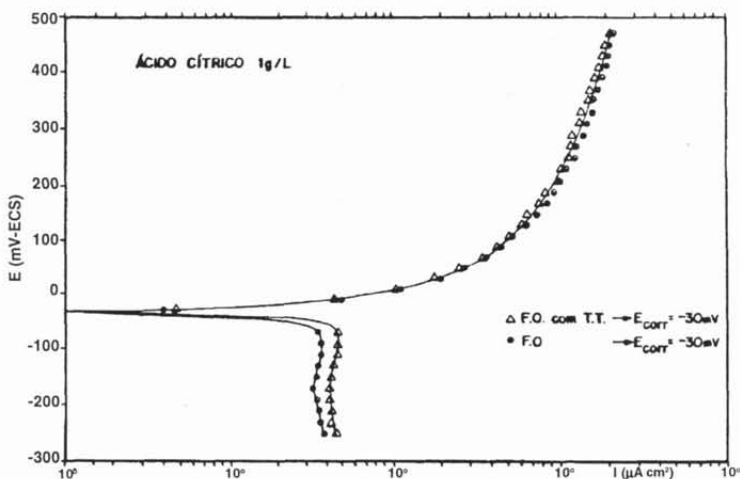


FIGURA 4 - Curvas de polarização potencioestática em solução de ácido cítrico 1g/L.

Tabela 2 - Parâmetros obtidos das curvas de polarização

| Condições experimentais | E_{corr} (mV) | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|-------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|
| FO* | -30 | 9,0 |
| TT** | -30 | 9,0 |

* Fundação odontológica.

** Fundação odontológica com tratamento térmico.

Guastaldi et al.⁷ ao realizarem estudos sobre a influência do tratamento térmico em uma liga metálica do sistema Cu-Zn-Al-Ni, aplicada em Odontologia, e avaliassem as propriedades metalúrgicas e resistência à corrosão em uma solução de Na₂S 0,06 mol/L, verificaram que o tratamento térmico alterou a microestrutura da liga, melhorando a sua resistência à corrosão no meio estudado.

Entretanto, da análise procedida da Tabela 2, verifica-se que não houve diferenças nos processos de corrosão entre as duas situações em estudo, apesar de apresentarem microestruturas diferentes. Este fato deve-se à transferência de cargas, que se processa por meio da dupla camada eletrodo/solução, ser semelhante em ambos os casos, e nessa interface ocorrem os processos de eletrodo, isto é, a corrosão propriamente dita.

Conclusão

Por meio dos resultados obtidos, verifica-se que o tratamento térmico transforma a microestrutura da liga de dendrítica em uma microestrutura com fases definidas e distintas. Entretanto, ante os processos de corrosão não se verificam diferenças no meio e nas condições estudados, em virtude dos processos de eletrodo serem semelhantes em ambos os casos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio das agências financiadoras CNPq e Fapesp.

VAZ, L. G. et al. A study on dental alloy: characterization and corrosion in citric acid. *Rev. Odontol. UNESP (São Paulo)*, v.27, n.2, p.417-425, 1998.

- *ABSTRACT: The aim of this work went characterize and to study the effect of heat treatment in based copper metallic alloy for application in dentistry, with relationship to its behavior before the corrosion, in a solution that simulates the aggressiveness of the oral environment. The characterization of the alloy was made by means of chemical analysis and optical microscopy and the corrosion tests consisted in obtaining the potentiostatic polarization curves, in acid citric solution 1g/L. Analyzing the obtained results it was observed that the alloy*

when submitted to the thermal treatment there is a transformation of the dendritic structure for a phase granular structure. In relation to the corrosive process it was verified by means of potentiostatic polarization curves didn't happen passivation, as well as there were not differences in the resistance the corrosion between the samples with and without thermal treatment.

- **KEYWORDS:** Copper based alloy; corrosion; dental alloys.

Referências bibliográficas

- 1 ALEXÉIEV, V. N. *Semimicroanálisis químico cualitativo*. Moscú: Editora Mir Moscú, 1975. p.640.
- 2 BENEDETTI, A.V. *Contribuição ao estudo eletroquímico do cobre e de suas ligas com alumínio e alumínio + prata em solução aquosa de NaCl 0,5 mol/L + HCl 0,001 mol/L*. Araraquara, 1994. 380p. Tese (Livre-Docência) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista.
- 3 BURATO, L. F. Sistema de fundição de precisão. *Prótese Dentária*, v.92, p.8-9, 1992.
- 4 COUTINHO, T. A. *Metalografia de não ferrosos: análise e prática*. São Paulo: Edgard Blucher, 1980. 150p.
- 5 GUASTADI, A. C. *Desenvolvimento de ligas metálicas alternativas à base de cobre aplicadas à odontologia*. São Paulo, 1987. 120p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 6 GUASTALDI, A. C., WOLYNEC, S. Desenvolvimento de ligas metálicas à base de cobre para aplicações odontológicas. *Rev. Odontol. UNESP*, v.23, p.159-71, 1994.
- 7 GUASTALDI, A. C. et al. Metallurgical evaluation of a copper-based alloy for dental casting. *Quintessence Int.* (New York), v.22, p.647-53, 1991.
- 8 _____. Estudio de los procesos de corrosión de una aleación metálica de cobre usada en odontologia. *Rev. Latino Americana Información Tecnológica (Chile)*, v.8, p.179-82, 1997.
- 9 KORTUM, G., BOCKRIS, J. O. M. *Textbook of electrochemistry*. New York: Elsevier Publishers, 1951. p.39.
- 10 MARIOTTO, C. L., PINTO, E. C. O. Fundição de precisão: uma tecnologia sofisticada em desenvolvimento no IPT. *Metalúrgica-ABM (São Paulo)*, v.29, p.77-82, 1973.
- 11 RAMÍRES, I. *Estudo de corrosão em biomateriais: Ti, Ti-Al-V e Co-Cr-Mo*. Araraquara, 1998. 83p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista.
- 12 VAZ, L.G. *Efeito de diferentes fontes de calor nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de ligas metálicas alternativas à base de cobre, aplicadas na odontologia*. Araraquara, 1995. 76p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista.