



Corrosão de ligas metálicas: mecanismos e implicações clínicas

Marina Guimarães Roscoe

Corrosão de ligas metálicas: mecanismos e implicações clínicas

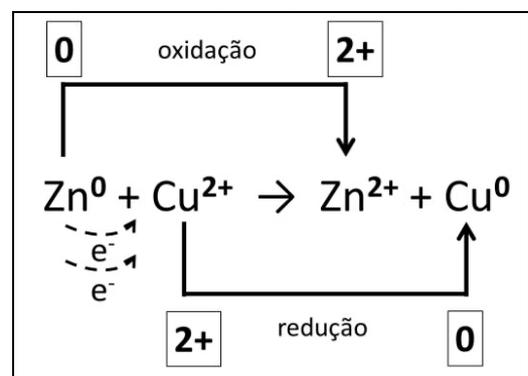
Vídeo 1- Introdução geral e tipos de corrosão

1. Fundamentos introdutórios

1.1 Introdução geral

O ambiente oral, por ser úmido, sujeito a variações de temperatura e pH, é altamente propício para a corrosão eletroquímica, e representa um desafio para a longa duração de restaurações metálicas. Todas as classes de materiais (cerâmicas, polímeros e metais) sofrem algum tipo de degradação química no ambiente bucal que pode ser acelerada por variações térmicas e por esforços mecânicos. A corrosão é um fenômeno químico (de degradação) que tende a destruir os materiais mediante a interação com o meio circundante, principalmente os metais. Neste processo, ocorre uma troca de elétrons entre um elemento químico do material e um do meio. A alta resistência à corrosão é, portanto, um requisito fundamental para a longevidade das restaurações metálicas no meio bucal.

A transferência de elétrons entre o material é descrita pela reação redox (conforme vista na figura). Na reação redox, as semi-reações de oxidação (elemento perde elétrons e aumenta seu número de oxidação) e redução (elemento recebe elétrons e reduz seu número de oxidação) ocorrem simultaneamente.



A maioria dos metais (e ligas metálicas) corrói por estarem em um estado relativamente mais reativo do que aquele no qual são encontrados na natureza. Normalmente, elementos metálicos são encontrados na natureza na sua forma oxidada (exemplo: o minério de ferro hematita é composto por óxidos de ferro) e para a obtenção de metais puros são empregados processos metalúrgicos.

As formas oxidadas dos elementos metálicos possuem baixo nível de energia interna, o que lhes confere baixa reatividade e alta resistência à corrosão. Os metais puros são extraídos dos compostos minerais por processos metalúrgicos que fornecem energia para o sistema. Comparado ao óxido de ferro, o ferro metálico (Fe^0) possui um maior nível de energia interna e, por isto, é altamente reativo e tende a reagir com o oxigênio do ar para formar ferrugem. Portanto, os metais na sua forma metálica são pouco estáveis e tendem a oxidar para retornarem à sua forma de menor nível de energia, como são encontrados na natureza.

1.2 Tipos de corrosão

1.2.1 Corrosão química (ou seca)

O processo de corrosão ocorre com contato direto entre o material e o agente corrosivo, sem presença de eletrólito (solução aquosa) e sem formação de corrente elétrica. Exemplo: formação da ferrugem pela reação entre ferro metálico e oxigênio do ar, com produção de óxido de ferro.

1.2.2 Corrosão eletroquímica (ou úmida ou galvânica)

O processo de corrosão ocorre na presença de eletrólito (solução aquosa) e envolve a formação de corrente elétrica. É o tipo mais comum de corrosão que ocorre na boca.

Vídeo 2 - Corrosão eletroquímica

2. Corrosão eletroquímica

2.1 Mecanismo

O primeiro passo para compreender a corrosão eletroquímica é saber que, quando um objeto metálico é inserido numa solução aquosa, os átomos metálicos

tendem a se dissociar em cátions (que são liberados para a solução) e a formar elétrons livres (que ficam no objeto) em quantidades de carga equivalentes. Este processo é chamado de oxidação. A liberação de cátions e, portanto, a formação de elétrons livres, tende a ocorrer até o estabelecimento de um equilíbrio eletroquímico. Diferenças na estrutura eletrônica dos elementos químicos conferem a cada metal diferentes tendências (“facilidades”) em ganhar ou perder elétrons.

Quanto mais fácil for para um metal perder elétrons, mais cátions são liberados para a solução e, portanto, mais elétrons livres são formados até o equilíbrio.

O potencial de eletrodo (ou de redução) é uma propriedade que indica a facilidade de um elemento químico em se reduzir (ganhar elétrons). Sua unidade de medidas é o volt ou milivolt.

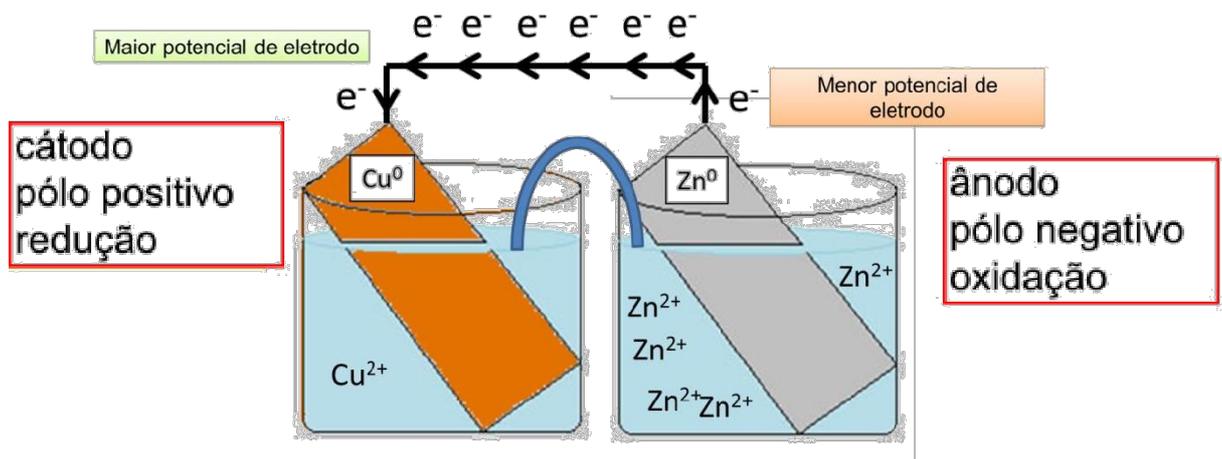
- Alto potencial de eletrodo (ou de redução): maior facilidade em reduzir; maior dificuldade em perder elétrons; menor quantidade de cátions liberados para a solução e de elétrons livres formados no equilíbrio (reação predominante de redução: $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M^0$).
- Baixo potencial de eletrodo (ou de redução): maior dificuldade em reduzir, maior facilidade de oxidar (maior facilidade em perder elétrons); maior a quantidade de cátions liberados para a solução e de elétrons livres formados até o equilíbrio (reação predominante de oxidação: $M^0 \rightarrow 2e^- + M^{2+}$).

A série eletroquímica é uma tabela que organiza os elementos químicos segundo seus potenciais de eletrodo. Ao elemento hidrogênio, foi atribuído um potencial de eletrodo arbitrário igual a zero volts, e todos os outros elementos foram inseridos na tabela segundo sua facilidade sofrerem redução em comparação com este elemento. Elementos com maior potencial de eletrodo (ou de redução) têm maior facilidade de reduzir (ganhar elétrons); os que têm menor potencial de eletrodo têm maior dificuldade em reduzir e, portanto, maior facilidade em oxidar (perder elétrons).

2.2 Célula galvânica (célula eletroquímica, pilha de corrosão, pilha de Daniell):

O modelo da célula galvânica ou célula voltaica ajuda a explicar como ocorre a corrosão de restaurações metálicas no meio bucal.

Se dois objetos constituídos por metais diferentes (chamados daqui para frente de “eletrodos”) são imersos em uma solução (chamada daqui para frente de “eletrólito”) e o circuito é fechado externamente ao eletrólito (ou seja, os dois eletrodos estão conectados por um fio condutor), a diferença de potencial (ou seja, a diferença no potencial de redução entre os eletrodos) resulta na formação de uma corrente elétrica. O sentido de migração dos elétrons ocorre do metal com menor potencial de eletrodo (que se oxidou mais e produziu mais elétrons livres) para o metal que tem o maior potencial de eletrodo (que se oxidou menos e tem, portanto, menos elétrons livres). A diferença de potencial entre os dois metais é a força eletromotriz que gera a corrente elétrica.



Uma célula galvânica, unidade básica da corrosão eletroquímica, é formada pelos seguintes componentes:

2.2.1 Eletrodos: metais da célula galvânica

- **Ânodo:** metal que apresenta maior taxa de oxidação, com formação de maior quantidade de elétrons livres e liberação de mais cátions na solução. O ânodo apresenta perda de material ao longo do tempo. Uma das formas de um objeto se tornar o ânodo é ele ser constituído de um metal com menor potencial de eletrodo.
- **Cátodo:** metal que sofre reação predominante de redução (menor taxa de oxidação), com formação de menor quantidade de elétrons livres e liberação de menor quantidade de cátions. O cátodo recebe os elétrons livres produzidos

pela oxidação do ânodo, que reagem com cátions presentes na solução. Pela reação de redução predominante, o cátodo apresenta ganho de novo material ao longo do tempo. Uma das formas de um objeto se tornar o cátodo é ele ser constituído de um metal com maior potencial de eletrodo.

2.2.2 Eletrólito: Solução aquosa que faz o transporte de íons. O eletrólito remove os cátions produzidos pela oxidação no ânodo e fornece cátions para a redução no cátodo.

2.2.3 Circuito externo: Caminho por onde passam os elétrons do ânodo para o cátodo, isto é, por onde passa a corrente elétrica.

Vídeo 3 – Corrosão eletroquímica no meio bucal

Clinicamente, é comum encontrarmos indivíduos com várias restaurações feitas com diferentes ligas metálicas. Considerando que estas restaurações estão imersas em um eletrólito (a saliva), é possível aplicar o conceito da célula galvânica à corrosão eletroquímica que pode ocorrer no meio bucal: restaurações feitas com ligas metálicas diferentes ou regiões metálicas num mesmo objeto produzem elétrons livres em taxas diferentes ao entrarem em contato com um eletrólito como a saliva. A diferença de potencial elétrico provoca a formação de corrente elétrica quando o circuito é fechado.

3. Tipos de corrosão eletroquímica no meio bucal

3.1 Corrosão eletroquímica por metais diferentes

Ocorre quando objetos metálicos diferentes existem na boca. Mesmo que os objetos sejam de uma mesma liga, diferenças na composição ou microestrutura podem ser suficientes para que um se comporte como ânodo enquanto o outro se comporta como cátodo.

3.1.1 Restaurações sem contato direto

Nesta situação, a saliva se comporta como eletrólito e o circuito externo é formado pelos tecidos duros e moles. Como este circuito apresenta uma alta resistência elétrica, a corrente elétrica gerada é baixa, clinicamente imperceptível.

3.1.2 Restaurações em contato direto (intermitente para dentes antagonistas e contínuo para dentes adjacentes):

Quando as restaurações se tocam, as próprias ligas em contato formam um caminho para a passagem dos elétrons com resistência praticamente nula (curto-circuito). Desta forma, a corrente elétrica é mais alta e pode gerar uma dor pulpar aguda, conhecida como choque galvânico.

- Significado clínico do choque galvânico: dor pulpar aguda ocasionada por uma corrente elétrica alta que se forma quando restaurações metálicas diferentes se tocam. A ocorrência do choque galvânico depende de vários fatores, entre os quais: estado fisiológico da polpa (quando ela ainda está inflamada pela agressão do preparo cavitário, seu limiar de dor é mais baixo; no estado fisiológico, é mais difícil ocorrer sensação dolorosa); área de superfície da restauração (restaurações maiores, com grande área de interação com o eletrólito, tendem a provocar mais choques galvânicos; isolamento da superfície com verniz pode evitar o choque enquanto a polpa recupera seu estado fisiológico; produtos de corrosão do amálgama podem promover seu isolamento do meio externo e cessar a passagem de corrente); profundidade da restauração metálica (restaurações mais superficiais tendem a produzir menos choques galvânicos, pois a presença de dentina ou de um cimento como base podem fazer o isolamento elétrico da polpa); magnitude da diferença de potencial entre os metais (maior corrente elétrica quanto maior a diferença de potencial; mesmo que o paciente tenha apenas uma restauração metálica, no ato de morder uma colher ou papel alumínio, a diferença de potencial grande entre os dois eletrodos pode produzir um choque galvânico).

3.2 Corrosão eletroquímica em peça metálica única

Ocorre quando um mesmo objeto metálico está em contato com solução(ões) aquosa(s) e apresenta taxas de oxidação diferentes em diferentes regiões. O local que produz mais elétrons livres (maior taxa de oxidação) torna-se o ânodo, enquanto a outra região funciona como cátodo. O circuito externo, neste caso, é a própria liga metálica, que serve de caminho para os elétrons da área anódica para a área catódica. A formação de ânodo e cátodo num mesmo metal pode ocorrer por heterogeneidades microestruturais ou na composição da liga ou, ainda que a liga seja totalmente homogênea, fatores ambientais podem provocar um desequilíbrio nas taxas de oxidação em diferentes locais.

3.2.1 Corrosão por superfície heterogênea (segregações, contorno de grãos)

Diferenças microestruturais, isto é, regiões com diferentes arranjos atômicos em contato com um eletrólito podem apresentar diferentes taxas de oxidação, e a região mais reativa torna-se o ânodo. No caso do contorno de grãos, a região intergranular apresenta uma maior desorganização que o interior do grão e, por isto, maior reatividade. Neste caso, o contorno de grãos torna-se o ânodo, com perda de material ao longo do tempo, enquanto o grão exerce a função de cátodo.

3.2.2 Corrosão sob tensão

Uma região que desenvolve tensão também desenvolve deformação e fica com maior nível de energia interna. Em contato com o eletrólito, a região sob tensão, mais reativa, torna-se o ânodo, enquanto as regiões sob menor tensão se comportam como cátodo. Este é o caso de coroas metálicas brunidas em excesso pelo clínico para melhorar sua adaptação marginal e também de grampos de dispositivos ortodônticos.

3.2.3 Corrosão por diferenças na composição do eletrólito:

- Corrosão por concentração diferencial: uma liga pode ter, ao mesmo tempo, regiões em contato com eletrólitos com diferentes composições. Exemplo desta situação é a corrosão em superfícies metálicas recobertas por biofilme: o biofilme possui pH mais ácido do que a saliva, o que faz com que a região recoberta por biofilme produza mais elétrons livres, enquanto a região livre de biofilme funciona como cátodo.

- Corrosão por aeração diferencial: ocorre quando há regiões em contato com eletrólitos com diferentes concentrações de oxigênio, como no caso de poros e frestas na peça metálica. Regiões mais profundas destes defeitos, onde a concentração de oxigênio é menor, funcionam como ânodo em relação as áreas com maior concentração de oxigênio. Com a maior taxa de oxidação, a depressão sofre uma perda acelerada de material, com aprofundamento cada vez maior. Na prática, este fenômeno ocorre na corrosão por pites (pequenos buracos expostos ou riscos de uma superfície mal polida) e na corrosão por frestas (desadaptação marginal na interface entre o dente e a restauração).

Vídeo 4 – Consequências clínicas e proteção contra a corrosão

4. Consequências clínicas indesejáveis da corrosão

Manchamento

Aumento da rugosidade (acúmulo de biofilme)

Toxicidade (alergias locais e acúmulo de metais pesados no organismo)

Dor pulpar (choque galvânico)

Fratura (enfraquecimento da estrutura pela perda de material)

5. Situações clínicas em que a corrosão de ligas metálicas tem efeitos benéficos

5.1 Formação da camada passivadora:

A camada passivadora é uma camada de óxidos muito fina (nanométrica), transparente, com alta resistência coesiva e muito bem aderida à liga, que a isola do ambiente externo, protegendo contra corrosão adicional (eletroquímica). A camada de passivação é produto de uma corrosão seca que ocorre previamente (oxigênio + metal → óxido do metal). Nem todo óxido protege contra corrosão, mas metais com cromo (NiCr e CoCr) e metais com titânio (comercialmente puro e ligas de titânio) formam uma camada de óxidos com todas as características necessárias para promover uma proteção eficiente.

5.2 Autovedamento da restauração:

Durante a corrosão do amálgama, formam-se produtos insolúveis que se depositam na interface dente/restauração. Ao longo do tempo, estes produtos vedam a interface e evitam entrada de bactérias e fluidos orais, o que é uma das grandes vantagens do amálgama em relação à resina composta.

6. Proteção contra a corrosão

Alguns cuidados devem ser tomados pelo clínico e pelo técnico em prótese no sentido de minimizar a corrosão de restaurações metálicas. Alguns destes cuidados tem como objetivo evitar que se estabeleçam regiões anódicas e catódicas em uma peça metálica, por exemplo:

6.1 Cirurgião-dentista

- Orientar o paciente quanto à higiene oral, para evitar o acúmulo de biofilme, principalmente nas regiões interproximais;
- Garantir um bom polimento à restauração, a fim de evitar a corrosão por aeração diferencial e o acúmulo de biofilme, que pode provocar a corrosão por diferença de concentração do eletrólito;
- Observar a boa adaptação marginal, evitando assim a corrosão por frestas e o acúmulo de biofilme;
- No caso de ligas para amálgama, deve-se dar preferência àquelas com alto teor de cobre, e também apresentam alto conteúdo de prata (ao redor de 70%), e ligas com Paládio. Além disso, a remoção das fases ricas em mercúrio durante a condensação e brunidura contribuem para o aumento da resistência à corrosão do amálgama.

6.2 Técnico em prótese

- Selecionar ligas metálicas com alto conteúdo de metais nobres (ouro, platina e paládio) em geral apresentam alto potencial de eletrodo e, portanto, apresentam alta resistência à corrosão;

- No caso de selecionar ligas não-nobres, preferir aquelas contendo metais como o cromo (presentes nas ligas de NiCr e CoCr) ou o titânio, pois formam camada passivadora, que as protege contra a corrosão;
- Durante o processo de fundição, permitir com que a peça metálica esfrie lentamente a fim de reduzir a segregação;
- No caso de fios ortodônticos, realizar o tratamento térmico para alívio de tensões resultantes da conformação de arcos e grampos.