



Corrosão

(aula do Prof. Braga, roteiro elaborado pelo Prof. Rafael e por Tathy Xavier)

1. Introdução

- Corrosão é um processo de degradação de um material pela ação do meio. Neste processo, ocorre uma troca de elétrons entre um elemento químico do material e um do meio.

- A transferência de elétrons entre o material é descrita pela reação redox. 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 (Figura 1):

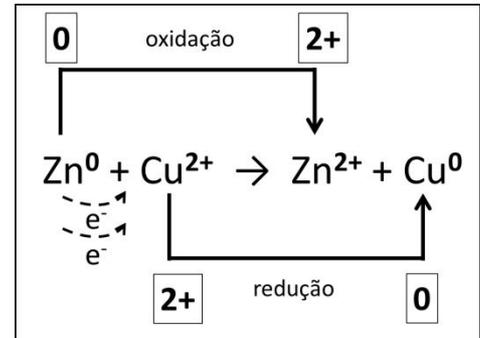


Figura 1. Reação redox.

- Tipos de corrosão
 - Química (ou seca): 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.
 - Eletroquímica (ou úmida ou galvânica): 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.
- 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.
- Outras classes de materiais também estão sujeitas à degradação no ambiente oral. As cerâmicas, por serem constituídas por óxidos, são altamente resistentes à degradação. Os polímeros sofrem um processo de degradação pela ação de solventes ou radiações, mais do que corrosão propriamente dita: a quebra de macromoléculas promove perda de propriedades mecânicas e alteração de cor, por exemplo.

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). 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.

2. Corrosão eletroquímica em metais

- 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, no qual influi a solubilidade do cátion e a atração que os cátions sofrem devido à carga elétrica negativa acumulada na placa. Mas, se os elétrons livres forem continuamente removidos da placa, o metal continuará a se dissolver até atingir a saturação da solução (novo equilíbrio).
- 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 é uma propriedade que indica a facilidade de um elemento químico em se reduzir (ganhar elétrons). É também conhecido como potencial de redução. Sua unidade de medidas é o volt ou milivolt.
- 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 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).
- Alto potencial de eletrodo: 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: 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: $M^0 \rightarrow 2e^- + M^{2+}$).

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

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, formada pelos seguintes componentes (Figura 2):

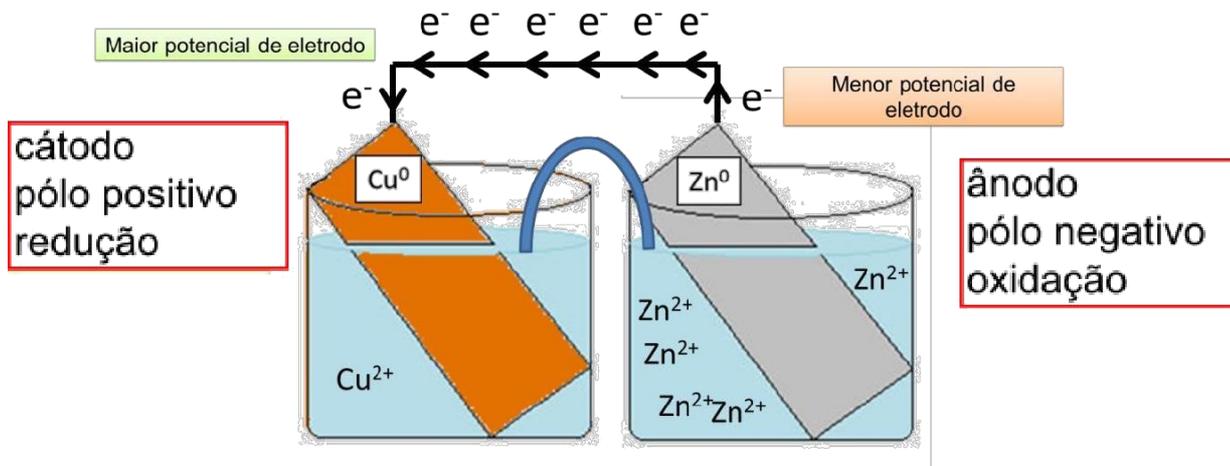


Figura 2. Célula galvânica.

- **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.
- **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 (observação₁: os cátions fornecidos para o cátodo são quaisquer tipos de cátions presentes na solução, não apenas os liberados pela dissociação dos átomos metálicos do próprio cátodo; observação₂: a ponte salina colocada no esquema da Figura 2 permite a passagem de íons de uma solução para a outra, numa situação análoga à dos metais mergulhados num mesmo eletrólito).
- **Circuito externo:** caminho por onde passam os elétrons do ânodo para o cátodo, isto é, por onde passa a corrente elétrica.

2.2. Tipos de corrosão eletroquímica na boca: é possível a formação de uma célula galvânica na boca quando objetos metálicos 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.

2.2.1. 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.

- **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.
- **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).

2.2.2. Corrosão eletroquímica em um único metal: 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.

- **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.
- **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.
- **Corrosão por concentração diferencial:** uma liga pode ter, ao mesmo tempo, regiões em contato com eletrólitos com diferentes composições. Quando um dos eletrólitos possui íons mais agressivos (como sulfatos, íons alcalinos ou outros que consomem os cátions liberados para a solução), esta região sofre uma oxidação acelerada, tornando-se o ânodo. 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 placa produza mais elétrons livres, enquanto a região livre de placa funciona como cátodo.

- **Corrosão por aeração diferencial:** ocorre quando há regiões em contato com eletrólitos com diferentes concentrações de oxigênio, como no caso da existência de depressões, em que a concentração é menor que na superfície. Com a concentração de oxigênio mais alta no meio circundante, mais catódico se torna o potencial eletroquímico de um material metálico, tornando as áreas em contato com esta concentração mais elevada de oxigênio catódicas, gerando diferença de potencial em relação as áreas de meio de menor concentração de oxigênio, que passam a ser anódicas. Com a maior taxa de oxidação, a depressão torna-se o ânodo e sofre uma perda acelerada de material, com aprofundamento cada vez maior. Na prática, este fenômeno ocorre na corrosão por pites (riscos ou orifícios na superfície não-polida) e na corrosão por frestas (desadaptação marginal na interface entre o dente e a restauração).

2.3. Consequências da corrosão de restaurações metálicas:

- Manchamento
- Acúmulo de placa (aumento da rugosidade)
- Toxicidade (alergias locais e acúmulo de metais pesados no organismo)
- Dor pulpar (choque galvânico)
- Fratura (enfraquecimento da estrutura pela perda de material)

3. Proteção contra corrosão

- **Evitar formação de diferença de potencial**, por meio do polimento da restauração (corrosão por pites), boa adaptação marginal (corrosão por frestas), higiene oral (corrosão por concentração diferencial), tratamento térmico homogeneizador (por superfície heterogênea) e alívio de tensões (corrosão sob tensão).
- **Uso de metais nobres:** metais como Au, Pt e Pd possuem alto potencial de eletrodo e, por isto, são pouco reativos. Ligas nobres e altamente nobres têm frações de metais nobres suficientes para apresentar alta resistência à corrosão.
- **Camada de passivação:** camada de óxido fina, transparente, com alta resistência coesiva e muito bem aderida à liga, que a isola do ambiente externo, protegendo contra corrosão eletroquímica. A camada de passivação é produto de uma corrosão seca que ocorre previamente ($\text{oxigênio} + \text{metal} \rightarrow \text{óxido do metal}$). 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. A limpeza de próteses com ligas com cromo não deve ser feita com alvejantes contendo cloro, visto que seus íons são capazes de remover a camada de passivação.
- **Eliminação ou redução de fases mais reativas:** no caso do amálgama, o alto teor de cobre na composição da liga, ou mesmo a remoção das fases ricas em mercúrio durante a confecção da restauração (condensação e brunidura) contribuem para eliminar/reduzir a fase Y_2 (Sn₇₋₈Hg) e, portanto, para o aumento da resistência à corrosão do amálgama.

3.1. Quando a corrosão tem efeitos benéficos:

- **Formação da camada de passivação:** formação de uma camada de óxidos como produto de uma corrosão seca, que protege contra corrosão adicional.

- **Auto-vedamento marginal do amálgama:** 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.

4. Onde saber mais:

- Anusavice, K. Phillips Materiais Dentários. Elsevier, 12^a ed, 2013: capítulo 3 - item "Propriedades eletroquímicas", p 40-46.