

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais

MIGUEL AFONSO FLACH

PROTEÇÃO CATÓDICA EM APARELHOS ORTODÔNTICOS VISANDO DIMINUIR
A LIBERAÇÃO DE NÍQUEL

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da
UFRGS, dentro do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2015

MIGUEL AFONSO FLACH

PROTEÇÃO CATÓDICA EM APARELHOS ORTODÔNTICOS VISANDO DIMINUIR
A LIBERAÇÃO DE NÍQUEL

Tese submetida ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

Escola de Engenharia

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretor: Carla Schwengber ten Caten

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Vice Coordenador: Afonso Reguly

Ficha catalográfica:

CIP - Catalogação na Publicação

Flach, Miguel Afonso
PROTEÇÃO CATÓDICA EM APARELHOS ORTODÔNTICOS VISANDO
DIMINUIR A LIBERAÇÃO DE NÍQUEL / Miguel Afonso
Flach. -- 2015.
178 f.

Orientador: Telmo Roberto Strohaecker.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2015.

1. Proteção catodica. 2. Aparelhos ortodonticos.
3. Liberação de níquel. 4. Alergia a níquel. 5. Aço
inoxidável. I. Strohaecker, Telmo Roberto, orient.
II. Título.

Dedico a minha esposa Maria da Graça Maciel Ferreira,
minha mãe Lourdes Teresinha Flach e meu pai José
Cacildo Flach *in memoriam*.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Agradeço ao meu Prof. Orientador, Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker pelo apoio e pela orientação dispensada.

Aos doutores Carlos Alberto Mundstock e Enio Ferreira pela idéia do assunto.

Aos doutores José Krause de Verney, Eduardo Silveira Ferreira e Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski pela presença na banca.

Aos colegas do Lamef, Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS pelo companheirismo e ajuda.

Aos colegas da ULBRA pelo apoio e pelo bom ambiente de trabalho que proporcionam.

Agradeço a Patricia, Arnaldo e todo pessoal da SM.

Agradeço a minha família, pois essa conquista vem dos antigos tempos que a tia Luci me dizia que eu tinha que estudar e que eu levava jeito para isso... Tia Ana e tio Lopes pelo acolhimento em Porto Alegre, todos os parentes que são muitos e muito queridos, que estão aqui ou lá pra cima...

Aos meus irmãos Cláudia, Gustavo.

Agradeço a Tereza e Fabiana.

Ao Tesla, pela parceria.

Toda decisão acertada é proveniente de experiência.
E toda experiência é proveniente de uma decisão não acertada.
Albert Einstein

RESUMO

A ortodontia pressupõe o uso de artefatos. Os bráquetes são ligados por fios ortodônticos, denominado arcos, para que possam ser movimentados juntamente com os dentes por sistemas de molas e ancoragens de vários materiais unidos por diferentes processos. Isto propicia uma pilha galvânica e liberação de níquel pelo aparelho. Atualmente existem materiais livres de níquel, porém os aços inoxidáveis possuem menor custo e maior facilidade de uso. A alergia ao níquel contido no aço inoxidável do aparelho causa desconforto e, em alguns casos, a interrupção do tratamento. Tal alergia provém dos íons de níquel liberados pelo aço inoxidável e transportados pela saliva até os tecidos do paciente. Este trabalho teve por objetivo aplicar a técnica dos anodos de sacrifício utilizada para a proteção catódica de estruturas metálicas expostas a meios salinos. Esta técnica foi aplicada na proteção do aço inoxidável e suas combinações com outros metais usados em tratamentos ortodônticos. Foram efetuadas várias combinações de anodos de sacrifício e eletrólitos em duas etapas de testes, com arranjos compostos por uma banda soldada com solda prata a um meio arco pré-contornado mais cinco bráquetes presos nele por um fio de amarril. Na primeira etapa foram avaliados quatro anodos de sacrifício amarrados aos arranjos e soluções aquosas com três salinidades obtendo-se em torno de cinquenta por cento de redução na liberação de níquel. A segunda etapa foi melhor sucedida e, a quantidade de níquel liberada, ficou abaixo do limite de detecção do equipamento de absorção atômica eletroquímica que foi utilizado neste trabalho. Nessa segunda etapa foram utilizados anodos de zinco e magnésio para a proteção e soro fisiológico com e sem fluoreto de sódio. O contato elétrico dos anodos de sacrifício com o aço inoxidável foi melhorado e, possivelmente, causou a menor liberação de níquel nesta etapa. Isto valida o método de proteção catódica na diminuição da liberação de níquel pelos aparelhos ortodônticos de aço inoxidável.

Palavras chave: alergia a níquel. aparelho ortodôntico. proteção catódica.

ABSTRACT

Orthodontics involves the use of artifacts. The orthodontic brackets are connected by wires, called arches, so that they can be moved together with the teeth by springs and anchoring systems of different materials together by different processes. This possibly creates a galvanic cell, and release of nickel by the device. Currently there are nickel-free materials. However stainless steels have lower value and ease of use. Allergy to nickel contained in the stainless steel unit causes discomfort and in some cases to discontinuation of treatment. This allergy comes from nickel ions released by stainless steel through the patient's saliva. This study aimed to apply the technique of sacrificial anodes used for cathodic protection of steel structures exposed to saline. This technique was applied to the stainless steel protection and their combinations with other metals used in orthodontic treatments. Various combinations of sacrificial anodes and electrolytes were made. Two stages of tests were carried out and arrangements consist of a welded band with silver solder in the middle pre-skirted five brackets bow stuck in it with amarril wire. In the first stage were evaluated four anodes sacrifice tied to the arrangements and aqueous solutions with various salinities yielding around fifty percent reduction in nickel release. The second step was more successful and the amount of nickel released, was below the detection limit of electrochemical atomic absorption device used in this work. In the second stage we used zinc and magnesium anodes for the protection and saline with and without sodium fluoride. The electrical contact of sacrificial anodes with stainless steel has been improved and possibly caused the lower nickel release at this stage. This validates the method of cathodic protection in the reduction of the release of nickel stainless steel orthodontic appliances.

Keywords: nickel allergy. braces. cathodic protection.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Aparelho removível feito em ouro.....	26
Figura 2 Aparelhos removíveis confeccionados com resina e aço inoxidável.....	27
Figura 3 Da esquerda para a direita, bráquetes, arco e bandas.....	28
Figura 4 Aparelho ortodôntico fixo.....	28
Figura 5 Vistas frontais e laterais de aparelhos ortodônticos.....	29
Figura 6 Vista superior de um aparelho ortodôntico.....	30
Figura 7 Alergia a ligas de níquel.....	32
Figura 8 Exemplo de um teste de toxicidade in vitro.....	33
Figura 9 Exemplo de teste em animal para biocompatibilidade do material.....	34
Figura 10 Célula de corrosão eletroquímica.....	42
Figura 11 Célula de corrosão eletroquímica de materiais odontológicos.....	43
Figura 12 Formas curvas de polarização que exigem controle potencioestático e galvanostático.....	50
Figura 13 Esquema de sistema de medição com potencioestato.....	51
Figura 14 Esquema do sistema de polarização a potencial controlado.....	52
Figura 15 Acima, os bráquetes tipo Roth 22, abaixo a esquerda as bandas 38,5 mm, e a direita os arcos pré-contornados 0,5 mm.....	54
Figura 16 Banda soldada ao arco ortodôntico.....	55
Figura 17 Da esquerda para a direita pode-se ver o fio de amarril,.....	55
Figura 18 Vinte bráquetes amarrados a dois arcos. Os arcos foram divididos ao meio,.....	56
Figura 19 Dois bráquetes amarrados ao meio arco com fio de amarril da amostra número 34, vistos de frente. Como referência dimensional, fio transversal tem 0,5 mm de diâmetro.....	57
Figura 20 Dois bráquetes amarrados ao meio arco com fio de amarril da amostra número 34, vistos de trás. Como referência dimensional, fio transversal tem 0,5 mm de diâmetro.....	58

Figura 21 Anodo de sacrifício de alumínio da amostra 34. Como referência dimensional, fio transversal tem 0,5 mm de diâmetro.....	58
Figura 22 Arranjo compactado para ajustar-se ao tubo de ensaio.....	59
Figura 23 Material esterilizado, utilizado para o ensaio.	59
Figura 24 Tubos de ensaio identificados	60
Figura 25 Gancho bola reto usado como inserto.....	61
Figura 26 Cacho resultante do processo de fundição do magnésio.	61
Figura 27 Canal de alimentação e anodos de sacrifício de magnésio com insertos de gancho bola.	62
Figura 28 Canal de alimentação e anodos de sacrifício de zinco com insertos de gancho bola.	62
Figura 29 Imagem do anodo de Zn.	63
Figura 30 Limpeza com acetona e ultrassom.	65
Figura 31 Alicates para prender o gancho bola ao arco.	65
Figura 32 Início do processo de ligação do anodo ao arco.	66
Figura 33 Fixação concluída.	66
Figura 34 Arranjo inserido no tubo de ensaio.....	67
Figura 35 Amostras imersas nas soluções aquosas eletrolíticas.....	68
Figura 36 Equipamento utilizado na obtenção das curvas de corrosão.....	69
Figura 37 Reações entre os materiais e a solução, nos primeiros instantes do primeiro dia do ensaio com a solução de 11,5% de NaCl.	71
Figura 38 Reações entre os materiais e a solução após sete dias, com a solução de 11,5% de NaCl.....	71
Figura 39 Amostras em 3,5% de NaCl no primeiro dia do ensaio.....	72
Figura 40 Amostras em 3,5% de NaCl no sétimo dia do ensaio.	72
Figura 41 Amostras em 0,9% de NaCl no primeiro dia do ensaio.....	73
Figura 42 Amostras em 0,9% de NaCl, após sete dias.	73

Figura 43 Amostras do segundo ao sétimo dia, respectivamente, com 0,9% de NaCl.	74
Figura 44 Vista superior do bráquete.	78
Figura 45 EDS de uma aba superior do bráquete.	78
Figura 46 EDS da esfera do bráquete.	79
Figura 47 Vista da face superior da base do bráquete.	79
Figura 48 Vista ampliada da face superior da base do bráquete.	80
Figura 49 EDS da face superior da base do bráquete.	80
Figura 50 Solda da parte superior com a base do bráquete.	81
Figura 51 EDS da solda da parte superior com a base do bráquete, indicando solda prata.....	81
Figura 52 Grade da parte inferior do bráquete.	82
Figura 53 EDS da grade da parte inferior do bráquete, revelando o aço inoxidável.	83
Figura 54 EDS do fundo da grade da parte inferior do bráquete, revelando o aço inoxidável.....	83
Figura 55 Arco ortodôntico ao centro da figura, soldado na banda com solda prata, nas extremidades.....	84
Figura 56 EDS do arco ortodôntico soldado a banda com solda prata, revelando aço inoxidável.....	85
Figura 57 Solda prata que une o arco ortodôntico à banda.	85
Figura 58 EDS da solda prata que une o arco ortodôntico à banda, revelando a prata.....	86
Figura 59 Fio de amarril que une os bráquetes ao arco ortodôntico.....	86
Figura 60 EDS do fio de amarril que une os bráquetes ao arco ortodôntico, revelando aço inoxidável.	87
Figura 61 EDS do gancho bola reto usado como inserto, revelando aço inoxidável.	87
Figura 62 Microscopia eletrônica do gancho bola e anodo de Mg.	88
Figura 63 EDS do anodo de Mg.	89

Figura 64 Microscopia eletrônica do gancho bola e anodo de Zn.....	89
Figura 65 EDS do anodo de Zn.....	90
Figura 66 Arranjo CL antes do ensaio, amostra número 1, NaCl 0,9%, sem anodo de sacrifício.....	91
Figura 67 Arranjo CL depois do ensaio, amostra número 1, NaCl 0,9%, sem anodo de sacrifício.....	91
Figura 68 Aspecto da solução das amostras 1 a 3 após o ensaio.	92
Figura 69 Bráquete 1, arranjo CL depois do ensaio, amostra número 1, NaCl 0,9%, sem anodo de sacrifício.	93
Figura 70 Bráquete 2, arranjo CL depois do ensaio, amostra número 1, NaCl 0,9%, sem anodo de sacrifício.	93
Figura 71 Solda prata entre o arco e a banda, aumento 20x, arranjo CL depois do ensaio, amostra número 1, NaCl 0,9%, sem anodo de sacrifício.	94
Figura 72 Arranjo CLF antes do ensaio, amostra número 5, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, sem anodo de sacrifício.	95
Figura 73 Arranjo CLF depois do ensaio, amostra número 5, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, sem anodo de sacrifício.	95
Figura 74 Aspecto das soluções das amostras CLF, 4 a 5 após o ensaio, com NaCl 0,9%+NaF 0,05%, e sem anodo de sacrifício.....	96
Figura 75 Bráquete 1, Arranjo CLF depois do ensaio, amostra número 5, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, sem anodo de sacrifício.....	96
Figura 76 Bráquete 2, Arranjo CLF depois do ensaio, amostra número 5, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, sem anodo de sacrifício.....	97
Figura 77 Solda prata entre o arco e a banda, aumento 20x, arranjo CLF depois do ensaio, amostra número 1, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, sem anodo de sacrifício.	97
Figura 78 Arranjo CLMG antes do ensaio, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.....	98
Figura 79 Arranjo CLMG depois do ensaio, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.....	99

Figura 80 Aspecto das soluções das amostras número 7, 8 e 9, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.....	99
Figura 81 Braquete 1, aumento 20x, Arranjo CLMG depois do ensaio, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.	100
Figura 82 Bráquete 2, aumento 20x, Arranjo CLMG depois do ensaio, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.	100
Figura 83 Solda prata entre o arco e a banda, aumento 20x, arranjo CLMG depois do ensaio, amostra número 8, NaCl 0,9%,com anodo de sacrifício de magnésio.	101
Figura 84 Gancho de fixação entre o arco e o anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%,com anodo de sacrifício de magnésio.	102
Figura 85 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%,com anodo de sacrifício de magnésio.	102
Figura 86 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%,com anodo de sacrifício de magnésio	103
Figura 87 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 500x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%,com anodo de sacrifício de magnésio	103
Figura 88 Anodo de sacrifício após o ensaio e escovado, aumento 20x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%,com anodo de sacrifício de magnésio.	104
Figura 89 Anodo de sacrifício após o ensaio e escovado, aumento 100x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%,com anodo de sacrifício de magnésio.	104
Figura 90 Anodo de sacrifício após o ensaio e escovado, aumento 500x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%,com anodo de sacrifício de magnésio.	105
Figura 91 Arranjo CLFMG antes do ensaio, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.	106
Figura 92 Arranjo CLFMG depois do ensaio, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.	106
Figura 93 Aspecto das soluções CLFMG das amostras número 10, 11 e 12, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.	107

Figura 94 Bráquete 1 CLFMG depois do ensaio, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.	107
Figura 95 Bráquete 2 CLFMG depois do ensaio, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.	108
Figura 96 Solda prata entre o arco e a banda, aumento 20x, arranjo CLFMG depois do ensaio, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.	108
Figura 97 Gancho de fixação entre o arco e o anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.....	109
Figura 98 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.	109
Figura 99 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.	110
Figura 100 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 500x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.	110
Figura 101 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.	111
Figura 102 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.	111
Figura 103 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 500x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.	112
Figura 104 Aspecto visual de um arranjo tipo CLZN antes do ensaio com NaCl 0,9%, e com anodo de sacrifício de zinco.	113

Figura 105 Aspecto visual de um arranjo tipo CLZN depois do ensaio com NaCl 0,9%, e com anodo de sacrifício de zinco.	113
Figura 106 Aspecto das soluções das amostras CLZN depois do ensaio com NaCl 0,9%, e com anodo de sacrifício de zinco.	114
Figura 107 Bráquete 1 após o ensaio, aumento 20x Arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.	114
Figura 108 Bráquete 2 após o ensaio, aumento 20x Arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.	115
Figura 109 Solda prata entre o arco e a banda, aumento 20x, arranjo CLZN depois do ensaio, amostra número 15, em NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.	115
Figura 110 Gancho de fixação entre o arco e o anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.	116
Figura 111 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.	116
Figura 112 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.	117
Figura 113 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 500x, arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.	117
Figura 114 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.	118
Figura 115 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.	118
Figura 116 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.	119
Figura 117 Aspecto visual de um arranjo tipo CLFZN antes do ensaio com NaCl 0,9%+NaF 0,05%, e com anodo de sacrifício de zinco.	120
Figura 118 Aspecto visual de um arranjo tipo CLFZN depois do ensaio com NaCl 0,9%+NaF 0,05%, e com anodo de sacrifício de zinco.	120

Figura 119 Aspecto das soluções das amostras CLFZN depois do ensaio com NaCl 0,9%+NaF 0,05%, e com anodo de sacrifício de zinco.	121
Figura 120 Bráquete 1 após o ensaio, aumento 20x Arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.....	121
Figura 121 Bráquete 2 após o ensaio, aumento 20x Arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.....	122
Figura 122 Solda prata entre o arco e a banda, aumento 20x, arranjo CLZN depois do ensaio, amostra número 17, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.	122
Figura 123 Gancho de fixação entre o arco e o anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.....	123
Figura 124 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.....	123
Figura 125 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco. ...	124
Figura 126 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 500x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco. ...	124
Figura 127 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.	125
Figura 128 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.	125
Figura 129 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 500x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.	126
Figura 130 Potencial misto, onde os dois primeiros valores foram obtidos pelos anodos na solução de NaCl 0,9% e os dois segundos nas soluções NaCl 0,9%+NaF 0,05%.....	127

Figura 131 Corrente mista, onde os dois primeiros valores foram obtidos pelos anodos na solução de NaCl 0,9% e os dois segundos nas soluções NaCl 0,9%+NaF 0,05%.....	127
Figura 132 Sobreposição das curvas de polarização potenciodinâmicas catódica do aparelho e anódicas dos anodos de Zn e Mg em solução de NaCl 0,9% (E vs ECS)	128
Figura 133 Sobreposição das curvas de polarização potenciodinâmicas catódica do aparelho e anódicas dos anodos de Zn e Mg em solução de NaCl 0,9% + NaF 0,05% (E vs ECS).	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Corrosão do ferro acoplado a outros metais.....	39
Tabela 2 Potenciais de eletrodo (Volt)	40
Tabela 3 Tabela prática de nobreza em água do mar.	41
Tabela 4 Série galvânica prática.	46
Tabela 5 Composição química típica para anodos galvânicos (% Em peso).....	46
Tabela 6 Aplicações típicas dos anodos galvânicos.....	47
Tabela 7 Comparação entre os sistemas galvânicos e por corrente impressa.	48
Tabela 8 Disposição e nomenclatura das amostras conforme sua solução e proteção.....	57
Tabela 9 Resultados da concentração de níquel das amostras em solução sem contato com os aparelhos ortodônticos em ppm.	75
Tabela 10 Resultados da concentração de níquel das amostras em solução de 0,9% de NaCl, após sete dias de ensaio, em ppm.	75
Tabela 11 Resultados da concentração de níquel das amostras em solução de água do mar sintética, após sete dias de ensaio, em ppm.....	76
Tabela 12 Resultados da concentração de níquel das amostras em solução de 11,5% de NaCl, após sete dias de ensaio, em ppm.	76
Tabela 13 Resultados da perda de massa dos anodos, em gramas. A primeira linha mostra o número da amostra, as linhas subsequentes mostram a massa inicial, final e a diferença entre elas.....	77
Tabela 14 Tabela de variação de massas dos arranjos sem anodo de sacrifício. ..	130
Tabela 15 Variação de massas dos arranjos com anodo de sacrifício de Mg.	130
Tabela 16 Variação de massas dos anodos de sacrifício de Mg.	131
Tabela 17 Variação de massas dos arranjos com anodo de sacrifício de Zn.	131
Tabela 18 Variação de massas dos anodos de sacrifício de Zn.....	131

Tabela 19 Resultados das Análises de Liberação de Níquel por EAA , (Espectrometria de Absorção Atômica) Método: Chama Ar – Acetileno. LD (Limite de Detecção) = 0,038 (miligramas / litro).....	132
Tabela 20 Resultados das Análises de Liberação de Níquel por EAA , (Espectrometria de Absorção Atômica) Método Eletrotérmica . LD (Limite de Detecção) = 0,587 (microgramas / litro). ND= Não detectado= ND menor que LD.	133
Tabela 21 Análise estatística da variação de massa dos arranjos de aparelhos ortodônticos das amostras CL e CLF.	136
Tabela 22 Análise estatística da variação de massa dos arranjos de aparelhos ortodônticos das amostras CLMG, CLFMG, CLZN e CLFZN.	137
Tabela 23 Análise estatística da variação de massa dos anodos de magnésio e zinco das amostras CLMG, CLFMG, CLZN e CLFZN.	137
Tabela 24 Análise estatística da liberação de níquel em ppm da Tabela 19	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI = American Iron and Steel Institute.

ASTM = ASTM International.

AWS = American Welding Society.

CL = Amostras números 1, 2 e 3, NaCl 0,9%, sem anodo de sacrifício.

CLF = Amostras números 4, 5 e 6, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, sem anodo de sacrifício.

CLFMG = Amostras números 10,11 e 12, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de Mg.

CLFZN = Amostras números 16,17 e 18, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de Zn.

CLMG = Amostras números 7, 8 e 9, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de Mg.

CLZN = Amostras números 13, 14 e 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de Zn.

E= potencial, tensão.

EAA = Espectrometria de Absorção Atômica.

EDS = Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

ECS = Eletrodo de Calomelano Saturado.

i= corrente.

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura.

ppb = Partes Por Bilhão.

ppm = Partes Por Milhão.

TIG = Processo de Soldagem Tungstênio Inert Gas.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	HISTÓRICO DOS MATERIAIS UTILIZADOS EM ODONTOLOGIA	25
2.2	APARELHO ORTODÔNTICO	25
2.3	ALERGIA AO NÍQUEL	30
2.4	CORROSÃO	35
2.4.1.	Conceitos	35
2.4.2.	Importância.....	36
2.4.3.	Corrosão Galvânica	38
2.4.4.	Mecanismo da Corrosão Galvânica	39
2.4.5.	Proteção Catódica	42
2.4.6.	Mecanismos da Proteção Catódica	42
2.4.7.	Fatores que Afetam a Corrosão.....	43
2.4.8.	Métodos de Proteção Catódica.....	45
2.4.9.	Proteção Catódica Galvânica	45
2.4.10.	Proteção Catódica por Corrente Impressa.....	48
2.4.11.	Escolha do Sistema de Proteção Catódica.....	48
2.4.12.	Curvas de Polarização	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	PRIMEIRA ETAPA	54
3.2	SEGUNDA ETAPA.....	60
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	64
4.1	PRIMEIRA ETAPA.....	64
4.2	SEGUNDA ETAPA.....	64
5	RESULTADOS.....	70

5.1	PRIMEIRA ETAPA.....	70
5.1.1	Resultados Visuais	70
5.1.2.	Resultado da Liberação de Níquel.....	75
5.2	SEGUNDA ETAPA.....	77
5.2.1.	Resultado das Análises Visuais, MEV e EDS antes do ensaio	77
5.2.2.	Resultados das Análises Visuais e MEV depois do ensaio	90
5.2.3.	Resultados dos Ensaio de Corrosão.....	126
5.2.4.	Interpretação dos Resultados dos Ensaio de Corrosão.	129
5.2.5.	Resultados da Variação de Massa dos Arranjos e Anodos.....	130
5.2.6.	Resultados das Análises de Liberação de Níquel.....	132
6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	134
6.1	Discussão dos Resultados da Primeira Etapa.....	134
6.2	Discussão dos Resultados da Segunda Etapa.....	135
6.2.1	Discussão dos Resultados Visuais.	135
6.2.2	Discussão dos Resultados das Curvas de Polarização Potenciodinâmicas.....	136
6.2.3	Discussão dos Resultados das Variações de Massa.	136
6.2.4	Discussão dos Resultados da Liberação de Níquel.	138
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	139
8	CONCLUSÕES.....	140
9	COMENTÁRIOS	141

1 INTRODUÇÃO

A busca por melhores materiais na área de odontologia é constante. Isso vem desde milhares de anos atrás com o uso de ouro e marfim na área de próteses pelas antigas civilizações. Hoje em dia, a odontologia tem a sua disposição uma grande gama de materiais e que vem aumentando sistematicamente.

Em áreas como a implantodontia, que é o implante de dentes perdidos, e a ortodontia, que é a correção de posicionamento dos dentes, o uso de metais é crucial para ambas as especialidades. Tais metais não devem ser nocivos ao organismo ou ser o mínimo nocivo possível. Estes metais são ditos biocompatíveis. A implantodontia teve um grande avanço com o uso do titânio, devido a sua biocompatibilidade e sua osteointegração. Já a ortodontia pressupõe o uso de artefatos. Os bráquetes eram inicialmente feitos em aço inoxidável, principalmente AISI séries 300 e 400, algumas vezes tendo seus componentes unidos por solda prata. Os bráquetes são ligados por fios ortodônticos, denominados como arcos, para que possam ser movimentados juntamente com os dentes por sistemas de molas e ancoragens diversos que vão proporcionar o movimento dos dentes. Tais sistemas são confeccionados com aço inoxidável, ligas de cromo e cobalto ou ligas de níquel e titânio, além de terem suas partes unidas por processos de soldagem como solda prata, solda por resistência e por laser. Essa combinação de metais e processos pode gerar pilhas galvânicas.

Hoje em dia, na confecção dos bráquetes, tem-se usado também aços livres de níquel, como ligas de cromo-cobalto, além do titânio puro ou suas ligas e também materiais cerâmicos. Tais materiais são usados por serem mais estéticos e também para evitar a alergia ao níquel. Porém, esses materiais têm a desvantagem de possuir um custo maior e apresentarem características mecânicas diferentes dos aços inoxidáveis. Uma grande desvantagem é o maior coeficiente de atrito entre o bráquete e o fio ortodôntico. Tal atrito é importante, pois em algumas situações, o fio precisa deslizar por alguns bráquetes enquanto é ancorado a outros bráquetes para obter a movimentação relativa entre os dentes. Tal movimentação deve ser efetuada de forma suave, mas constante para o perfeito decorrer do tratamento.

Com o atual aumento do acesso da população aos serviços ortodônticos e a crescente busca das clínicas por valores mais competitivos, o aço inoxidável está

tendo um uso cada vez maior em relação aos materiais sem níquel. Os aços inoxidáveis possuem além de um menor custo uma maior facilidade de aplicação, por isso continua sendo o mais utilizado atualmente.

A alergia ao níquel causa desconforto e, em alguns casos, a interrupção do tratamento. Tal alergia provém dos íons de níquel liberados pelo aço inoxidável e transportados pela saliva até os tecidos do paciente. Pacientes alérgicos ao níquel do aparelho ortodôntico também são alérgicos ao níquel de botões, bijuterias e qualquer artefato que fique em contato com seu corpo. A alergia ao níquel, cromo e diversos outros materiais são geralmente detectadas e quantificadas pelo teste de contato. Estima-se que 10% da população tenha alergia a níquel, sendo maior em mulheres jovens.

Dada a ampla gama de aços da família dos aços inoxidáveis existentes, e a ampla gama de outras ligas como as ligas de titânio, todos muito utilizados em ortodontia, o termo 'aço inoxidável' pode parecer pouco esclarecedor em termos de metalurgia, porém possui o adequado significado na área odontológica. Por isso os vários tipos de aços inoxidáveis estudados neste trabalho serão denominados somente por aço inoxidável daqui por diante, também pelo fato de muitos fabricantes não especificarem o tipo de aço, indicando somente como aço inoxidável.

Este trabalho teve por objetivo aplicar a técnica dos anodos de sacrifício utilizada para a proteção catódica de estruturas metálicas expostas a meios salinos. Esta técnica foi aplicada na proteção do aço inoxidável e seus arranjos com outros metais usados em tratamentos ortodônticos.

Na primeira etapa foram avaliados vários anodos de sacrifício amarrados aos arranjos e soluções aquosas com diferentes salinidades obtendo-se em torno de cinquenta por cento de redução na liberação de níquel. A segunda etapa foi melhor sucedida e a quantidade de níquel liberada ficou abaixo do limite de detecção do equipamento de absorção atômica eletroquímica utilizado neste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO DOS MATERIAIS UTILIZADOS EM ODONTOLOGIA

O principal objetivo da odontologia é manter ou melhorar a qualidade de vida do paciente. Este objetivo pode ser alcançado pela prevenção de doenças, alívio da dor, aperfeiçoamento da eficiência mastigatória, aprimoramento da fonética e pela melhora da aparência. Em virtude de muitos destes objetivos requererem a reposição ou alteração da estrutura dentária existente, há séculos, o principal desafio tem sido o desenvolvimento e a seleção de materiais biocompatíveis e duráveis capazes de suportar as condições adversas do ecossistema oral ANUSAVICE (2005).

Desde tempos antigos, dentes apinhados, irregulares e protrusos têm sido um problema para alguns indivíduos, e tentativas de corrigir esta desordem datam de pelo menos 1.000 a.c.. Aparelhos ortodônticos primitivos foram encontrados em materiais gregos e etruscos. À medida que a odontologia se desenvolvia entre os séculos XVIII e XIX, um grande número de dispositivos para a regularização dos dentes era descrito por vários autores e, aparentemente, utilizados por dentistas da época PROFFIT (2007).

2.2 APARELHO ORTODÔNTICO

Atualmente, existem inúmeras configurações de aparelhos ortodônticos. Os materiais utilizados em sua confecção incluem metais, materiais cerâmicos, resinas e elastômeros de diversos tipos.

Os aparelhos ortodônticos podem ser removíveis ou fixos, dependendo do tipo de correção necessária e das etapas necessárias ao completo tratamento, sendo, muitas vezes, ambos utilizados em um mesmo paciente.

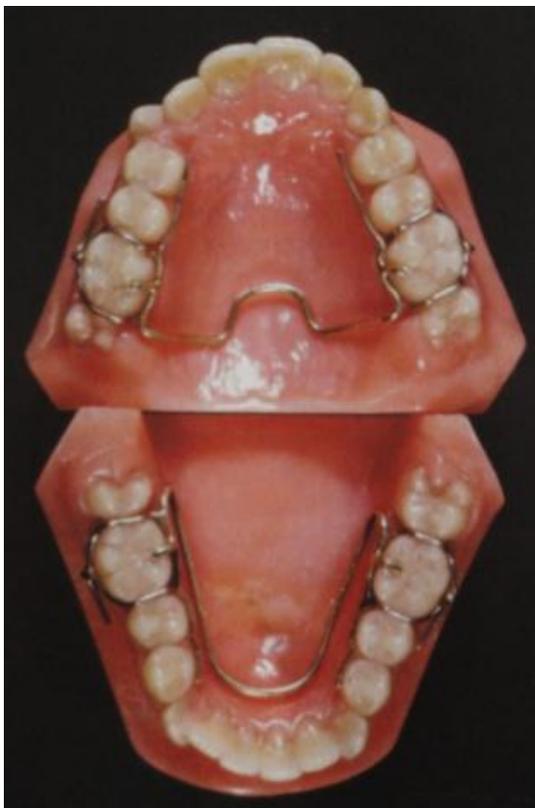
Os aparelhos removíveis têm a vantagem de serem produzidos em laboratório ao invés de diretamente no paciente, diminuindo o tempo de atendimento. Outra vantagem é a de ser possível sua retirada em ocasiões que sua utilização venha a prejudicar a fala ou a aparência do paciente. Sua desvantagem vem diretamente da última vantagem, pois sua eficácia depende do tempo de utilização do mesmo pelo paciente, sendo sua colaboração incondicional, fundamental ao tratamento.

Finalmente, outra desvantagem é a limitação quanto à obtenção de dois pontos de contato nos dentes necessários para produzir movimentos dentários mais complexos, limitando, então, as possibilidades de tratamento.

Até o início da década de 40, segundo PROFFIT (2007), ligas de ouro foram amplamente utilizadas na fabricação de fios ortodônticos, conforme Figura 1. A partir do final da década de 40, além do ouro, o aço inoxidável foi disponibilizado para utilização em fios e aparelhos ortodônticos. Os materiais poliméricos foram associados ao aço inoxidável ampliando a gama de possibilidades de tratamento, conforme Figura 2.

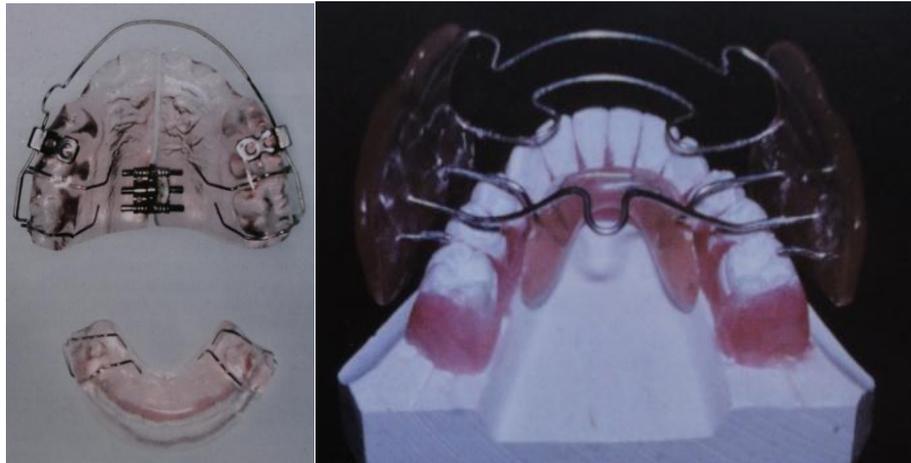
Também segundo PROFFIT (2007), no começo dos anos 60, as ligas de níquel-titânio propiciaram aos ortodontistas uma extensão de trabalho maior juntamente com a possibilidade de utilização de menos força para movimentar os dentes. Posteriormente, ligas de titânio-beta e novas ligas de níquel-titânio foram desenvolvidas, trazendo aos profissionais, novas possibilidades de utilização.

Figura 1 Aparelho removível feito em ouro.



Fonte: PROFFIT (2007)

Figura 2 Aparelhos removíveis confeccionados com resina e aço inoxidável.



Fonte: Adaptado de PROFFIT (2007)

Um aparelho ortodôntico fixo é constituído por vários componentes individuais, alguns vistos na Figura 3. Tais componentes são:

Os bráquetes feitos de aço inoxidável com ou sem níquel, titânio e cerâmicas;

As bandas de aço inoxidável;

Os arcos ortodônticos feitos com aço inoxidável, fios de aço trançados, ligas de cromo-cobalto, ligas de titânio-beta e ligas de níquel-titânio;

As uniões metálicas por meio de soldas prata, por brasagem, solda a resistência e solda a laser;

E os elos de elastômero e ligaduras metálicas de aço inoxidável para amarração.

Na Figura 4 podem ser vistos bráquetes cerâmicos na arcada superior e bráquetes metálicos na arcada inferior, ambos presos ao arco por materiais poliméricos.

Figura 3 Da esquerda para a direita, bráquetes, arco e bandas.



Figura 4 Aparelho ortodôntico fixo.



Fonte: Adaptado de PROFFIT (2007)

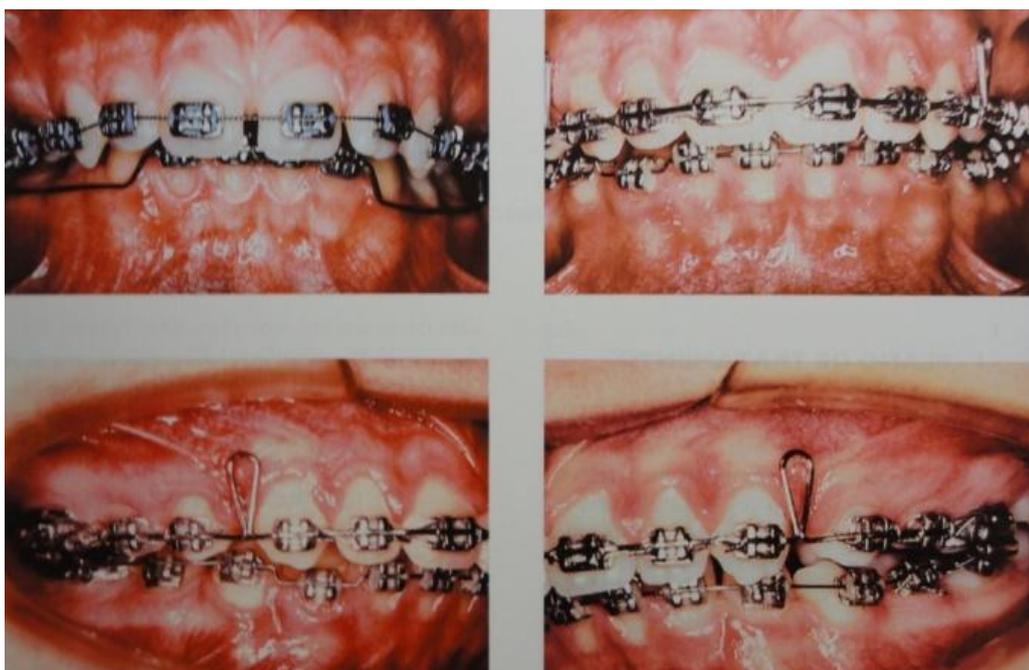
O projeto de um aparelho pode ser conduzido de maneira a facilitar o tratamento, uma vez que numerosas possibilidades de cada componente estão disponíveis para a montagem desse dispositivo. Depois de definido o aparelho fixo como opção, a primeira fase no tratamento do paciente é a colagem dos bráquetes, bandas e outros possíveis componentes.

A etapa seguinte à colocação dos bráquetes e bandas é a confecção e instalação do arco ortodôntico. Para a correta utilização dos aparelhos ortodônticos deve-se ter um amplo conhecimento dos materiais com os quais eles são feitos e seu dimensionamento. Nos arcos ortodônticos usados para tratar pacientes, suas propriedades elásticas indicam que cada liga se sobressai em um momento particular, seja em um estágio inicial, intermediário ou final do tratamento. Na verdade, não há um arco que seja melhor para todos os estágios do tratamento, assim como não há um arco ortodôntico ideal.

O aparelho deve atuar dentro de limites máximos e mínimos de tensionamento e sua capacidade de aplicação de força deve ser conhecida. As pressões leves e contínuas produzidas por estes aparelhos produzem remodelações ósseas na direção desejada.

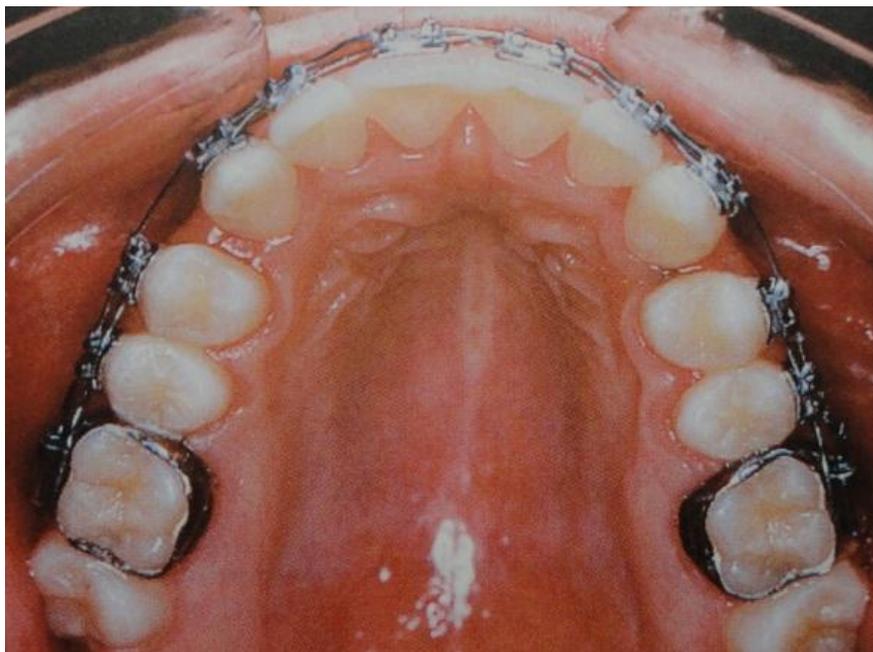
As figuras indicadas como Figura 5 e Figura 6, mostram configurações comuns de aparelhos ortodônticos, os quais serviram de modelo para os experimentos. Tais aparelhos possuem em cada arcada uma banda soldada a um bráquete fixado nos dois molares, mais oito bráquetes colados aos demais dentes e amarrados com fio ortodôntico. O fio utilizado para fixar os bráquetes é também chamado de amarril.

Figura 5 Vistas frontais e laterais de aparelhos ortodônticos.



Fonte: Adaptado de FERREIRA (2012)

Figura 6 Vista superior de um aparelho ortodôntico.



Fonte: Adaptado de FERREIRA (2012)

2.3 ALERGIA AO NÍQUEL

Na década de 1980, o trabalho de PARK e SHEARER (1983) estudou a liberação de níquel e cromo em aparelhos ortodônticos simulados devido a casos de alergia a bandas ortodônticas, mostrando a importância do problema.

Conforme FRAUNHOFER (1997) irritações locais podem surgir na cavidade oral com a utilização de metais, em pessoas com hipersensibilidade a metais que compõem os artefatos odontológicos.

Um exemplo de diagnóstico de dermatite de contato é o apresentado por MENEZES *et al* (2010) e teve início a partir da constatação de uma reação alérgica de um paciente à parte metálica da tala cervical do aparelho extrabucal. Ao exame clínico, foi observada uma área eritematosa com vesículas no pescoço, uma de cada lado, correspondendo em tamanho e localização com as partes metálicas da tala do aparelho extrabucal. A análise da história clínica da paciente revelou alergia a brincos, que não fossem de ouro, com inflamação local e descamação da pele após o uso dos mesmos. O tratamento realizado consistiu da remoção do estímulo. A tala cervical foi trocada por outra onde a parte metálica de aço inoxidável não entrasse em contato com a pele. Quinze dias após a paciente retornou sem nenhum sinal de

reação alérgica. Estudos posteriores dos autores revelam a possibilidade de reações orgânicas que podem se manifestar no local ou em regiões distantes do corpo humano.

A quantidade de níquel liberada por um aparelho ortodôntico completo segundo MENEZES *et al.* (2010) é menor que 10% da quantidade ingerida diariamente na dieta sendo, portanto, aparentemente baixo do ponto de vista toxicológico, porém pode causar reações alérgicas. Segundo ANUSAVICE (1996), 10% da população feminina e 1% da masculina têm alergia ao níquel atribuindo isso à grande exposição das mulheres ao níquel em joias, botões e outros itens recobertos com níquel. Mas somente 30% das pessoas alérgicas a estes itens desenvolve alergia intraoral ao níquel.

A sensibilização ao níquel representa uma das principais causas de dermatite de contato alérgica. Um número significativo de doentes apresenta lesões cutâneas, em locais que não estão em contato direto com este metal, segundo CARRAPATOSO *et al.* (2004). Nos últimos anos a influência do conteúdo em níquel da dieta na evolução da dermatite ao níquel tem merecido particular atenção. São relatados por CARRAPATOSO *et al.* (2004) os casos de duas doentes com dermatite de contato ao níquel em que, apesar da retirada total do contato com esse metal, persistiam lesões de dermatite eczematosa, predominando nas zonas de maior sudação. Com a exclusão da dieta de alimentos com alto teor de níquel, observou-se uma redução progressiva da intensidade do eczema, conduzindo ao desaparecimento total das lesões. O diagnóstico de dermatite endógena induzida pela ingestão de níquel foi demonstrado através da realização da prova de provocação oral. A eliminação de níquel através do suor parece ser relevante segundo eles.

Conforme PARHAM (2011) as reações de hipersensibilidade, causadas por células T efectoras, específicas para o antígeno sensibilizante, são conhecidas como hipersensibilidade tipo IV ou reações de hipersensibilidade do tipo tardias, pois elas ocorrem de 1 a 3 dias após o contato com o antígeno.

A sensibilidade de contato, segundo PARHAM (2011), pode ser desenvolvida por objetos metálicos contendo níquel. Neste caso, os íons de níquel bivalentes são quelados pela histidina das proteínas humanas. O processamento dessas proteínas

forma epítolos de células T, contra os quais o sistema imune responde, conforme PARHAM (2011), como pode ser observado na Figura 7.

Para medir a biocompatibilidade de um material odontológico, podem ser utilizados três tipos básicos de testes, que são *in vitro*, em animais e de aplicação. Os testes *in vitro* são realizados fora do organismo e, geralmente, são os primeiros testes realizados. Nestes testes, o material ou extrato dele, é colocado em contato com algum sistema biológico como tecidos, bactérias, enzimas e células de mamíferos. Os testes de aplicação podem ser feitos em animais ou em humanos.

Figura 7 Alergia a ligas de níquel.

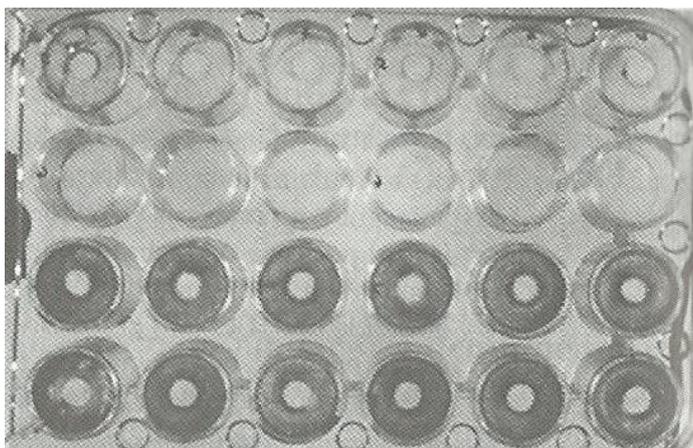


Fonte: Adaptado de (ANUSAVICE, 2005).

A toxicidade foi a primeira resposta biológica estudada e segundo ANUSAVICE (2005), os materiais podem ser capazes de liberar substâncias para o corpo do paciente e a liberação de certas substâncias em quantidades críticas pode causar toxicidade evidente. Um exemplo de teste de toxicidade *in vitro* pode ser visto na Figura 8. Neste teste, uma bandeja de cultura de células possui 24 furos, cada um contendo células e uma amostra de liga. Uma liga diferente foi usada em cada fileira com seis replicações. A liga e as células interagem por 72 horas, após as quais, as células são tratadas com um produto que fica azul escuro se elas possuírem mitocôndrias ativas. As ligas das duas fileiras de baixo permitiram a sobrevivência das células, enquanto a liga da segunda fileira matou as células. A

liga da fileira de cima permitiu atividade limitada. Os testes de toxicidade como estes são usados para fazer triagem dos materiais odontológicos para biocompatibilidade apropriada nos primeiros estágios do desenvolvimento de um material.

Figura 8 Exemplo de um teste de toxicidade *in vitro*.



Fonte: Adaptado de (ANUSAVICE, 2005)

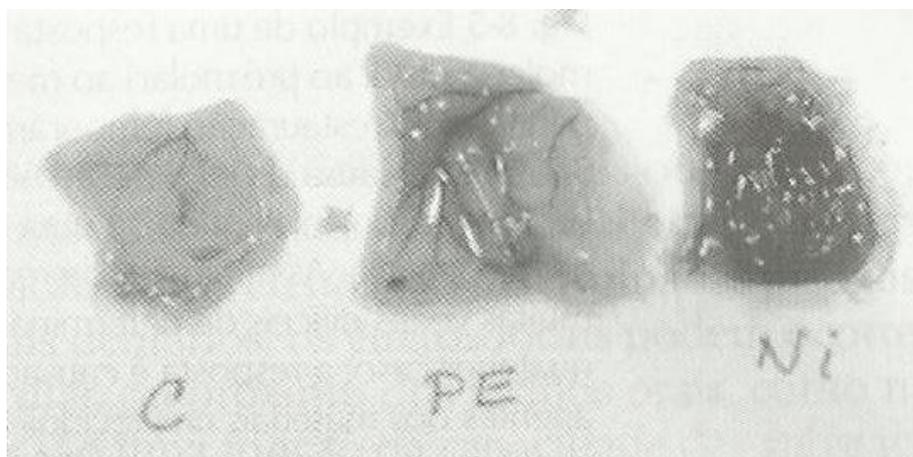
Segundo ANUSAVICE (2005) a inflamação é um segundo tipo de resposta biológica a um material. A resposta inflamatória é complexa, mas envolve a ativação do sistema imune do hospedeiro para defendê-lo de ameaças. A Figura 9 mostra um exemplo de teste em animal para biocompatibilidade do material. Amostras de polietileno (PE) e arame de níquel (Ni) de aproximadamente 10 milímetros de comprimento e 1 milímetro de diâmetro foram inseridas subcutaneamente em camundongos por 7 dias. O local controle (C) não possuía material. Após sete dias o tecido foi dissecado do camundongo e fotografado com a superfície externa virada para fora. O local controle não mostrou evidência de inflamação e o local do polietileno mostrou inflamação leve com alguma dilatação dos vasos sanguíneos. Entretanto, o local do níquel mostrou inflamação grave associado à liberação de grandes quantidades de níquel no tecido. Os testes em animais são frequentemente usados na avaliação da biocompatibilidade de materiais odontológicos.

Nenhum dos três tipos básicos de testes que são *in vitro*, em animais e de aplicação é único e definitivo na aceitação de um material para uso odontológico. Apesar dos dois testes anteriores mostrarem que o níquel possui propriedades não

totalmente biocompatíveis ele é muito usado na odontologia, porém com algumas ressalvas, como seu efeito alergênico em alguns pacientes.

O pH do meio onde se encontra o aparelho ortodôntico e a existência de carregamento mecânico aumenta a liberação de níquel, conforme afirmam MILHEIRO *et al.* (2011) que estudaram a liberação de níquel nestas situações em arcos de retenção. Arcos de contenção são utilizados após o tratamento ortodôntico para manter os dentes em suas posições até a estabilização óssea.

Figura 9 Exemplo de teste em animal para biocompatibilidade do material



Fonte: Adaptado de (ANUSAVICE, 2005)

As características enzimáticas e microbiológicas da cavidade oral podem produzir condições que favoreçam a corrosão dos aparelhos ortodônticos, segundo STAFFOLANI *et al.* (1998). Esse estudo consistiu em analisar a liberação de níquel, cromo e cobre de um aparelho ortodôntico com bráquetes e bandas soldadas em um arco ortodôntico imersos em soluções de ácidos orgânicos e inorgânicos. A quantidade máxima de níquel liberada foi de 10,49 μg por aparelho em 28 dias.

A quantidade diária de íons metálicos de cromo e níquel liberados por um aparelho ortodôntico simulado em uma solução aquosa de 0,05% NaCl é inferior ao montante consumido diariamente por um americano típico, segundo PARK e SHEARER (1983). Eles avaliaram um arranjo contendo três bráquetes mais quatro bandas soldadas a um fio ortodôntico imersos em quatro mL de solução. Eles mensuraram a quantidade liberada em 125 μg de níquel e 112 μg de cromo em 12 dias. Seus estudos clínicos, porém, afirmam que esta quantidade pode causar

reações alérgicas em pacientes com hipersensibilidade a estes íons que já possuem histórico de hipersensibilidade a eles. Tal histórico de hipersensibilidade tem sido relatado desde a década de 70, segundo eles.

Os estudos de BARRET, BISHARA e QUINN (1993), indicam que a liberação de níquel atinge um máximo em uma semana. Eles estudaram a liberação de níquel e cromo em 1, 7, 14, 21 e 28 dias em um aparelho ortodôntico simulado em uma solução de saliva artificial a 37 °C. Seus resultados mostram uma liberação de níquel 37 vezes maior que a de cromo. Eles indicam, ainda, a necessidade de se avaliar o quanto da quantidade liberada seria, de fato, absorvida pelo paciente.

Conforme MENEZES e QUINTÃO (2010), os íons metálicos liberados pelos aparelhos ortodônticos na cavidade oral são responsáveis pela dermatite de contato na mucosa oral, e o procedimento recomendado no caso de reação alérgica é a retirada do aparelho que contém níquel. A reação de alergia ao níquel do aparelho ortodôntico se encaixa na alergia tipo IV, dita de contato, conforme este trabalho.

Um artigo que mostra ser relevante o tema nos dias atuais foi escrito por GONÇALVES *et al.* (2014) que avaliou a citotoxicidade induzida por bandas em teste de sobrevivência do microorganismo *Saccharomyces Cerevisiae*. Foram avaliadas bandas sem solda, soldadas com solda prata e soldadas com solda laser, e uma das conclusões foi que a solda laser tem menor citotoxicidade que a solda prata, porém possui a mesma citotoxicidade que a banda sem solda.

2.4 CORROSÃO

2.4.1. Conceitos

Segundo ANUSAVICE (1996) pode-se separar o fenômeno da corrosão em dois grandes grupos: o primeiro denominado de corrosão a seco ou corrosão química e o segundo, chamado de corrosão úmida ou eletroquímica. Na corrosão química ocorre a combinação direta de elementos metálicos e não metálicos para formar compostos de várias maneiras como, por exemplo, reações de oxidação, halogenação ou sulfatação. Um exemplo desta reação em materiais odontológicos é, por exemplo, o deslustre da prata pelo enxofre com formação de sulfeto de prata. Também ligas de ouro com prata sofrem a mesma reação. Outro exemplo é a

reação de ligas prata-cobre, misturadas ao mercúrio para preparar certos tipos de amálgamas.

A corrosão mais importante em materiais odontológicos é a reação eletroquímica que ocorre na presença de algum eletrólito como água ou saliva.

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso, segundo GENTIL (2012). Com exceção de alguns metais nobres, como o ouro, que podem ocorrer no estado elementar, os metais são geralmente encontrados na natureza sob a forma de compostos, sendo comum a ocorrência de óxidos e sulfetos metálicos. Os compostos, que possuem conteúdo energético inferior aos dos metais, são relativamente estáveis. Desse modo, o metal tende a reagir espontaneamente com os líquidos ou gases do meio ambiente em que é colocado: o ferro se oxida ao ar e na água e objetos de prata escurecem quando expostos ao ar, afirmado por (GENTIL, 2012).

2.4.2. Importância

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas, conforme GENTIL (2012).

Setores de atividades que poderiam passar despercebidos, em uma consideração mais apressada no campo da corrosão, são os da odontologia e medicina, que utilizam diferentes materiais metálicos e não metálicos sob a forma de instrumental cirúrgico, restaurações ou incrustações e implantes cirúrgicos, segundo (GENTIL, 2012).

A odontologia utiliza diferentes materiais metálicos em restaurações, bem como, em correções de arcadas dentárias. Uma das condições fundamentais é de que eles resistam à ação corrosiva da saliva e de alimentos que podem ser alcalinos ou ácidos, bem como da temperatura em que são ingeridos. Deve-se também usar materiais que não sofram escurecimento, que geralmente está associado à presença de derivados de enxofre em alguns alimentos como, por exemplo, ovos e cebola. No caso de materiais metálicos usados em correção de arcadas dentárias, eles devem resistir à ação conjunta do meio corrosivo e de solicitações mecânicas. Devido à complexidade da ação corrosiva da saliva, a "American Dental Association Research Commission" estabeleceu alguns ensaios acelerados, como a imersão do material metálico em solução a 30% de peróxido de hidrogênio, observando-se após 30 horas se houve oxidação; colocar o material metálico em ovos, deixando durante a decomposição e observando se ocorre a formação de manchas no material metálico; colocar tiras de liga do material metálico em posição vertical, perto de um béquer, contendo sulfeto de amônio em um dessecador fechado, e após 96 horas de exposição aos vapores, lavar as tiras com sulfeto de carbono, depois com acetona, secar e comparar com tiras de liga não expostas aos vapores, segundo GENTIL (2012).

São citados casos de corrosão originados da formação de pilha galvânica entre restaurações de liga de ouro e amálgama (prata-estanho-mercúrio), ocorrendo à corrosão do amálgama e verificando-se um potencial de aproximadamente 500mV, segundo GENTIL (2012).

Em decorrência desse processo corrosivo e do caráter tóxico do mercúrio é discutível pelos odontólogos a continuidade do uso de amálgama na odontologia, havendo opiniões favoráveis à continuidade e outras contrárias. Atualmente, devido à grande evolução das resinas restauradoras, é muito pequeno o uso de amálgamas metálicos na odontologia restaurativa.

A medicina, em suas diversas especialidades, utiliza materiais metálicos ou não metálicos com diferentes fins como, por exemplo, o instrumental cirúrgico, fios para suturas, implantes cirúrgicos para consolidação de fraturas ósseas ou recomposição de partes afetadas do corpo humano em cirurgia corretiva, válvulas, marca passos, próteses removíveis e vários outros.

A ortopedia utiliza materiais metálicos para consolidação de fraturas ósseas ou a combinação de materiais metálicos e poliméricos, como polietileno, em articulações artificiais. Esses materiais, além de suas propriedades mecânicas e sua biocompatibilidade, devem ser resistentes à ação corrosiva dos líquidos que os cercam, sabendo-se que o fluido fisiológico contém cerca de 1% de cloreto de sódio e é corrosivo para muitos materiais metálicos. Além disso, devido aos esforços mecânicos aplicados continuamente, ou de forma cíclica, os materiais devem ser resistentes à ação da corrosão sob tensão e da corrosão sob fadiga.

Considerando que, os materiais metálicos usados em implantes cirúrgicos, em muitos casos, não são retirados do corpo humano por serem de presença obrigatória como válvulas, dilatadores de veias e marca passos, ou para evitar uma segunda intervenção cirúrgica, é evidente que devem apresentar grande resistência à corrosão.

2.4.3. Corrosão Galvânica

Quando dois materiais metálicos, com diferentes potenciais, estão em contato em presença de um eletrólito, ocorre uma diferença de potencial e a consequente transferência de elétrons: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$. Tem-se então o tipo de corrosão chamado corrosão galvânica, que resulta do acoplamento de materiais metálicos diferentes imersos em um eletrólito, causando uma transferência de carga elétrica de um para outro, por terem potenciais elétricos diferentes. Ela se caracteriza por apresentar corrosão localizada próximo à região do acoplamento, ocasionando profundas perfurações no material metálico que funciona como anodo, em conformidade com GENTIL (2012).

Quando materiais metálicos de potenciais elétricos diversos estão em contato, a corrosão do material metálico que funciona como anodo é muito mais acentuada que a corrosão isolada desse material sob a ação do mesmo meio corrosivo. A corrosão do material que funciona como catodo é muito baixa e bem menor que a que ocorre quando o material sofre corrosão isolada. Essa afirmativa é comprovada pela Tabela 1, em que se tem corrosão de placas de aço e de um segundo metal, acoplados e totalmente imersos em solução aquosa de cloreto de sódio a 1%.

Nesta tabela pode-se ver o aço não se corroendo em contato com o magnésio. O zinco e cádmio também produzem pouca corrosão no aço.

Tabela 1 Corrosão do ferro acoplado a outros metais.

Segundo Metal	Corrosão em Miligramas	
	Ferro	Segundo Metal
Magnésio	0,0	3104,3
Zinco	0,4	688,0
Cádmio	0,4	307,9
Alumínio	9,8	105,9
Antimônio	153,1	13,8
Tungstênio	176,0	5,2
Chumbo	183,2	3,6
Estanho	171,1	2,5
Níquel	181,1	0,2
Cobre	183,1	0,0

Fonte: GENTIL (2012)

2.4.4. Mecanismo da Corrosão Galvânica

A corrosão galvânica ocorre quando se tem um metal colocado em uma solução em contato com um metal que seja catódico em relação ao primeiro. A Tabela 1 mostra a corrosão do ferro acoplado a outros metais. Pode-se notar que o magnésio encontra-se no topo da lista seguido pelo zinco, cádmio e alumínio respectivamente.

Na Tabela 2 podem-se ver os potenciais de eletrodo, onde o magnésio se encontra na última posição antecedido pelo alumínio, manganês e zinco respectivamente.

O cromo, ferro, cádmio, cobalto e níquel antecedem os três anteriores em seu potencial de eletrodo.

Tabela 2 Potenciais de eletrodo (Volt)

Potencial em Solução					
Metal	3% de NaCl		3% de NaCl e 0,1% de H ₂ O ₂		Potencial Padrão
	Inicial	Final	Inicial	Final	
Ag	+0,24	+0,20	+0,23	+0,23	+0,80
Cu	+0,02	+0,05	+0,20	+0,05	+0,34
Bi	-0,15	-0,18	-	-	+0,28
Sb	-0,12	-0,19	-	-	+0,25
Sn	-0,25	-0,25	-0,08	+0,1	-0,1
Pb	-0,39	-0,26	-0,35	-0,24	-0,12
Ni	-0,13	-0,02	+0,2	+0,05	-0,22
Co	-0,17	-0,45	-	-	-0,29
Cd	-0,58	-0,52	+0,50	-0,50	-0,40
Fe	-0,34	-0,50	-0,25	-0,50	-0,43
Cr	-0,02	+0,23	+0,40	+0,60	-0,557
Zn	-0,83	-0,83	-0,77	-0,77	-0,76
Mn	-1,05	-0,91	-	-	-
Al	-0,63	-0,63	-0,52	-,052	-1,34
Mg	-1,45	-	-1,4	-	-1,55

Fonte: GENTIL (2012)

Segundo GENTIL (2012), as limitações da tabela de potenciais e o fato de as ligas não serem incluídas nesta tabela sugerem o uso de tabelas práticas, nas quais os metais e ligas estão distribuídos de acordo com seus potenciais, medidos em um dado meio corrosivo. Uma tabela de grande utilidade é chamada tabela prática de nobreza em água do mar na qual os principais metais e as ligas mais usadas estão dispostos seguindo sua maior ou menor tendência a sofrer corrosão, conforme pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3 Tabela prática de nobreza em água do mar.

Extremidade anódica (corrosão)	
1. Magnésio	24. Latão Almirantado
2. Ligas de Magnésio	25. Latão Alumínio
3. Zinco	26. Latão Vermelho
4. Alclad 38	27. Cobre
5. Alumínio 3S	28. Bronze
6. Alumínio 61S	29. Cupro-Níquel 90/10
7. Alumínio 63S	30. Cupro-Níquel 70/30 (baixo teor de ferro)
8. Alumínio 52	31. Cupro-Níquel 70/30 (alto teor de ferro)
9. Cádmio	32. Níquel (passivo)
10. Aço baixo carbono	33. Inconel (passivo)
11. Aço baixo teor de liga	34. Monel
12. Aço liga	35. Hastelloy C
13. Ferro fundido	36. Aço AISI 410 (passivo)
14. Aço AISI 410 (ativo)	37. Aço AISI 430 (passivo)
15. Aço AISI 430 (ativo)	38. Aço AISI 304 (passivo)
16. Aço AISI 304 (ativo)	39. Aço AISI 316 (passivo)
17. Aço AISI 316 (ativo)	40. Titânio
18. Chumbo	41. Prata
19. Estanho	42. Grafite
20. Níquel (ativo)	43. Ouro
21. Inconel (ativo)	44. Platina
22. Metal Muntz	Extremidade catódica (proteção)
23. Latão Amarelo	

Fonte: GENTIL (2012)

Pode-se notar que, embora com pequenas alterações, as posições relativas dos metais na tabela de potenciais normais são mantidas evidenciando a sua importância no estudo da corrosão. Pode-se observar o magnésio na primeira posição seguido pelas suas ligas, zinco e ligas de alumínio na sequência.

Um material que fornece isolamento elétrico é conhecido como dielétrico. Segundo (CRAIG, 2006), o esmalte dentário pode ser considerado um bom isolante elétrico, sua resistividade fica entre $2,6 \times 10^6$ e $6,9 \times 10^6 \Omega \cdot m$. Esta capacidade isolante delimita o estudo deste trabalho às partes metálicas unidas entre si.

O potencial elétrico das ligas de níquel-cromo, mensurados a $35^\circ C$, em saliva artificial varia entre $-0,126$ e $-0,240$ volts, conforme CRAIG (2006).

2.4.5. Proteção Catódica

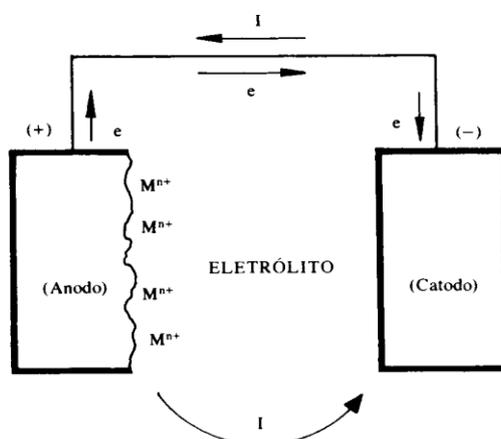
A proteção catódica é uma técnica que está sendo aplicada com sucesso no mundo inteiro, e cada vez mais no Brasil, para combater a corrosão das instalações metálicas enterradas, submersas e em contato com eletrólitos, segundo GENTIL (2012).

Com a utilização da proteção catódica consegue-se manter essas instalações metálicas completamente livres da corrosão por tempo indeterminado, mesmo que não seja aplicado sobre suas superfícies nenhum tipo de revestimento e que as condições agressivas do meio (solo, água ou outro eletrólito) sejam extremamente severas, conforme GENTIL (2012).

2.4.6. Mecanismos da Proteção Catódica

O processo corrosivo de uma estrutura metálica enterrada ou submersa se caracteriza sempre pelo aparecimento de áreas anódicas e catódicas na superfície do material metálico com a consequente ocorrência de um fluxo de corrente elétrica no sentido convencional das áreas anódicas para as áreas catódicas através do eletrólito sendo o retorno desta corrente elétrica realizado por intermédio do contato metálico entre essas regiões. A ocorrência dessas áreas de potenciais diferentes ao longo de uma tubulação de aço ou de uma chapa metálica mergulhada em um eletrólito, como o solo ou a água, tem sua explicação nas variações de composição química do metal na presença de inclusões não metálicas, por GENTIL (2012). Ver Figura 10.

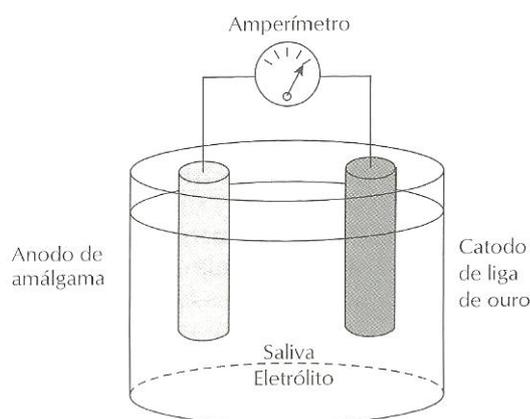
Figura 10 Célula de corrosão eletroquímica.



Fonte: GENTIL (2012)

Um exemplo de célula eletroquímica em materiais odontológicos é mostrado na Figura 11. O diagrama consiste em um anodo, simulado pelo amálgama, uma liga de ouro como catodo e saliva como eletrólito.

Figura 11 Célula de corrosão eletroquímica de materiais odontológicos.



Fonte: Adaptado de ANUSAVICE (2005)

O estudo sobre corrosão na área da Engenharia tem objetivos diferentes dos estudos na área da Odontologia. Enquanto a Engenharia se preocupa mais com as possibilidades de falhas catastróficas de suas máquinas, equipamentos e estruturas, raramente isso acontecerá na área Odontológica, como afirma FRAUNHOFER (1997). Ele afirma que a corrosão na cavidade oral não causa destruição significativa do metal utilizado, porém quando certos tipos de soluções de limpeza são utilizados, podem ocorrer ataques destrutivos nas áreas que contém juntas soldadas. Ele comparou os níveis de corrosão causados por soluções de limpeza com os níveis de corrosão de uma solução de 0,9% de NaCl e constatou níveis de corrosão maiores e menores que esta última.

2.4.7. Fatores que Afetam a Corrosão

Conforme BAKHTARI *et al.* (2011), que estudou a corrosão galvânica entre arcos e bráquetes produzidos por vários processos de fabricação, os bráquetes fabricados pelo processo de união de partes de aço inoxidável com solda prata foram os que produziram maior corrente galvânica. A corrente galvânica destes bráquetes foi comparada aos bráquetes produzidos em aço inoxidável por

moldagem através de injeção e também por usinagem. Foram feitas comparações, também, com bráquetes produzidos com ligas de titânio. O estudo deles concluiu que o processo de fabricação tem igual ou maior relevância na suscetibilidade à corrosão que a própria composição dos materiais do bráquete.

A ação do carregamento mecânico cíclico e do pH na liberação de níquel por fios usados na retenção dos dentes foi estudada por MILHEIRO *et al.* (2011). Este trabalho afirma que os fatores mecânicos e químicos, existentes na cavidade oral, causam uma liberação de níquel dos aparelhos ortodônticos. Seus resultados mostram que o carregamento mecânico tem alguma influência na quantidade de íons liberados, mas o fator químico tem uma influência muitas vezes maior.

Os esforços mecânicos podem produzir um movimento relativo entre as diversas partes dos aparelhos ortodônticos durante sua utilização em pacientes. Isto pode gerar abrasão do aparelho e, conseqüentemente, remoção de uma camada passiva situada na parte superficial do mesmo.

A corrosão dos fios ortodônticos de aço inoxidável e beta-titânio foi estudada por CASTRO *et al.* (2014). Neste trabalho foi avaliada a influência do pH e do NaF na corrosão dos fios ortodônticos. Sua conclusão é de que o pH e o NaF influenciam negativamente na corrosão dos fios ortodônticos. Este aumento de corrosão além de aumentar a liberação de íons metálicos, enfraquece e facilita a quebra dos aparelhos ortodônticos.

Conforme (FERREIRA, 2005) que estudou a resistência à corrosão de materiais metálicos utilizados em aparelhos ortodônticos fixos, em saliva artificial com e sem flúor, a quantidade de íons liberados pelos diversos tipos de aparelhos analisados foi abaixo dos valores consumidos na dieta. Ele identificou o processo corrosivo apenas nas junções de solda a ponto.

O trabalho de MENEZES e QUINTÃO (2010) relata a influência corrosiva do NaF em aparelhos ortodônticos, em especial os bráquetes de titânio. Afirmam, também, que o aumento da ação corrosiva causada pelo NaF, além de liberar íons potencialmente alergênicos, também deixa a superfície dos materiais mais rugosa. Essa rugosidade aumenta a aderência da placa bacteriana aos aparelhos ortodônticos.

Segundo KHOURY *et al.* (2011) com o aumento do tempo de exposição ao NaF, os bráquetes de titânio têm o número e dimensão dos seus pites de corrosão

aumentada. Neste trabalho foram detectadas variações na superfície do bráquete. O aumento da rugosidade e perda de massa foi significativo após 24 meses.

2.4.8. Métodos de Proteção Catódica

Para a obtenção da proteção catódica, dois métodos são utilizados, ambos baseados no mesmo princípio de funcionamento, que é o de injeção de corrente elétrica na estrutura. São eles a proteção catódica galvânica ou por anodos galvânicos ou de sacrifício e a proteção catódica por corrente impressa ou forçada, por GENTIL (2012).

2.4.9. Proteção Catódica Galvânica

O fluxo de corrente elétrica origina-se da diferença de potencial existente entre o metal a proteger e outro escolhido como anodo e que tem potencial mais negativo na tabela de potenciais, conforme pode ser observada na série galvânica prática mostrada na Tabela 4. Os materiais utilizados, na prática, como anodos galvânicos são ligas de magnésio, zinco ou alumínio. Esses anodos devem satisfazer a certas exigências, tais como ter bom rendimento teórico da corrente em relação às massas consumidas; a sua corrente não deve diminuir com o tempo, formando camadas passivantes e o rendimento prático de corrente não deve ser muito inferior ao teórico.

A Tabela 5 mostra as composições químicas recomendadas para anodos de zinco, magnésio e alumínio.

Como a composição da liga é de fundamental importância para o bom desempenho do anodo galvânico, procura-se adicionar elementos para que o anodo apresente as características desejadas com potencial de corrosão suficientemente negativo: razão da adição de manganês nos anodos de magnésio; também a alta eficiência do anodo: não deve conter impurezas que possam originar autocorrosão ou torná-lo ineficiente e finalmente, ter efetividade para que o anodo seja corroído uniformemente, evitando que ocorra sua passivação.

Tabela 4 Série galvânica prática.

Material	Volt*
Magnésio comercialmente puro	-1,75
Liga de magnésio (6% Al. 3% Zn. 0,15% Mn)	-1,60
Zinco	-1,10
Liga de alumínio (5% Zn)	-1,05
Alumínio comercialmente puro	0,80
Aço (limpo)	-0,50 a -0,80
Aço enferrujado	-0,20 a -0,50
Ferro fundido branco	-0,50
Chumbo	-0,50
Aço em concreto	-0,20
Cobre, bronze, latão	-0,20
Ferro fundido com alto teor de silício	-0,20
Aço com carepa de laminação	-0,20
Carbono, grafite, coque	+0,30

*Potenciais típicos normalmente observados em solos neutros e água, medidos em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄. Valores um pouco diferentes podem ser encontrados em diferentes tipos de solos.

Fonte: Adaptado de GENTIL (2012)

Tabela 5 Composição química típica para anodos galvânicos (% Em peso)

Metal	Liga de Zn	Liga de Mg	Liga de Al	
Alumínio	0,1 – 0,5	5,3 – 6,7	Balanço	Balanço
Cádmio	0,05 – 0,15	-	-	-
Chumbo	0,006 (Máx.)	0,02 (Máx.)	-	-
Cobre	0,005 (Máx.)	0,02 (Máx.)	0,006 (Máx.)	0,01
Ferro	0,005 (Máx.)	0,003 (Máx.)	0,08 (Máx.)	-
Índio	-	-	-	0,02
Magnésio	-	Balanço	-	0,80
Manganês	-	0,15 (Min.)	-	-
Mercúrio	-	-	0,035 – 0,50	-
Níquel	-	0,002 (Máx.)	-	-
Silício	0,135 (Máx.)	0,10 (Máx.)	0,11 – 0,21	0,10 (Máx.)
Zinco	Balanço	2,5 – 3,5	0,35 – 0,50	5,0

Fonte: GENTIL (2012)

A seleção dos anodos é função das características da estrutura a proteger e do tipo de eletrólito em contato com o material metálico. A Tabela 6 apresenta aplicações típicas dos anodos galvânicos.

Tabela 6 Aplicações típicas dos anodos galvânicos.

Anodos	Aplicações
Alumínio	Estruturas metálicas imersas em água do mar
Magnésio	Estruturas metálicas imersas em água doce, de baixa resistividade, ou enterradas em solos com resistividade elétrica até 30 Ω .cm
Zinco	Estruturas metálicas imersas em água do mar ou enterradas em solos com resistividade elétrica até 10 Ω .m

Fonte:GENTIL (2012)

Estudos recentes de proteção catódica como os de SHASHI *et al.* (2012) que estudaram o magnésio como recobrimento em ligas de alumínio comprova sua eficácia, segundo o levantamento de suas curvas potenciodinâmicas. Foi estudado por eles, também, a possibilidade de proteção catódica por corrente impressa ou por anodos de sacrifício.

Conforme MOHEDANO *et al.* (2013), que estudaram o magnésio ligado a neodímio e gadolínio, pode-se alcançar uma melhora do poder de proteção catódica com a adição de terras raras ao magnésio, segundo o levantamento de suas curvas potenciodinâmicas e perda de massa dos eletrodos em serviço.

A proteção catódica do aço inoxidável pode ser feita também com aço carbono, conforme C.F.DONG *et al.* (2010) que estudaram as tubulações de aço carbono com juntas em aço inoxidável na extração de petróleo e levantaram curvas potenciodinâmicas destes materiais e estudaram as relações entre as áreas anódicas e catódicas e também a influência da velocidade do eletrólito em relação aos materiais estudados.

O trabalho de KASHIWABARA *et al.*, (2010) utiliza uma liga de alumínio para proteção catódica de materiais dentários durante sua desinfecção. O material dentário a ser esterilizado é conectado diretamente a uma placa de alumínio e um

grampo plástico mantém o contato entre eles. Isto proporciona resultados visíveis na redução da corrosão em materiais dentários de aço inoxidável.

2.4.10. Proteção Catódica por Corrente Impressa

Este sistema consiste na aplicação de uma corrente elétrica na estrutura a ser protegida. Tal corrente deve ser do tipo contínua, (CC) e pode ser fornecida por retificadores de corrente ou baterias.

2.4.11. Escolha do Sistema de Proteção Catódica

Para a escolha do sistema a ser adotado para a proteção catódica eficiente de uma determinada estrutura metálica devem ser considerados tanto os aspectos técnicos quanto os econômicos, sendo essa escolha função basicamente das características da estrutura metálica a proteger e do meio onde ela estiver construída, segundo GENTIL (2012).

A experiência do projetista influi decisivamente nessa definição, sendo que, para uma orientação geral, a Tabela 7, é de grande utilidade.

Tabela 7 Comparação entre os sistemas galvânicos e por corrente impressa.

Sistema Galvânico	Sistema por Corrente Impressa
Não requer fonte externa de corrente elétrica.	Requer fonte externa da corrente elétrica.
Em geral, econômico para requisitos de corrente elétrica de até 5A.	Em geral, econômico para requisitos de corrente elétrica acima de 5A.
Manutenção mais simples.	Manutenção menos simples.
Possui vida limitada.	Pode ser projetado para vida bastante longa.
Necessita de acompanhamento operacional.	Necessita de acompanhante operacional.
Somente para eletrólito de muita baixa resistividade elétrica, em geral de até 30 Ω .m.	Pode ser usado em eletrólitos com qualquer valor de resistividade elétrica, inclusive os de muito baixa resistividade.
Não apresenta problemas de interferências com estruturas estranhas.	Pode apresentar problemas de interferência com estruturas estranhas.
Não admite regulagem ou admite regulagem precária.	Pode ser regulado com facilidade.

Fonte: GENTIL (2012)

2.4.12. Curvas de Polarização

Entre os numerosos métodos de estudo da corrosão eletroquímica, a polarização é fundamental. Esse método consiste em realizar uma eletrólise, em que se utilizam, como eletrodo e eletrólito, respectivamente, o metal e o meio cuja interação se deseja estudar. Segundo GENTIL (2012) o ensaio pode ser conduzido a potenciais de eletrodo controlados (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou então, à corrente de eletrólise controlada (anotando-se os valores de potencial em função da corrente). Representando-se graficamente a relação $E=f(i)$ ou $i=f(E)$, obtém-se uma curva de polarização. Onde E é o potencial elétrico em volts e i a densidade corrente elétrica em ampéres por unidade de área.

As curvas de polarização a potencial controlado segundo GENTIL (2012) podem ser de dois tipos:

Potenciocinética- é aquela em que se tem variação contínua ou em degraus do potencial do eletrodo em função do tempo t . O registro imediato da corrente, em função da variação potencial, implicará na obtenção de uma curva de polarização que será a resposta do sistema àquela variação do potencial externamente;

Potenciostática- é aquela em que se tem variação descontínua do potencial de eletrodo modificando-o ponto a ponto e medindo-se a corrente correspondente, após sua estabilização. Nesse caso, os valores obtidos, chamados de valores estacionários, não são função do tempo.

Da mesma forma, as curvas de polarização à corrente controlada também segundo GENTIL (2012) podem ser:

Galvanocinética – varia-se a corrente continuamente ou em degraus e registra-se a resposta em potencial;

Galvanostática – varia-se a corrente ponto a ponto e espera-se uma resposta estacionária em potencial para registro.

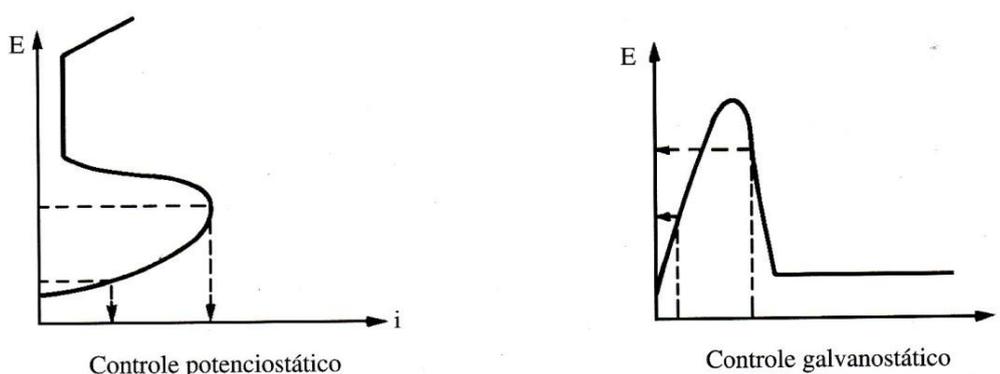
As correntes anódicas ou catódicas frequentemente são expressas como densidade de corrente (i), ou seja, corrente por unidade de área.

O corpo de prova do material a ser estudado e o eletrólito em que será feito o ensaio são colocados na chamada célula de polarização, onde se procura reproduzir, tanto quanto possível, as condições encontradas na prática para o tipo

de estudo a ser conduzido no laboratório. Uma montagem clássica da célula de polarização segundo GENTIL (2012) é a chamada célula de três eletrodos, que consiste em um eletrodo de trabalho (material a ser ensaiado), um eletrodo de referência e um contraeletrodo ou eletrodo auxiliar (geralmente de platina). A medição do potencial é efetuada na interface metal-solução, procurando-se eliminar toda a possível contribuição ôhmica da solução. Consegue-se reduzir a um mínimo a queda ôhmica pela medição do potencial, em um ponto muito próximo à superfície do eletrodo de trabalho, através do emprego de um capilar, o capilar de Luggin. É necessário escolher adequadamente o eletrodo de referência a fim de evitar que a solução deste último possa contaminar o meio em que se está realizando o ensaio.

Os ensaios de polarização são realizados utilizando-se instrumentos denominados potenciostatos ou galvanostatos. Com o potenciostato controla-se o potencial e lê-se a resposta em corrente do sistema. Com o galvanostato controla-se a corrente e lê-se a resposta em potencial do sistema. Esses instrumentos consistem, basicamente, em uma fonte de tensão estabilizada à qual estão acoplados, respectivamente, um amperímetro e um voltímetro de alta impedância. A definição do melhor instrumento a ser utilizado, potenciostato ou galvanostato, é função da forma da curva de polarização. Em princípio, procura-se utilizar o instrumento que fornecerá funções entre corrente e potencial, conforme Figura 12.

Figura 12 Formas curvas de polarização que exigem controle potenciostático e galvanostático.

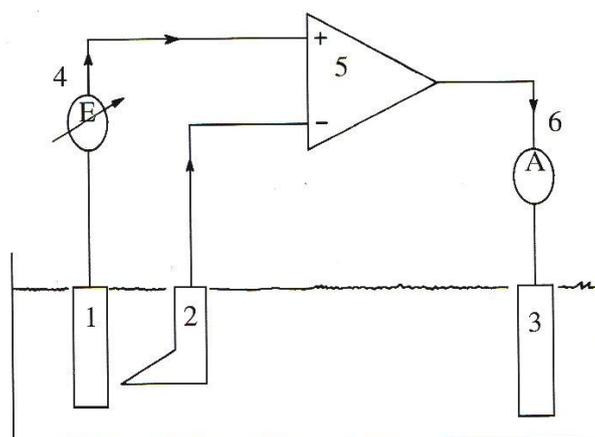


Fonte: GENTIL (2012)

Na Figura 13 pode-se ver o princípio de funcionamento de um potenciostato. O componente representado pelo triângulo é um amplificador, que representa o circuito de um potenciostato.

Esse circuito tem propriedades ideais, como resistência de entrada infinita; resistência de saída nula e tendência a igualar os potenciais entre as entradas positivas e negativas.

Figura 13 Esquema de sistema de medição com potenciostato.



1 = eletrodo de trabalho
2 = eletrodo de referência
3 = contraeletrodo

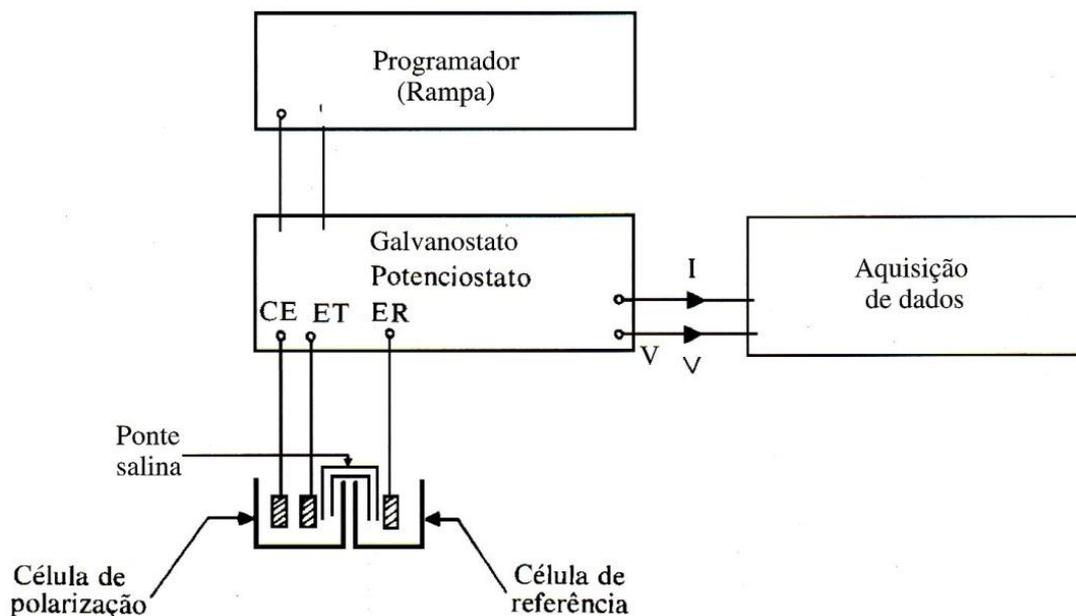
4 = fonte de tensão variável
5 = potenciostato
6 = amperímetro

Fonte: GENTIL (2012)

Segundo GENTIL (2012) supondo-se que se quer o potencial do eletrodo de trabalho, (1), medido pelo eletrodo referência (2), num determinado valor E constante, conecta-se o potenciostato segundo o circuito esquematizado e ajusta-se a fonte de tensão variável (4) de modo que seu potencial adquira o valor E desejado. Imediatamente, a partir de (5) começará a circular pelo eletrodo (3) em direção a (1) uma corrente que aumentará até que não haja mais diferença entre (+) e (-) em (5). Se o eletrodo (1) sofrer alguma variação de potencial a diferença em relação ao potencial fixado em (4) será detectada por (5), que fará circular uma corrente entre o contraeletrodo (3) e o eletrodo de trabalho (1). Com o amperímetro (6) pode-se medir a corrente necessária para manter o potencial constante e sua variação com o tempo. O tempo de resposta dos potenciostatos, desde que se detecta uma diferença em (5) até que se volte a equilibrar o sistema, em geral é menor que um milissegundo. No caso de curvas potenciodinâmicas ou galvanodinâmicas, utiliza-se ainda um circuito eletrônico, conhecido como rampa, que permite varreduras de potenciais ou correntes com velocidades pré-estabelecidas. Além da rampa, usa-se

também um sistema para aquisição de dados como registrador ou computador. Um esquema de montagem normalmente utilizado é mostrado na Figura 14.

Figura 14 Esquema do sistema de polarização a potencial controlado.



Fonte: GENTIL (2012)

Os métodos de polarização permitem a obtenção de parâmetros importantes para a avaliação do desempenho de diferentes materiais em relação à corrosão. Servem para avaliação de ligas, proteções anódica e catódica, avaliação de revestimentos, estudo de corrosão galvânica, determinação dos efeitos de agentes corrosivos específicos como, por exemplo, íons cloreto e fluoreto.

A caracterização eletroquímica dos sistemas estudados foi analisada a partir da sobreposição das curvas de polarização potenciodinâmicas utilizando a teoria do potencial misto conforme PATHAK (2012), com o intuito de verificar a eficiência de proteção catódica dos anodos de sacrifício.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Com base na Tabela 6 e Tabela 7, este trabalho teve o intuito de analisar a proteção catódica galvânica com o uso de vários anodos de sacrifício em aparelhos ortodônticos de aço inoxidável com solda prata em vários meios eletrolíticos.

Devido à necessidade de um aterramento para proporcionar uma diferença de potencial na estrutura a ser protegida, ficaria inviável a utilização do método da corrente impressa no interior da cavidade bucal.

O sistema de proteção galvânico é o mais adequado a este trabalho. Tem-se, ainda, um eletrólito conhecido e com salinidade relativamente constante. Por último, o arranjo que compreende um aparelho ortodôntico é composto por partes metálicas unidas mecanicamente entre si, tendo assim, contato elétrico entre elas facilitando o uso de um anodo de sacrifício.

Os ensaios foram divididos em duas etapas denominadas como primeira e segunda. A primeira etapa avaliou a liberação de níquel em três diferentes quantidades de NaCl nas soluções. Utilizou-se 0,9%, 3,5% e 11,5% de NaCl em solução aquosa, para verificar a faixa de efetividade do método. Esta etapa avaliou também quatro tipos diferentes de anodos de sacrifício. Esta combinação de três soluções com quatro anodos resultou em quinze amostras, pois foram analisados também os arranjos sem anodos de sacrifício nas três diferentes soluções. A quantidade de níquel presente nas soluções não ensaiadas foi analisada como controle.

Uma segunda etapa de testes se fez necessária devido ao interesse de avaliação da influência do fluoreto de sódio utilizado na higiene bucal no processo de liberação de íons de níquel e avaliar melhorias na ligação entre os anodos e o sistema. Avaliou-se, então, as soluções de 0,9% de NaCl e 0,9% de NaCl mais 0,05% de NaF. Foi avaliado, também, novo método de fixação do anodo de sacrifício ao arco ortodôntico. Os anodos de sacrifício utilizados nesta etapa foram confeccionados com ligas comercialmente puras de magnésio e zinco. Foram feitas duplicatas e triplicatas para análise da liberação de níquel. Foram montados, então, dezoito novos arranjos semelhantes aos da primeira bateria de testes, utilizando-se os mesmos materiais odontológicos na montagem do arranjo.

A norma ASTM-G102 (89) (Reapproved 2010) foi usada neste trabalho para padronização das medidas eletroquímicas e de velocidade de corrosão.

3.1 PRIMEIRA ETAPA

Foram analisadas, *in vitro*, as partes metálicas de aparelhos ortodônticos com e sem a proteção galvânica.

Neste trabalho, foi utilizado um arranjo de materiais ortodônticos que equivale a um quarto de um aparelho com uma configuração largamente utilizada em tratamentos ortodônticos em humanos

Todos os materiais são da marca Morelli de aço inoxidável CrNi, os bráquetes tipo Roth 22, arco 0,5 mm, bandas 38,5 mm, conforme Figura 15. Utilizou-se solda prata marca Morelli e fluxo Prata Flux marca Oxigen, a união soldada pode ser vista na Figura 16. O fio de amarril 0,2 mm, em rolo, pode ser visto na Figura 17.

Figura 15 Acima, os bráquetes tipo Roth 22, abaixo a esquerda as bandas 38,5 mm, e a direita os arcos pré-contornados 0,5 mm.



O arranjo idealizado para este estudo é composto de cinco bráquetes, meio arco, uma banda e fios de amarril. O arranjo foi confeccionado unindo-se os cinco bráquetes com o meio arco utilizando os fios de amarril. Em uma das extremidades do arranjo foi soldada a uma banda com solda prata. Também com um fio de amarril foi afixado ao arranjo o respectivo anodo de sacrifício para sua proteção galvânica.

Foi iniciado o processo soldando a banda ao arco ortodôntico, conforme Figura 16.

Figura 16 Banda soldada ao arco ortodôntico.



Após isto, os cinco bráquetes foram unidos com o arco utilizando os fios de amarril, conforme podemos ver nas figuras denominadas de Figura 17 e Figura 18.

Figura 17 Da esquerda para a direita pode-se ver o fio de amarril, meio conjunto de bráquetes e o arco soldado às bandas.



A partir da Figura 18, os dois arcos foram divididos dando origem a quatro arranjos.

Figura 18 Vinte bráquetes amarrados a dois arcos. Os arcos foram divididos ao meio, originando quatro arranjos.



Foram utilizados três tipos de soluções como meio: Soro fisiológico com cloreto de sódio a 0,9%; água do mar sintética com cloreto de sódio a 3,5%, conforme norma ASTM D1141 e também com solução de cloreto de sódio a 11,5%, também conhecida como solução de 115.000 ppm de cloreto de sódio.

A solução de cloreto de sódio 0,9% usada foi uma Halexstar, sistema fechado de uso hospitalar. A água do mar sintética e a solução 115.000 ppm foram preparadas no Lamef- UFRGS, três dias antes do início dos ensaios.

Foram utilizados quatro tipos de anodos de sacrifício: magnésio, alumínio, zinco e anodo Evinrude. (Evinrude é uma marca comercial de motores de popa marítimos e foi utilizado neste trabalho devido á oferta no mercado de anodos de sacrifício comerciais de reposição.)

Os ensaios foram divididos em cinco categorias:

Arranjo sem proteção anódica, configurado como “sem”.

Arranjo protegido com anodo de magnésio. (Eletrodo para TIG, marca AWS três; AWS-A.5.19-73, AZ – 92 A)

Arranjo protegido com anodo alumínio. (Eletrodo para TIG, marca AWS 4043 0, Al 95%, Si 5%)

Arranjo protegido com anodo de zinco. (Zn 97,92%, Al 2,05%)

Arranjo protegido com anodo de sacrifício comercial para motor de popa Evinrude, denominado daqui por diante simplesmente por Evinrude.

Foram feitos três arranjos de cada categoria, uma amostra para cada tipo de solução, resultando em quinze diferentes configurações, como mostra a Tabela 8. Foram feitas amostras extras, não mostradas na tabela, para efeitos de testes do sistema de medição. As mesmas podem ser vistas no Anexo - 1.

Tabela 8 Disposição e nomenclatura das amostras conforme sua solução e proteção.

Anodo	Sem	Zn	Mg	Evinrude	Al
Solução					
0,9% NaCl	10	11	12	13	14
3,5%NaCl	20	21	22	23	24
11,5%NaCl	30	31	32	33	34

Os arranjos foram fotografados. Como exemplo, pode-se ver nas figuras denominadas de Figura 19 e Figura 20, a amostra número 34, a parte da frente e de trás do bráquete.

Figura 19 Dois bráquetes amarrados ao meio arco com fio de amarril da amostra número 34, vistos de frente. Como referência dimensional, fio transversal tem 0,5 mm de diâmetro.

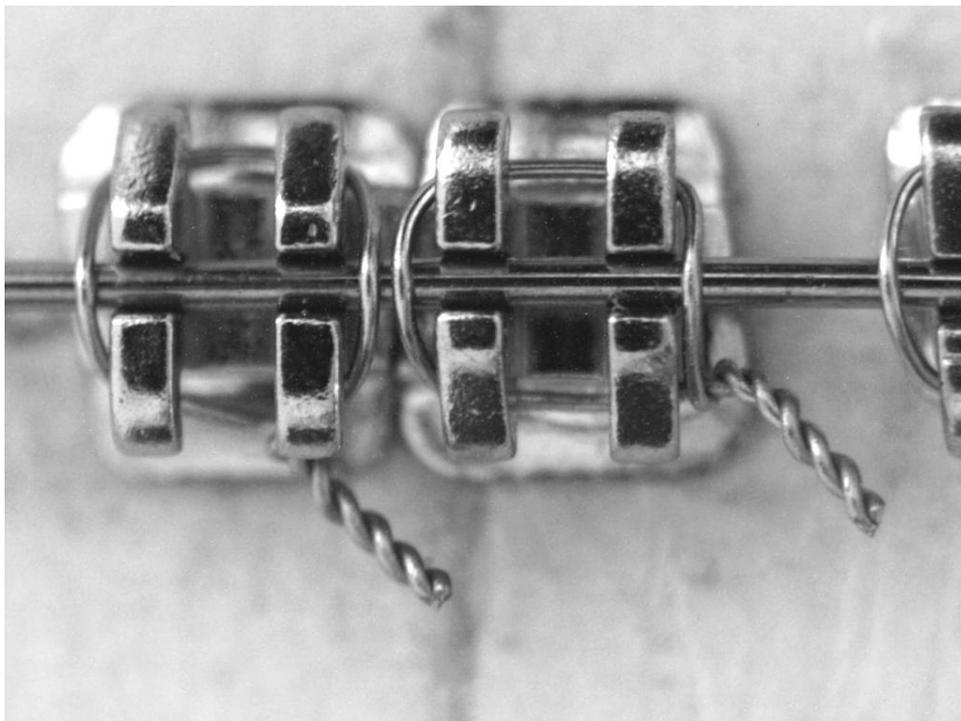
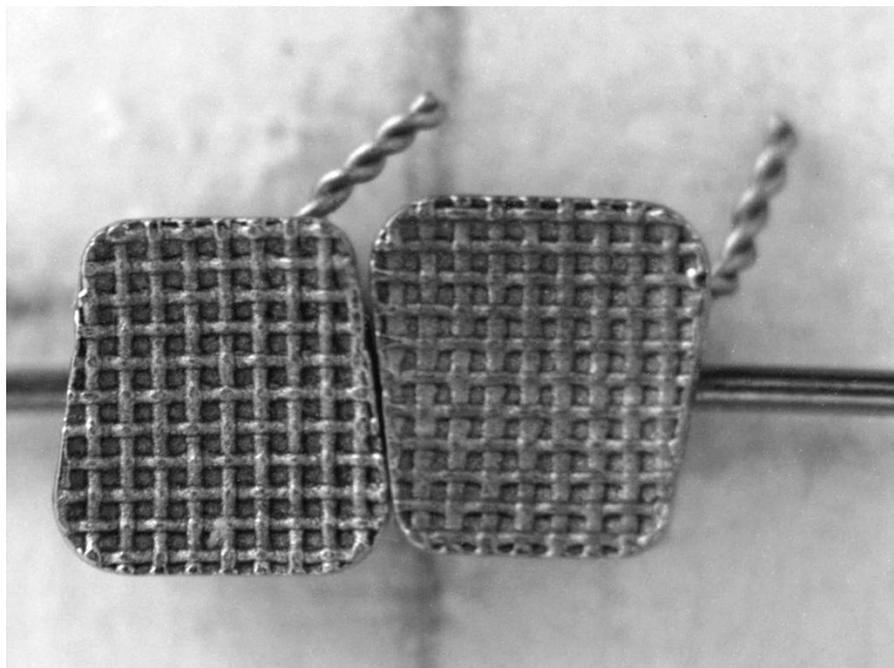


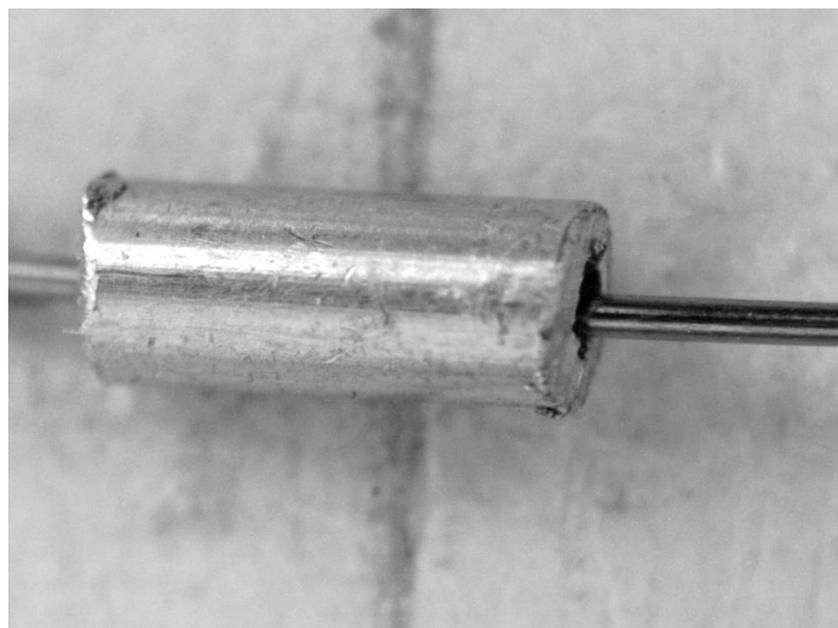
Figura 20 Dois bráquetes amarrados ao meio arco com fio de amarril da amostra número 34, vistos de trás. Como referência dimensional, fio transversal tem 0,5 mm de diâmetro.



Os anodos foram usinados em forma de tubo para serem inseridos e amarrados aos arcos. Os tubos possuem uma área externa de $0,6 \text{ cm}^2$.

A Figura 21 mostra o anodo de sacrifício da amostra 34, ainda sem o fio de amarril anexando-o ao aparelho.

Figura 21 Anodo de sacrifício de alumínio da amostra 34. Como referência dimensional, fio transversal tem 0,5 mm de diâmetro.

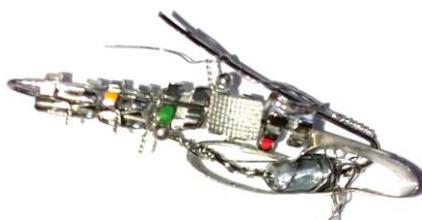


Os anodos tiveram sua massa medida antes e depois do ensaio para avaliar a sua variação.

O instrumento de medição de massa utilizado, uma balança eletrônica marca Bel. Tal equipamento foi calibrado com uma massa de 20 gramas e possui resolução $d= 0,1$ mg.

A Figura 22 mostra um arranjo já com suas massas mensuradas e compactado para ajustar-se ao tubo de ensaio. Pode-se ver o anodo tubular fixado com o fio de amarril para melhorar o contato elétrico.

Figura 22 Arranjo compactado para ajustar-se ao tubo de ensaio.



Os materiais utilizados para os ensaios podem ser vistos na Figura 23. Na caixa plástica, da parte superior, ao centro, as amostras e pinças de manipulação já lavadas e autoclavadas seguindo diretrizes de higienização de instrumentos cirúrgicos e odontológicos. Tal procedimento foi realizado em um consultório odontológico dentro das normas para este fim. No canto superior, à direita, pode-se ver as soluções. Na parte inferior da foto, da esquerda para à direita, podem ser vistas as luvas esterilizadas, suporte para os tubos de ensaio e os tubos de ensaio esterilizados. Durante todo o manuseio procurou-se evitar a contaminação química e biológica das amostras.

Figura 23 Material esterilizado, utilizado para o ensaio.



Os tubos de ensaio foram, então, preenchidos com as respectivas soluções. Foram identificadas e inseridas nos tubos, como pode ser visto na Figura 24.

Na parte inferior da Figura 24 estão os envelopes onde foram autoclavadas as amostras.

Figura 24 Tubos de ensaio identificados



3.2 SEGUNDA ETAPA

Uma segunda bateria de testes foi montada. Nessa etapa foi avaliada a influência do fluoreto de sódio, que é utilizado na higiene bucal e avaliado um novo método de fixação do anodo de sacrifício ao arco ortodôntico.

Foram montados dezoito novos arranjos semelhantes aos da primeira bateria de testes, utilizando materiais odontológicos de mesma marca e tipo. A montagem seguiu os passos como já descrito na primeira etapa nas figuras identificadas como Figura 15 até a Figura 18. Algumas amostras possuem anodos de sacrifício de magnésio ou zinco anexados ao arranjo.

Os anodos de sacrifício foram confeccionados pelo processo de fundição por gravidade em molde permanente e utilizando atmosfera controlada para evitar sua oxidação. O magnésio é especialmente sensível ao oxigênio quando fundido. O gás de proteção utilizado foi o argônio.

Os anodos foram fundidos usando como inserto um gancho bola reto. Tal gancho é da marca comercial Morelli e é denominado como gancho ortodôntico ponta bola reto para arco diâmetro 0,5 mm e pode ser visto na Figura 25. Sua análise EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X) na Figura 61, indica ser o aço inoxidável seu material construtivo.

Figura 25 Gancho bola reto usado como inserto.



A Figura 26 mostra a extremidade inferior do cacho resultante do processo de fundição do magnésio.

Figura 26 Cacho resultante do processo de fundição do magnésio.



A Figura 27 mostra um detalhe do canal de alimentação e anodos de sacrifício de magnésio com insertos de gancho bola. A etapa seguinte a esta é a retirada dos anodos por meio de usinagem, e seu rebarbamento finaliza o processo.

Figura 27 Canal de alimentação e anodos de sacrifício de magnésio com insertos de gancho bola.



De forma semelhante ao anodo de magnésio, o anodo de zinco foi fabricado. A Figura 28 mostra o canal de alimentação e anodos de sacrifício de zinco com insertos de gancho bola.

Figura 28 Canal de alimentação e anodos de sacrifício de zinco com insertos de gancho bola.



A Figura 29 mostra uma imagem do anodo de sacrifício de zinco já finalizado.

Figura 29 Imagem do anodo de Zn.



Os materiais foram analisados com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, Marca Shimadzu modelo SS 550 denominado daqui por diante de MEV, e também por espectroscopia por dispersão de energia que faz parte do equipamento descrito acima, denominado daqui por diante de EDS.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 PRIMEIRA ETAPA

Cada arranjo foi imerso na solução em uma proporção de meio mililitro por centímetro quadrado de área. A área calculada para cada arranjo foi de nove centímetros quadrados, sendo então utilizados 4,5 mililitros de solução por arranjo. O arranjo é composto por uma banda soldada a um arco e amarrados a este, cinco bráquetes.

Como os anodos de sacrifício utilizados possuem uma área de 0,6 centímetros quadrados, a relação entre a área protetora e área protegida foi de 0,066.

Cada arranjo foi mantido a 37°C, com variação de um grau, para mais ou para menos, por sete dias. Foi utilizado um controlador tipo CT20 marca Hollnet, e dois outros instrumentos de monitoramento auxiliar de temperatura.

Após sete dias, todos os arranjos foram retirados das soluções.

Para avaliar a quantidade de níquel presente nas soluções foi utilizado um equipamento de análise por absorção atômica marca VARIAN modelo AA 240 FS.

O equipamento foi calibrado utilizando os seguintes parâmetros: Curvas de calibração : (0,5 – 1,0 – 3,0 – 5,0) ppm – Reagente: Ni padrão Merck. As amostras foram diluídas na proporção 1:10.

4.2 SEGUNDA ETAPA

De posse dos arranjos finalizados, construídos da mesma forma que na primeira etapa, partiu-se para a preparação para a imersão nas soluções eletrolíticas.

A preparação das amostras inicia com uma limpeza com acetona sob ultrassom, conforme visto na Figura 30.

Figura 30 Limpeza com acetona e ultrassom.



As amostras foram secas com ar quente para a medição de suas massas. Foi utilizada uma balança Toledo modelo XP504 com resolução de 0,1 mg.

Os arranjos foram montados com os respectivos anodos utilizando-se um alicate ortodôntico específico para este fim, como mostrado na Figura 31.

Figura 31 Alicate para prender o gancho bola ao arco.



Os arranjos em preparação foram mantidos limpos utilizando-se material esterilizado para sua manipulação.

O Início do processo de ligação do anodo ao arco foi realizado conforme mostrado na Figura 32.

Figura 32 Início do processo de ligação do anodo ao arco.



A fixação é concluída com um aperto do alicate que fixa então o gancho bola ao arco ortodôntico pré-contornado conforme mostrado na Figura 33.

Figura 33 Fixação concluída.



Uma compactação do arranjo, se faz necessária para sua acomodação no tubo de ensaio.

Os arranjos foram acondicionados em tubos de ensaio idênticos aos utilizados na primeira etapa, conforme Figura 34.

Figura 34 Arranjo inserido no tubo de ensaio.



Cada arranjo foi imerso na solução em uma proporção de um mililitro por centímetro quadrado de área. A área calculada para cada amostra foi de $9,0 \text{ cm}^2$, sendo então utilizados 9 mL de solução por amostra. Como o anodo tem $1,08 \text{ cm}^2$ de área de proteção, a razão entre a área protetora, em relação à área protegida, é 0,12.

As soluções aquosas utilizadas foram NaCl 0,9% e NaCl 0,9%+NaF 0,05%. As amostras já submersas nas soluções podem ser vistas na Figura 35.

A segunda bateria de testes, então, compreende seis tipos diferentes de experimentos, com três amostras idênticas de cada tipo, denominadas daqui por diante como:

CL - Amostras número 1, 2 e 3, NaCl 0,9%, sem anodo de sacrifício.

CLF - Amostras número 4, 5 e 6, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, sem anodo de sacrifício.

CLMG - Amostras número 7, 8 e 9, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de Mg.

CLFMG - Amostras número 10,11 e 12, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de Mg.

CLZN - Amostras número 13, 14 e 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de Zn.

CLFZN - Amostras número 16,17 e 18, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de Zn.

Figura 35 Amostras imersas nas soluções aquosas eletrolíticas.



As amostras foram armazenadas verticalmente em uma grade específica para este fim.

Cada arranjo foi mantido a 37 °C, com variação de um grau Celsius, para mais ou para menos, por sete dias. Foi utilizado um controlador tipo CT20 marca Hollnet.

Transcorrido o tempo de sete dias, as amostras foram retiradas das soluções. As dezoito soluções estudadas mais uma amostra extra de número 19 e mais as amostras das duas soluções sem contato com o experimento para controle foram enviadas para análise do teor de níquel. Sendo então, o laudo composto por 21 amostras.

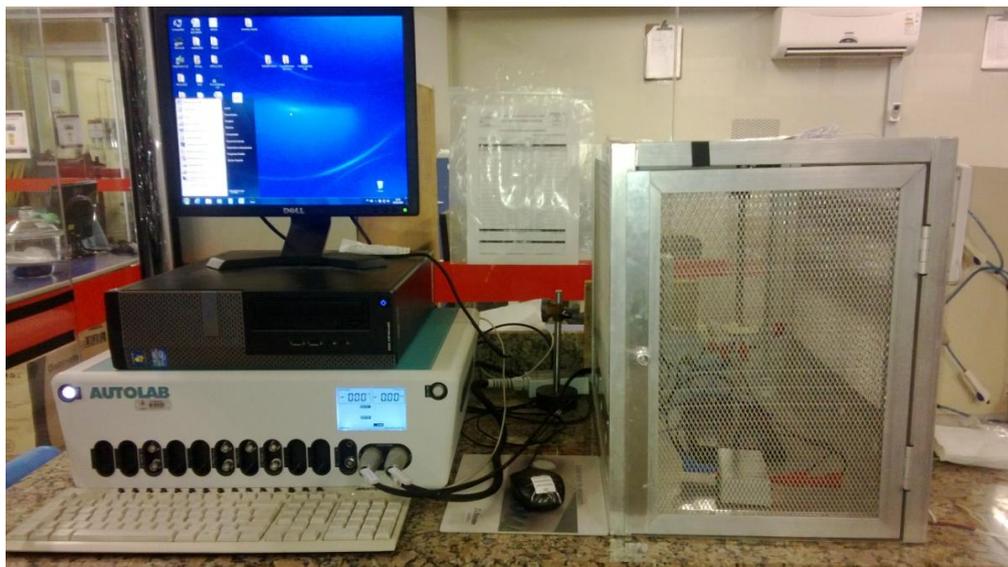
Foi efetuada uma verificação do estado dos arranjos a nível visual e ,também, com MEV.

O objetivo dos ensaios de corrosão é estudar o comportamento do sistema arranjo-anodo. O arranjo e o anodo foram analisados separadamente e, seu comportamento em cada solução, avaliado com o auxílio de um potenciostato mostrado na Figura 36. Esse potenciostato funciona conforme o esquema mostrado anteriormente na Figura 13.

A caracterização eletroquímica dos sistemas estudados foi analisada a partir da sobreposição das curvas de polarização potenciodinâmicas, utilizando a teoria do potencial misto, com o intuito de verificar a eficiência de proteção catódica dos anodos de sacrifício.

Para tal, foram construídas curvas de polarização anódicas dos anodos de sacrifício de zinco e magnésio, iniciando com -300 mV e indo até 800 mV. Os valores dos potenciais iniciais e finais foram em relação ao potencial de circuito aberto.

Figura 36 Equipamento utilizado na obtenção das curvas de corrosão.



Da mesma forma, a curva de polarização catódica do aparelho ortodôntico completo de aço inoxidável foi obtida partindo-se de 100 mV e indo até -2000 mV, também, em relação ao potencial de circuito aberto.

Em todos os casos o potencial de circuito aberto foi medido por 600 s utilizando como referência eletrodo de calomelano saturado, ECS. Na célula eletroquímica foi utilizado um bastão de platina como contra-eletrodo e velocidade de varredura de $1,0$ mV/s.

As duas soluções, utilizadas no ensaio, foram NaCl $0,9\%$ e NaCl $0,9\%$ com adição de $0,05\%$ de NaF.

A partir das curvas de polarização, os valores de corrente foram parametrizados pelas respectivas áreas dos anodos e do catodo e, as curvas catódicas do aparelho com as anódicas dos anodos foram sobrepostas para extrair o potencial misto entre o aparelho e os respectivos anodos.

De modo semelhante foram obtidas as densidades de corrente mistas, auxiliando a identificar a potencialidade da proteção catódica de cada sistema.

5 RESULTADOS

5.1 PRIMEIRA ETAPA

5.1.1 Resultados Visuais

A Figura 37 mostra que já nos primeiros instantes do ensaio ocorreram reações entre os materiais e a solução. Em especial o magnésio e a solução 11,5 % de cloreto de sódio. Houve geração de bolhas e escurecimento da solução, visto na amostra central.

O ensaio prosseguiu por sete dias. No sétimo dia o anodo de sacrifício do magnésio esgotou sua massa visível para a proteção galvânica na solução 11,5% de NaCl. A figura 38 mostra o sétimo dia para 11,5% da NaCl.

Também para 3,5% de NaCl, nota-se grande diferença visual nas soluções quando se faz uma comparação entre a etapa inicial e final. Isto se comprova visualizando as figuras denominadas de Figura 39 e Figura 40, que se referem à solução de 3,5% de NaCl.

Pode-se ver a existência de material sedimentar de diferentes colorações, evidenciando que reações ocorreram, também, entre os arranjos e a solução de 0,9% de NaCl, que é a solução que mais se assemelha com a saliva humana, no quesito salinidade. A Figura 41 e a Figura 42 mostram respectivamente o primeiro e o sétimo dia do ensaio com 0,9% de NaCl.

A Figura 43 mostra da esquerda para a direita, respectivamente, os anodos Al, Evinrude, Mg, Zn e o último tubo de ensaio à direita é o arranjo sem proteção. Esta figura mostra de cima para baixo a evolução diária dos processos corrosivos para 0,9% de NaCl.

Todas as amostras reagiram com todas as soluções em um grau maior ou menor, pois é possível ver sedimentos e/ou partículas em suspensão em todas elas.

Figura 37 Reações entre os materiais e a solução, nos primeiros instantes do primeiro dia do ensaio com a solução de 11,5% de NaCl.



Figura 38 Reações entre os materiais e a solução após sete dias, com a solução de 11,5% de NaCl.



Figura 39 Amostras em 3,5% de NaCl no primeiro dia do ensaio.



Figura 40 Amostras em 3,5% de NaCl no sétimo dia do ensaio.



Figura 41 Amostras em 0,9% de NaCl no primeiro dia do ensaio.

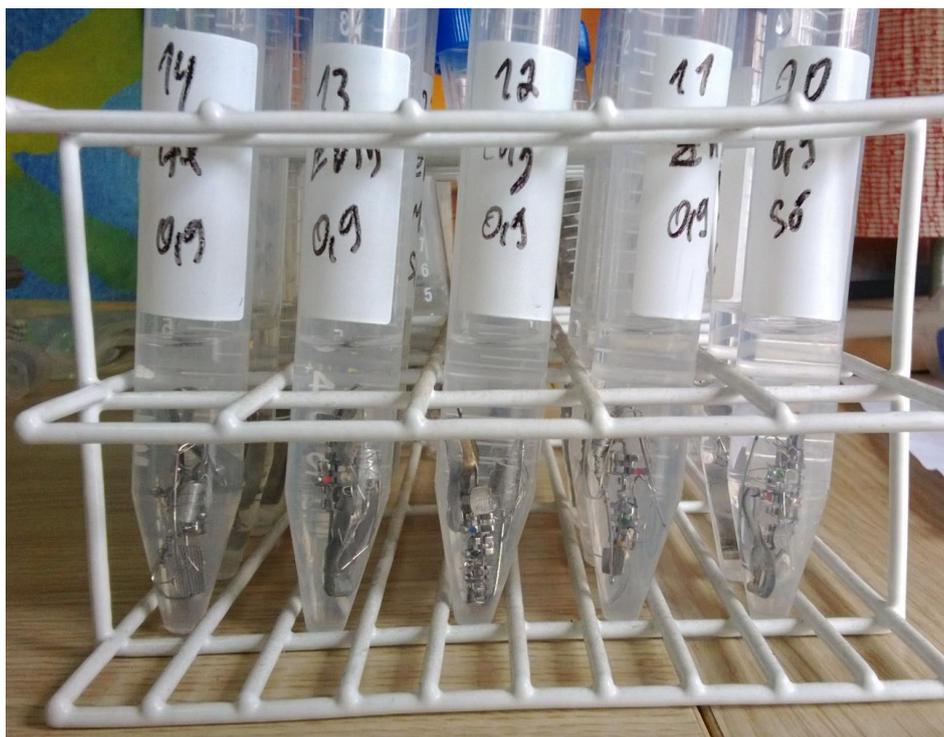


Figura 42 Amostras em 0,9% de NaCl, após sete dias.



Figura 43 Amostras do segundo ao sétimo dia, respectivamente, com 0,9% de NaCl. Da esquerda para a direita, respectivamente, os anodos Al, Evinrude, Mg, Zn e sem proteção.



5.1.2. Resultado da Liberação de Níquel

Foram avaliadas as quantidades de níquel presentes nas soluções das quinze configurações, antes e depois dos ensaios. Antes do ensaio, a Tabela 9 mostra as quantidades de níquel das amostras em solução sem contato com os aparelhos ortodônticos. As tabelas, indicadas como Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12, mostram os resultados após os sete dias de ensaio.

O aparelho de absorção atômica faz três medições para cada leitura. A média mostrada é a média simples de duas medições.

Tabela 9 Resultados da concentração de níquel das amostras em solução sem contato com os aparelhos ortodônticos em ppm.

Amostra	1º leitura (ppm)	2º leitura (ppm)	Média (ppm)
0,9% de NaCl	0,14	0,20	0,17
3,5% de NaCl	0,89	0,79	0,84
11,5% de NaCl	0,03	0,16	0,095

Tabela 10 Resultados da concentração de níquel das amostras em solução de 0,9% de NaCl, após sete dias de ensaio, em ppm.

Amostra	1º leitura	2º leitura	Média	Redução %
10	1,26	1,27	1,265	Valor de Referência
11	0,37	0,76	0,565	55%
12	0,44	0,68	0,485	62%
13	0,39	0,77	0,58	54%
14	0,58	0,82	0,70	45%

Tabela 11 Resultados da concentração de níquel das amostras em solução de água do mar sintética, após sete dias de ensaio, em ppm.

Amostra	1º leitura	2º leitura	Média	Redução %
20	1,25	1,15	1,200	Valor de Referência
21	0,93	0,43	0,68	43%
22	0,88	0,58	0,73	40%
23	0,88	0,76	0,82	32%
24	0,90	0,58	0,725	40%

Tabela 12 Resultados da concentração de níquel das amostras em solução de 11,5% de NaCl, após sete dias de ensaio, em ppm.

Amostra	1º leitura	2º leitura	Média	Redução %
30	1,63	1,62	1,625	Valor de Referência
31	1,59	1,69	1,64	- 0,1%
32	1,64	1,63	1,635	- 0,6%
33	1,54	1,44	1,49	8%
34	1,49	1,66	1,575	3%

Os resultados da variação de massa dos anodos podem ser verificados na Tabela 13. O sinal positivo significa ganho de massa, e perda total, significa que o anodo consumiu-se totalmente. O anodo de magnésio da solução 11,5% de NaCl dissolveu-se totalmente antes da medição de sua massa.

Tabela 13 Resultados da perda de massa dos anodos, em gramas. A primeira linha mostra o número da amostra, as linhas subsequentes mostram a massa inicial, final e a diferença entre elas.

	Sem	Zn	Mg	Evinrude	Al
NaCl					
0,9%	10	11	12	13	14
		0,1477	0,9551	0,0633	0,0492
		0,1190	- 0,9551	0,0619	0,0517
		- 0,0287	Perda total	- 0,0014	+0,0025
3,5%	20	21	22	23	24
		0,1822	0,9536	0,0689	0,0515
		0,1653	- 0,9536	0,0529	0,0561
		- 0,0169	Perda total	- 0,016	+0,0046
11,5%	30	31	32	33	34
		0,2108	0,9819	0,0636	0,0510
		0,1749	- 0,9819	0,0626	0,0497
		- 0,0359	Perda total	- 0,001	-0,0013

5.2 SEGUNDA ETAPA

5.2.1. Resultado das Análises Visuais, MEV e EDS antes do ensaio

A caracterização dos materiais com o MEV e EDS, iniciou pelos bráquetes. A Figura 44 mostra uma vista superior do bráquete onde se pode ver no canto superior direito uma esfera, ao lado desta uma marcação aderida ao bráquete, que serve de indicação para seu posicionamento na hora da colagem ao dente. Nos outros cantos ficam as abas que servem para alojar o arco ao centro e o fio de amaril ao redor do bráquete. É possível notar, também, que o bráquete é composto por duas partes aqui denominadas de parte superior e base. Estas partes são unidas por solda e foram analisadas, iniciando-se pela Figura 45 que mostra a composição química de uma aba da parte superior do bráquete. O material utilizado nesta parte do bráquete foi o aço inoxidável.

Figura 44 Vista superior do bráquete.

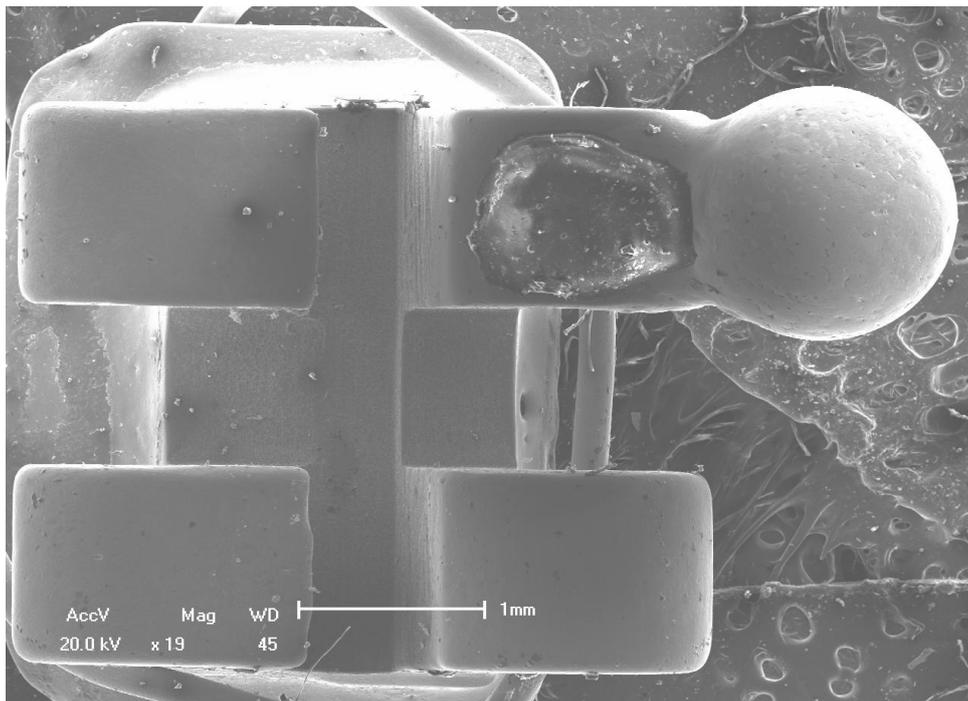
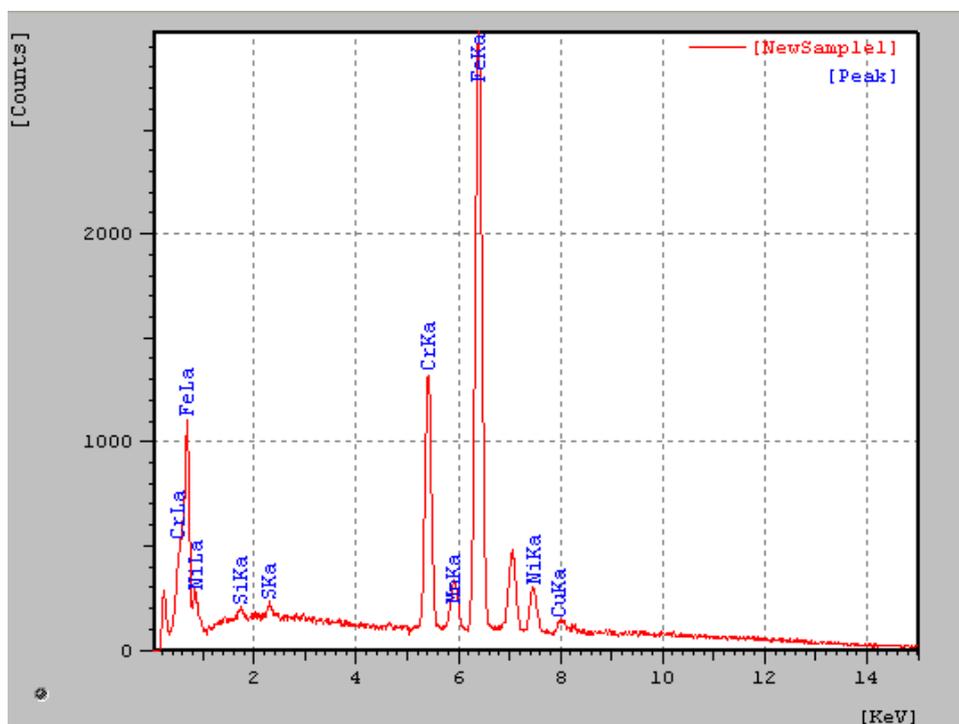
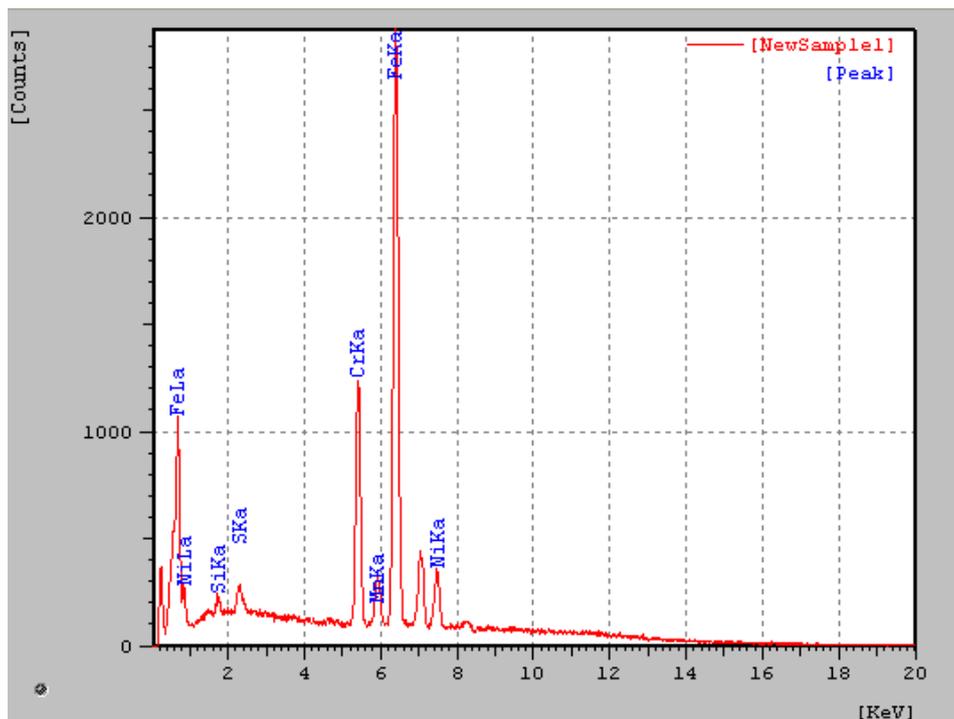


Figura 45 EDS de uma aba superior do bráquete.



Dando sequência, a Figura 46 mostra a análise EDS da esfera do bráquete. O material utilizado nesta parte do bráquete foi o aço inoxidável.

Figura 46 EDS da esfera do bráquete.



Analisando agora a base do bráquete, sua face superior pode ser vista na Figura 47. Na sua parte superior direita é possível ver uma área retangular levemente demarcada. A área demarcada pode ser vista ampliada na Figura 48.

Figura 47 Vista da face superior da base do bráquete.

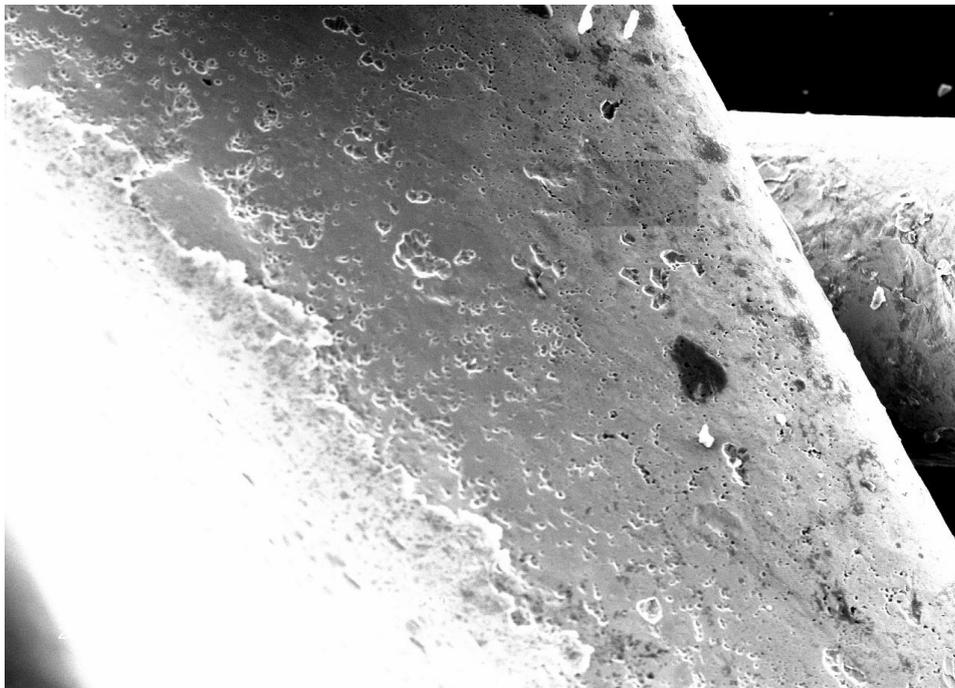
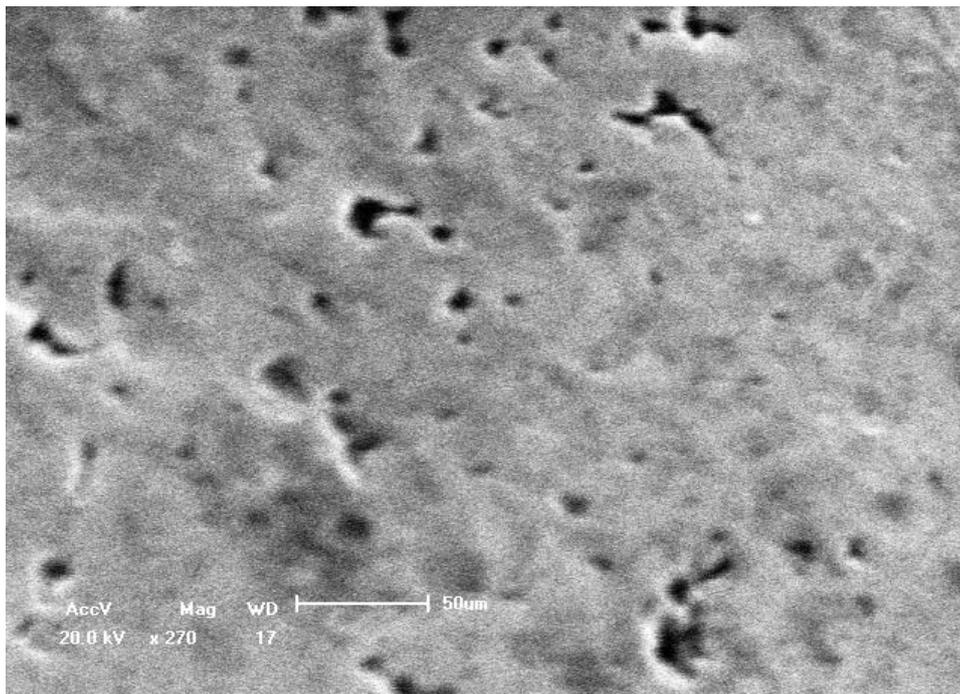
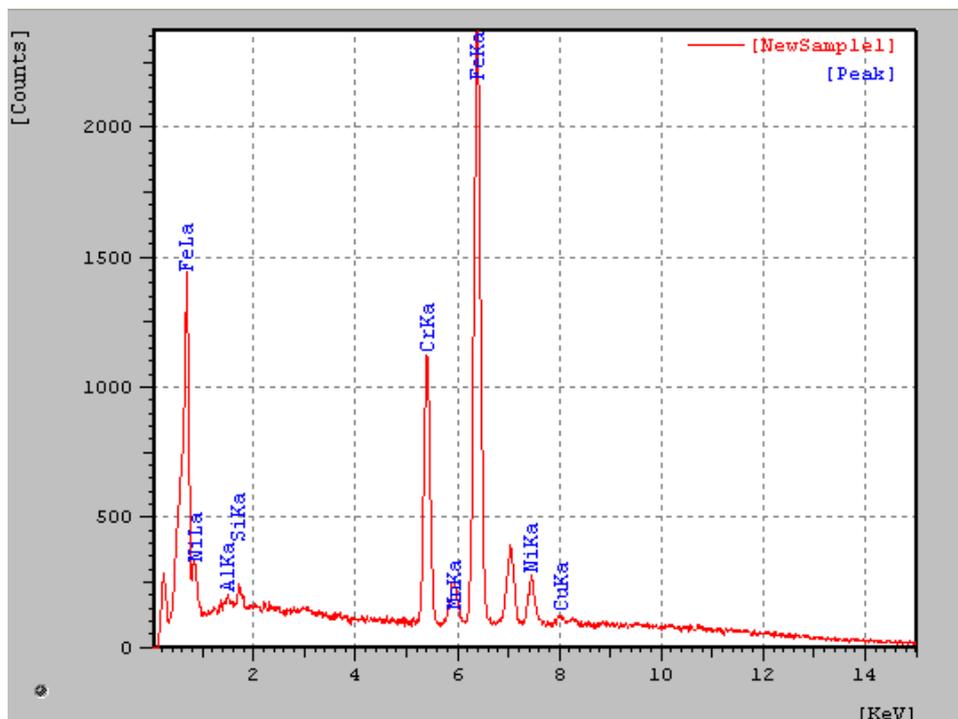


Figura 48 Vista ampliada da face superior da base do bráquete.



A Figura 49 mostra a análise EDS da face superior da base do bráquete. O material utilizado nesta parte do bráquete foi, também, o aço inoxidável.

Figura 49 EDS da face superior da base do bráquete.



Através de um leve giro no campo de visão do MEV, visualiza-se na Figura 50 a solda da parte superior com a base do bráquete. Presume-se que se trata de uma

união soldada por solda branda, pois existem poros nas extremidades direita e esquerda do cordão de solda, que indicam que houve fusão deste material.

A Figura 51 mostra a análise EDS da solda da parte superior com a base do bráquete, revelando que se trata de solda prata.

Figura 50 Solda da parte superior com a base do bráquete.

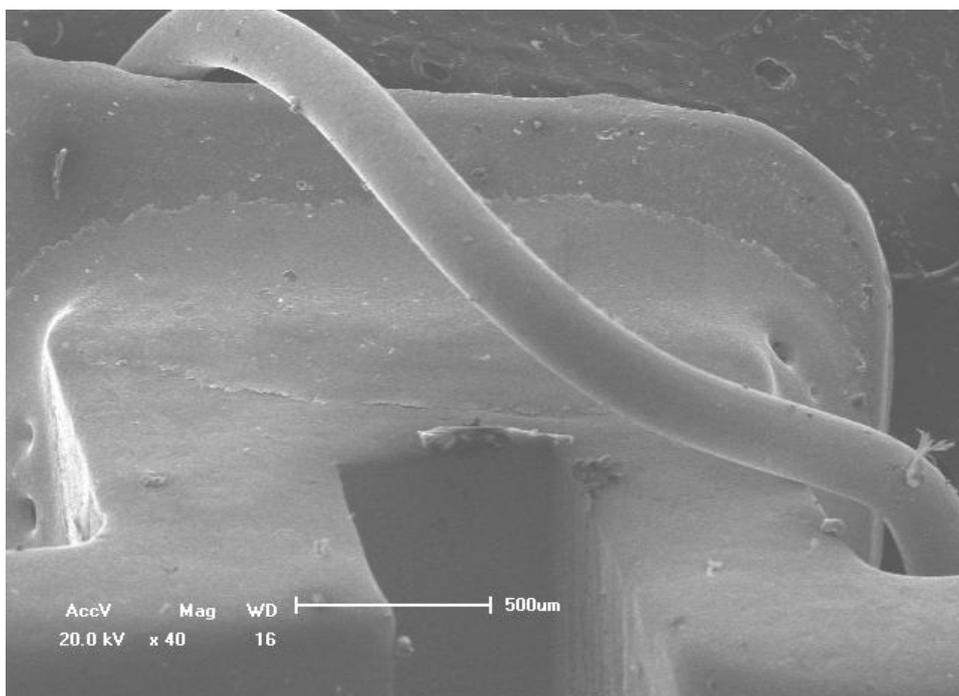
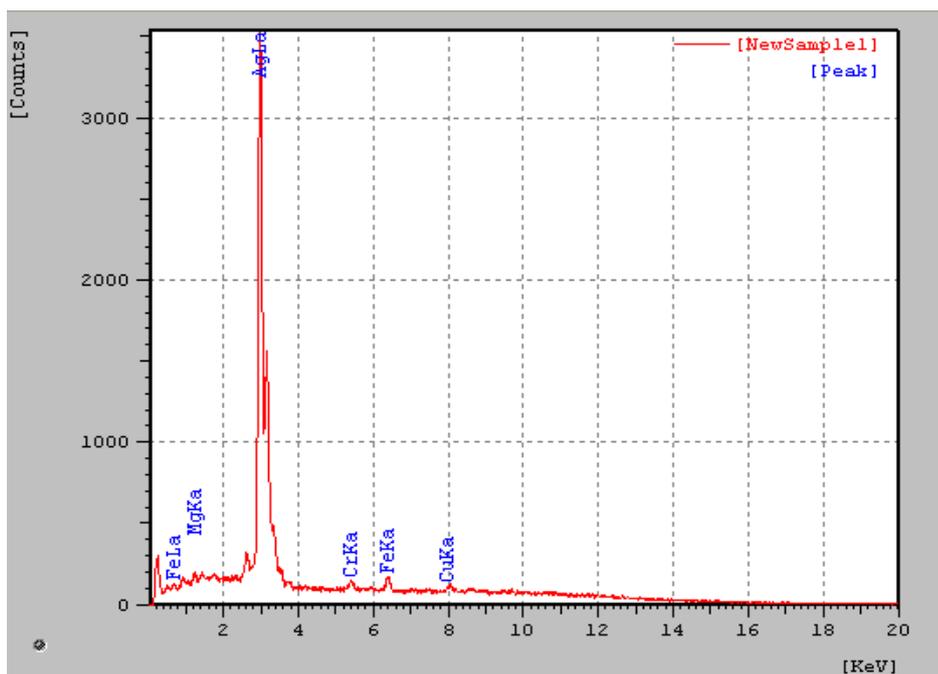
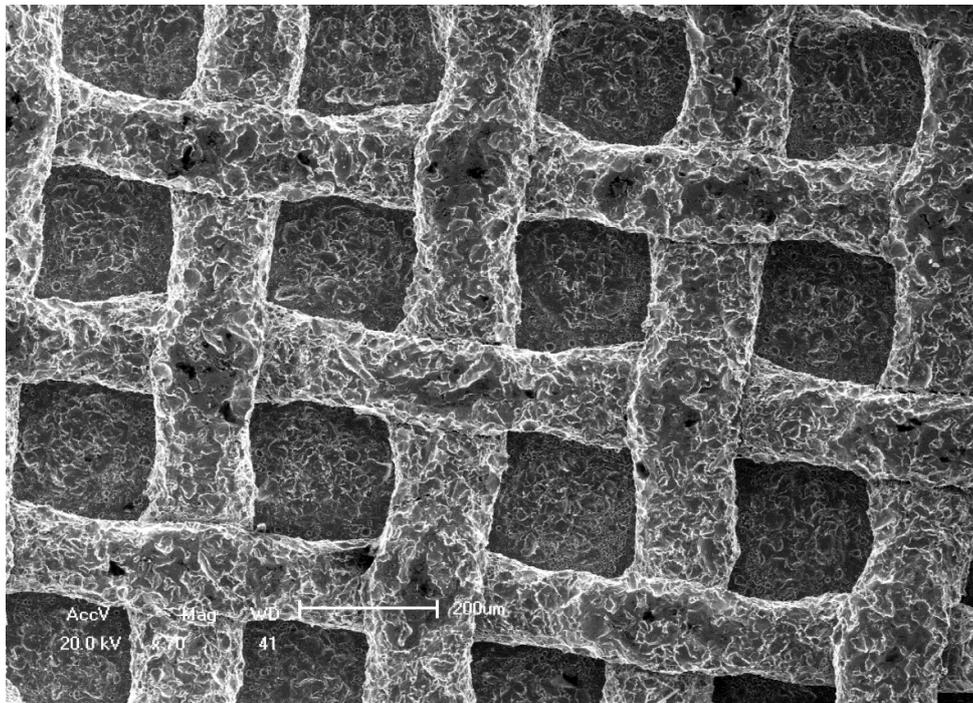


Figura 51 EDS da solda da parte superior com a base do bráquete, indicando solda prata.



Inicia-se, agora, a análise da parte inferior do bráquete. A Figura 52 mostra em primeiro plano uma grade produzida com fios trançados e abaixo dela uma superfície plana, denominada aqui por fundo da grade. Esta grade tem a função de melhorar a aderência do bráquete ao dente no momento de sua colagem ao mesmo.

Figura 52 Grade da parte inferior do bráquete.



A Figura 53 mostra a análise EDS dos fios da grade da parte inferior do bráquete. Sua composição revela tratar-se de aço inoxidável, como mostrado também na Figura 54 do fundo da grade da parte inferior do bráquete.

Esta área foi analisada devido a suspeita de ser uma união por solda prata, porém não foram encontrados traços de prata nesta área.

Figura 53 EDS da grade da parte inferior do bráquete, revelando o aço inoxidável.

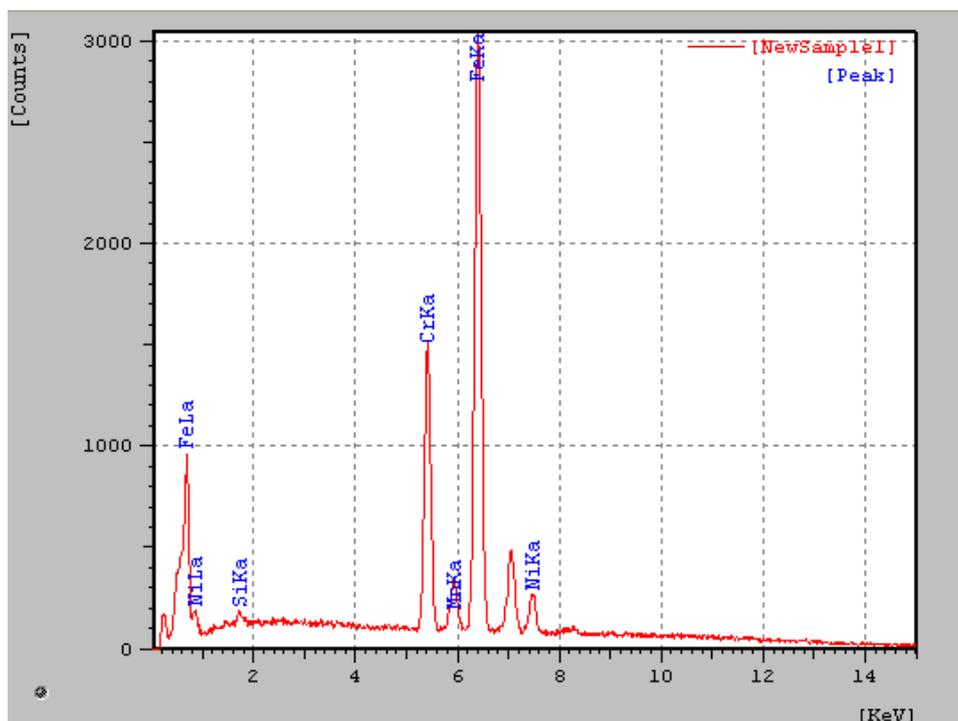
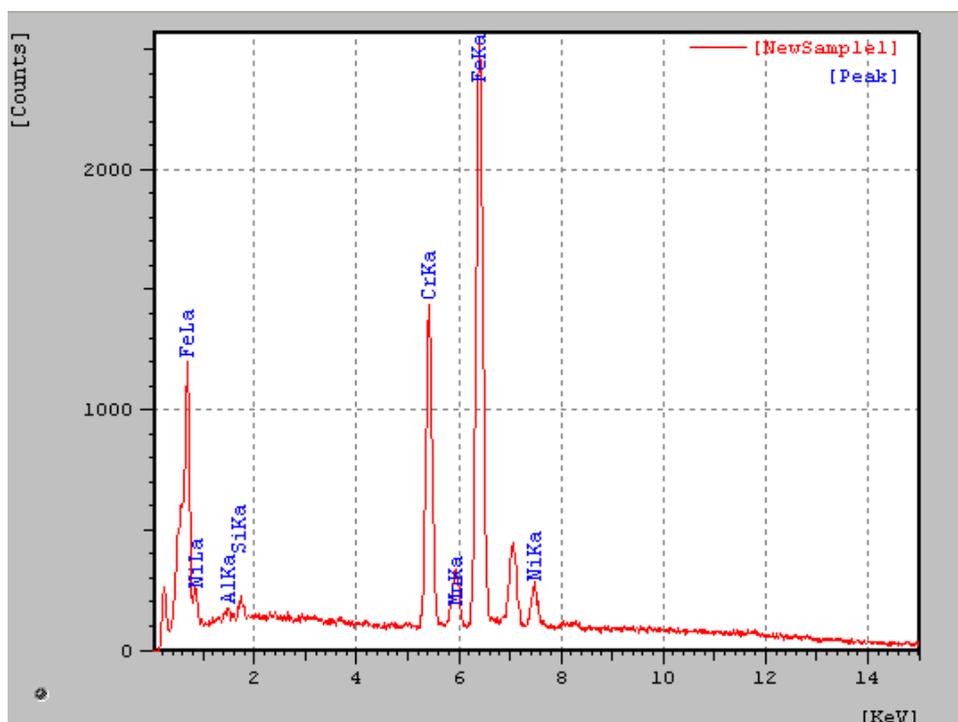


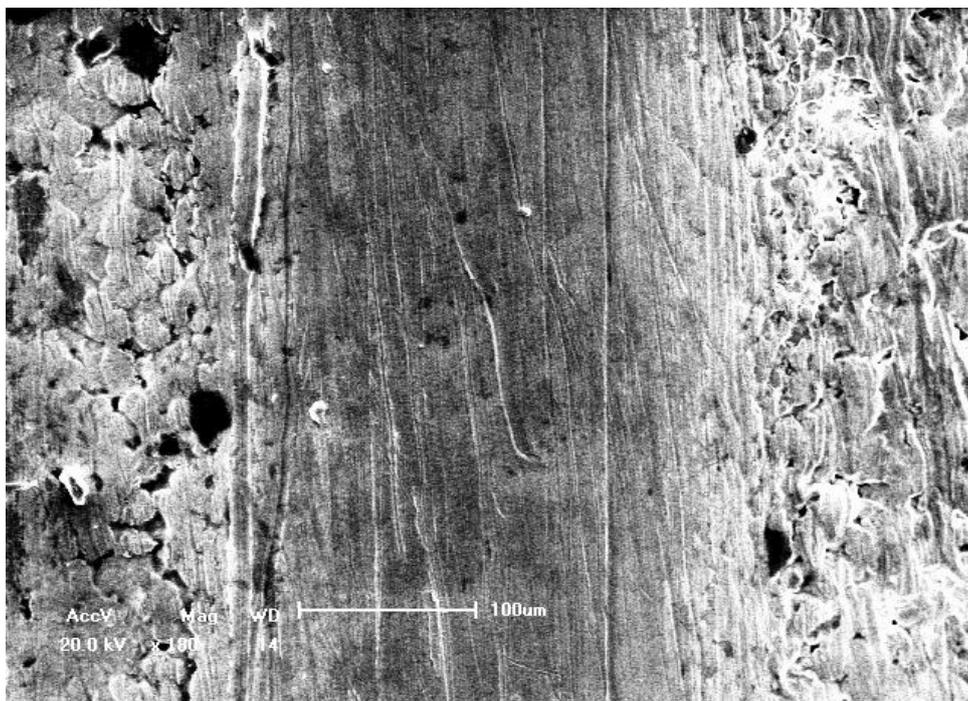
Figura 54 EDS do fundo da grade da parte inferior do bráquete, revelando o aço inoxidável.



A configuração do arranjo estudado consiste em uma banda soldada com solda prata a meio arco ortodôntico com cinco bráquetes amarrados com fio de

amarelo. Pode-se ver na Figura 55 o arco ortodôntico soldado à banda com solda prata. O arco consiste da porção central da figura e a solda prata pode ser vista nas regiões à esquerda e à direita que possuem aspecto mais poroso que o arco ortodôntico.

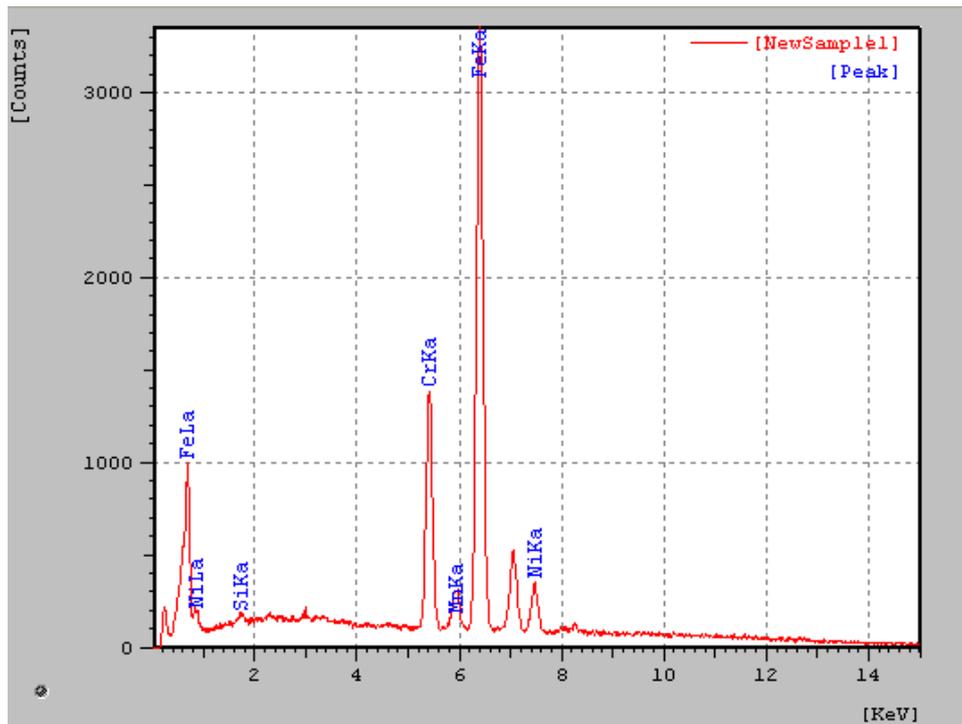
Figura 55 Arco ortodôntico ao centro da figura, soldado na banda com solda prata, nas extremidades.



Foi efetuada uma análise EDS do arco ortodôntico que está soldado a banda com solda prata. Tal análise pode ser vista na Figura 56 que indica tratar-se de aço inoxidável.

A Figura 57 mostra a imagem da solda prata utilizada para unir o arco ortodôntico pré-contornado à banda.

Figura 56 EDS do arco ortodôntico soldado a banda com solda prata, revelando aço inoxidável.



A Figura 58 mostra a análise EDS da solda prata utilizada para unir o arco ortodôntico pré-contornado à banda.

Figura 57 Solda prata que une o arco ortodôntico à banda.

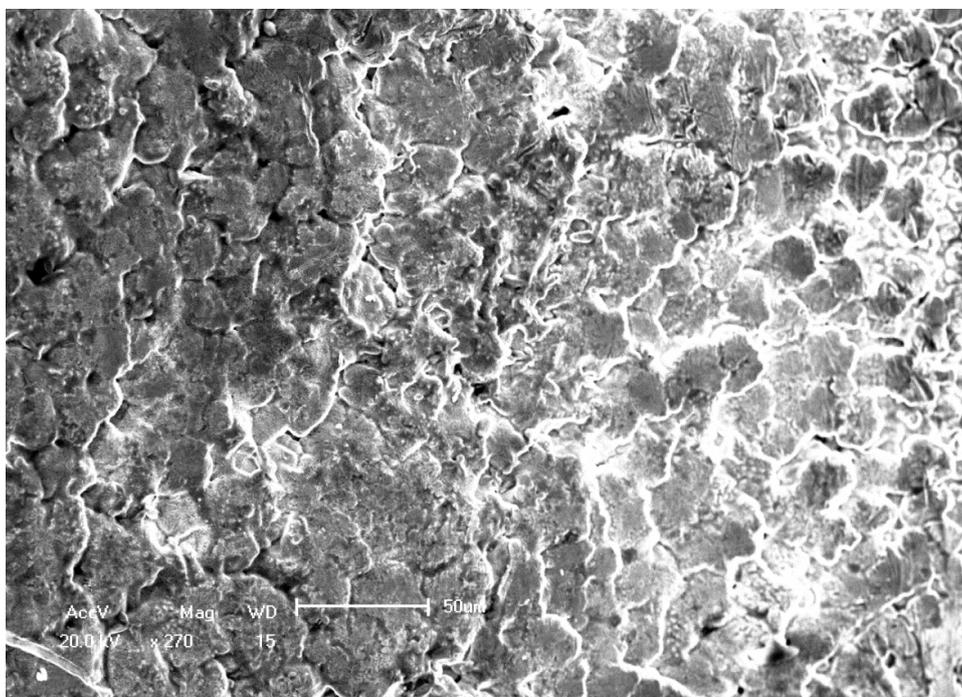
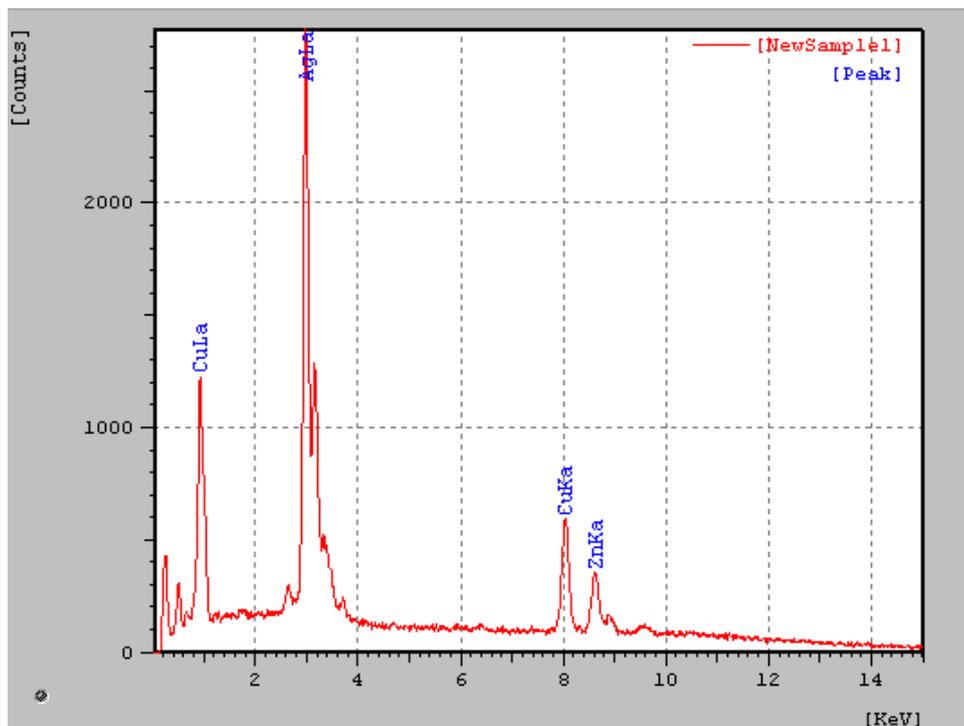
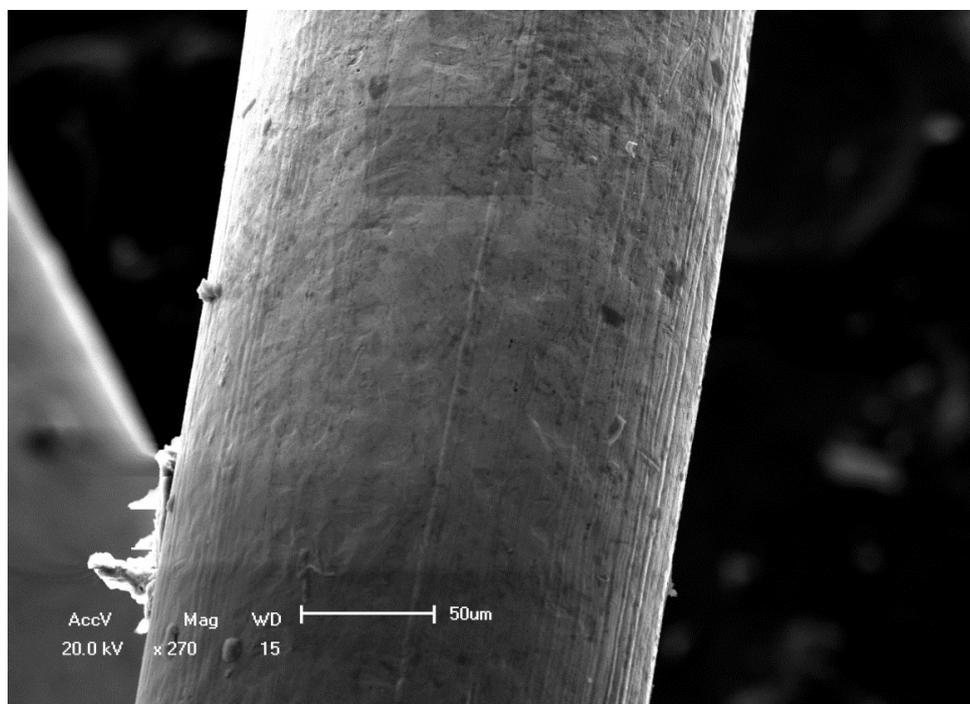


Figura 58 EDS da solda prata que une o arco ortodôntico à banda, revelando a prata.



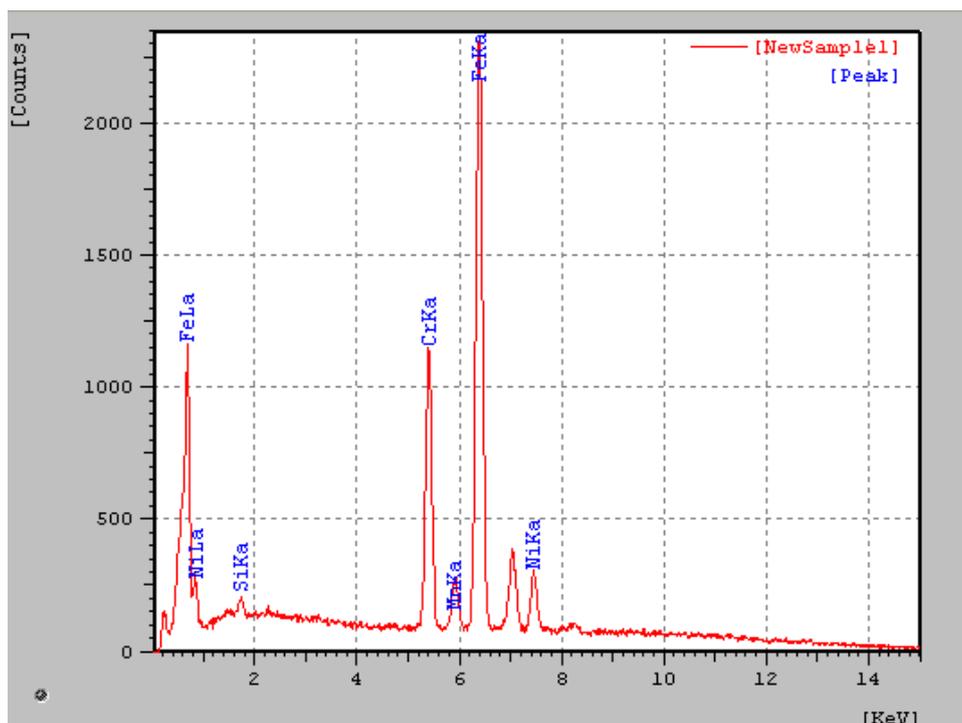
A Figura 59 mostra o fio de amarril que une os bráquetes ao arco ortodôntico.

Figura 59 Fio de amarril que une os bráquetes ao arco ortodôntico.



Através da Figura 60 pode-se ver a análise EDS do fio de amarril que une os bráquetes ao arco ortodôntico, revelando aço inoxidável.

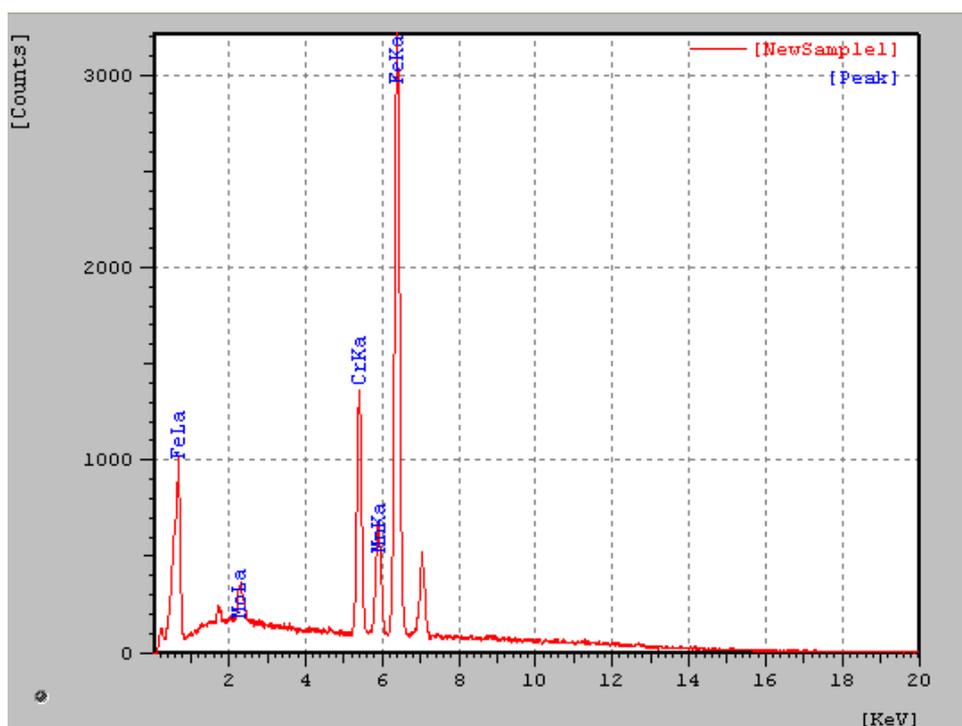
Figura 60 EDS do fio de amarril que une os bráquetes ao arco ortodôntico, revelando aço inoxidável.



Todos os arranjos utilizados neste trabalho possuem as partes analisadas até aqui, porém algumas amostras possuem anodos de sacrifício anexados ao arranjo.

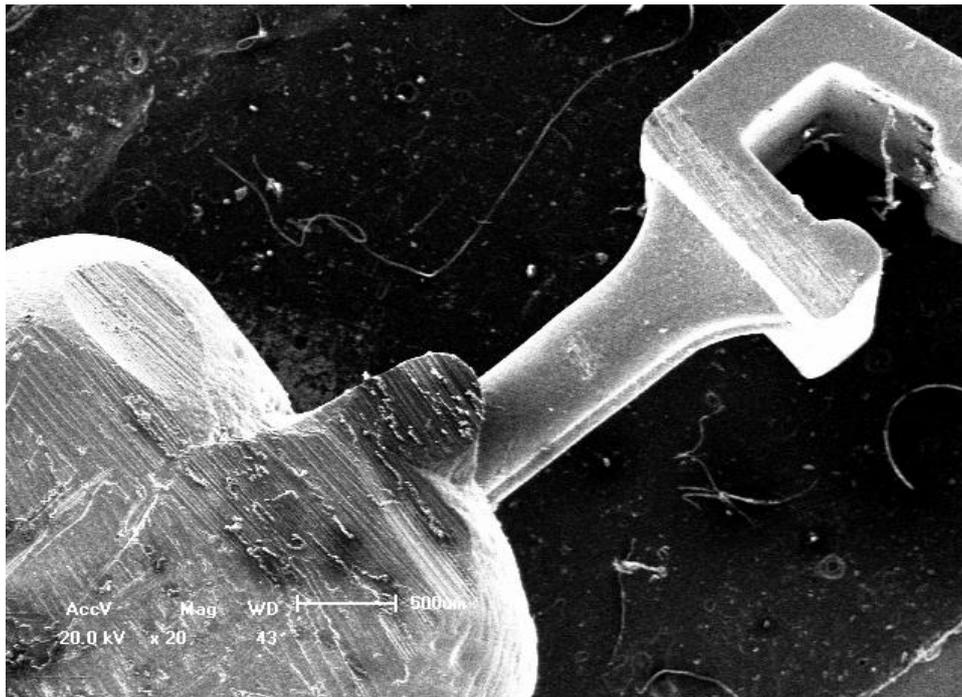
Os anodos foram fundidos usando-se como inserto um gancho bola reto. Sua análise EDS na Figura 61 que indica ser o aço inoxidável o seu material construtivo.

Figura 61 EDS do gancho bola reto usado como inserto, revelando aço inoxidável.



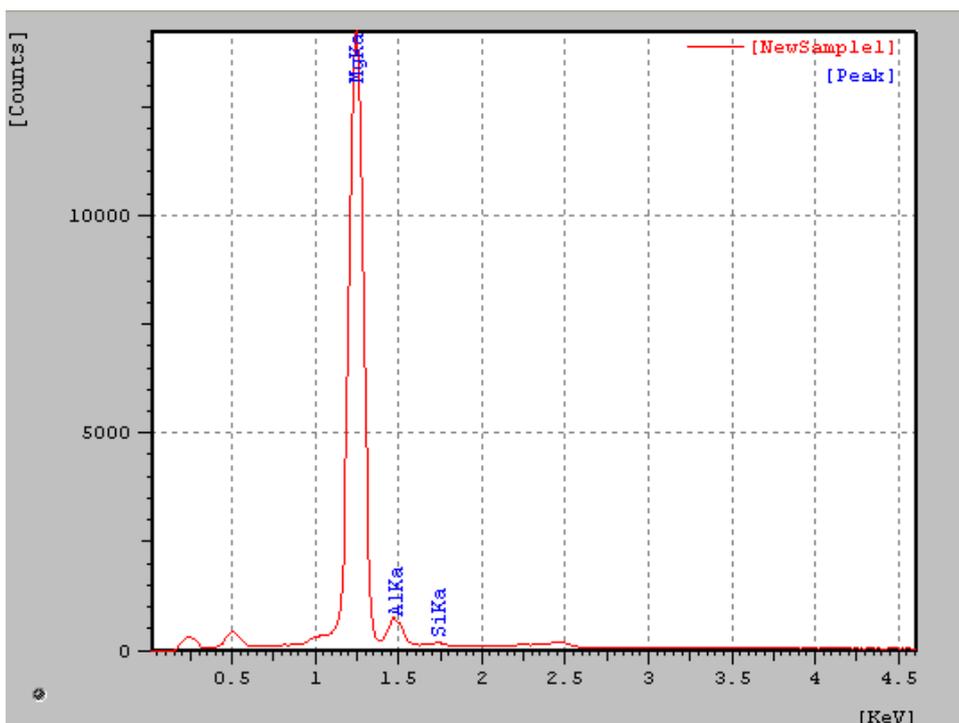
A Figura 62 mostra a microscopia eletrônica do gancho bola e uma porção de magnésio fundido ao redor dele, constituindo então o anodo de sacrifício de magnésio. Este processo de fabricação garantiu um perfeito contato elétrico entre o arranjo e o anodo de sacrifício de magnésio.

Figura 62 Microscopia eletrônica do gancho bola e anodo de Mg.



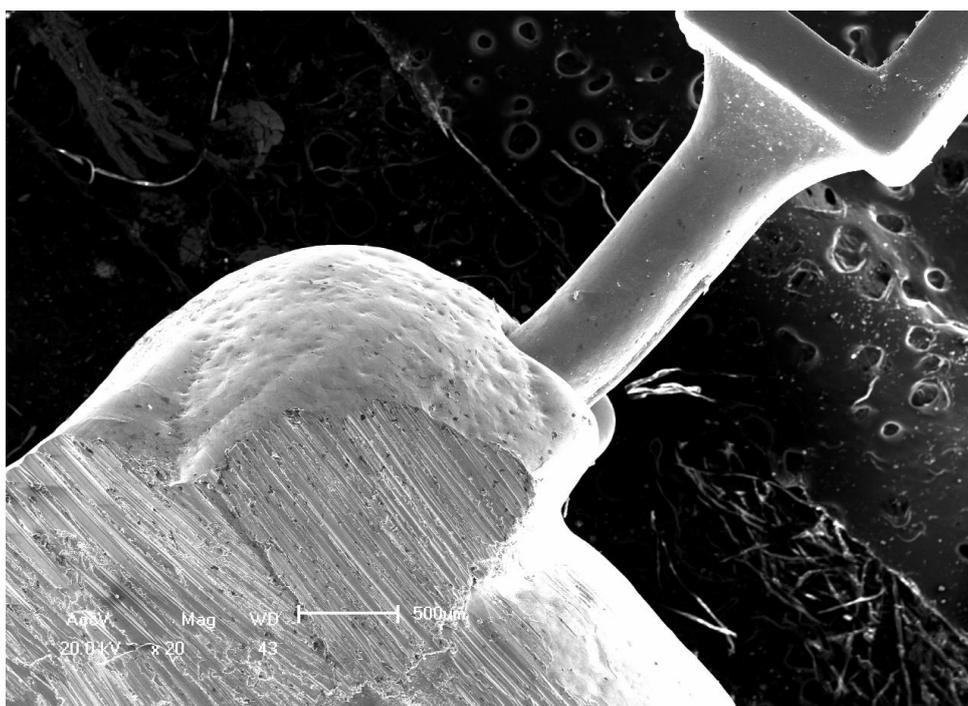
A Figura 63 mostra a análise EDS da porção de magnésio do anodo de sacrifício, confirmando sua composição química predominante ser magnésio.

Figura 63 EDS do anodo de Mg.



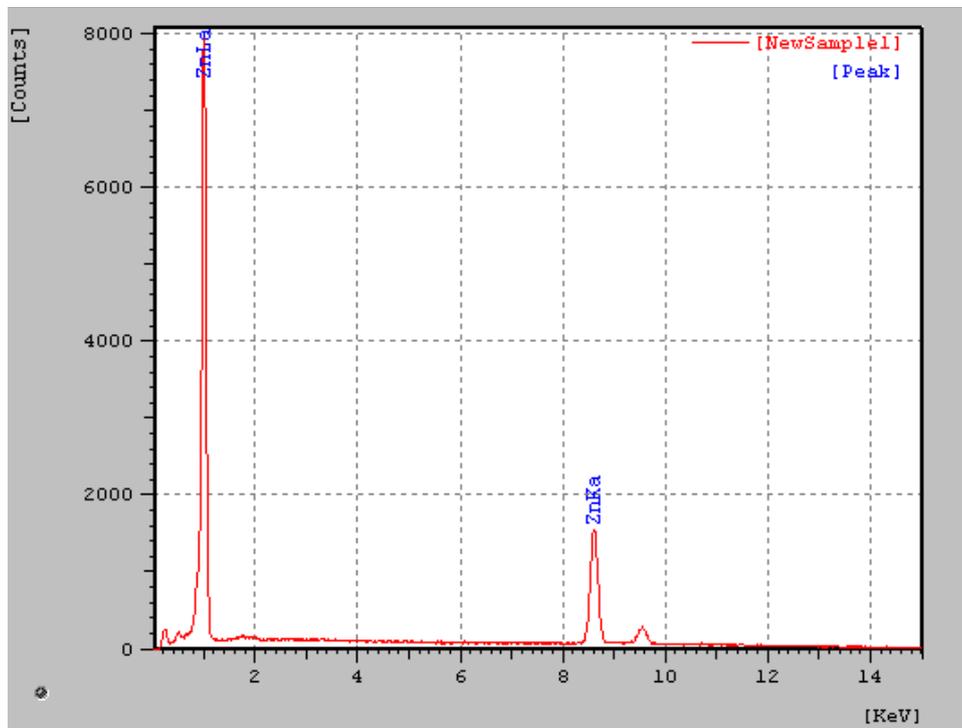
A Figura 64 mostra a imagem do MEV onde se pode ver a união entre o gancho bola e o anodo de sacrifício. Como a bola do gancho bola está no interior do anodo, esta proporciona uma retenção mecânica entre as duas peças, garantindo, também, um bom contato elétrico para este anodo de zinco.

Figura 64 Microscopia eletrônica do gancho bola e anodo de Zn.



A Figura 65 mostra a análise por EDS da parte de zinco do anodo de sacrifício de zinco, confirmando sua composição química.

Figura 65 EDS do anodo de Zn.



5.2.2. Resultados das Análises Visuais e MEV depois do ensaio

Inicialmente uma amostra de cada grupo de três amostras é mostrada antes e depois do ensaio. Na sequência é mostrado o aspecto visual da solução antes da retirada das amostras, imagens do MEV de dois bráquetes, da união entre o arco e a banda e anodos de sacrifício.

a) Análise das amostras CL – (CL de Cloro) NaCl 0,9% e sem anodo de sacrifício.

Dando início a esta série de imagens, são mostradas as figuras indicadas como Figura 66 e Figura 67 que mostram o aspecto visual de um arranjo tipo CL antes e depois do ensaio.

Figura 66 Arranjo CL antes do ensaio, amostra número 1, NaCl 0,9%, sem anodo de sacrifício.



Figura 67 Arranjo CL depois do ensaio, amostra número 1, NaCl 0,9%, sem anodo de sacrifício.



A Figura 68 mostra o aspecto das soluções das amostras CL, 1 a 3 após o ensaio.

Figura 68 Aspecto da solução das amostras 1 a 3 após o ensaio.



As figuras denominadas por Figura 69 e Figura 70 mostram dois bráquetes após o ensaio, com aumento de 20x, do arranjo CL da amostra número 1.

A Figura 71 mostra a união soldada com solda prata entre o arco e a banda com aumento 20x do arranjo CL depois do ensaio da amostra número 1.

Figura 69 Bráquete 1, arranjo CL depois do ensaio, amostra número 1, NaCl 0,9%, sem anodo de sacrifício.

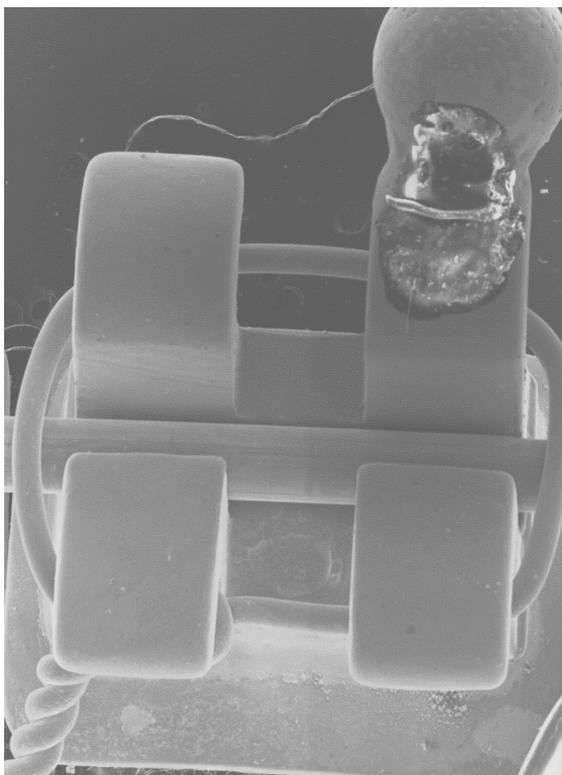


Figura 70 Bráquete 2, arranjo CL depois do ensaio, amostra número 1, NaCl 0,9%, sem anodo de sacrifício.

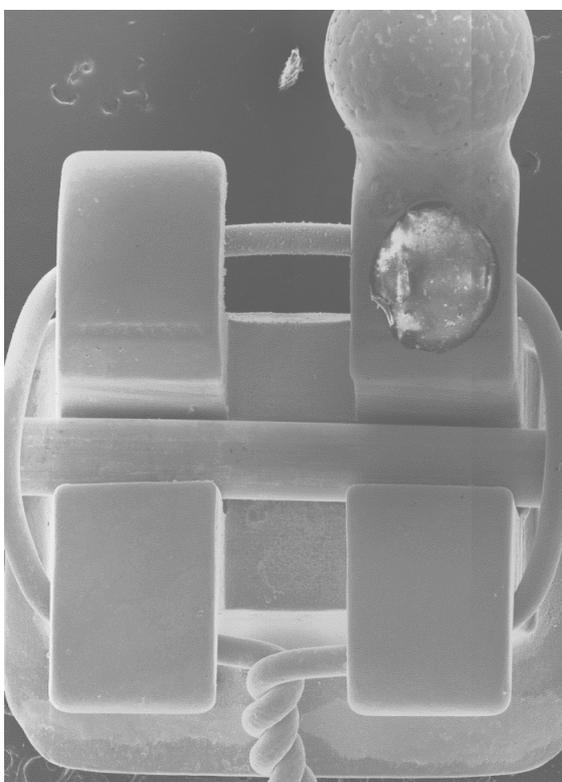
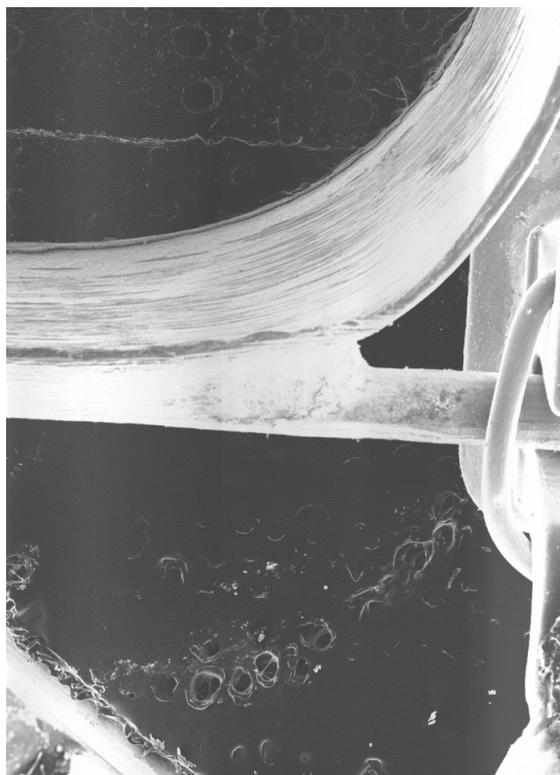


Figura 71 Solda prata entre o arco e a banda, aumento 20x, arranjo CL depois do ensaio, amostra número 1, NaCl 0,9%, sem anodo de sacrifício.



b) Análise das amostras CLF (CL de cloro e F de flúor) - NaCl 0,9%+NaF 0,05% e sem anodo de sacrifício.

Dando continuidade a esta série de imagens foi analisado o grupo das amostras número 4, 5 e 6, denominado de CLF, vemos as figuras indicadas como Figura 72 e Figura 73 que mostram o aspecto visual de um arranjo tipo CLF antes e depois do ensaio.

A Figura 74 mostra o aspecto das soluções das amostras CLF depois do ensaio, que mostra uma solução mais escura, quando comparada ao arranjo CL.

As figuras denominadas por Figura 75 e Figura 76 mostram dois bráquetes, com aumento de 20x, do arranjo CL da amostra CLF depois do ensaio.

A Figura 77 mostra a união soldada com solda prata entre o arco e a banda com aumento 20x do arranjo CLF depois do ensaio da amostra número 1.

Observam-se características semelhantes entre as amostras CL e CLF, como a aparência da superfície e ausência de depósitos.

Figura 72 Arranjo CLF antes do ensaio, amostra número 5, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, sem anodo de sacrifício.



Figura 73 Arranjo CLF depois do ensaio, amostra número 5, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, sem anodo de sacrifício.



Figura 74 Aspecto das soluções das amostras CLF, 4 a 5 após o ensaio, com NaCl 0,9%+NaF 0,05%, e sem anodo de sacrifício.

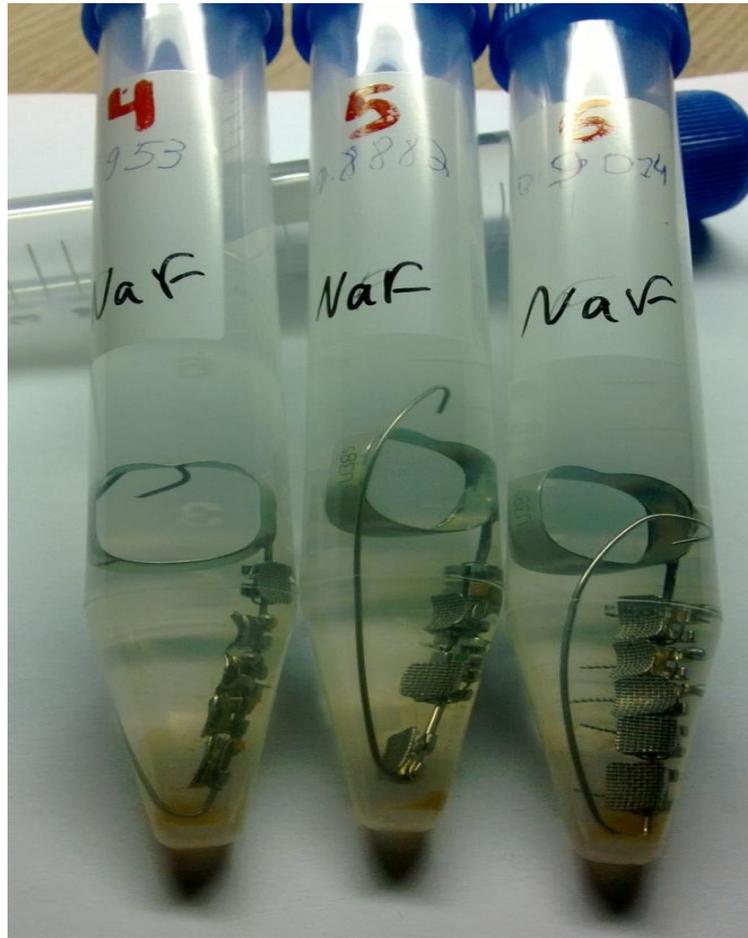


Figura 75 Bráquete 1, Arranjo CLF depois do ensaio, amostra número 5, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, sem anodo de sacrifício.

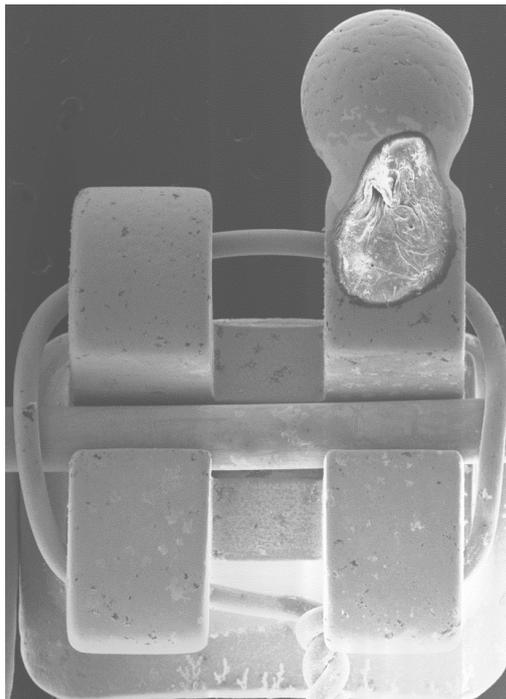


Figura 76 Bráquete 2, Arranjo CLF depois do ensaio, amostra número 5, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, sem anodo de sacrifício.

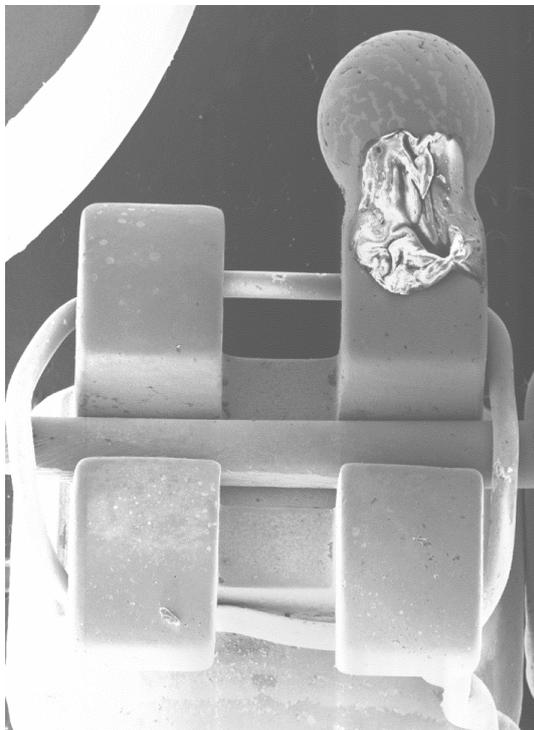
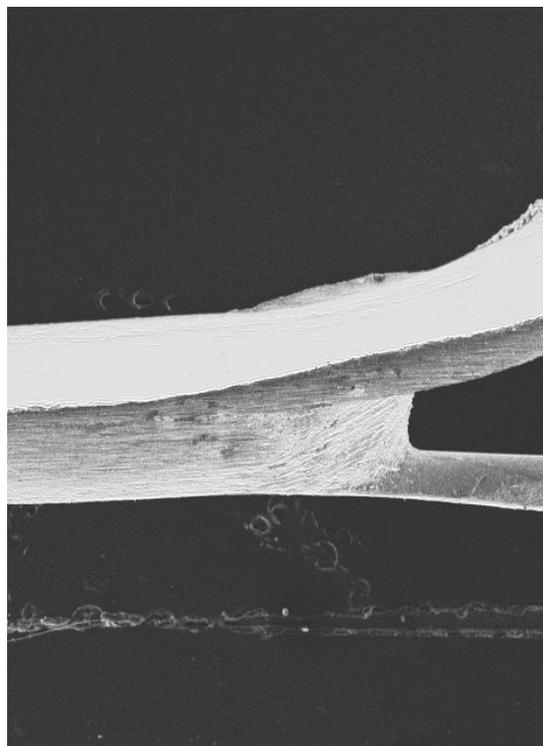


Figura 77 Solda prata entre o arco e a banda, aumento 20x, arranjo CLF depois do ensaio, amostra número 1, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, sem anodo de sacrifício.



c) Análise das amostras CLMG (CL de cloro e MG de magnésio) - NaCl 0,9% e com anodo de sacrifício de magnésio.

Seguindo esta série de imagens, passa a ser analisado o grupo das amostras número 7, 8 e 9, denominado de CLMG, podem-se ver as figuras indicadas como Figura 78 e Figura 79 que mostram o aspecto visual de um arranjo tipo CLMG antes e depois do ensaio. Pode ser observada a corrosão do anodo de sacrifício.

A Figura 80 mostra o aspecto das soluções das amostras CLMG depois do ensaio com NaCl 0,9% e com anodo de sacrifício de magnésio. Pode ser observado o escurecimento da solução e depósitos acinzentados no fundo dos tubos de ensaio.

As figuras denominadas por Figura 81 e Figura 82 mostram dois bráquetes após o ensaio, com aumento de 20x, do arranjo CLMG da amostra 8, depois do ensaio. Podem ser vistos depósitos na superfície dos bráquetes.

A Figura 83 mostra a união soldada com solda prata entre o arco e a banda com aumento 20x do arranjo CLMG depois do ensaio da amostra número 8, onde se observa a presença de depósitos na superfície da amostra.

Figura 78 Arranjo CLMG antes do ensaio, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.

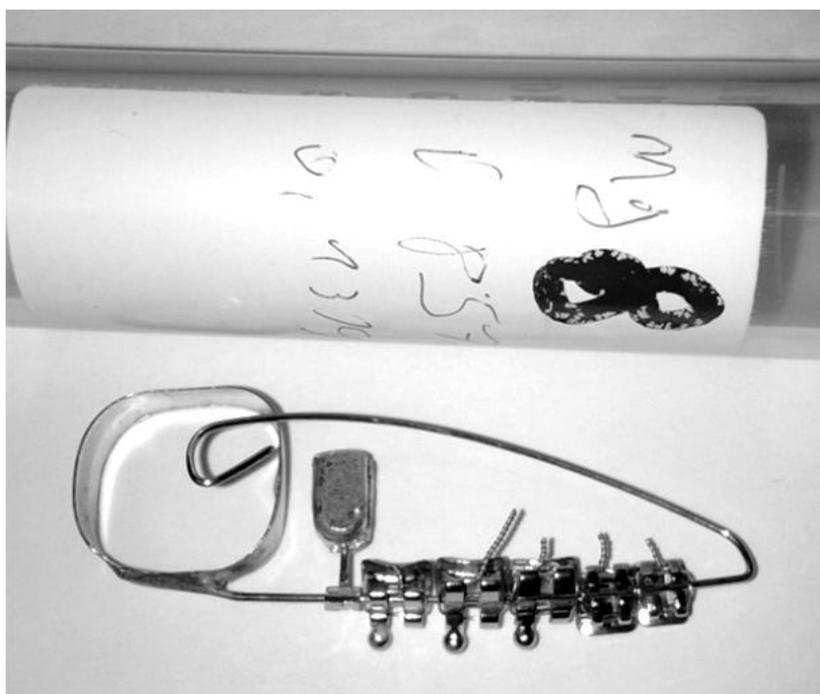


Figura 79 Arranjo CLMG depois do ensaio, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.



Figura 80 Aspecto das soluções das amostras número 7, 8 e 9, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.

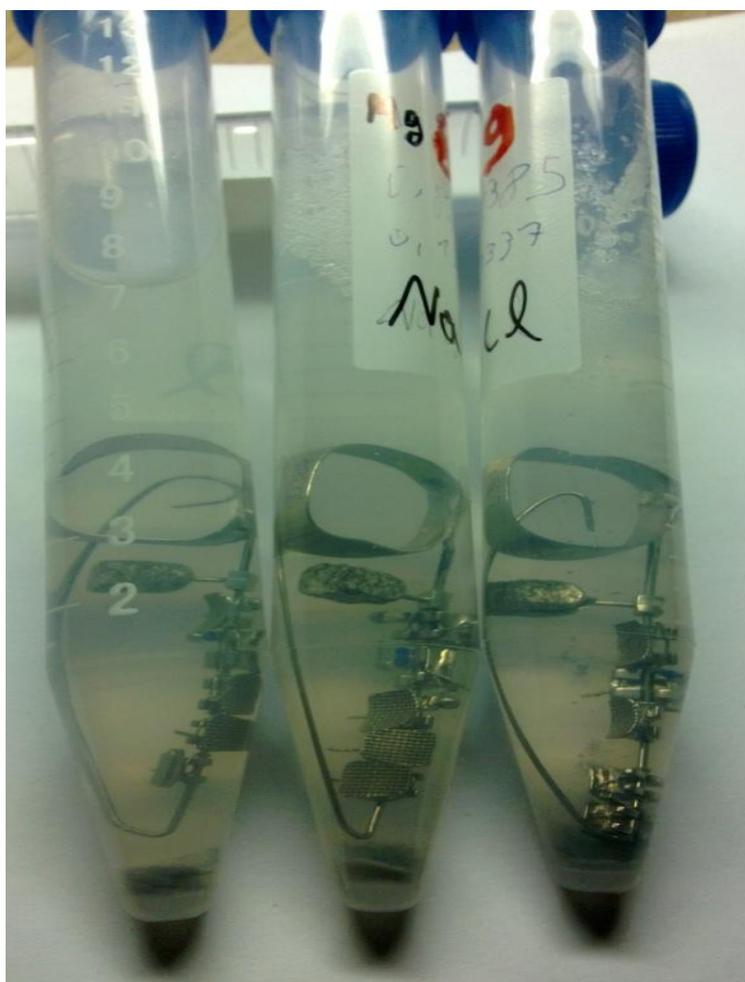


Figura 81 Braquete 1, aumento 20x, Arranjo CLMG depois do ensaio, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.

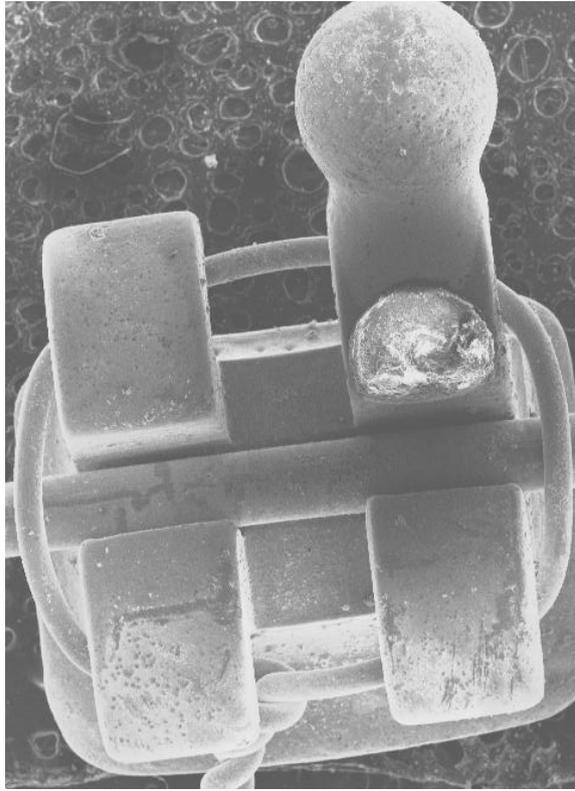


Figura 82 Bráquete 2, aumento 20x, Arranjo CLMG depois do ensaio, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.

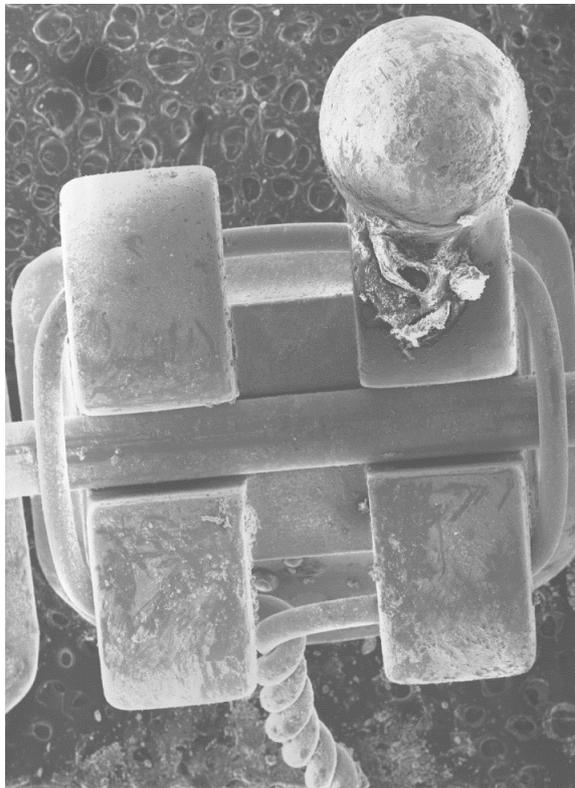
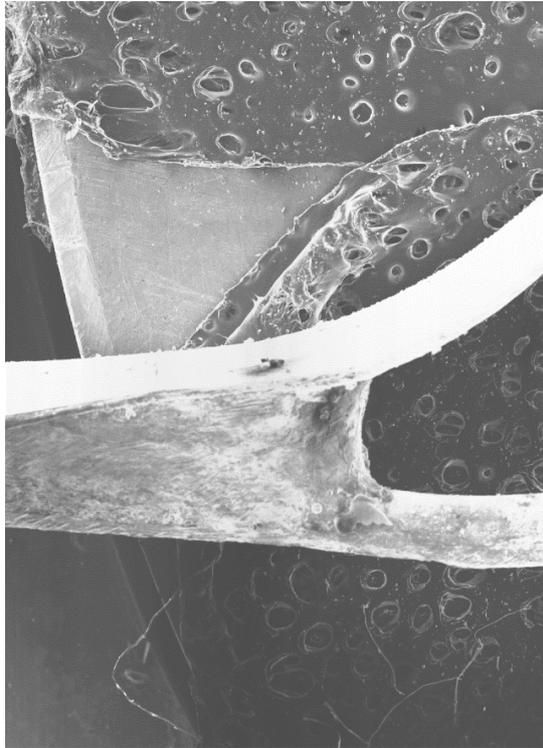


Figura 83 Solda prata entre o arco e a banda, aumento 20x, arranjo CLMG depois do ensaio, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.



O gancho de fixação entre o arco e o anodo de sacrifício após o ensaio, com aumento 20x no arranjo CLMG da amostra número 8, é mostrado na Figura 84. Percebe-se além da presença de óxidos superficiais, a efetividade da conexão entre o arco ortodôntico, o gancho e o anodo de magnésio.

A Figura 85 mostra o corpo do anodo de magnésio. A Figura 86 e Figura 87 mostram o mesmo anodo com aumentos de 100x e 500x, respectivamente. Observa-se nestas figuras o óxido superficial sobre o anodo de sacrifício.

Figura 84 Gancho de fixação entre o arco e o anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.

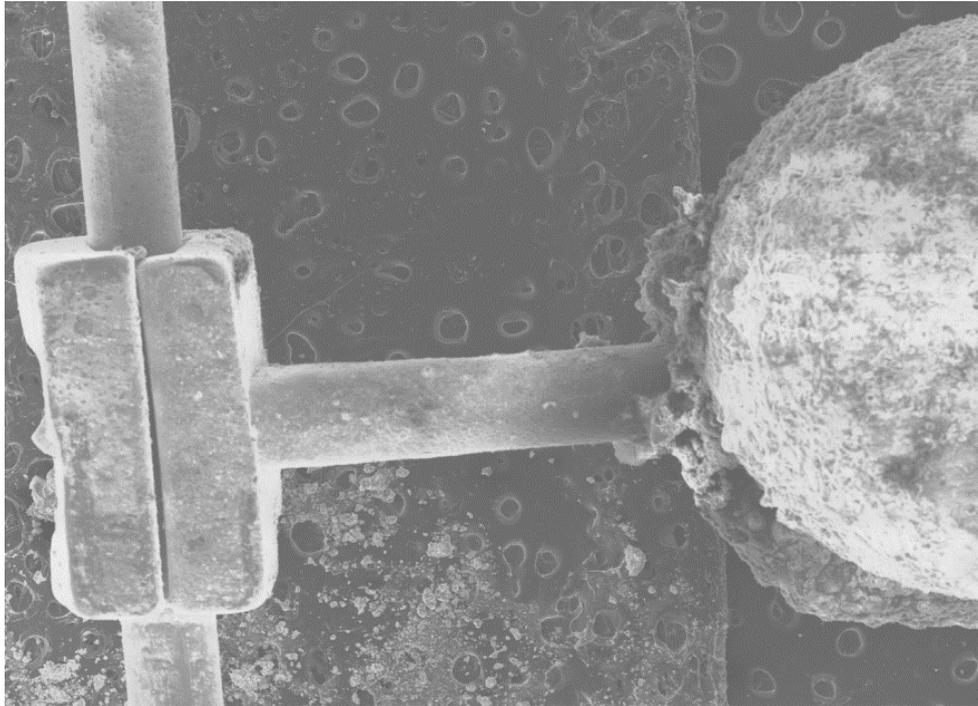


Figura 85 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.

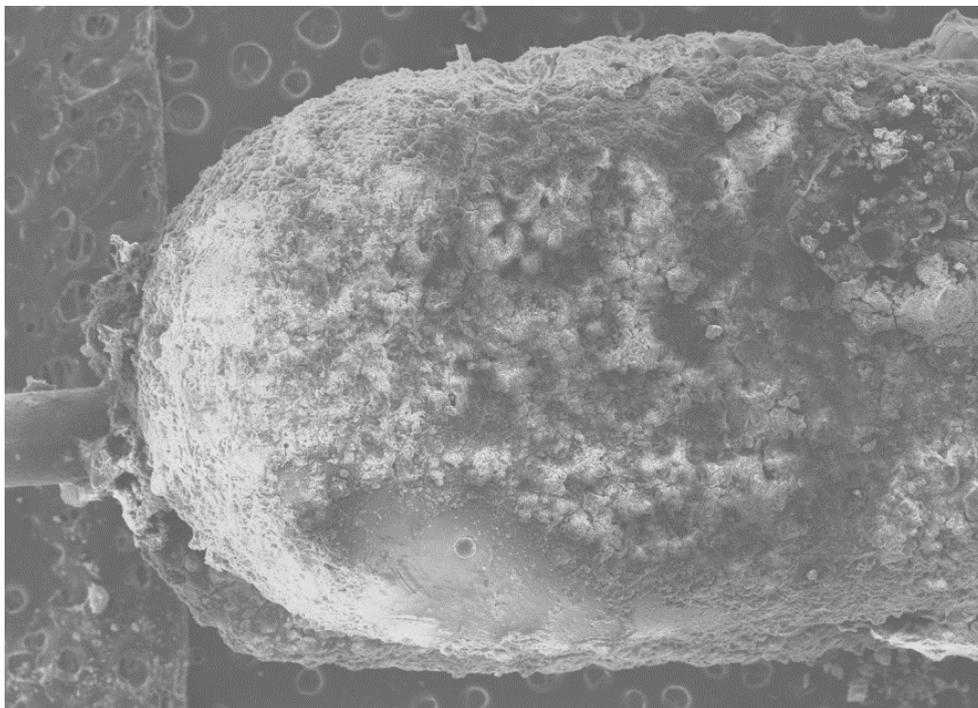


Figura 86 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio

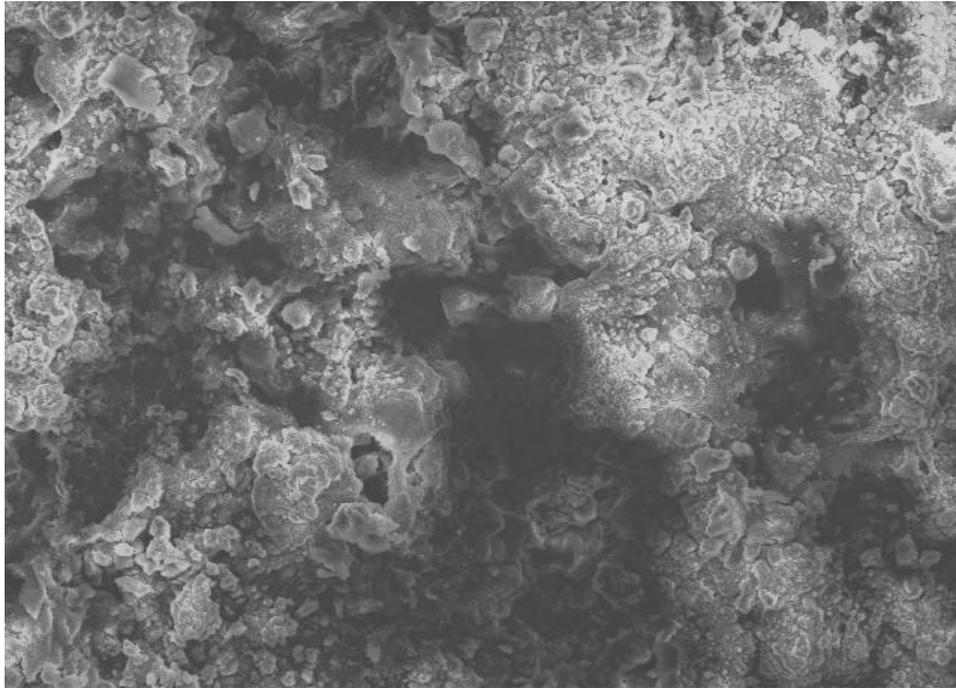
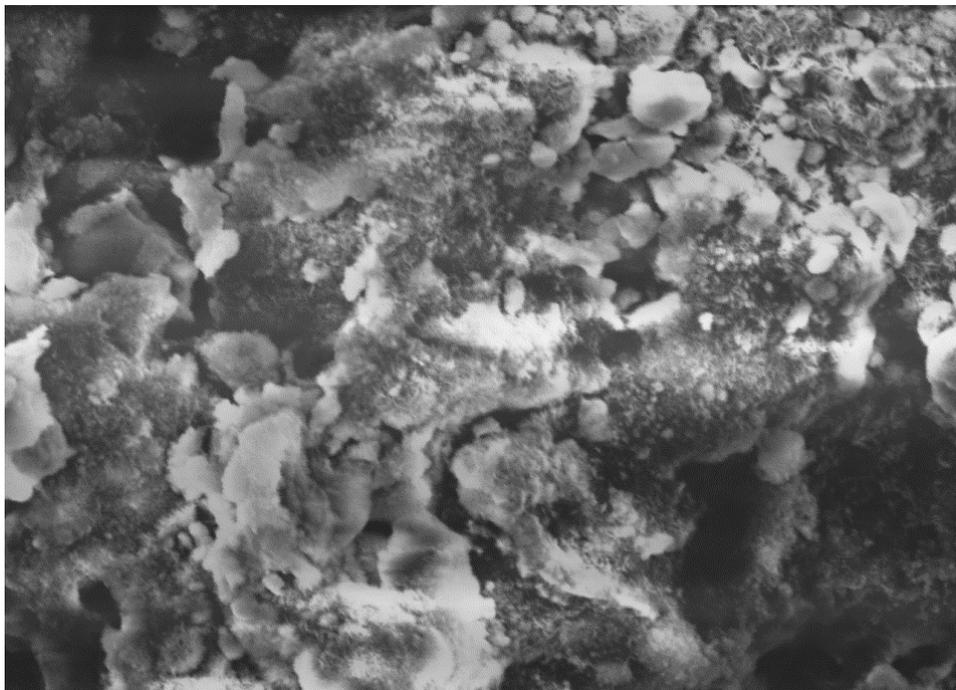


Figura 87 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 500x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio



O anodo foi escovado com uma esponja abrasiva para a retirada dos óxidos superficiais do magnésio. O anodo foi novamente analisado nas figuras denominadas por Figura 88, Figura 89 e Figura 90, que tem aumentos de 20x, 100x

e 500x, respectivamente. Nestas figuras podem ser observados riscos no anodo de sacrifício provocados pela escovação abrasiva que revela o magnésio metálico. Isto mostra a facilidade de remoção da camada de óxidos e a reativação da proteção catódica ocasionada pela exposição do magnésio metálico ao meio.

Figura 88 Anodo de sacrifício após o ensaio e escovado, aumento 20x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.

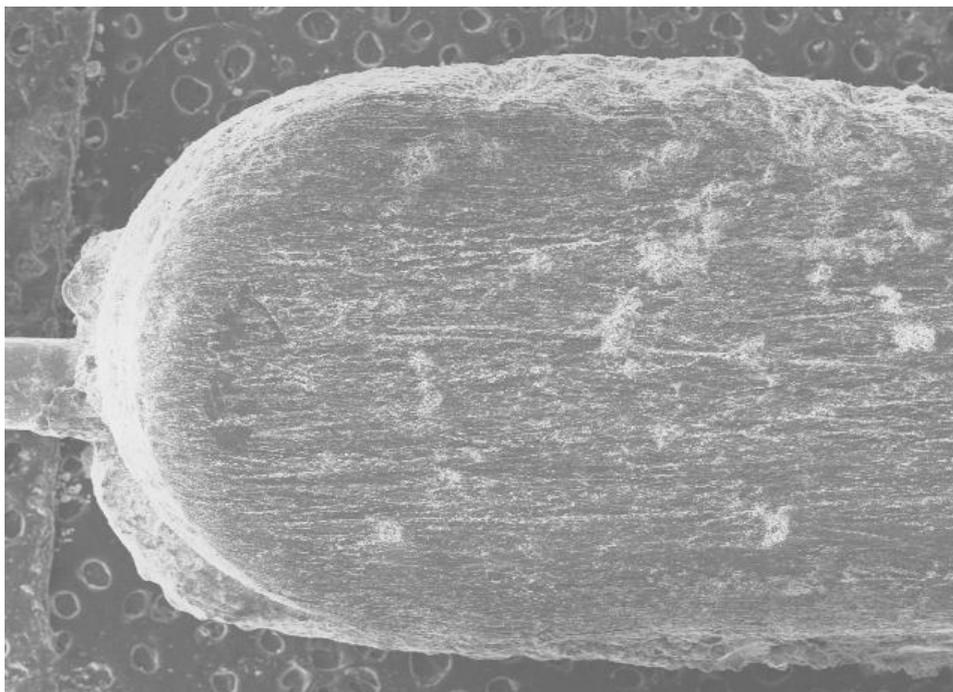
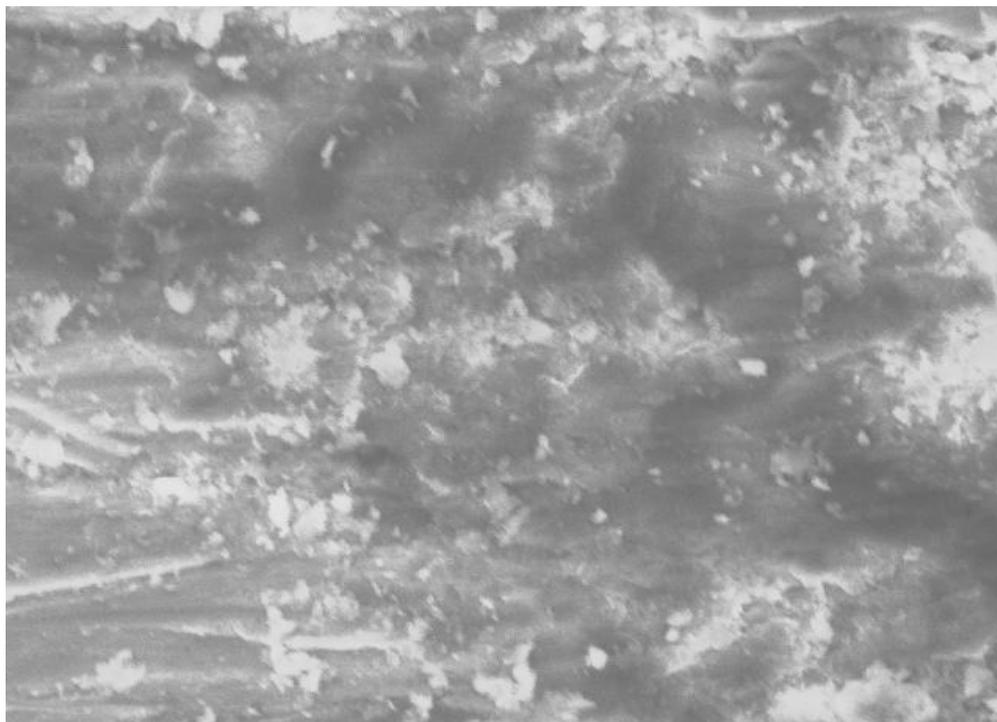


Figura 89 Anodo de sacrifício após o ensaio e escovado, aumento 100x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.



Figura 90 Anodo de sacrifício após o ensaio e escovado, aumento 500x, arranjo CLMG, amostra número 8, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de magnésio.



d) Análise das amostras CLFMG - (CL de cloro, F de flúor e MG de magnésio) com NaCl 0,9%+NaF 0,05% e com anodo de sacrifício de magnésio.

Seguindo esta série de imagens, foi analisado o grupo de amostras 10, 11 e 12, denominado de CLFMG, vemos as figuras indicadas como Figura 91 e Figura 92 que mostram o aspecto visual de um arranjo tipo CLMG antes e depois do ensaio. Nota-se corrosão no anodo de sacrifício.

A Figura 93 mostra o aspecto das soluções das amostras CLFMG depois do ensaio. Pode-se observar maior quantidade de depósitos ao fundo dos tubos de ensaio.

As figuras denominadas por Figura 94 e Figura 95, mostram dois bráquetes após o ensaio, com aumento de 20x, da amostra CLFMG.

A Figura 96 mostra a união soldada com solda prata entre o arco e a banda com aumento 20x do arranjo CLFMG depois do ensaio da amostra número 8.

Nota-se nestas últimas três figuras a presença de óxidos na superfície das amostras.

Figura 91 Arranjo CLFMG antes do ensaio, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.

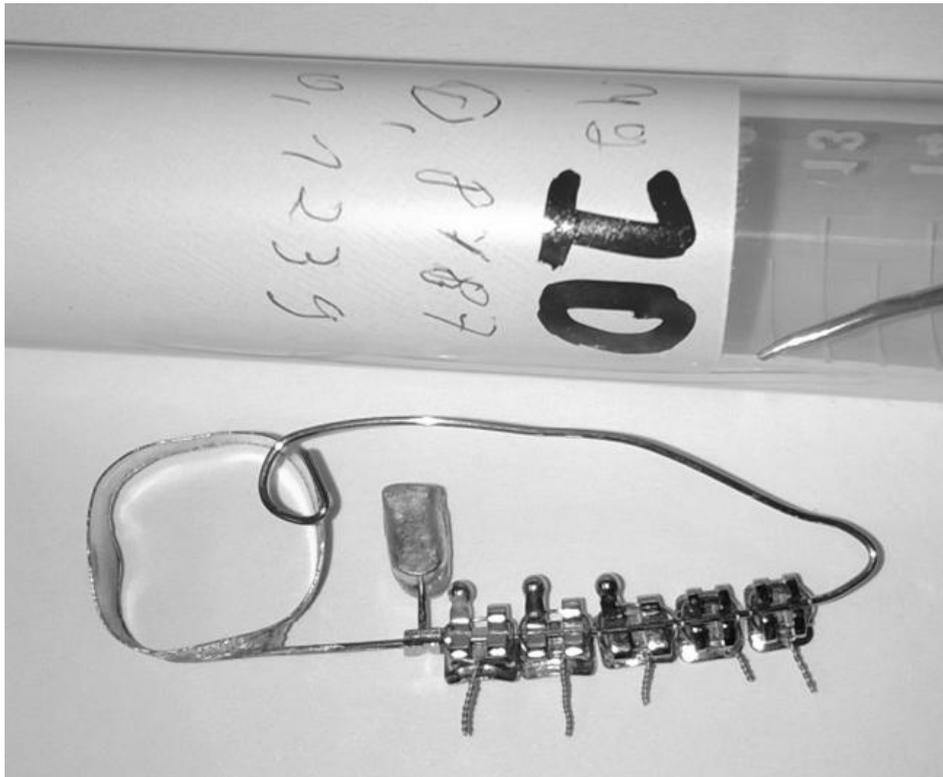


Figura 92 Arranjo CLFMG depois do ensaio, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.



Figura 93 Aspecto das soluções CLFMG das amostras número 10, 11 e 12, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.



Figura 94 Bráquete 1 CLFMG depois do ensaio, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.

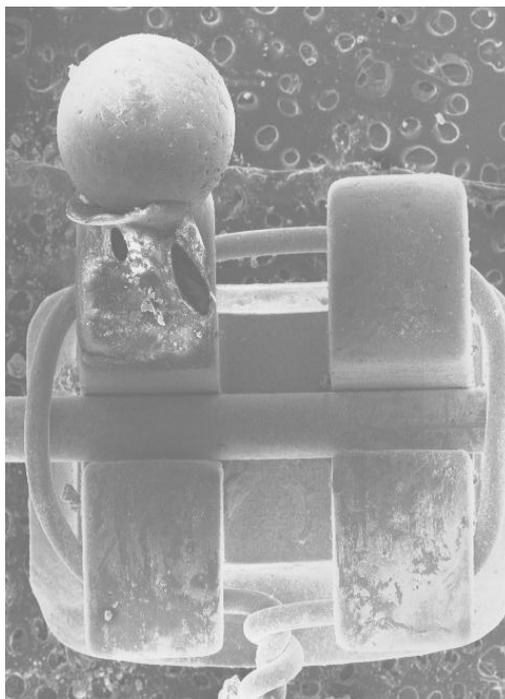


Figura 95 Bráquete 2 CLFMG depois do ensaio, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.

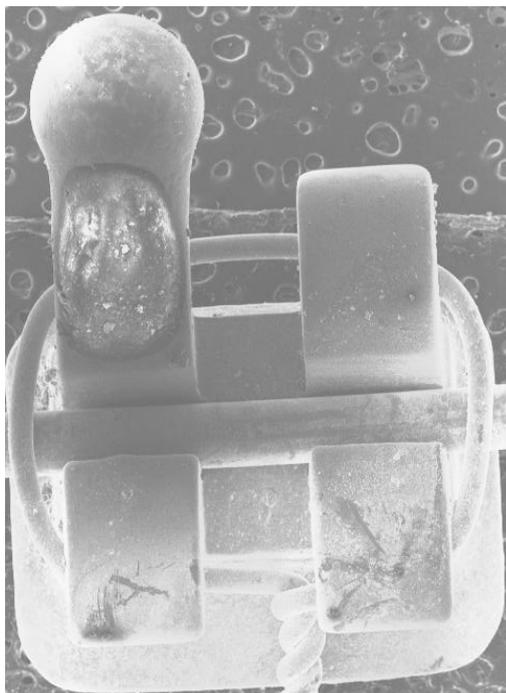
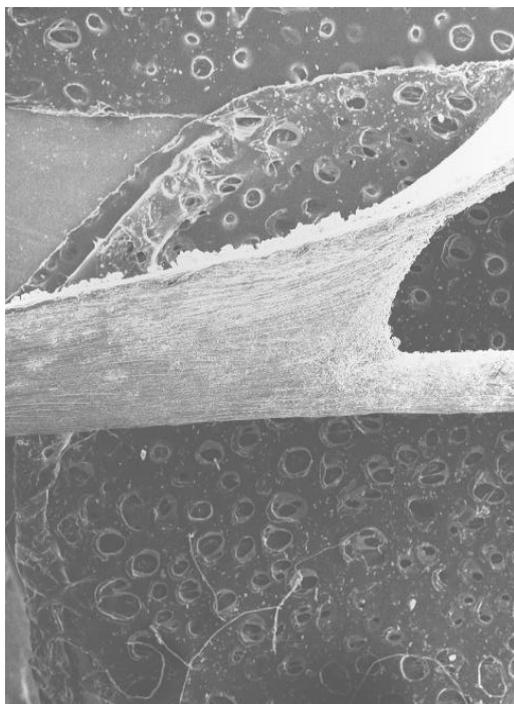


Figura 96 Solda prata entre o arco e a banda, aumento 20x, arranjo CLFMG depois do ensaio, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.



O gancho de fixação entre o arco e o anodo de sacrifício, após o ensaio, com aumento 20x no arranjo CLFMG da amostra número 8, em NaCl 0,9%+NaF 0,05% e com anodo de sacrifício de magnésio é mostrado na Figura 97. Nota-se a presença de óxidos superficiais e da ligação mecânica entre o magnésio e aço inoxidável do arranjo.

A Figura 98 mostra o corpo do anodo de magnésio. As figuras denominadas de Figura 99 e Figura 100 mostram o mesmo anodo com aumentos de 100x e 500x, respectivamente. Pode-se notar a acentuada presença de óxidos na superfície do anodo.

Figura 97 Gancho de fixação entre o arco e o anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.

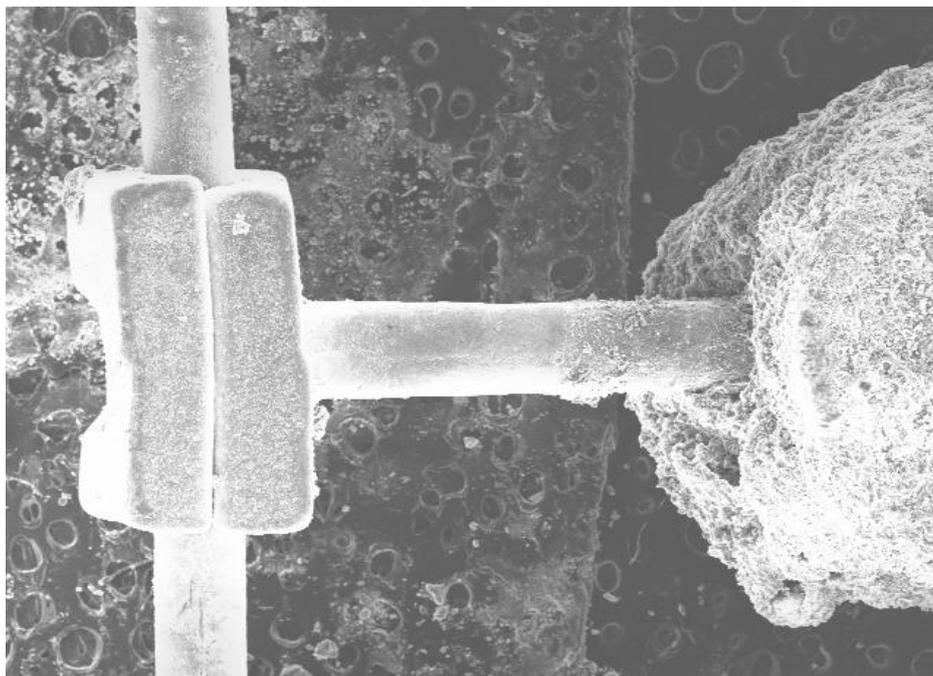


Figura 98 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.

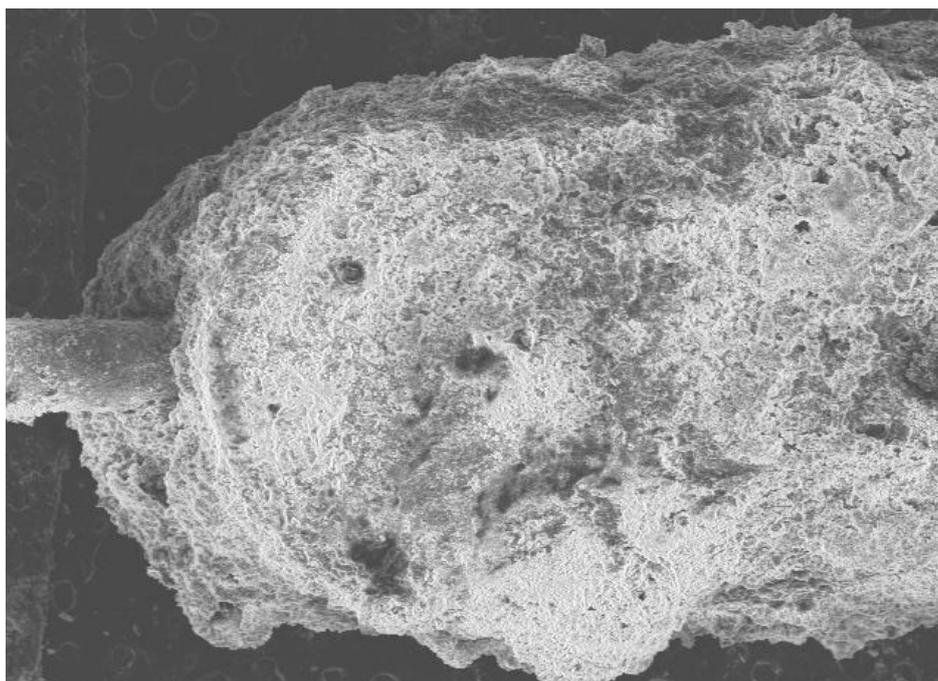


Figura 99 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.

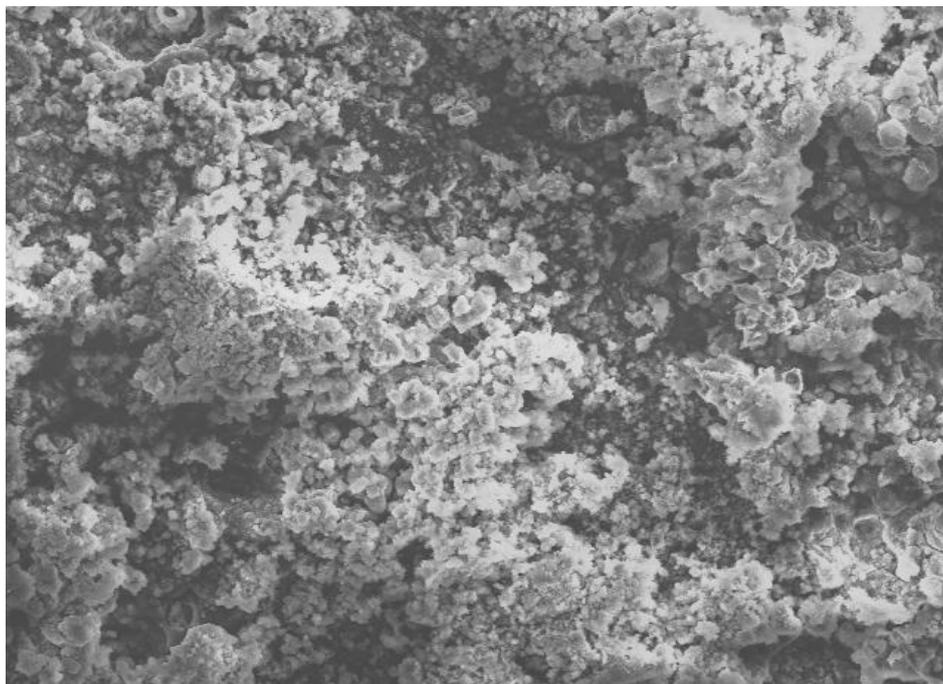
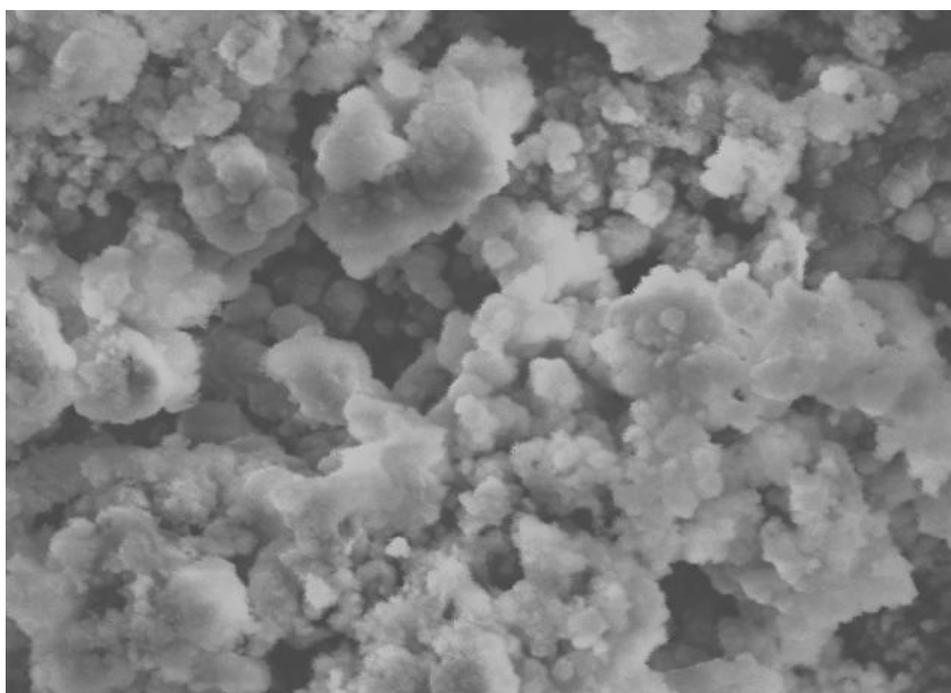


Figura 100 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 500x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.



O anodo foi escovado com uma esponja abrasiva para a retirada dos óxidos superficiais do magnésio. O anodo foi novamente analisado, como se pode ver nas figuras denominadas por Figura 101, Figura 102 e Figura 103, com aumentos de 20x, 100x e 500x, respectivamente. Nestas figuras, também, podem ser observados riscos no anodo de sacrifício provocados pela escovação abrasiva que revela o

magnésio metálico. Isto mostra a facilidade de remoção da camada de óxidos e a reativação da proteção catódica ocasionada pela exposição do magnésio metálico ao meio.

Figura 101 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.

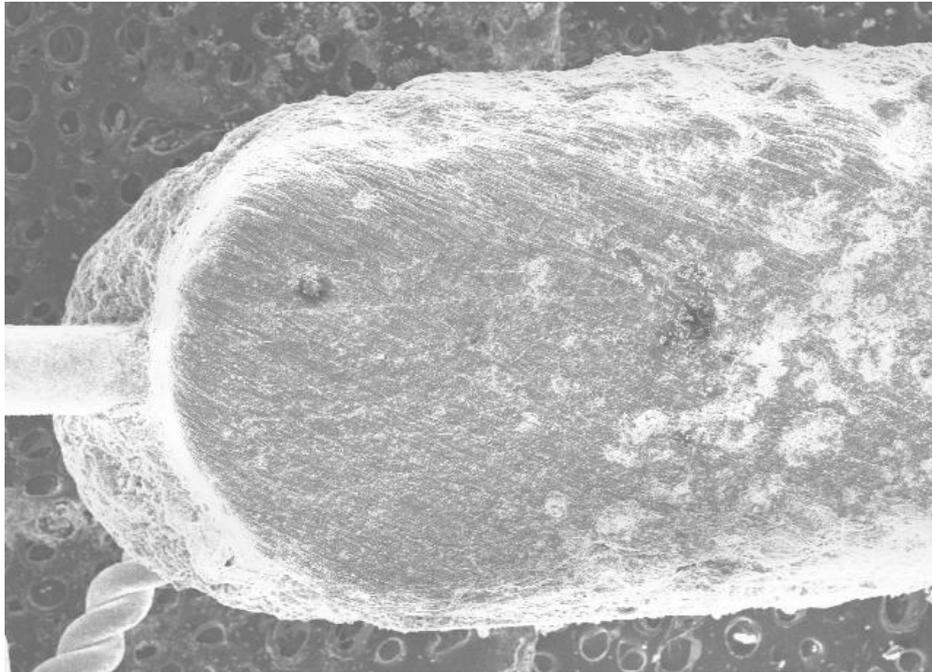


Figura 102 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.

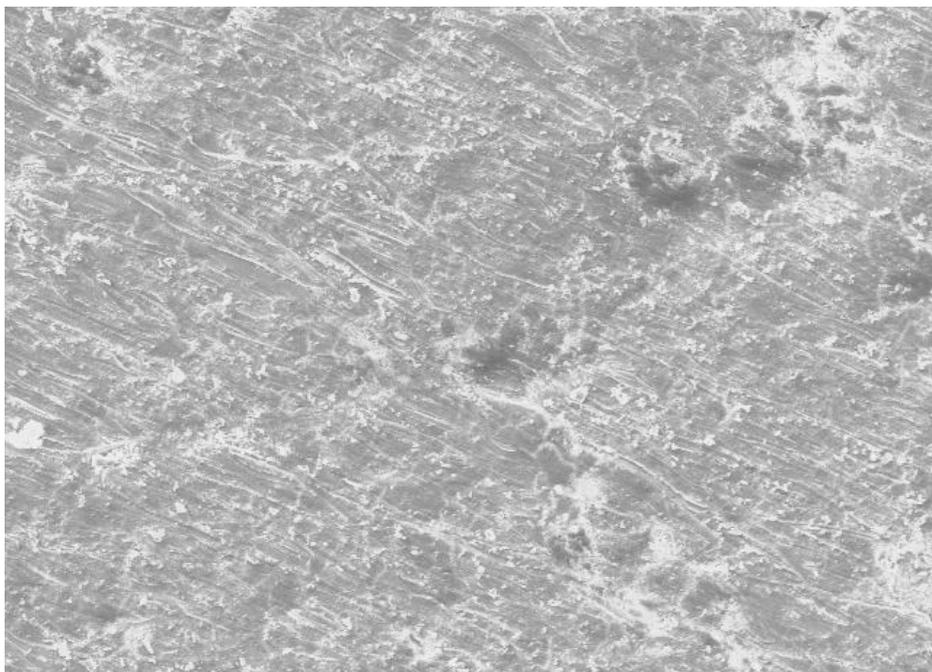
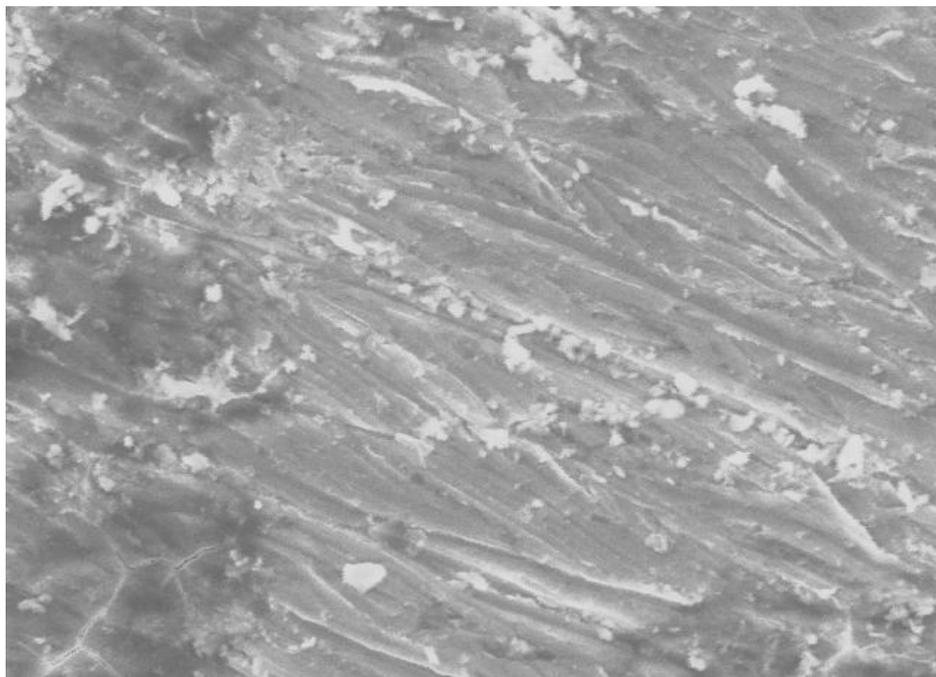


Figura 103 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 500x, arranjo CLFMG, amostra número 10, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de magnésio.



e) Análise das amostras CLZN - (CL de cloro e ZN de zinco), com NaCl 0,9%, e com anodo de sacrifício de zinco

Nesta etapa, foi analisado o grupo das amostras números 13,14 e 15, denominados de CLZN. As figuras indicadas como Figura 104 e Figura 105 mostram o aspecto visual de um arranjo tipo CLZN antes e depois do ensaio. Percebe-se uma camada de coloração clara na superfície das amostras.

A Figura 106 mostra o aspecto das soluções das amostras CLZN depois do ensaio. Nota-se uma coloração esbranquiçada nas soluções.

As figuras denominadas por Figura 107 e Figura 108 mostram dois bráquetes após o ensaio, com aumento de 20x, do arranjo CLZN da amostra 15 depois do ensaio. Visualiza-se uma camada de óxidos em sua superfície.

A Figura 109 mostra a união soldada com solda prata entre o arco e a banda com aumento 20x do arranjo CLZN depois do ensaio da amostra número 15. Visualiza-se, também, uma camada de óxidos em sua superfície.

Figura 104 Aspecto visual de um arranjo tipo CLZN antes do ensaio com NaCl 0,9%, e com anodo de sacrificio de zinco.

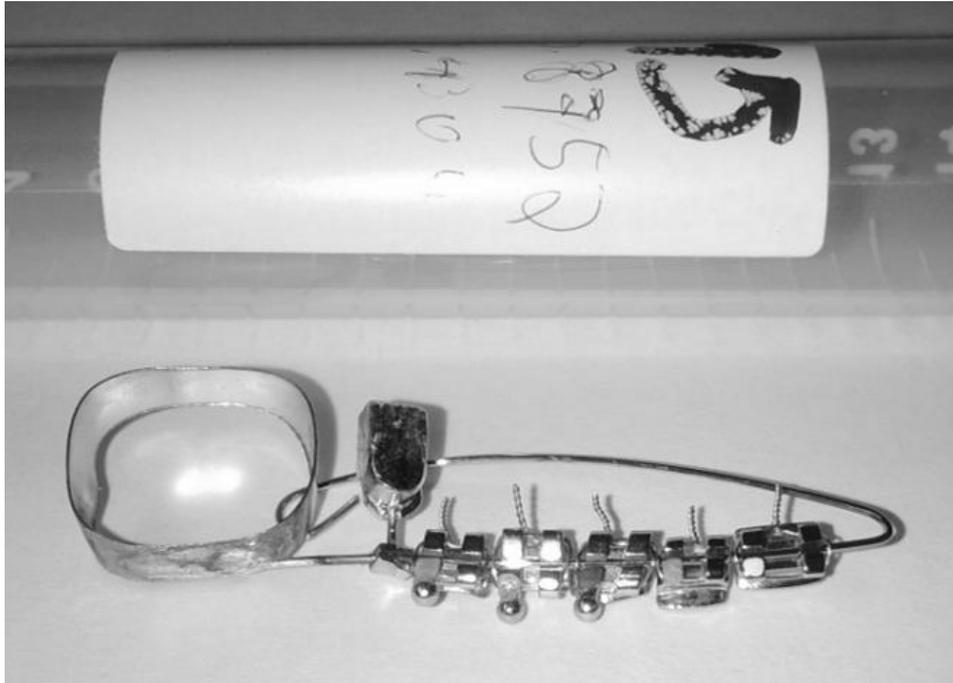


Figura 105 Aspecto visual de um arranjo tipo CLZN depois do ensaio com NaCl 0,9%, e com anodo de sacrificio de zinco.



Figura 106 Aspecto das soluções das amostras CLZN depois do ensaio com NaCl 0,9%, e com anodo de sacrifício de zinco.



Figura 107 Bráquete 1 após o ensaio, aumento 20x Arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.

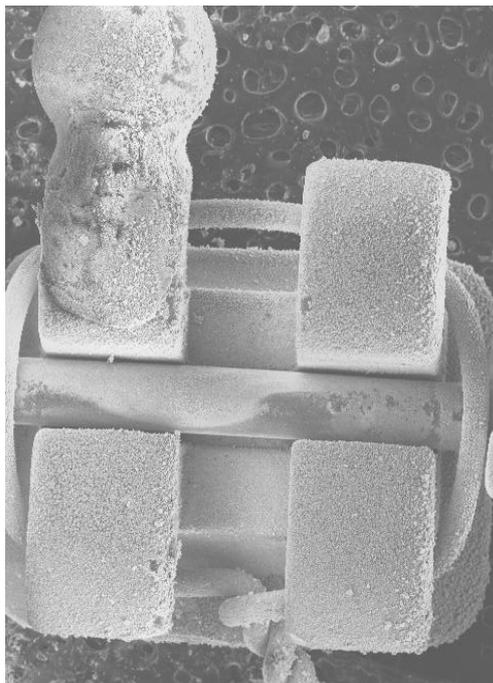


Figura 108 Bráquete 2 após o ensaio, aumento 20x Arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.

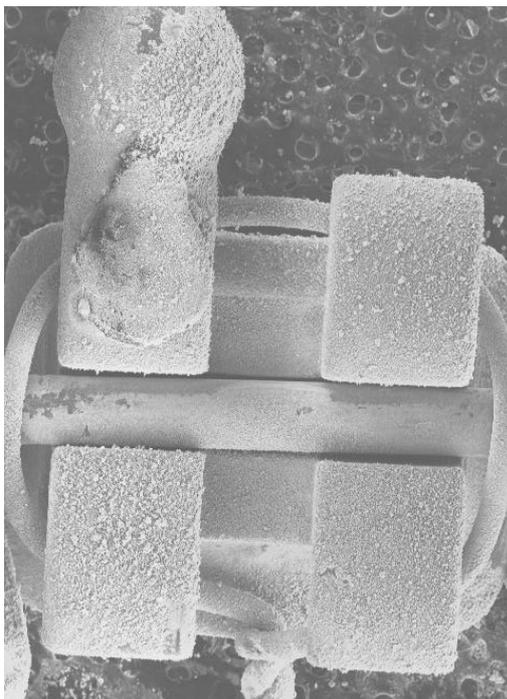
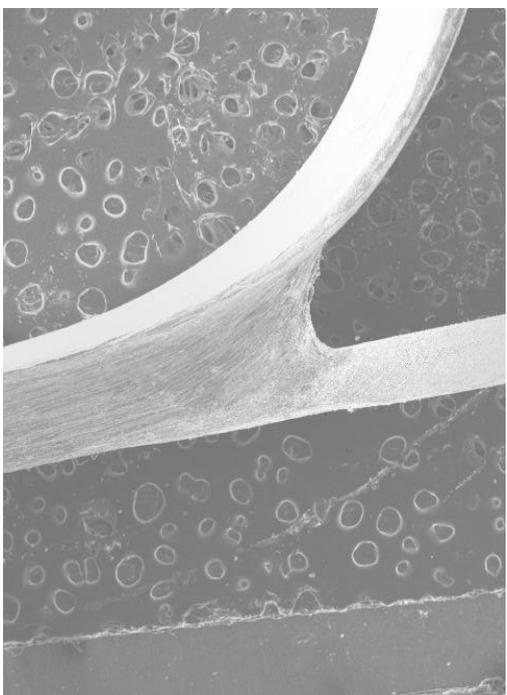


Figura 109 Solda prata entre o arco e a banda, aumento 20x, arranjo CLZN depois do ensaio, amostra número 15, em NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.



O gancho de fixação entre o arco e o anodo de sacrifício após o ensaio, com aumento 20x no arranjo CLZN da amostra número 15, em NaCl 0,9%, e com anodo de sacrifício de zinco é mostrado na Figura 110. Além da camada de óxidos na superfície, nota-se, também, que mesmo o anodo tendo sido fixado de uma forma não paralela ao arco, o contato físico e elétrico foi mantido.

A Figura 111 mostra o corpo do anodo de zinco com aumento de 20x. As figuras denominadas de Figura 112 e Figura 113 mostram o mesmo anodo com aumentos de 100x e 500x, respectivamente. Nota-se a existência uma camada de óxido sobre o anodo.

Figura 110 Gancho de fixação entre o arco e o anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.



Figura 111 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.

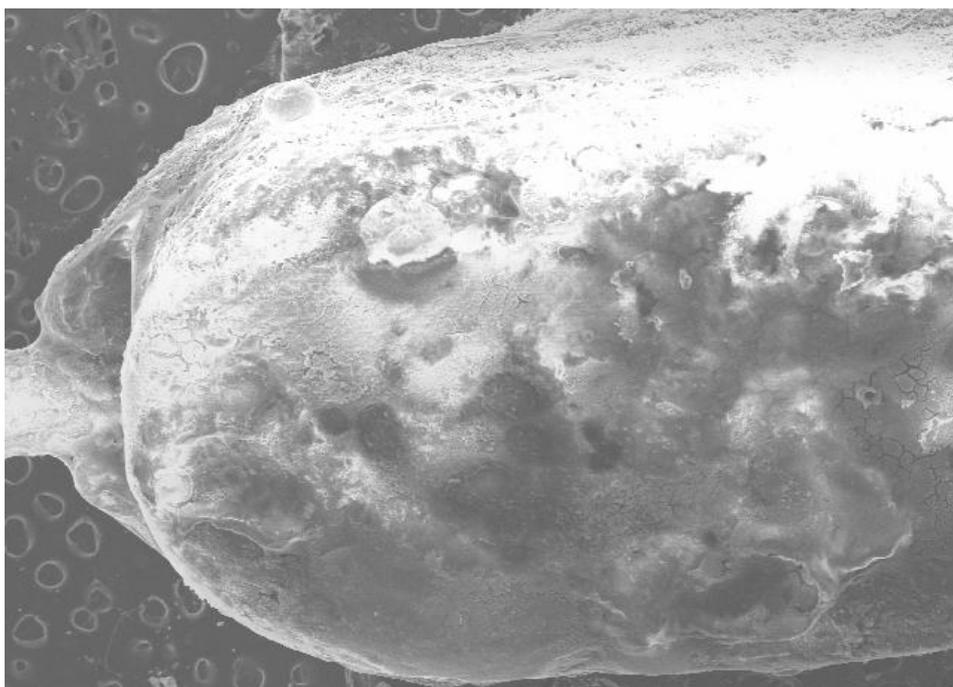


Figura 112 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.

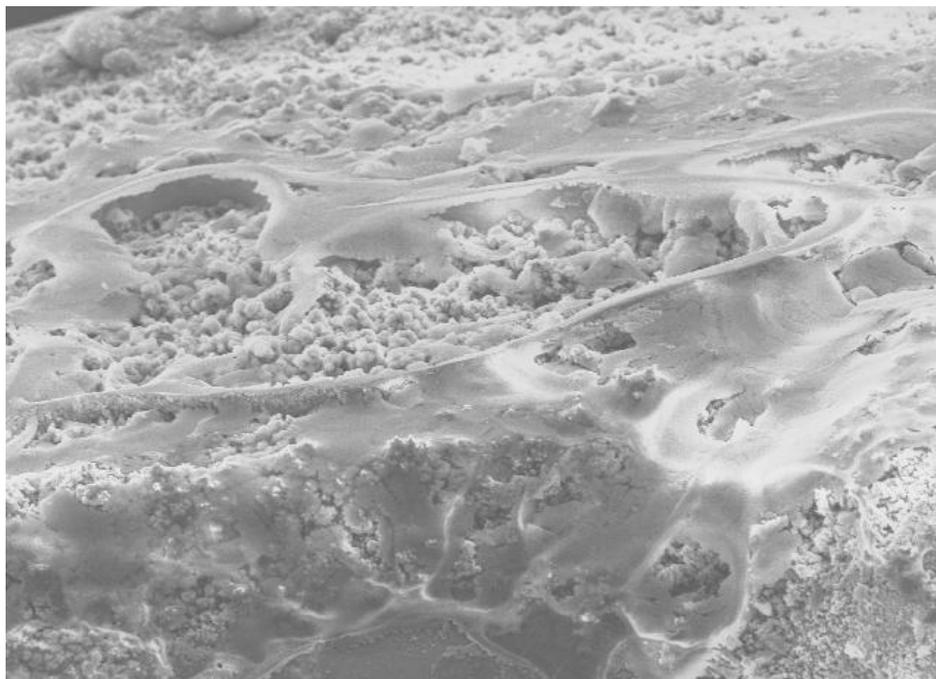
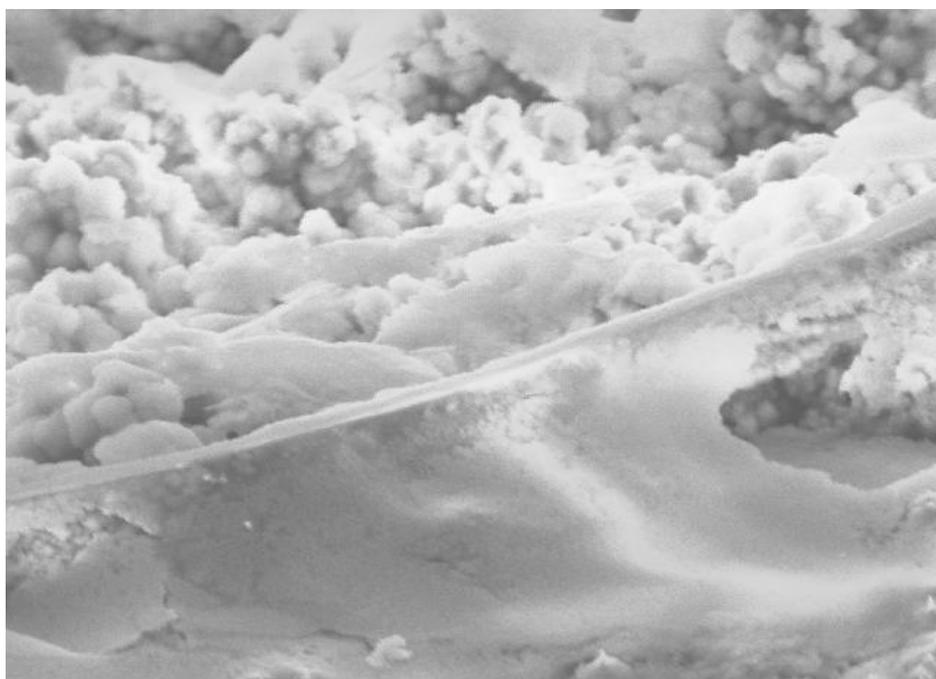


Figura 113 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 500x, arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.



O anodo foi escovado com uma esponja abrasiva para a retirada dos óxidos superficiais do zinco, que foram facilmente removidos. O anodo foi novamente analisado, como mostram as figuras denominadas por Figura 114, Figura 115 e Figura 116, que têm aumentos de 20x, 100x e 500x, respectivamente. Nelas visualiza-se o zinco metálico exposto.

Figura 114 Anodo de sacrificio escovado após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.

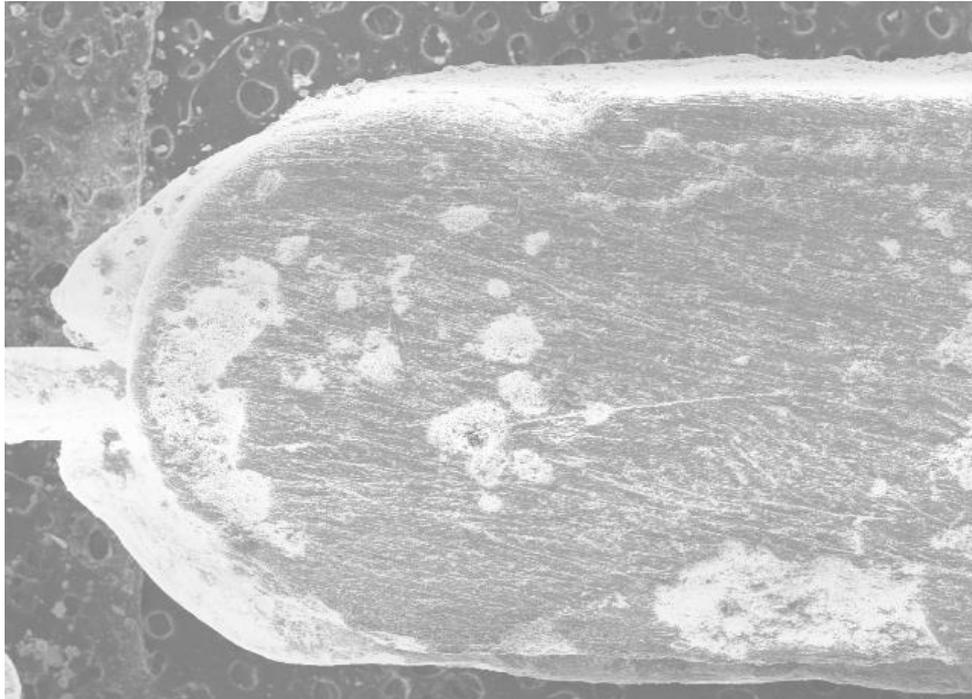


Figura 115 Anodo de sacrificio escovado após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.

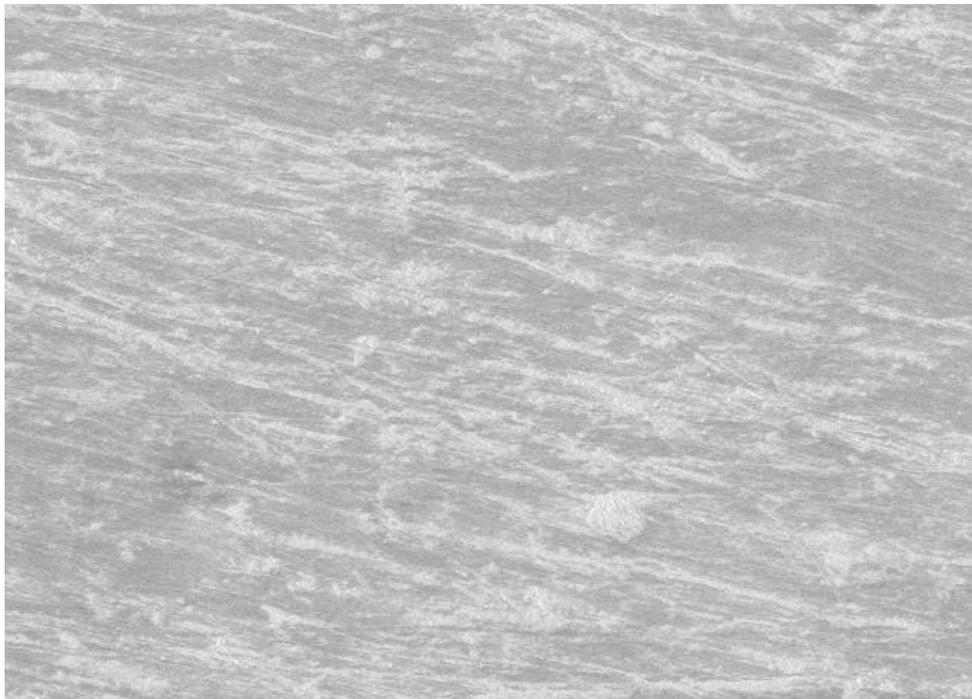
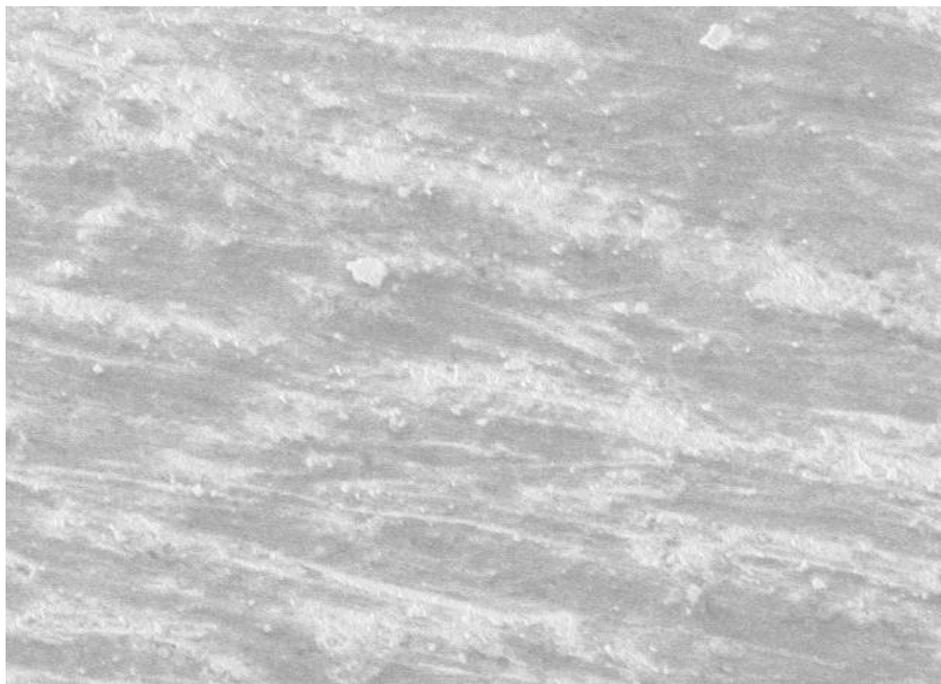


Figura 116 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLZN, amostra número 15, NaCl 0,9%, com anodo de sacrifício de zinco.



f) Análise das amostras CLFZN - (CL de cloro, F de flúor e ZN de zinco), com NaCl 0,9%+NaF 0,05% e com anodo de sacrifício de zinco.

Finalizando esta série de imagens, foi analisado o grupo das amostras números 16,17 e 18, denominado de CLFZN. As figuras indicadas como Figura 117 e Figura 118 mostram o aspecto visual de um arranjo tipo CLFZN antes e depois do ensaio. Nota-se a perda de brilho ocasionada por uma camada de óxidos superficiais, de cor clara.

A Figura 119 mostra o aspecto das soluções das amostras CLFZN depois do ensaio. Nota-se maior escurecimento que a solução CLZN e também a presença de óxidos claros no fundo dos tubos de ensaio.

As figuras denominadas por Figura 120 e Figura 121 mostram dois bráquetes após o ensaio, com aumento de 20x, do arranjo CLFZN da amostra 17 depois do ensaio. Nota-se um desprendimento de algumas partes dos óxidos que recobrem os bráquetes, mostrando sua constituição frágil.

A Figura 122 mostra a união soldada com solda prata entre o arco e a banda com aumento 20x do arranjo CLFZN depois do ensaio da amostra número 17, onde nota-se a presença de óxidos superficiais.

Figura 117 Aspecto visual de um arranjo tipo CLFZN antes do ensaio com NaCl 0,9%+NaF 0,05%, e com anodo de sacrifício de zinco.

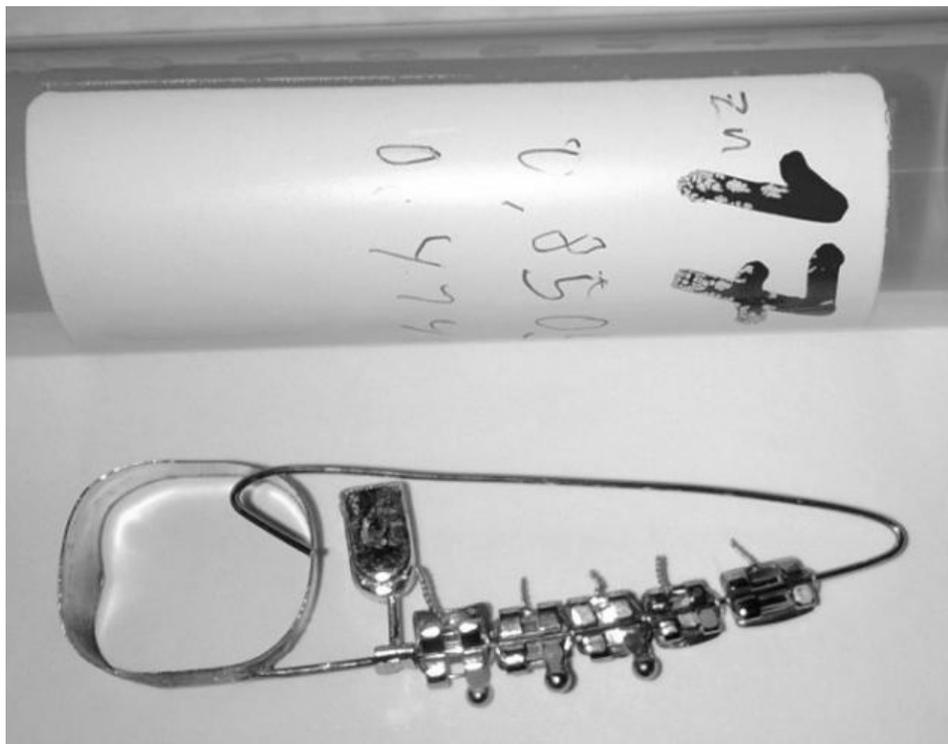


Figura 118 Aspecto visual de um arranjo tipo CLFZN depois do ensaio com NaCl 0,9%+NaF 0,05%, e com anodo de sacrifício de zinco.



Figura 119 Aspecto das soluções das amostras CLFZN depois do ensaio com NaCl 0,9%+NaF 0,05%, e com anodo de sacrifício de zinco.

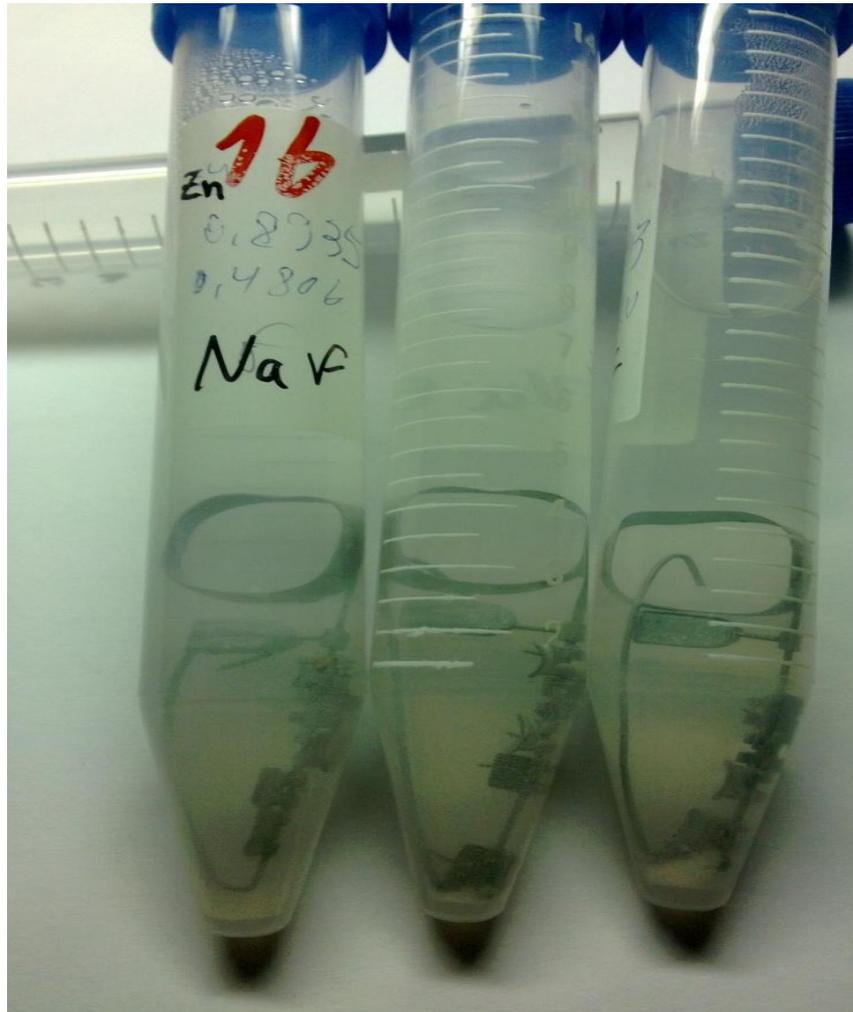


Figura 120 Bráquete 1 após o ensaio, aumento 20x Arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.

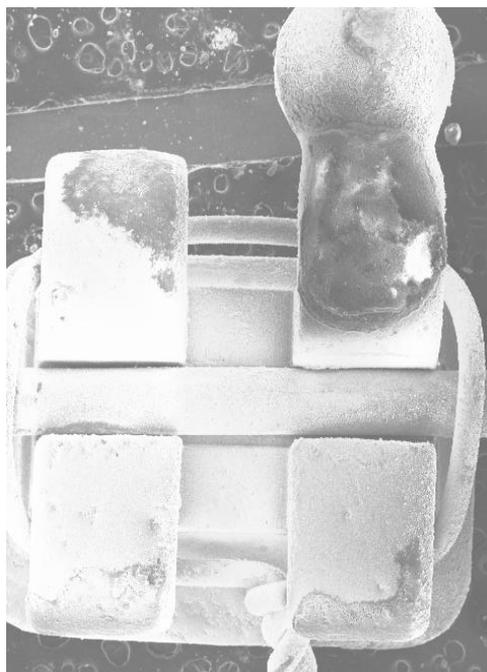


Figura 121 Bráquete 2 após o ensaio, aumento 20x Arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.

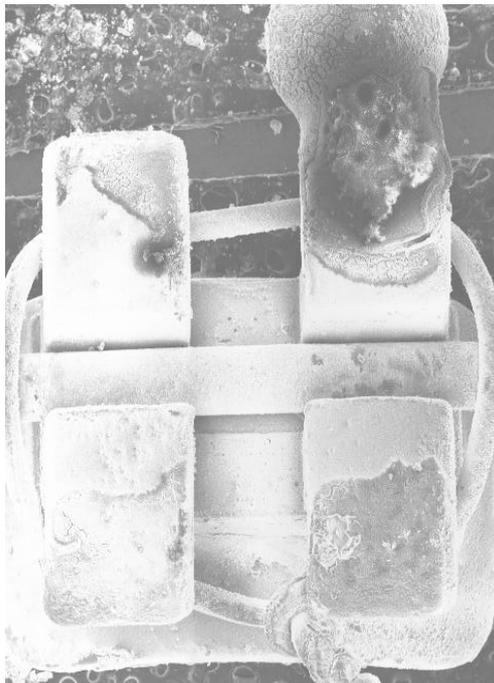
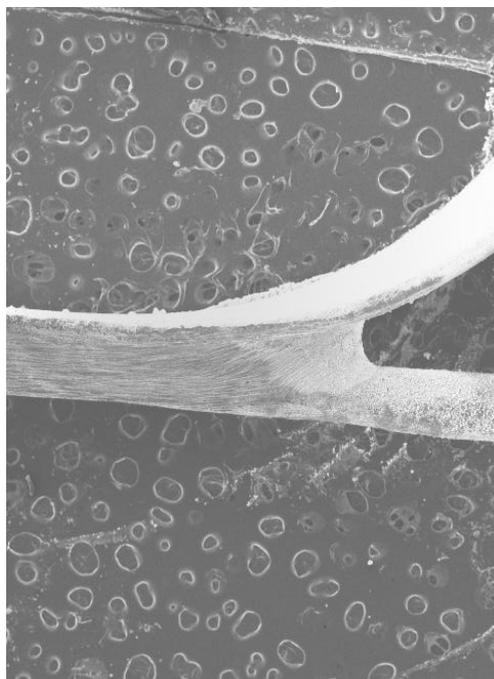


Figura 122 Solda prata entre o arco e a banda, aumento 20x, arranjo CLZN depois do ensaio, amostra número 17, em NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.



O gancho de fixação entre o arco e o anodo de sacrifício, com aumento 20x no arranjo CLFZN depois do ensaio da amostra número 17, é mostrado na Figura 123. Nele também estão depositados óxidos.

A Figura 124 mostra o corpo do anodo de zinco com aumento de 20x. As figuras denominadas de Figura 125 e Figura 126 mostram o mesmo anodo com

aumentos de 100x e 500x, respectivamente. É clara a presença de óxidos em sua superfície.

Figura 123 Gancho de fixação entre o arco e o anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.

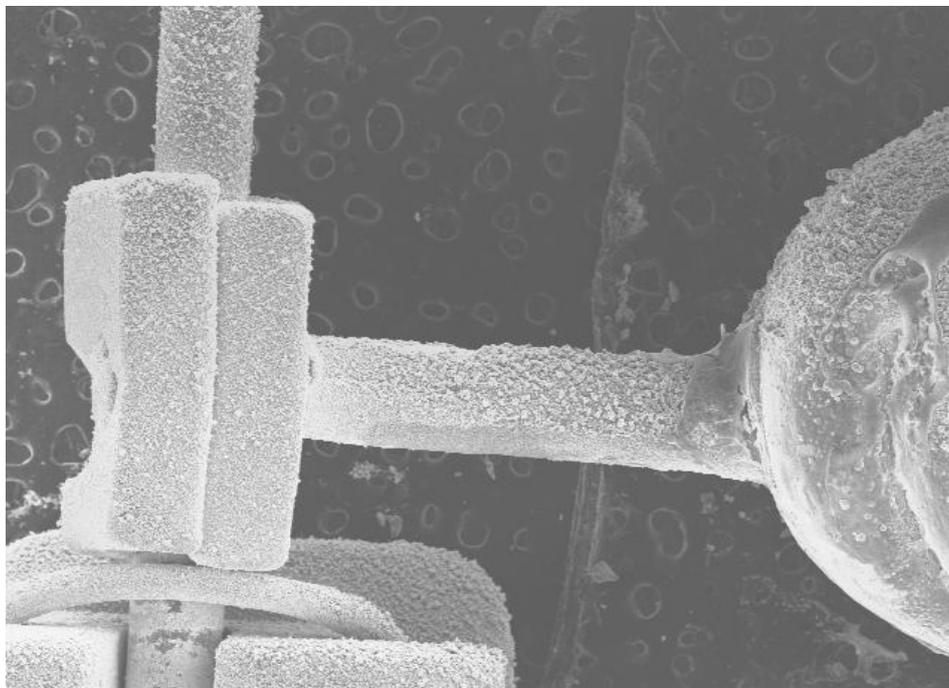


Figura 124 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.

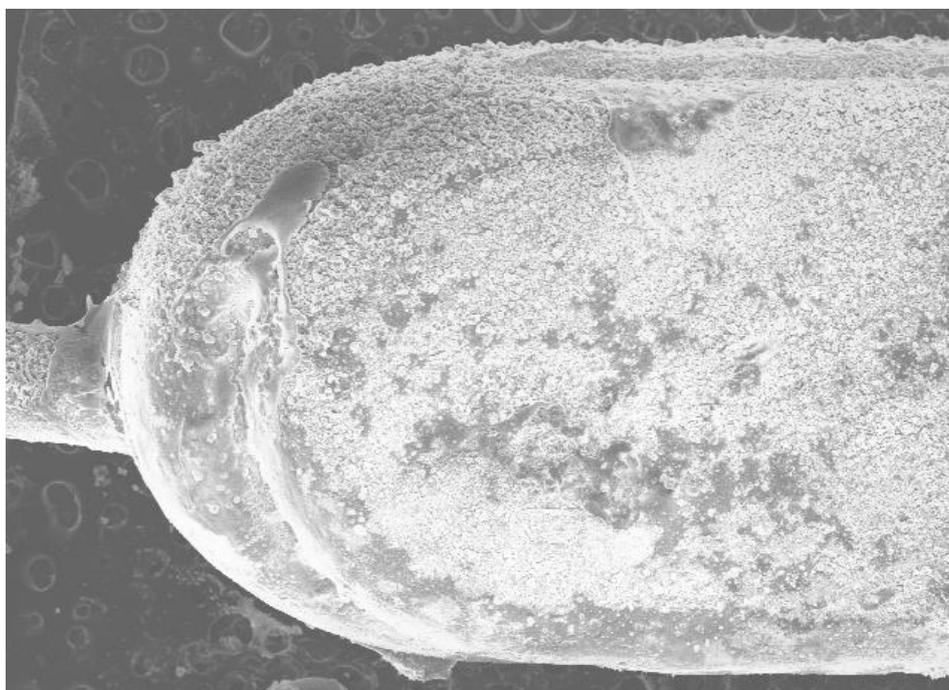


Figura 125 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.

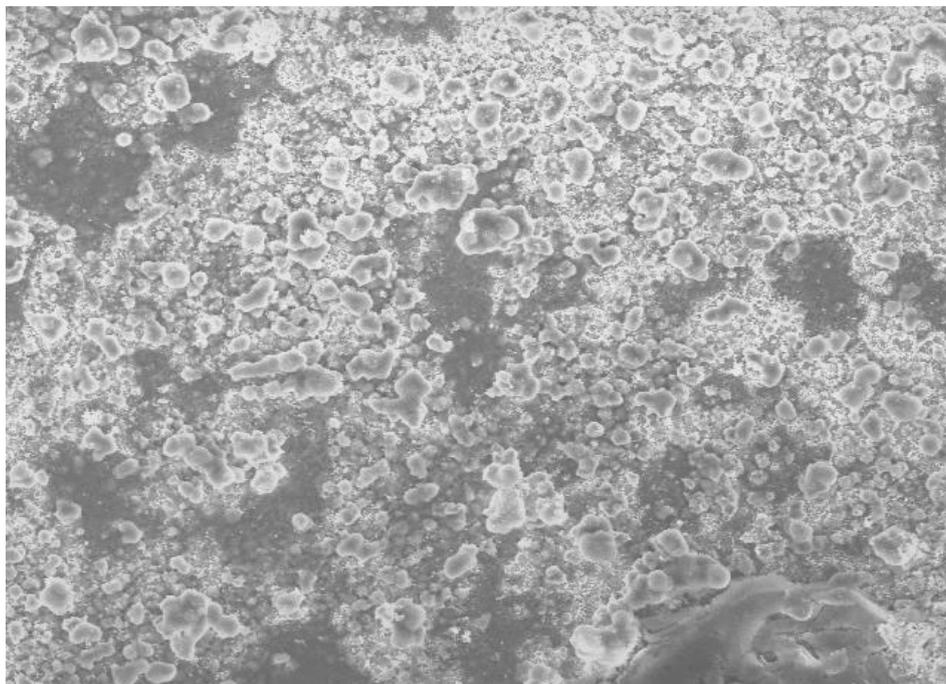
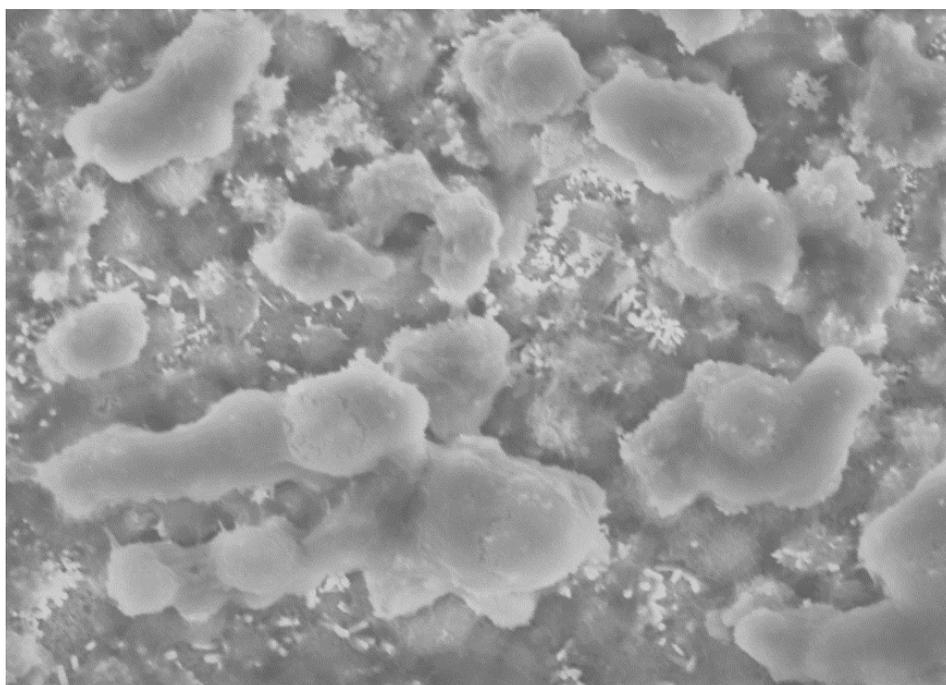


Figura 126 Anodo de sacrifício após o ensaio, aumento 500x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.



O anodo foi escovado com uma esponja abrasiva para a retirada dos óxidos superficiais do zinco. O anodo foi novamente analisado, como se pode ver nas figuras denominadas por Figura 127, Figura 128 e Figura 129, que têm aumentos de 20x, 100x e 500x, respectivamente. Nelas, como em todas as outras imagens de anodos escovados, nota-se a presença do metal exposto.

Sendo, sempre, a camada de óxido de fácil remoção, fica favorecida a efetividade do anodo de sacrifício.

Figura 127 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 20x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.

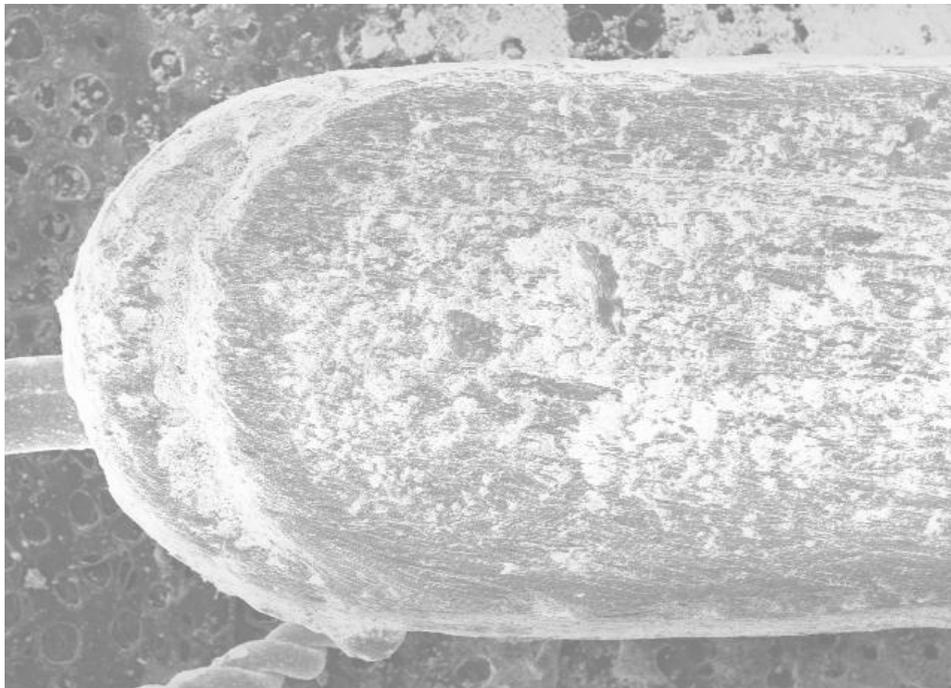


Figura 128 Anodo de sacrifício escovado após o ensaio, aumento 100x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrifício de zinco.

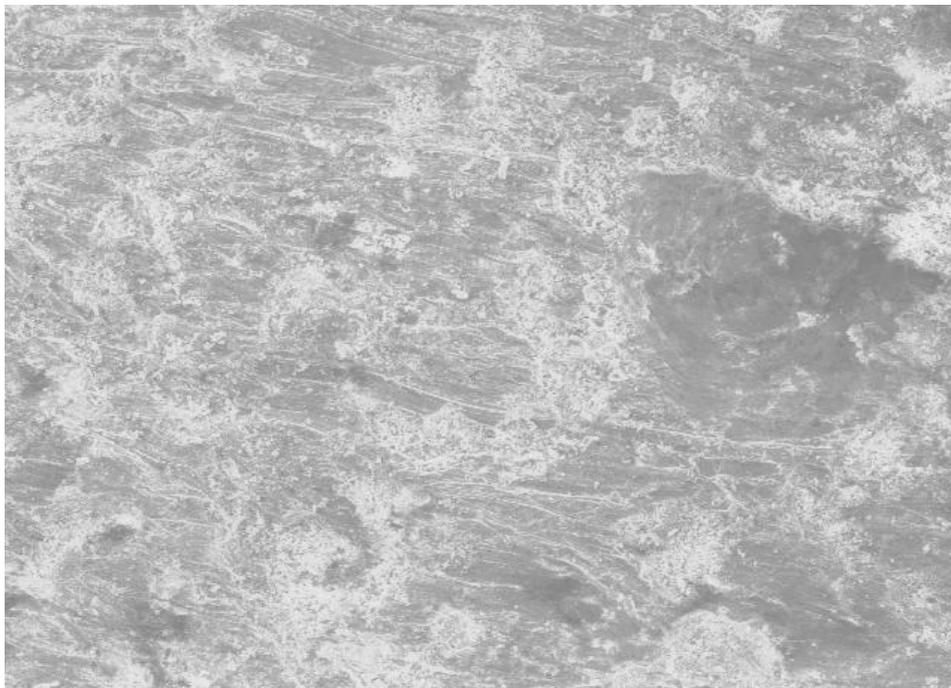


Figura 129 Anodo de sacrificio escovado após o ensaio, aumento 500x, arranjo CLFZN, amostra número 17, NaCl 0,9%+NaF 0,05%, com anodo de sacrificio de zinco.



5.2.3. Resultados dos Ensaios de Corrosão

Foram efetuados ensaios potencial de corrosão e corrente de corrosão dos anodos de magnésio e zinco em soluções NaCl 0,9% e NaCl 0,9%+NaF 0,05%, como pode ser visto nas figuras denominadas de Figura 130 e Figura 131. Notam-se alterações no potencial e na corrente devido à adição do fluoreto de sódio.

O levantamento de curvas de corrosão nas soluções NaCl 0,9% e NaCl 0,9%+NaF 0,05% do arranjo e dos anodos foi efetuado. Tais curvas podem ser vistas nas figuras denominadas por Figura 132 e Figura 133. Uma comparação entre estas duas curvas, mostra um aumento em torno de dez vezes na corrente de corrosão, evidenciando o aumento de corrosividade do fluoreto de sódio.

Figura 130 Potencial misto, onde os dois primeiros valores foram obtidos pelos anodos na solução de NaCl 0,9% e os dois segundos nas soluções NaCl 0,9%+NaF 0,05%.

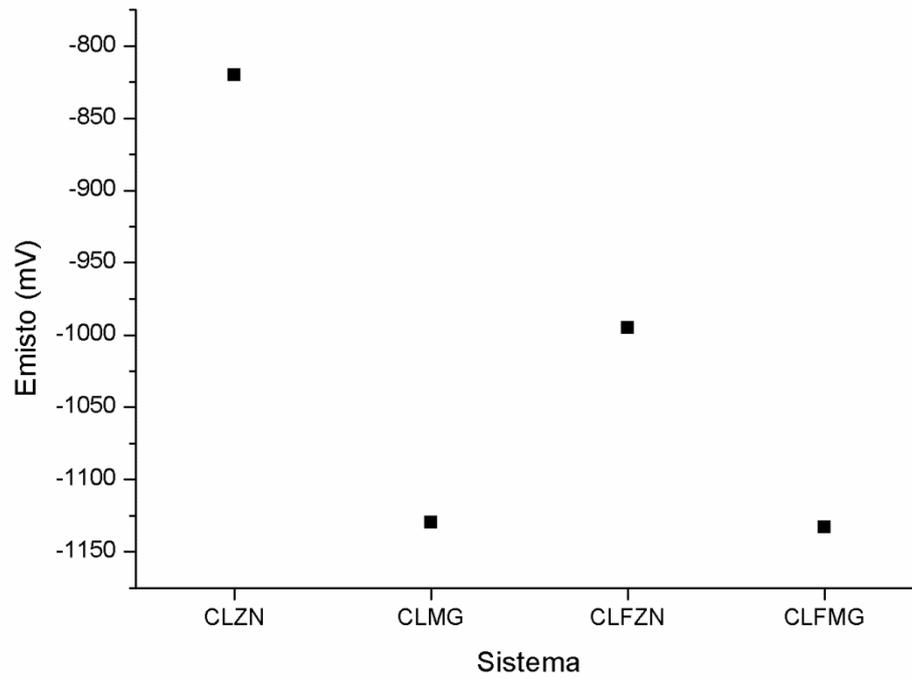


Figura 131 Corrente mista, onde os dois primeiros valores foram obtidos pelos anodos na solução de NaCl 0,9% e os dois segundos nas soluções NaCl 0,9%+NaF 0,05%.

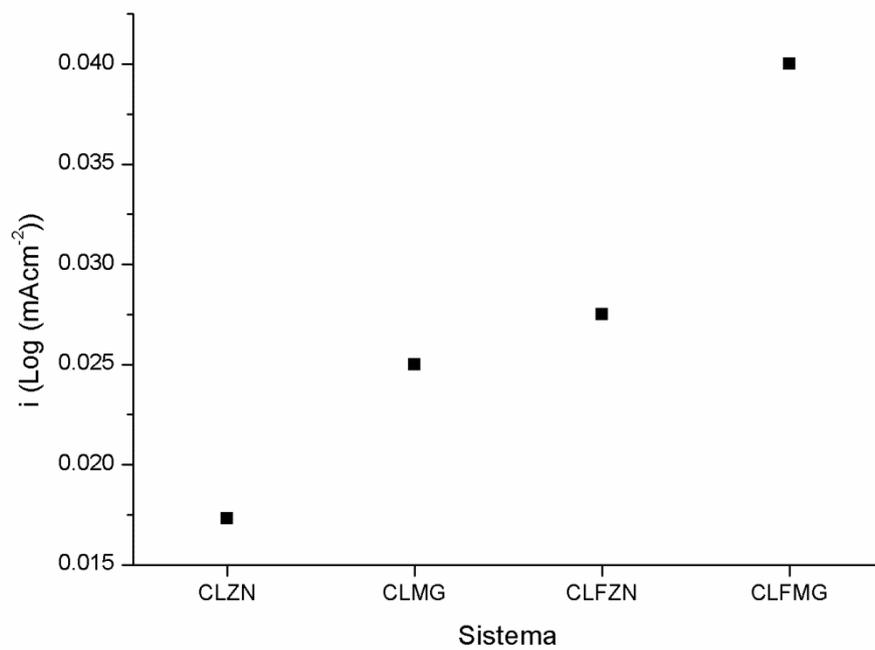


Figura 132 Sobreposição das curvas de polarização potenciodinâmicas catódica do aparelho e anódicas dos anodos de Zn e Mg em solução de NaCl 0,9% (E vs ECS)

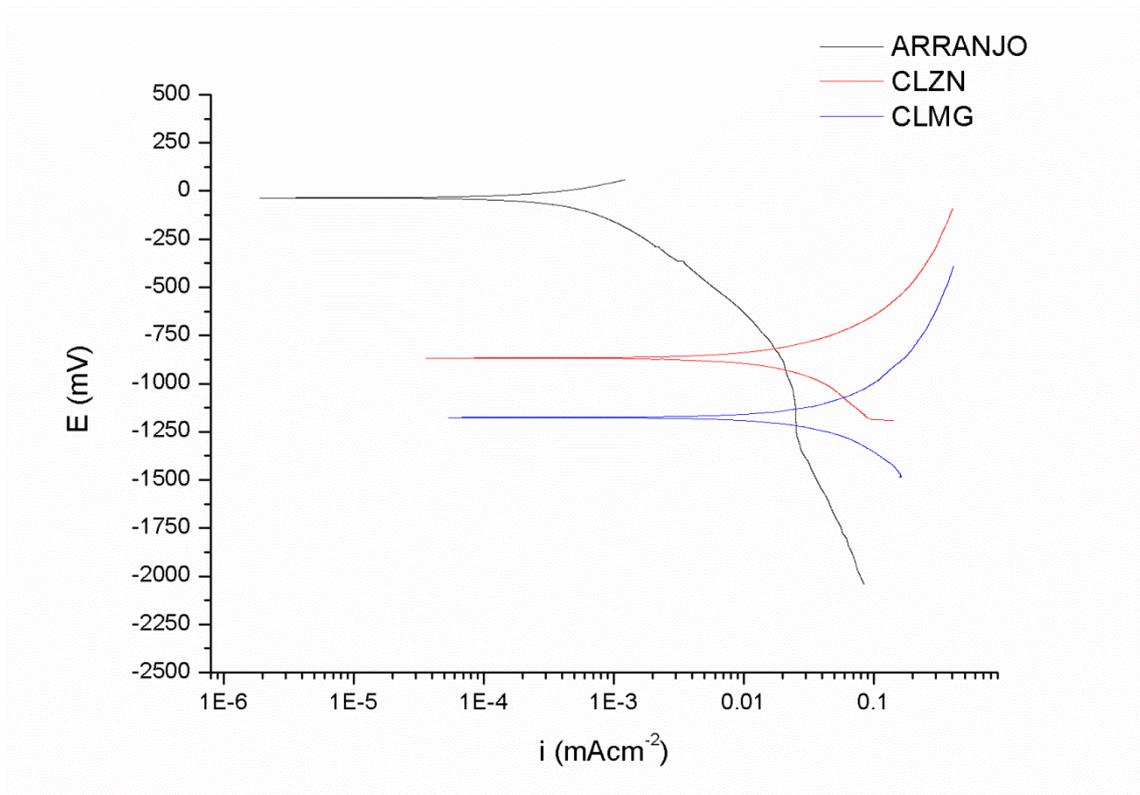
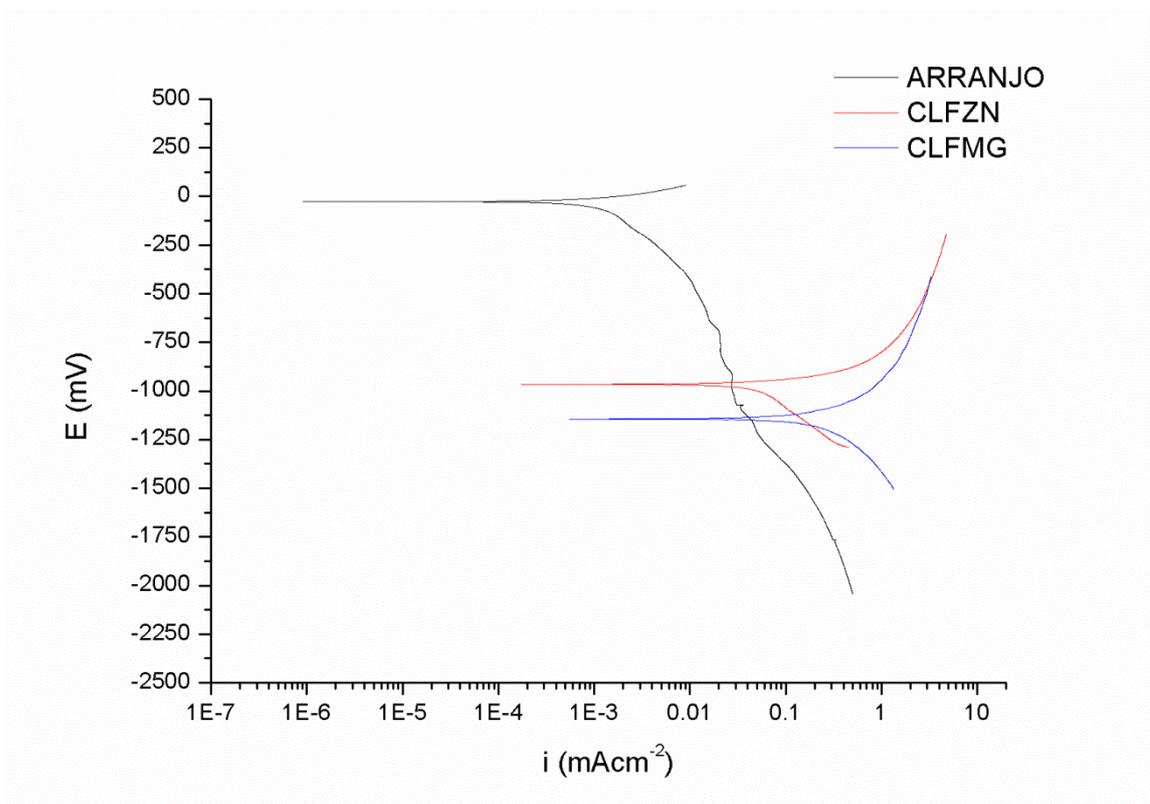


Figura 133 Sobreposição das curvas de polarização potenciodinâmicas catódica do aparelho e anódicas dos anodos de Zn e Mg em solução de NaCl 0,9% + NaF 0,05% (E vs ECS).



5.2.4. Interpretação dos Resultados dos Ensaios de Corrosão.

Na Figura 130 estão mostrados os potenciais mistos dos sistemas estudados. Observou-se para o zinco em solução de NaCl sem adição de NaF um potencial catódico de mais de 800 mV em relação ao potencial de corrosão, indicando uma proteção catódica efetiva por este anodo de sacrifício.

A adição do NaF acarretou um deslocamento do potencial catódico para 1000 mV, indicando uma melhora da proteção catódica, no entanto este efeito não pode ser interpretado sem o auxílio das densidades de corrente mista.

Observou-se um aumento das densidades de corrente de $0,017 \text{ mA/cm}^2$ para $0,025 \text{ mA/cm}^2$ no caso do Zn quando em solução contendo NaF, conforme Figura 131. Isto mostra que a adição de NaF por um lado melhora a proteção catódica deslocando o potencial do aparelho para valores mais catódicos, contudo, concomitantemente aumenta a taxa de degradação do anodo de sacrifício.

No caso do anodo de Mg não houve uma influência apreciável da adição de NaF no deslocamento do potencial misto, como visto na Figura 130. Para ambas as soluções o potencial se deslocou para -1125 mV, indicando uma proteção catódica mais efetiva utilizando anodos de Mg no lugar de anodos de Zn, independente da presença ou não de NaF.

Em contra partida houve um deslocamento de $0,027 \text{ mA/cm}^2$ para $0,040 \text{ mA/cm}^2$ nas densidades de corrente mistas, mostrando que o anodo de Mg se degrada numa taxa mais elevada quando em presença de NaF, conforme Figura 131.

A partir das curvas de polarização potenciodinâmicas mostrados nas figuras indicadas como Figura 132 e Figura 133, não se observou mudança significativa no potencial de corrosão de nenhum dos metais com a adição do NaF na solução.

No entanto, observou-se um deslocamento das densidades de corrente, tanto catódicas, no caso do aparelho, quanto anódicas, no caso dos anodos. Isto indica um aumento da corrosividade da solução com a adição do NaF.

5.2.5. Resultados da Variação de Massa dos Arranjos e Anodos.

Os arranjos foram separados dos anodos de sacrifício e submetidos a uma limpeza com água, detergente neutro e acetona por vinte minutos com agitação ultrassônica. Após isso, foram secos com ar quente e, então, tiveram suas massas novamente avaliadas, conforme as tabelas descritas como Tabela 14, Tabela 15, Tabela 16, Tabela 17 e Tabela 18.

Tabela 14 Tabela de variação de massas dos arranjos sem anodo de sacrifício.

Arranjo	Solução Aquosa	Arranjo	Arranjo	Diferença
Sem anodo		Massa inicial	Massa final	
1	CL	0,8097	0,8092	-0,0005
2	CL	0,8701	0,8692	-0,0009
3	CL	0,8662	0,8660	-0,0002
4	CLF	0,8953	0,8948	-0,0005
5	CLF	0,8882	0,8876	-0,0006
6	CLF	0,9014	0,9010	-0,0004

Tabela 15 Variação de massas dos arranjos com anodo de sacrifício de Mg.

Arranjo	Solução Aquosa	Arranjo	Arranjo	Diferença
Mg		Massa inicial	Massa final	
7	CLMG	0,8419	0,8417	-0,0002
8	CLMG	0,8572	0,8571	-0,0001
9	CLMG	0,8385	0,8384	-0,0001
10	CLFMG	0,8487	0,8481	-0,0006
11	CLFMG	0,8308	0,8302	-0,0006
12	CLFMG	0,8755	0,8752	-0,0003

Tabela 16 Variação de massas dos anodos de sacrifício de Mg.

Anodo	Solução Aquosa	Anodo	Anodo	Diferença
		Massa inicial	Massa final	
7	CLMG	0,1232	0,1226	-0,0006
8	CLMG	0,1319	0,1279	-0,0040
9	CLMG	0,1337	0,1313	-0,0024
10	CLFMG	0,1239	0,1189	-0,0050
11	CLFMG	0,1456	0,1436	-0,0020
12	CLFMG	0,1221	0,1194	-0,0027

Tabela 17 Variação de massas dos arranjos com anodo de sacrifício de Zn.

Arranjo	Solução Aquosa	Arranjo	Arranjo	Diferença
		Massa inicial	Massa final	
13	CLZN	0,8857	0,8883	+0,0026
14	CLZN	0,8952	0,8993	+0,0041
15	CLZN	0,8752	0,8741	-0,0011
16	CLFZN	0,8935	0,8988	+0,0053
17	CLFZN	0,8505	0,8546	+0,0041
18	CLFZN	0,8343	0,8406	+0,0063

Tabela 18 Variação de massas dos anodos de sacrifício de Zn.

Anodo	Solução Aquosa	Anodo	Anodo	Diferença
		Massa inicial	Massa final	
13	CLZN	0,4070	0,3940	-0,0130
14	CLZN	0,4050	0,3920	-0,0130
15	CLZN	0,4309	0,4192	-0,0117
16	CLFZN	0,4806	0,4695	-0,0111
17	CLFZN	0,4140	0,4019	-0,0121
18	CLFZN	0,4520	0,4413	-0,0107

5.2.6. Resultados das Análises de Liberação de Níquel

A Tabela 19 mostra os resultados das análises de liberação de níquel dos arranjos das amostras CL números 1 a 3 e CLF de números 4 a 6. A análise foi realizada por EAA, (Espectrometria de Absorção Atômica) em Chama de Ar e Acetileno. Tal equipamento foi utilizado devido à concentração de níquel extrapolar os limites de detecção do EAA Eletrotérmica.

Tabela 19 Resultados das Análises de Liberação de Níquel por EAA , (Espectrometria de Absorção Atômica) Método: Chama Ar – Acetileno. LD (Limite de Detecção) = 0,038 (miligramas / litro)

Amostra	Solução Aquosa	Resultado (miligramas / litro)
1	CL	0,550
2	CL	0,317
3	CL	0,663
4	CLF	1,80
5	CLF	1,70
6	CLF	1,77

A Tabela 20 mostra os resultados das análises de liberação de níquel por Espectrometria de Absorção Atômica, usando o método eletrotérmico das amostras 7 a 18 e das soluções de controle, sem contato com os aparelhos, numeradas como 20 e 21.

Tabela 20 Resultados das Análises de Liberação de Níquel por EAA , (Espectrometria de Absorção Atômica) Método Eletrotérmica . LD (Limite de Detecção) = 0,587 (microgramas / litro). ND= Não detectado= ND menor que LD.

Amostra	Resultado (microgramas / litro)
7	ND
8	ND
9	ND
10	ND
11	ND
12	ND
13	ND
14	ND
15	ND
16	ND
17	ND
18	ND
20 NaCl	ND
21 NaCl NaF	ND

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Não foram observados sinais aparentes de corrosão nos artefatos odontológicos, somente um leve escurecimento na região da solda prata.

As soluções com anodos de sacrifício apresentaram partículas em suspensão provenientes da corrosão dos anodos de sacrifício.

Analisando a Tabela 9 verifica-se a existência de uma quantidade maior de níquel na solução 11,5% de NaCl antes dos experimentos.

Nas tabelas indicadas por Tabela 10 e Tabela 11, percebe-se que a quantidade de níquel nas soluções de 0,9% NaCl e de água do mar sintética, tiveram uma redução em torno de 50% em sua concentração. Tal fato valida o método de proteção catódica por anodos de sacrifício na diminuição da quantidade de níquel liberada pelos aparelhos ortodônticos.

Na Tabela 10 pode-se ver que ocorreu uma maior diminuição na quantidade de níquel liberado pelos aparelhos protegidos. Esta situação é a que mais se assemelha à situação de real utilização, pois a salinidade da saliva é aproximadamente 0,9% de NaCl.

A Tabela 11 também é bem relevante, pois a salinidade do mar é por vezes encontrada em certos alimentos e, também, mostra redução no teor de níquel nos aparelhos protegidos.

A Tabela 12 não mostra variação na quantidade de níquel liberada, mas isto não invalida o método, pois dificilmente esta solução será encontrada em uma cavidade bucal. Os anodos desta tabela desintegraram-se ao serem tocados. Isto pode significar que também já não estavam mais totalmente ativos, com bom contato elétrico, no momento do fim do ensaio.

A Tabela 13 mostra a variação de massa dos anodos de sacrifício, onde se pode ver que o alumínio teve um ganho de massa, causado por óxidos aderidos ao orifício do mesmo. A menor perda de massa foi verificada nos anodos Evinrude seguido pelo zinco. Os anodos de magnésio mostraram a maior perda de massa, chegando a serem totalmente consumidos.

Não foram observados sinais aparentes de corrosão nos artefatos odontológicos.

Finalmente conclui-se que o método dos anodos de sacrifício para a proteção catódica em aparelhos ortodônticos, conforme o procedimento da primeira etapa, é uma forma eficaz de proteção e tem a capacidade de diminuir a liberação de níquel pelos aparelhos protegidos.

6.2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA.

6.2.1 Discussão dos Resultados Visuais.

Foi observado um leve escurecimento na região da solda prata, e não foram encontrados sinais aparentes de corrosão nos artefatos odontológicos.

As soluções sem anodos de sacrifício apresentaram partículas em suspensão provenientes da corrosão dos arranjos. Estas partículas podem ser vistas mais acentuadamente na Figura 74 que possui a adição de fluoreto. A Figura 68 apresenta aspecto mais límpido.

As soluções com anodos de sacrifício apresentaram partículas em suspensão provenientes da corrosão dos anodos de sacrifício. Estas partículas foram encontradas sedimentadas sobre os arranjos, em suspensão e, também, sedimentadas nas respectivas soluções após o ensaio.

Nota-se uma coloração diferenciada entre os particulados nas soluções com anodos de sacrifício de zinco e de magnésio. O zinco apresenta uma coloração mais clara, de aspecto leitoso, como pode se visto na Figura 106. O magnésio apresenta uma coloração acinzentada conforme Figura 80.

Isto pode ser um fator importante na sua utilização na cavidade bucal devido ao fator estético, pois não só as soluções possuem coloração diferenciada, mas sim os próprios anodos seguem o mesmo padrão.

Os anodos de zinco ao serem escovados para ter sua camada de óxidos removida, revelam um tom prateado, ao passo que o magnésio revela um tom acinzentado.

6.2.2 Discussão dos Resultados das Curvas de Polarização Potenciodinâmicas.

Conforme o levantamento do potencial de corrosão dos anodos em soluções NaCl 0,9% e NaCl 0,9%+NaF 0,05%, como pode ser visto na Figura 130, o magnésio não sofreu alteração com a adição de NaF, ao passo que o zinco teve uma queda de aproximadamente 175 mV.

Segundo o levantamento da corrente de corrosão dos anodos em soluções NaCl 0,9% e NaCl 0,9%+NaF 0,05%, como pode ser visto na Figura 131, o magnésio com a adição de NaF teve um aumento de 0,015 mA/cm², ao passo que o zinco teve um aumento de aproximadamente 0,010 mA/cm².

O levantamento das curvas de polarização nas soluções NaCl 0,9% e NaCl 0,9%+NaF 0,05% do arranjo e dos anodos, nos mostram que a adição de NaF aumenta o valor da corrente em torno de dez vezes. Tal aumento pode ser visto nas figuras denominadas por Figura 132 e Figura 133, isto significa, então, um aumento da corrosividade causado pela adição de NaF.

6.2.3 Discussão dos Resultados das Variações de Massa.

Foi observada variação de massa, conforme Tabela 14, a qual mostra que não houve variação de massa nos três dígitos após a vírgula, para os arranjos sem proteção. Os valores médios, o desvio padrão e a variância são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 Análise estatística da variação de massa dos arranjos de aparelhos ortodônticos das amostras CL e CLF.

CÓDIGO	NÚMERO	MÉDIA	DESVPAD	VARIÂNCIA
CL	1, 2, 3	-0,00053	0,000351	1,23E-07
CLF	4, 5, 6,	-0,0005	0,0001	1,00E-08

Foi observada variação de massa, conforme Tabela 15, a qual mostra que não houve variação de massa nos três primeiros dígitos após a vírgula, para os arranjos protegidos com anodo de magnésio. Os valores médios, o desvio padrão e a variância são mostrados na Tabela 22 nas linhas CLMG E CLFMG.

Foi observada variação de massa, conforme Tabela 17, a qual mostra que não houve variação de massa nos dois primeiros dígitos após a vírgula, para os arranjos protegidos com anodo de magnésio. Os valores médios, o desvio padrão e

a variância são mostrados na Tabela 22 nas linhas CLZN E CLFZN. Ainda na Tabela 17, desprezando-se a amostra 15, todas as outras tiveram um ganho de massa, identificadas com sinal positivo. Tal ganho de massa, provavelmente, deveu-se à impossibilidade de remoção total dos óxidos aderidos ao arranjo, em seus poros e áreas de retenção mecânica.

Tabela 22 Análise estatística da variação de massa dos arranjos de aparelhos ortodônticos das amostras CLMG, CLFMG, CLZN e CLFZN.

CÓDIGO	NÚMERO	MÉDIA	DESVPAD	VARIÂNCIA
CLMG	7, 8, 9,	-0,00013	5,7735E-05	3,33E-09
CLFMG	10, 11, 12	-0,0005	0,00017321	3,00E-08
CLZN	13, 14, 15	0,001867	0,00267644	7,16E-06
CLFZN	16, 17, 18	0,005233	0,00110151	1,21E-06

Os anodos de sacrifício cumpriram com sua função no arranjo, não sendo encontrados sinais de perda de efetividade pela falta de contato elétrico ou falta de massa disponível para proteção. O contato elétrico pode ser verificado nas imagens do MEV dos anodos, que mostram a interface de ligação entre o gancho e o anodo, nas imagens denominadas por Figura 84, Figura 97, Figura 110 e Figura 123.

A massa metálica ainda disponível pode ser vista nos anodos de sacrifício, escovados, nas imagens denominadas por Figura 88, Figura 101, Figura 114 e Figura 127.

As variações de massa dos anodos de magnésio foram mostradas na Tabela 16, a qual indica que não houve variação nas duas primeiras casas decimais. Os valores estatísticos da média, desvio padrão e variância são mostrados na Tabela 23, nas linhas com o código CLMG e CLFMG.

Tabela 23 Análise estatística da variação de massa dos anodos de magnésio e zinco das amostras CLMG, CLFMG, CLZN e CLFZN.

CÓDIGO	NÚMERO	MÉDIA	DESVPAD	VARIÂNCIA
CLMG	7, 8, 9,	-0,00233	0,00170098	2,89E-06
CLFMG	10, 11, 12	-0,00323	0,0015695	2,46E-06
CLZN	13, 14, 15	-0,01257	0,00075056	5,63E-07
CLFZN	16, 17, 18	-0,0113	0,00072111	5,20E-07

As variações de massa dos anodos de zinco foram mostradas na Tabela 18, a qual apresenta que não houve variação na primeira casa decimal. Os valores

estatísticos da média, desvio padrão e variância são mostrados na Tabela 23 nas linhas com o código CLZN e CLFZN.

6.2.4 Discussão dos Resultados da Liberação de Níquel.

A Tabela 24 nos mostra um aumento da liberação de níquel de 0,51 ppb para 1,75 ppb pela adição de NaF. Esta mesma tabela nos mostra as variáveis estatísticas de média, desvio padrão e variância.

Tabela 24 Análise estatística da liberação de níquel em ppm da Tabela 19

CÓDIGO	NÚMERO	MÉDIA	DESVPAD	VARIÂNCIA
CL	1, 2, 3	0,51	0,176434124	0,031129
CLF	4, 5, 6	1,75	0,051316014	0,002633

Os dados da Tabela 20 mostram que a quantidade de níquel nas amostras com anodos de sacrifício estão abaixo do limite de detecção do equipamento, que são 0,587 microgramas por litro, ou ppb, o mesmo acontecendo nas soluções de controle, que não tiveram contato com os arranjos.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi constatada a necessidade do emprego de proteção catódica em aparelhos ortodônticos, na área da Odontologia, de forma semelhante ao empregado na área da Engenharia.

As soluções com anodos de sacrifício apresentaram mais partículas em suspensão do que as sem anodo de sacrifício, provavelmente provenientes da corrosão dos anodos de sacrifício.

Os anodos de zinco poderão ter uma vantagem estética em possíveis futuras aplicações, devido à coloração leitosa de seu óxido, quando comparado ao magnésio, que apresentou uma coloração mais acinzentada.

Não foi encontrada patente nacional similar à patente proposta neste trabalho, fato que resultou, então em um pedido de patente nacional, em conjunto com a UFRGS, que pode ser visto nos APÊNDICES 1 e 2. Este fato sugere inovação na área pesquisada a nível nacional.

O APÊNDICE 3 mostra uma busca no Escritório Europeu de Patentes (European Patent Office) realizada em 06/04/2015, onde foram procuradas patentes semelhantes sobre alergia ou toxicidade em relação ao níquel. Tal pesquisa não retornou patente semelhante, mostrando o ineditismo deste trabalho também no Escritório Europeu de Patentes.

8 CONCLUSÕES

Conclui-se que o método dos anodos de sacrifício para a proteção catódica em aparelhos ortodônticos, conforme o procedimento da primeira etapa, é uma forma eficaz de proteção e tem capacidade de diminuir em torno de 50% a liberação de níquel pelos aparelhos protegidos, até a salinidade de 3,5% de cloreto de sódio.

A segunda etapa de testes conclui que a adição de 0,05% de fluoreto de sódio aos 0,9% de cloreto de sódio, aumenta a liberação de níquel nos arranjos sem proteção anódica de 0,51 a 1,75 mg/L, sendo uma solução mais corrosiva que a isenta de fluoreto de sódio.

Conclui-se, também, que o método dos anodos de sacrifício para a proteção catódica em aparelhos ortodônticos conforme o procedimento da segunda etapa é uma forma eficaz de proteção e tem capacidade de diminuir a liberação de níquel pelos aparelhos protegidos a níveis abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado na análise, mesmo com a adição de fluoreto de sódio.

A menor liberação de níquel verificada na segunda etapa de ensaios está associada à ligação elétrica mais efetiva entre o arranjo ortodôntico e os anodos de sacrifício.

Tanto o magnésio quanto o zinco utilizados como anodos de sacrifício, fornecem uma proteção catódica suficiente para proteger as soluções NaCl 0,9% e NaCl 0,9%+NaF 0,05% da contaminação por níquel oriunda do aparelho ortodôntico.

Para as condições ensaiadas, os valores de contaminação com níquel na solução, que estavam na faixa de 0,317 a 1,80 mg/L, foram reduzidos para valores inferiores a 0,000587 mg/L, que é o limite de detecção do equipamento utilizado. Estes números são provas da eficácia do método proposto, validando o mesmo.

9 COMENTÁRIOS

O método dos anodos de sacrifício para a proteção catódica em aparelhos ortodônticos conforme o procedimento da segunda etapa é uma forma eficaz de proteção e tem capacidade de diminuir a liberação de níquel pelos aparelhos protegidos a níveis abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado na análise, mesmo com a adição de fluoreto de sódio.

Esta menor liberação de níquel, minimizaria efeitos alergênicos nas pessoas que possuem alergia ao níquel, sugere-se, então, a continuidade dos ensaios *in vitro*, em animais e em humanos para proporcionar uma melhora na qualidade de vida em pessoas com alergia ao níquel.

Como a alergia ao níquel do aparelho ortodôntico é proveniente de contatos anteriores com este metal em pessoas alérgicas, as pessoas que nunca tiveram contato com o níquel e utilizarem um aparelho ortodôntico com proteção catódica, talvez não desenvolvam alergia ao níquel pelo uso do aparelho ortodôntico.

Quanto aos metais dos anodos de sacrifício, é sugerido que trabalhos futuros avaliem a possível toxicidade do magnésio e zinco, na cavidade bucal, mesmo sabendo que essa quantidade é muito inferior à quantidade ingerida na alimentação. Estes metais são utilizados em suplementos alimentares, e problemas relacionados a eles estão relacionados com sua ausência na alimentação e não em sua presença, como é o caso do níquel.

Testes de citotoxicidade comparativa, entre arranjos com e sem proteção catódica, utilizando microorganismos que apresentam características genéticas e bioquímicas semelhantes às células humanas, poderão dar continuidade aos estudos.

REFERÊNCIAS

- ANUSAVICE. **Science of Dental Materials 10th ed.** USA: W.B. Saunders Company, 1996.
- ANUSAVICE, K. J. **Phillips, materiais dentários.** Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.
- ASTM-D1141 -98e1 Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water
- ASTM-G102, 89 (Reapproved 2010). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- BAKHTARI, ARASH; BRADLEY, THOMAS GERALD; LOBB, WILLIAM K.; BERZINS, DAVID W. A. Galvanic corrosion between various combinations of orthodontic brackets and archwires. **AJO-DO**, Los Angeles, June 2011. 25-31.
- BARRET, R. D.; BISHARA, S. E.; QUINN, J. K. Biodegradation of orthodontic appliances. Part1. Biodegradation of nickel and chromium in vitro. **AJO-DO**, Iowa city, January 1993. 8-14.
- C.F.DONG, K.XIAO, X.G.LI, Y.F.CHENG. Erosion accelerated corrosion of a carbon steel-stainless steel galvanic couple in a chloride solution. **Wear**, Beijing, 24 sep 2010. 30-45.
- CARRAPATOSO, ISABEL; LOUREIRO, GRAÇA; LOUREIRO, CARLOS; FARIA, EMILIA; TODO-BOM, ANA; CHIEIRA, CELSO. Dermatite endógena induzida pela ingestão de níquel. A propósito de dois casos clínicos. **Revista Portuguesa de Imunoarergologia**, Coimbra, v. XII, p. 261-270, 2004.
- CASTRO, SAÚL M; PONCES, MARIA J; LOPES, JORGE D; VASCONCELOS, MARIO; POLLMAN, MARIA. Orthodontic wires and its corrosion - The specific case of stainless steel and beta-titaniun. **Journal of Dental Sciences**, Porto, may 2014.
- CRAIG, ROBERT. G. **Materiais Dentários.** São Paulo: Livraria Santos Editora, 2006.
- FERREIRA, FLAVIO VELLINI. **Ortodontia: Diagnóstico e Planejamento Clínico.** São Paulo: Artes Médicas, 2012.
- FERREIRA, JOSÉ TARCÍSIO LIMA, **Avaliação da resistência à corrosão de materiais metálicos em aparelhos ortodônticos fixos.** Rio de Janeiro, p. 241. 2005.

FRAUNHOFER, J. A. V. **Corrosion of Ortodontic Devices**. Seminars in Orthodontics. Baltimore: W.B. Saunders Company. 1997. p. 198-205.

GENTIL, VICENTE. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GONÇALVES, TATIANA SIQUEIRA; MENEZES, LUCIANE MACEDO DE; GONZAGA, LUCIELE; SILVA, CATIELI GOBETI LINDHOLZ E RENATA MEDINA. Differences of cytotoxicity of orthodontic bands assessed by survival tests in *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, Porto Alegre, Jan 2014.

KASHIWABARA, TOSHIYA; GOTO, TAKAHARU; SATO, YUTAKA; TOMOTAKE, YORITOKI; NAGAO, KAN; ICHIKAWA, TETSUO. A new method to prevent the corrosion of dental metals during didinfection using funcional water: Sacrificial Protection. **Journal of Prosthodontic Research**, Tokio, feb 2010.

KHOURY, ELIE S; ABBOUD, MAHER; BASSIL-NASSIF, NAYLA; BOUSERHAL, JOSEPH. Effect of a two-year fluoride dacay protection protocol on titanium brackets. **International Orthodontics**, Beirut, dec 2011.

MENEZES, LUCIANE MACEDO DE; QUINTÃO, CATIA CARDOSO ABDO. The Release of Ions from Metallic Orthodontic Appliances. **Seminars in Orthodontics**, December 2010. 282-292.

MENEZES, LUCIANE MACEDO DE; SOUZA, RODRIGO MATOS DE. Biodegradação de braquetes ortodonticos: análise por microscopia eletrônica de varredura. **Dental Press J Orthod**, Porto Alegre, may 2010. 48-51.

MILHEIRO, ANA; KLEVERLAAN, CORNELIS; MURIS, JORIS; FEILZER, ALBERT; PALLAV, PREM. Nickel release from orthodontic retention wires - The action of machanical loading and PH. **Dental Materials**, Amsterdan, Dec 2011.

MOHEDANO, MARTA; ARRABAL, RAÚL; PARDO, ANGEL; PAUCAR., KARÍN. Galvanic corrosion of rare earth modified AM50 and AZ91D magnesium alloys coupled to steel and aluminium alloys. **Revista da Metalurgia**, Madrid, 16 July 2013. 13.

PARHAM, P. **O Sistema Imune**. Porto Alegre: Art Med, 2011.

PARK, H. Y.; SHEARER, T. R. In vitro release from nickel and chromium from simulated orthodontic appliances. **AJO**, Portland, v. 84, Aug 1983.

PATHAK, SHASHI S.; SHARATHKUMAR K. MENDON; MICHAEL D. BLANTON AND JAMES W. RAWLINS. Magnesium-Based Sacrificial Anode Cathodic Protection. **Metals Journal**, Hattiesburg, 14 sept 2012. 353-376.

PROFFIT, WILLIAN. R. **Ortodontia Contemporânea**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.

STAFFOLANI, N.; DAMIANI, F.; LILLI, C.; M. GUERRA, N.J. STAFFOLANI; S. BELCASTRO, P. LOCCI. Ion release from orthodontic appliances. **Jornal of Dentistry**, Perugia, April 1998. 449-454.

ANEXO 1 Análise da quantidade de níquel da primeira etapa dos ensaios

UFRGS -LEA_{MET} – Laboratório de estudos ambientais para a metalurgia

Análise por Absorção Atômica: Amostras Níquel

Equipamento de AA: VARIAN modelo: AA 240 FS

Amostras utilizadas para determinar a curva:

(003) 0,9 concentrada = 1,300ppm

(003) Al e Mg 0,9 concentrada = 0,111ppm

Curva calibração (0,5 – 1,0 – 3,0 – 5,0) ppm – Reagente: Ni padrão Merck

As amostras foram diluídas 1:10

Amostra	1º leitura (ppm)	2º leitura (ppm)	Média (ppm)
10	0,126	0,127	0,1265
11	0,037	0,076	0,0565
12	0,044	0,068	0,0485
13	0,039	0,077	0,058
14	0,058	0,082	0,070
20	0,125	0,115	0,1200
21	0,093	0,043	0,068
22	0,088	0,058	0,073
24	0,090	0,058	0,0725
20-2	0,200	0,182	0,191
22-2	0,089	0,065	0,077
23-2	0,088	0,076	0,082

30	0,163	0,162	0,1625
31	0,159	0,169	0,164
32	0,164	0,163	0,1635
33	0,154	0,144	0,149
34	0,149	0,166	0,1575
115 – 101 A - Mg	0,096	0,086	0,091
115 – 002 só	0,139	0,125	0,1295
002 só mar	0,027	0,023	0,025
002 A - Mg	0,006	0,000	0,003
NaCl soro 0,9%	0,014	0,020	0,017
115	0,089	0,079	0,084
mar	0,003	0,016	0,0095

Responsável técnica: Mariângela de Camargo

ANEXO 2 Análise da quantidade de níquel da segunda etapa dos ensaios.



INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS
CENTRO DE ECOLOGIA



Porto Alegre, 13 de janeiro de 2015.

RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 002/2015-AA.

CLIENTE: Miguel Afonso Flach.
ENDEREÇO: Willy Eugênio Fleck, 1500/172 – Porto Alegre, RS.
REQUISIÇÃO DE SERVIÇOS N°: 101/2014.

AMOSTRA

Tipo: Solução.
Data de Recebimento: 18/12/2014.

COLETA

Responsável pela coleta: Miguel Afonso Flach.
Data da coleta: 17/12/2014. **Hora da coleta:** 12h00min.
Local da coleta: Porto Alegre, RS.

RESULTADO DO ENSAIO DE Níquel (mg/L)

Amostras	Resultado
1	0,550
2	0,317
3	0,663
4	1,80
5	1,70
6	1,77

LD = Níquel = 0,038(mg/L).

METODOLOGIA: EAA/Chama Ar-Acetileno.

LEGENDA: LD = Limite de detecção.
EAA = Espectrometria de Absorção Atômica.

MÉTODO DE DIGESTÃO: Amostras digeridas pelo cliente.

NOTA: Os resultados contidos neste relatório têm significação restrita e se aplicam somente à amostra ensaiada. O Relatório de Ensaio só deverá ser reproduzido na íntegra, não deve ser parcialmente reproduzido sem a prévia autorização do Centro de Ecologia da UFRGS.

Vera Lucia Atz

Química Industrial – CRQ-V: 05201177



INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS
CENTRO DE ECOLOGIA



Porto Alegre, 13 de janeiro de 2015.

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 003/2015-AA.

CLIENTE: Miguel Afonso Flach.
ENDEREÇO: Willy Eugênio Fleck, 1500/172 – Porto Alegre, RS.
REQUISIÇÃO DE SERVIÇOS Nº: 101/2014.

AMOSTRA

Tipo: Solução.
Data de Recebimento: 18/12/2014.

COLETA

Responsável pela coleta: Miguel Afonso Flach.
Data da coleta: 17/12/2014. **Hora da coleta:** 12h00min.
Local da coleta: Porto Alegre, RS.

RESULTADO DO ENSAIO DE Níquel ($\mu\text{g/L}$)

Amostras	Resultado	Amostras	Resultado
7	ND	15	ND
8	ND	16	ND
9	ND	17	ND
10	ND	18	ND
11	ND	19	ND
12	ND	20 NaCl	ND
13	ND	21 Nap	ND
14	ND		

Obs.: As amostras com resíduos foram analisadas apenas o sobrenadante, ou seja, a fase líquida após 01(uma) hora de decomposição do resíduo sólido.

LD = Níquel = 0,587 $\mu\text{g/L}$.

METODOLOGIA: EAA/Eletrotérmica.

LEGENDA: LD = Limite de detecção.
EAA = Espectrometria de Absorção Atômica.
ND = Não detectado = ND < LD.

MÉTODO DE DIGESTÃO: Amostras digeridas pelo cliente.

NOTA: Os resultados contidos neste relatório têm significação restrita e se aplicam somente à amostra ensaiada. O Relatório de Ensaio só deverá ser reproduzido na íntegra, não deve ser parcialmente reproduzido sem a prévia autorização do Centro de Ecologia da UFRGS.

Vera Lucia Atz

Química Industrial – CRQ-V: 05201177

APÊNDICE 1 Pedido de patente

1/1

Resumo

DISPOSITIVO ORTODÔNTICO BIOCOMPATÍVEL CONFECCIONADO COM LIGA DE
MAGNÉSIO E MÉTODO DE APLICAÇÃO DO MESMO

O presente invento descreve um dispositivo ortodôntico biocompatível confeccionado com liga de magnésio anexado ao aparelho ortodôntico para reduzir a liberação de níquel na saliva bucal. O invento utiliza uma liga de magnésio conectada ao aparelho ortodôntico para minimizar a alergia ao níquel por ocasião da corrosão causada pelos fluídos bucais.

DISPOSITIVO ORTODÔNTICO BIOCOMPATÍVEL CONFECCIONADO COM LIGA DE
MAGNÉSIO E MÉTODO DE APLICAÇÃO DO MESMO

Campo da Invenção

1. O presente invento descreve um dispositivo ortodôntico biocompatível confeccionado com liga de magnésio anexado ao aparelho ortodôntico para reduzir a liberação de níquel na saliva bucal. O invento utiliza uma liga de magnésio conectada ao aparelho ortodôntico para minimizar a alergia ao níquel por ocasião da oxidação causada pelos fluídos bucais. A presente invenção tem aplicação na área da Ortodontia e em outras especialidades de Odontologia e Medicina que utilizam aço inoxidável.

Antecedentes da Invenção

2. O uso de dispositivos ortodônticos tais como grampos de fixação ou bráquetes, é bem conhecido no estado da técnica. Esses aparelhos dentários, incluindo os ortodônticos fixos e removíveis são tidos como biocompatíveis, porém muitos aparelhos ortodônticos possuem níquel em sua composição. Os materiais que contém níquel em sua composição são comercialmente conhecidos no ramo odontológico por materiais de aço inoxidável. Existem pessoas com alergia ao níquel. O presente invento caracteriza-se por utilizar uma liga de magnésio conectada ao aparelho ortodôntico para minimizar a liberação de níquel.

3. Atualmente existem inúmeras configurações de aparelhos ortodônticos. Os materiais utilizados em sua confecção incluem metais, resinas e elastômeros de diversos tipos. Os aparelhos ortodônticos podem ser removíveis ou fixos, dependendo do tipo de correção necessária e das etapas necessárias ao completo tratamento sendo, muitas vezes, ambos utilizados em um mesmo paciente. O dispositivo proposto aplica-se a ambos os tipos de aparelhos, mas principalmente em fixos.

4. Um aparelho ortodôntico fixo é constituído por vários componentes individuais. Tais componentes são os bráquetes feitos de aço inoxidável com e sem níquel, titânio, ouro e cerâmicas; bandas de aço inoxidável; uniões metálicas por meio de solda prata, solda por brasagem, solda a ponto com eletrodos de cobre e solda a laser; arcos ortodônticos feitos de aço inoxidável, fios de aço trançados, ligas de cobalto-cromo, ligas de titânio-beta, e ligas de níquel-titânio e finalmente elos de elastômero e/ou ligaduras metálicas de aço inoxidável para amarração.

5. Na corrosão química ocorre a combinação direta de elementos metálicos e não metálicos para formar compostos de várias maneiras como, por exemplo, reações de oxidação. A corrosão mais importante em materiais odontológicos é a reação eletroquímica, que ocorre na presença de algum eletrólito como água ou saliva.

6. Os aparelhos ortodônticos podem ser capazes de liberar substâncias para o corpo do paciente e a liberação de certas substâncias em quantidades adequadas pode causar toxicidade evidente, é o caso da alergia ao níquel. A corrosão do aparelho ortodôntico e liberação de níquel aumentam quando se tem várias ligas metálicas unidas fisicamente e submetidas a um meio aquoso salino, aliado ao esforço mecânico. Muitos bráquetes são fabricados através da união de várias partes de ligas diferentes por solda, que também tem composição diferente do restante do bráquete. Os bráquetes são unidos ao arco ortodôntico, que também pode ser de uma liga diferente. Tal união é feita também com fios de amarração, e sua composição também pode ser diferente do restante do aparelho. Tal combinação de ligas aumenta a liberação de níquel na saliva bucal e em pessoas alérgicas, causa alergia de contato.

7. No âmbito patentário não foram encontrados dispositivos que se assemelham a presente invenção, pois os dispositivos descritos na literatura de patentes são relacionados com hastes, grampos de fixação e bráquetes, todos para uso em ortodontia, bem como aparelhos para correção do posicionamento anormal da língua, porém sem que façam referência a dispositivos que se

proponham a reduzir a liberação de níquel. A seguir destacamos alguns desses documentos para conhecimento.

8. **Patente PI0514876-6, 01/09/2005, “Dispositivo ortodôntico para fixação em fio ortodôntico”.** Esse pedido trata de um dispositivo que é apropriado para prender um módulo de força ortodôntico em um fio ortodôntico e compreende uma parte de tampa tendo uma abertura de tamanho suficiente para receber e reter o módulo de força ortodôntico.

9. **Patente PI0401213-5, 12/04/2004, “Placa Geniana de Nouer III”.** Refere-se essa patente a um dispositivo de uso ortodôntico destinado a pacientes portadores de posicionamento anormal geniano da língua, com o objetivo de reeducar a postura viciosa da língua, desestimular o crescimento longitudinal do arco inferior, propiciar a erupção normal dos incisivos superiores e inferiores, evitar a ação modeladora da língua no sentido longitudinal, eliminar problemas de deglutição, favorecer o crescimento mandibular deficiente e reeducar toda a musculatura peribucal.

10. **Patente US6257882 B1, 10/07/2001, “Orthodontic appliances incorporating corrosion resistant nickel-based alloy”.** Trata essa patente de um método de brasagem de um primeiro componente de um aparelho ortodôntico para um segundo componente do dito aparelho, compreendendo o passo de brasagem do primeiro componente para o segundo componente através de uma liga de solda forte isenta de boro e que inclui pelo menos 50 por cento em peso de níquel. A liga de soldadura da presente invenção também pode compreender cromo, e/ou outros elementos tais como silício, fósforo e/ou semelhantes.

Sumário da Invenção

11. É um objeto da presente invenção um dispositivo ortodôntico biocompatível para ser anexado ao aparelho ortodôntico para reduzir a liberação de níquel para a saliva bucal.

12. Em uma realização preferencial o dispositivo é confeccionado em liga de magnésio.

4/6

13. Em outra realização preferencial o dispositivo é composto por três partes e possui dois tipos de materiais:
- Parte 1** - Gancho confeccionado em aço inoxidável, que servirá como fixação do dispositivo ao arco do aparelho ortodôntico.
 - Parte 2** - Cilindro confeccionado em aço inoxidável, que serve para ligar o gancho de fixação ao cilindro de liga de magnésio.
 - Parte 3** - Cilindro confeccionado em liga de magnésio.
14. É um objeto da presente invenção o uso de um dispositivo ortodôntico biocompatível confeccionado com liga de magnésio anexado ao aparelho ortodôntico para reduzir a liberação de níquel na saliva bucal.

Descrição das Figuras

15. Figura 1 - Visão tridimensional do dispositivo ortodôntico biocompatível confeccionado com liga de magnésio e aço inoxidável composto por 3 (três) partes:
- Parte (1)** - Gancho de aço inoxidável, que servirá como fixação do dispositivo ao arco do aparelho ortodôntico.
 - Parte (2)** - Cilindro de aço inoxidável, que serve para ligar o gancho de fixação ao cilindro de liga de magnésio, tendo 0,5 mm de diâmetro.
 - Parte (3)** - Cilindro de liga de magnésio medindo 2,0 mm de diâmetro e 5,0 mm de comprimento.
16. Figura 2a - Vista lateral do dispositivo destacando as partes (1), (2) e (3)
17. Figura 2b - Vista superior do dispositivo destacando as partes (1), (2) e (3)
18. Figura 2c - Vista frontal do dispositivo destacando as partes (1) e (3)
19. Figura 3 - Exemplo de aplicação, onde podemos ver dois dispositivos (1) no lado esquerdo do paciente, um na arcada superior e um na arcada inferior. Tais dispositivos encontram-se fixados ao arco ortodôntico (2), entre o último e penúltimo dente. O arco ortodôntico é ligado por meio de braquetes (3) aos dentes (4). O item (5) desta figura mostra o perfil lateral da face do paciente.

Descrição Detalhada da Invenção

20. É reivindicada nesse invento a utilização de um dispositivo ortodôntico biocompatível confeccionado com liga de magnésio anexado ao aparelho ortodôntico para reduzir a liberação de níquel na saliva bucal. Tal dispositivo pode ser visto tridimensionalmente na figura 1.

21. O dispositivo ortodôntico biocompatível é confeccionado com dois tipos de materiais, como pode ser visto na figura 2. A figura 2a, mostra a vista lateral do dispositivo, onde podemos ver uma peça em formato de 'U', denominada de gancho (1) que servirá para conectar o dispositivo ao aparelho ortodôntico. Ligada ao gancho, podemos ver um cilindro (2) de 0,5 mm de diâmetro. Tanto o gancho como este cilindro são confeccionados em aço inoxidável. Ligado a estes dois, podemos ver um segundo cilindro (3) de 2,0 mm de diâmetro e 5,0 mm de comprimento. Este segundo cilindro é confeccionado em liga de magnésio. Tal liga possui magnésio como principal elemento e é denominada também por magnésio comercialmente puro, ou magnésio puro.

22. Nas figuras 2a, 2b e 2c, podemos ver, respectivamente, as vistas lateral, superior e frontal, com as partes (1), (2) e (3) que constituem o dispositivo.

23. A conexão do dispositivo ao aparelho ortodôntico é realizada na parte (1), onde a parte inferior do gancho recebe o arco ortodôntico e após isto é realizado um aperto das partes superiores do gancho, fixando-o ao arco.

24. A figura 3 mostra dois dispositivos (1), fixados ao aparelho ortodôntico.

25. O presente invento tem como principais vantagens, proporcionar maior conforto ao paciente alérgico, e a redução do custo total do tratamento, em casos que se faz necessária a substituição do aparelho que contém níquel por um mais caro que não contenha níquel.

Exemplo de Aplicação:

26. Em um aparelho fixo normalmente são utilizados vários bráquetes por arcada dentária, ligados por um arco ortodôntico. Um exemplo de configuração de utilização seria a fixação de dois dispositivos por arcada, entre o último e o penúltimo bráquete, um em cada lado da arcada. Tal configuração faria uso de quatro dispositivos por paciente, e possui simetria entre os lados direito e esquerdo do paciente. Podem ser vistos na figura 3 dois dispositivos (1) no lado esquerdo do paciente, um na arcada superior e um na arcada inferior, fixados ao arco ortodôntico.

27. Por decisão do profissional de saúde responsável pelo tratamento do paciente, o local de fixação, número de dispositivos e até a forma do item (3) da figura 2, podem sofrer modificações. A funcionalidade do invento determina que ao menos um dispositivo por arcada seja instalado. Tais modificações efetuadas pelo profissional de saúde visam preservar a funcionalidade do aparelho ortodôntico como um todo, bem como o conforto do paciente. Um exemplo de modificação seria a suavização de cantos vivos. O essencial é que seja mantida uma conexão mecânica e elétrica entre o dispositivo ortodôntico biocompatível (1) da figura 3 e os itens metálicos do aparelho (2) e (3) desta mesma figura 3. Esta conexão pode ser obtida, além do aperto entre o dispositivo e o aparelho ortodôntico, também com o uso de uma união soldada pelos mesmos processos de soldagem utilizados nas demais partes do aparelho. O uso de união soldada para melhorar a fixação do aparelho, consiste também em uma modificação de aplicação a ser decidida pelo profissional de saúde responsável pelo tratamento.

1/1

Reivindicações

1. DISPOSITIVO ORTODÔNTICO BIOCAMPATÍVEL CONFECCIONADO COM LIGA DE MAGNÉSIO E MÉTODO DE APLICAÇÃO DO MESMO **caracterizado por** ser anexado ao aparelho ortodôntico visando reduzir a liberação de níquel.
2. DISPOSITIVO ORTODÔNTICO BIOCAMPATÍVEL de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** ser confeccionado em aço inoxidável e liga de magnésio.
3. DISPOSITIVO ORTODÔNTICO BIOCAMPATÍVEL de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** ser composto por três partes e dois tipos de materiais:
 - a) **Parte 1** - Gancho confeccionado em aço inoxidável, que servirá como fixação do dispositivo ao arco do aparelho ortodôntico.
 - b) **Parte 2** – Cilindro confeccionado em aço inoxidável medindo 0,5 mm de diâmetro, que serve para ligar o gancho de fixação ao cilindro de liga de magnésio.
 - c) **Parte 3** - Cilindro confeccionado em liga de magnésio e com dimensões de 2,0 mm de diâmetro e 5,0 mm de comprimento.
4. USO DE UM DISPOSITIVO ORTODÔNTICO de acordo com as reivindicações de 1 a 3, **caracterizado por** ser anexado a um aparelho ortodôntico.

1/3

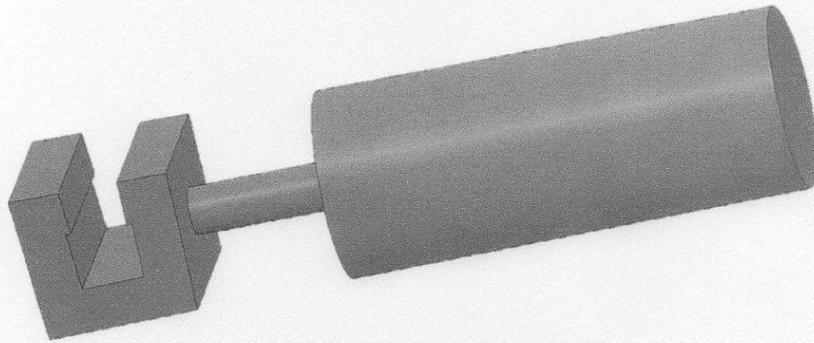
Figuras

Figura 1

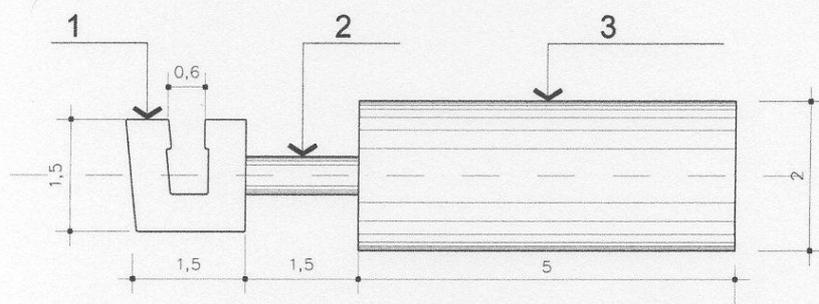


Figura 2a

2/3

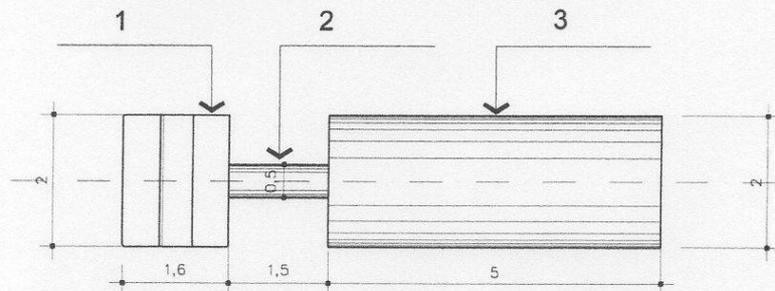


Figura 2b

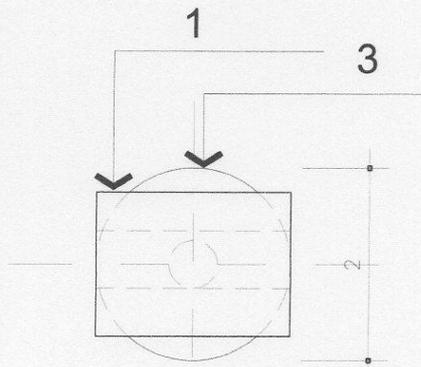


Figura 2c

3/3

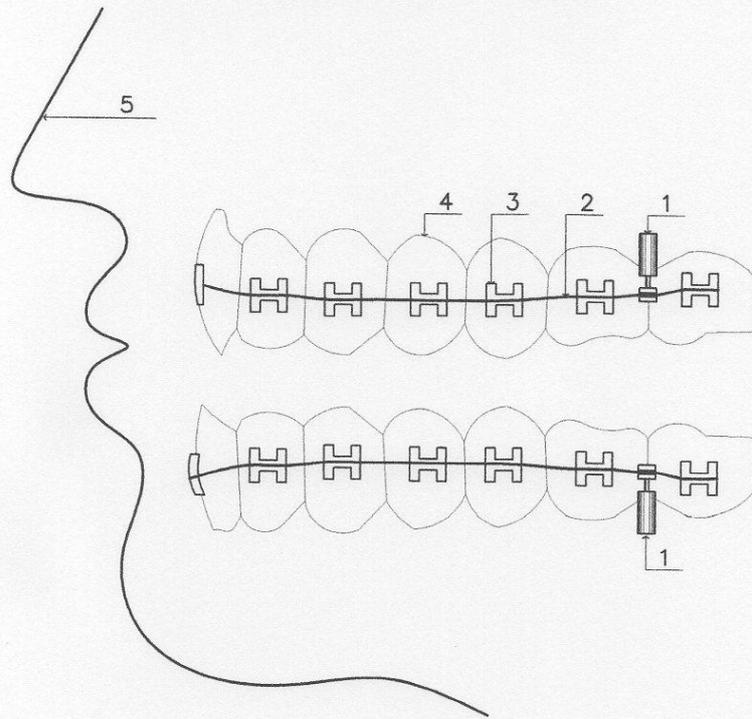


Figura 3

APENDICE 2 Depósito de Pedido de Patente

Cópia

INPI INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 PROTOCOLO DEPL. 016140001292
 20/06/2014 16:08 DERS

BR 10 2014 015199 0

< Uso exclusivo do INPI >

Espaço reservado para o protocolo Espaço reservado para a etiqueta Espaço reservado para o código QR

 **INPI** INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 Sistema de Gestão da Qualidade
 Diretoria de Patentes

DIRPA	Tipo de Documento: Formulário	DIRPA	Página: 1/3
Título do Documento: Depósito de Pedido de Patente		Código: FQ001	Versão: 2
		Procedimento: DIRPA-PQ006	

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:
 O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas:

1. **Depositante (71):**

1.1 Nome: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
 1.2 Qualificação: INST. PÚBLICA DE ENSINO SUP
 1.3 CNPJ/CPF: 92969856000198
 1.4 Endereço Completo: AV. PAULO GAMA, 110 - CENTRO, PORTO ALEGRE - RS, Brasil
 1.5 CEP: 90040-060
 1.6 Telefone: 51 3308 3800 1.7 Fax: 51 3308 4237
 1.8 E-mail: sedetec@ufrgs.br

continua em folha anexa

2. **Natureza:** Invenção Modelo de Utilidade Certificado de Adição

3. **Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):**
 DISPOSITIVO ORTODÔNTICO BIOCOMPATÍVEL CONFECCIONADO COM LIGA DE MAGNÉSIO E MÉTODO DE APLICAÇÃO DO MESMO

continua em folha anexa

4. **Pedido de Divisão:** do pedido N° _____ Data de Depósito: _____

5. **Prioridade:** Interna (66) Unionista (30)

O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

Pais ou Organização do depósito	Número do depósito (se disponível)	Data de depósito

continua em folha anexa


INPI INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 Sistema de Gestão da Qualidade
 Diretoria de Patentes

DIRPA	Tipo de Documento:	Formulário	DIRPA	Página:	3/3
	Título do Documento:	Depósito de Pedido de Patente		Código:	FQ001
				Procedimento:	2
				DIRPA-PQ006	

11. Documentos Anexados:

(Assinale e indique também o número de folhas):
 (Deverá ser indicado o número total de somente uma das vias de cada documento).

	Documentos Anexados		folhas
<input checked="" type="checkbox"/>	11.1	Guia de Recolhimento da União (GRU).	1
<input type="checkbox"/>	11.2	Procuração.	
<input type="checkbox"/>	11.3	Documentos de Prioridade.	
<input type="checkbox"/>	11.4	Documento de contrato de trabalho.	
<input checked="" type="checkbox"/>	11.5	Relatório descritivo.	6
<input checked="" type="checkbox"/>	11.6	Reivindicações.	1
<input checked="" type="checkbox"/>	11.7	Desenho(s) (se houver). Sugestão de figura a ser publicada com o resumo: n.º, <u>1</u> por melhor representar a invenção (sujeito à avaliação do INPI).	3
<input checked="" type="checkbox"/>	11.8	Resumo.	1
<input type="checkbox"/>	11.9	Listagem de sequências em arquivo eletrônico: _____ n.º de CDs ou DVDs (original e cópia).	
<input type="checkbox"/>	11.10	Código de controle alfanumérico no formato de código de barras referente às listagem de sequências.	
<input type="checkbox"/>	11.11	Listagem de sequências em formato impresso.	
<input type="checkbox"/>	11.12	Declaração relativa à Listagem de sequências.	
<input checked="" type="checkbox"/>	11.13	Outros (especificar) Cópia do Diário Oficial da União; Portaria de Competência N.º 5475/2012.	4

12. Total de folhas anexadas: 16 fis.
13. Declaro, sob as penas da Lei que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

Porto Alegre, 16/06/2014

Local e Data

Raquel S. Mauler
 Assinatura e Carimbo
 Prof.ª Raquel S. Mauler
 Secretária de Desenvolvimento
 Tecnologias
 UFRGS

APÊNDICE 3 Pesquisa de Patentes Semelhantes.

Pesquisa realizada no Escritório Europeu de Patentes, em 06/04/2015

http://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&locale=en_EP&DB=EPODOC&ST=advanced&TI=&AB=nickel+and+%28allergy+or+toxicity%29&PN=&A P=&PR=&PD=&PA=&IN=&CPC=&IC=&Submit=Search

14/4/2015

Espacenet - results view



Espacenet

Result list

Approximately 334 results found in the Worldwide database for:
nickel and (allergy or toxicity) in the title or abstract

1. Technology of pre-electroplating zinc-nickel-copper alloy and then electroplating chromium on surface of magnesium alloy		
Publication info:	CN104233415 (A)	2014-12-24
2. Combined solution for pre-electroplating zinc-nickel-copper alloy and electroplating chromium on surface of magnesium alloy		
Publication info:	CN104233383 (A)	2014-12-24
3. Preparation method of tetramethylbiphenyl isomers		
Publication info:	CN104211559 (A)	2014-12-17
4. Nickel-titanium system shape memory alloy		
Publication info:	CN104060126 (A)	2014-09-24
5. Method for synthesizing diarylketone under catalysis of nickel at normal pressure		
Publication info:	CN103951538 (A)	2014-07-30
6. Au-Ni catalyst for producing unsaturated carboxylic ester from unsaturated aliphatic aldehyde and preparation method of Au-Ni catalyst		
Publication info:	CN103949270 (A)	2014-07-30
7. Method for preparing supported nickel catalyst through vapor deposition		
Publication info:	CN103949256 (A)	2014-07-30
8. UMBRELLA DEVICE (OCCLUDER) WITH MODIFIED COATING LAYER		
Publication info:	RU2522932 (C1)	2014-07-20
9. Composite nickel nano-particle coated with outer inert shell and manufacturing method of composite nickel nano-particle		
Publication info:	CN103920873 (A)	2014-07-16
10. Secondary galvanizing pretreatment process for electroplating nickel on surface of magnesium alloy		
Publication info:	CN103898587 (A)	2014-07-02
11. Nickel oxide-titanium dioxide nano composite material		
Publication info:	CN103833076 (A)	2014-06-04
12. BIO-CO-CR-MO ALLOY WITH ION ELUTION SUPPRESSED BY STRUCTURE CONTROL, AND PROCESS FOR PRODUCING SAME		
Publication info:	US2014144555 (A1)	2014-05-29
13. SOLUTION FOR REMOVING OF COAT OF READY-MIXED PAINT AND/OR ENAMEL ON THE BASIS OF EPOXIDE-CONTAINING VARNISH-AND-PAINT COMPOSITIONS FROM THE CLEANABLE SURFACES AND THE PROCESS FOR PREPARATION THEREOF		
Publication info:	UA85798 (C2)	2009-02-25
14. Lead-free environment-friendly copper-nickel-zinc alloy material and preparation method thereof		
Publication info:	CN103757479 (A)	2014-04-30
15. Production method and odorless and nontoxic environment-friendly paint produced by same		
Publication info:	CN103756569 (A)	2014-04-30
16. Preparation and application of novel soluble fusion protein DT390-triTMTP1		

14/4/2015

Espacenet - results view

Publication info:	CN103694357 (A)	2014-04-02
17. Preparation method of 2-[2-(2-aminophenoxy) ethoxy]phenylamine		
Publication info:	CN103664662 (A)	2014-03-26
18. SPINEL TYPE OXYGEN CARRIER AND MANUFACTURING METHOD THEREOF		
Publication info:	KR20140000452 (A)	2014-01-03
19. Compound element-doped modified lithium titanate anode material and preparation method thereof		
Publication info:	CN103545502 (A)	2014-01-29
20. Copper-tin alloy		
Publication info:	CN103540791 (A)	2014-01-29
21. Copper, nickel, aluminum and silicon elastic alloy and preparation method thereof		
Publication info:	CN103509970 (A)	2014-01-15
22. Method for making bricks by using hydrometallurgical tailings of laterite nickel ore		
Publication info:	CN103496902 (A)	2014-01-08
23. Cyanide-free silver plating solution additive		
Publication info:	CN103469261 (A)	2013-12-25
24. Hot rolling lubricating agent for nickel and nickel alloy sheet strip		
Publication info:	CN103468369 (A)	2013-12-25
25. Cold rolling lubricating agent for nickel and nickel alloy foil		
Publication info:	CN103468363 (A)	2013-12-25
26. Method for synthesizing nickel diselenide nanocrystal in polyalcohol-base solution		
Publication info:	CN103466563 (A)	2013-12-25
27. Passivation liquid for passivation of electroplating zinc coating and application of same		
Publication info:	CN103409742 (A)	2013-11-27
28. NICKEL-FREE STAINLESS STEEL STENT		
Publication info:	US2013304184 (A1)	2013-11-14
29. Manufacturing method for welding electrode and welding electrode manufactured by using same		
Publication info:	CN103372732 (A)	2013-10-30
30. Orthodontic retainer having good compatibility with human biomechanics		
Publication info:	CN203226911 (U)	2013-10-09
31. Method for solidifying heavy metals in electrolytic manganese slags and co-producing sulphur		
Publication info:	CN103320621 (A)	2013-09-25
32. Metalized deposition method of nickel coating on ceramic surface		
Publication info:	CN103319209 (A)	2013-09-25
33. Heart detect occluder		
Publication info:	CN203153824 (U)	2013-08-28
34. Chrome-free zinc-aluminum coating anticorrosive paint comprising nickel-magnesium-titanium		
Publication info:	CN103232739 (A)	2013-08-07
35. Chrome-free zinc-aluminum coating anticorrosive paint comprising nickel-silicon		
Publication info:	CN103232738 (A)	2013-08-07
36. Chrome-free zinc-aluminum coating anticorrosive paint comprising nickel-titanium-manganese		

14/4/2015

Espacenet - results view

Publication info:	CN103232737 (A)	2013-08-07
37. Chrome-free zinc-aluminum coating anticorrosive paint comprising nickel-magnesium-manganese-silicon		
Publication info:	CN103232735 (A)	2013-08-07
38. CHEONGGUKJANG CONTAINING A KIND OF SUPPLEJACK ROOTS		
Publication info:	KR20130066765 (A)	2013-06-21
39. RED PEPPER PASTE CONTAINING A KIND OF SUPPLEJACK ROOTS		
Publication info:	KR20130064619 (A)	2013-06-18
40. Industrial wastewater treatment system		
Publication info:	CN203095751 (U)	2013-07-31
41. Preparation method of Ni (Co,Fe)-supported magnetic mesoporous carbon material with high adsorption performance on dyes		
Publication info:	CN103223331 (A)	2013-07-31
42. Forced circulation evaporation method for nickel carbonyl		
Publication info:	CN103223253 (A)	2013-07-31
43. BINDER FOR METAL INJECTION MOLDING AND METHOD FOR PRODUCING METAL SINTERED COMPACT USING THE SAME		
Publication info:	JP2013117051 (A)	2013-06-13
44. PLATING METHOD USING THE NI-FREE THREE ELEMENT ALLOYS PLATING AND TRI-VALENT CHROMIUM PLATING		
Publication info:	KR20130057064 (A)	2013-05-31
45. Copper-tin alloy plating structure		
Publication info:	CN202954113 (U)	2013-05-29
46. Environment-friendly shield cable		
Publication info:	CN202940023 (U)	2013-05-15
47. BIOMARKER FOR THE EVALUATION OF NICKEL TOXICITY BY USING CAENORHABDITIS ELEGANS		
Publication info:	KR20130030980 (A)	2013-03-28
48. Nickel-magnesium-titanium-manganese-containing chromium-free zinc aluminum coating corrosion-resistant coating		
Publication info:	CN103059616 (A)	2013-04-24
49. Nickel-magnesium-containing chromium-free zinc aluminum coating corrosion-resistant coating		
Publication info:	CN103059614 (A)	2013-04-24
50. Catalyst used for hydrogenation and saturation of low carbon olefin		
Publication info:	CN103055885 (A)	2013-04-24
51. Room temperature blackening agent suitable for iron casting and method for preparing room temperature blackening agent suitable for iron casting		
Publication info:	CN103046038 (A)	2013-04-17
52. High-nitrogen nickel-free austenite antibacterial stainless steel (HNSAg) and manufacturing method thereof		
Publication info:	CN103045951 (A)	2013-04-17
53. Nickel-magnesium-titanium-silicon-containing chromium-free zinc-aluminum coating anti-corrosive paint		
Publication info:	CN103044993 (A)	2013-04-17
54. Nickel-manganese-containing chromium-free zinc-aluminum coating anti-corrosive paint		
Publication info:	CN103044992 (A)	2013-04-17

14/4/2015

Espacenet - results view

55. Nickel-titanium-silicon-containing chromium-free zinc-aluminum coating anti-corrosive paint		
Publication info:	CN103044987 (A)	2013-04-17
56. Nickel-titanium-containing chromium-free zinc-aluminum coating anti-corrosive paint		
Publication info:	CN103044986 (A)	2013-04-17
57. Nickel-magnesium-titanium-manganese-silicon-containing chromium-free zinc-aluminum coating anti-corrosive paint		
Publication info:	CN103044985 (A)	2013-04-17
58. Nickel-titanium-manganese-silicon-containing chromium-free zinc-aluminum coating anti-corrosive paint		
Publication info:	CN103044984 (A)	2013-04-17
59. Nickel-containing chromium-free zinc-aluminum coating anti-corrosive paint		
Publication info:	CN103044983 (A)	2013-04-17
60. Glassy carbon electrode modified by nickel oxide-graphene nano material, preparation method and application thereof		
Publication info:	CN103018304 (A)	2013-04-03
61. Emulsion-type antirust cutting fluid		
Publication info:	CN103013625 (A)	2013-04-03
62. Catalytic-cracking metal passivator		
Publication info:	CN102974403 (A)	2013-03-20
63. Zinc-nickel alloy plating local protective agent		
Publication info:	CN102964962 (A)	2013-03-13
64. Method for preparing composite electrode material of super capacitor		
Publication info:	CN102903531 (A)	2013-01-30
65. Electroplating method of nickel-free alloy plating layer		
Publication info:	CN102899695 (A)	2013-01-30
66. Preparation method of ultralow-metal ion content pyromellitic dianhydride		
Publication info:	CN102898435 (A)	2013-01-30
67. METHOD FOR PRODUCTION OF HIGH STRENGTH CONCRETE USING FLY ASH GEOPOLYMER		
Publication info:	KR20120098042 (A)	2012-09-05
68. DEFORMED NAIL CORRECTOR		
Publication info:	JP2012170510 (A)	2012-09-10
69. GRAVURE ROLL AND MANUFACTURING THE SAME		
Publication info:	KR20120087044 (A)	2012-08-06
70. Decorative cladding of product		
Publication info:	CN202450175 (U)	2012-09-26
71. Product decoration coating		
Publication info:	CN202450159 (U)	2012-09-26
72. Nickeliferous fluorescent quantum dot and preparation method and application thereof		
Publication info:	CN102690657 (A)	2012-09-26
73. Environment-friendly chemical nickel plating brightener and application thereof		
Publication info:	CN102644066 (A)	2012-08-22
74. Hydrothermal preparation method for NiS₂ with controllable shape		
Publication info:	CN102633309 (A)	2012-08-15
75. High-conduction and high-elasticity alloy rod for wind power equipment and preparation method thereof		

14/4/2015

Espacenet - results view

Publication info:	CN102628123 (A)	2012-08-08
76. Supported catalyst used for synthesis of diisopropylamine from isopropylamine and preparation method as well as application of supported catalyst		
Publication info:	CN102614894 (A)	2012-08-01
77. New method for synthesizing porous layered LNMCO (333 material for short)		
Publication info:	CN102569777 (A)	2012-07-11
78. Prokaryotic expressing protein of classical swine fever virus S31 gene and preparation method thereof		
Publication info:	CN102532282 (A)	2012-07-04
79. Highly efficient vehicle catalyst prepared in gel-sol method and preparation method thereof		
Publication info:	CN102416330 (A)	2012-04-18
80. ALLOY FOR ACCESSORY		
Publication info:	JP2012050649 (A)	2012-03-15
81. Auto exhaust purification catalyst prepared from composite solution and preparation method thereof		
Publication info:	CN102389804 (A)	2012-03-28
82. New organic-solvent preservative, its preparation and application		
Publication info:	CN102273482 (A)	2011-12-14
83. Copper-nickel-silicon two phase quench substrate		
Publication info:	TW1314165 (B)	2009-09-01
84. Dissolution method of nickel-based alloy sample with high Mo content		
Publication info:	CN102269669 (A)	2011-12-07
85. Solid base catalyst and preparation method thereof as well as method for synthesizing propylene glycol phenyl ether by catalysis		
Publication info:	CN102240539 (A)	2011-11-16
86. INSULATED BIOCOMPATIBLE SHAPE MEMORY OTOLOGIC PROSTHESES		
Publication info:	WO2011136825 (A1)	2011-11-03
87. Lead free copper zinc alloy		
Publication info:	TW201100564 (A)	2011-01-01
88. Medical precipitation-hardening stainless steel material and preparation method thereof		
Publication info:	CN102168228 (A)	2011-08-31
89. High-strength nickel-chromium-silicon-copper alloy material and processing technology thereof		
Publication info:	CN102108459 (A)	2011-06-29
90. Method for preparing submicron hammer ball superfine nickel powder		
Publication info:	CN102091789 (A)	2011-06-15
91. Amorphous state iron-based nano magnetic resonance contrast agent material and preparation method thereof		
Publication info:	CN102078623 (A)	2011-06-01
92. Method for preparing high-purity anhydrous nickel chloride		
Publication info:	CN102060336 (A)	2011-05-18
93. METHOD OF MANUFACTURING NICKEL ZINC BATTERIES		
Publication info:	US2011039139 (A1)	2011-02-17
94. Method of manufacturing nickel zinc batteries		
Publication info:	CN101964430 (A)	2011-02-02
95. DENTAL ALLOY MATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREOF		
Publication info:	JP2010275218 (A)	2010-12-09

14/4/2015

Espacenet - results view

96. Preparation method of N-benzyl-1-(4-methoxyphenyl)-2-propylamine		
Publication info:	CN101921200 (A)	2010-12-22
97. Cyanide-free gold plating solution for plating gold		
Publication info:	CN101899688 (A)	2010-12-01
98. Phyllosilicate mineral depressor for sulfide ore floatation and preparation method thereof		
Publication info:	CN101844110 (A)	2010-09-29
99. Cyanogen-less gold plating solution		
Publication info:	CN101838828 (A)	2010-09-22
100. Chemical nickel plating method for pretreating magnesium alloy by chrome-free acid-wash activation one-step process		
Publication info:	CN101831644 (A)	2010-09-15
101. Chemical nickel-plating stabilizer and chemical nickel plating solution		
Publication info:	CN101831643 (A)	2010-09-15
102. Chemical nickel-plating method for preprocessing magnesium alloy by non-chromium acid pickling activating one-step method		
Publication info:	CN101824611 (A)	2010-09-08
103. Aluminum alloy cyanide-free and nickel-free electroplating method and electroplating products thereof		
Publication info:	CN101768768 (A)	2010-07-07
104. Normal temperature temperature-sensitive infrared absorption reflective reversible conversion combinatorial material		
Publication info:	CN101748850 (A)	2010-06-23
105. trivalent chromium electrolytic solution, preparation method and application thereof in electroplating stainless steel work piece		
Publication info:	CN101717975 (A)	2010-06-02
106. Soft steel alloy material for dentistry		
Publication info:	CN101693965 (A)	2010-04-14
107. TIN ALLOY SOLDER COMPOSITION		
Publication info:	US2010059576 (A1)	2010-03-11
108. Steel bar anti-rust treating liquid and treating method		
Publication info:	CN101660151 (A)	2010-03-03
109. Method of preventing nickel leaching from copper alloy made liquid-contact equipment item, protective film forming agent for nickel leaching prevention and cleaner for nickel leaching prevention		
Publication info:	CN101570857 (A)	2009-11-04
110. METAL TOLERATING METHYLOTROPHIC BACTERIA REDUCES NICKEL TOXICITY AND PROMOTES PLANT GROWTH OF TOMATO		
Publication info:	KR20090056500 (A)	2009-06-03
111. Room temperature nickel catalysis dechlorination method for chlorinated aromatic hydrocarbons		
Publication info:	CN101475428 (A)	2009-07-08
112. Method for preparing diaryl alcohol by catalyzing addition reaction of aryl boric acid and aldehyde by nickel		
Publication info:	CN101456790 (A)	2009-06-17
113. ALLOY ELECTROFORMING METHOD		
Publication info:	KR20090034672 (A)	2009-04-08
114. Alkaline cells having low toxicity rechargeable zinc electrodes		
Publication info:	USRE40727 (E1)	2009-06-09
115. COATING LAYER HAVING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE AND METHOD FOR		

14/4/2015

Espacenet - results view

FORMING THE SAME, AND ARTICLE HAVING THE COATING LAYER		
Publication info:	KR20090017187 (A)	2009-02-18
116. Environment-friendly type multifunctional steel surface processing agent		
Publication info:	CN101418446 (A)	2009-04-29
117. DENTAL RESTORATION WITH GOLD PLATING		
Publication info:	US2009053676 (A1)	2009-02-26
118. COMBUSTION CHAMBER IN INTERNAL COMBUSTION ENGINE (VERSIONS)		
Publication info:	RU2343296 (C1)	2009-01-10
119. THE STRUCTURE OF ELECTRO-PLATED MULTI-LAYER METAL FILM WITH OUT-MOST TRI-VALENT CHROMIUM FILM AND WITHOUT NICKEL FILM FOR DECORATION PARTS		
Publication info:	KR20080103238 (A)	2008-11-27
120. TIN ALLOY SOLDER COMPOSITIONS.		
Publication info:	MX2007013971 (A)	2008-02-22
121. Improved structure of cloth curtain		
Publication info:	CN201181384 (Y)	2009-01-14
122. Curved ear-ring for use by person with nickel allergy, has two ends with decoration body, and partially rounded end piece made from amber, where geometry of earrings is formed to hung body in auricle cavity		
Publication info:	DE102007037986 (A1)	2009-02-12
123. Circular clamp mechanism for retaining loose-leaf paper		
Publication info:	CN201165101 (Y)	2008-12-17
124. Circular clamp mechanism for holding loose-leaf paper		
Publication info:	CN201161495 (Y)	2008-12-10
125. Circular clamp mechanism for retaining loose-leaf paper		
Publication info:	CN201143822 (Y)	2008-11-05
126. Rare earth organo-sulfur complex, preparation and use thereof		
Publication info:	CN101279942 (A)	2008-10-08
127. STAINLESS STEEL ALLOY HAVING LOWERED NICKEL-CHROMIUM TOXICITY AND IMPROVED BIOCOMPATIBILITY		
Publication info:	US2008281401 (A1)	2008-11-13
128. Non-preplating type non-cyanide silver-plating electroplate liquid		
Publication info:	CN101260549 (A)	2008-09-10
129. MANUFACTURING METHOD OF NI NANO-PARTICLES, NI NANO-PARTICLES AND INK COMPOSITION COMPRISING THE SAME		
Publication info:	KR100850874 (B1)	2008-08-07
130. COPPER-NICKEL-SILICON TWO PHASE QUENCH SUBSTRATE		
Publication info:	WO2005021812 (A2)	2005-03-10
131. Method for manufacturing nickel zinc batteries		
Publication info:	US2008163478 (A1)	2008-07-10
132. White decorative part and process for producing the same		
Publication info:	US5985469 (A)	1999-11-16
133. KEY FOR A PORTABLE TERMINAL		
Publication info:	US2008039149 (A1)	2008-02-14
134. Penetration flux		
Publication info:	US6664508 (B1)	2003-12-16
135. Agent and method of preventing and treating heavy metal exposure and toxicity		
Publication info:	US6441009 (B1)	2002-08-27

14/4/2015

Espacenet - results view

136. Biocompatible porous ti-ni material		
Publication info:	US2006228536 (A1)	2006-10-12
137. Decorative article having white coating and method for manufacture thereof		
Publication info:	US2004093730 (A1)	2004-05-20
138. Allergen neutralization compositions		
Publication info:	US2003206965 (A1)	2003-11-06
139. Preparation of aromatic nitroso compounds		
Publication info:	USB394248 (I5)	1976-01-27
140. Electrode for analytical voltammetry		
Publication info:	US2004045820 (A1)	2004-03-11
141. Method of manufacturing nickel zinc batteries		
Publication info:	US2006207084 (A1)	2006-09-21
142. Copper alloy for slide fasteners having excellent continuous castability		
Publication info:	US2003110601 (A1)	2003-06-19
143. Nickel-free white copper alloy, and method of producing nickel-free white copper alloy		
Publication info:	US2003091461 (A1)	2003-05-15
144. Method for the manufacture of non-allergy creating precious metal objects		
Publication info:	US4902342 (A)	1990-02-20
145. Copper slag reclamation and recycling method		
Publication info:	US2006207289 (A1)	2006-09-21
146. ALLERGEN NEUTRALIZATION COMPOSITIONS		
Publication info:	WO0228187 (A1)	2002-04-11
147. A COMPOSITE ADDITIVE TO LIQUID FUELS		
Publication info:	UA64799 (C2)	2002-07-15
148. Improved basic oxygen furnace slag material with ability to inhibit swell again and leaching of heavy metals-Pozzolans addition		
Publication info:	TWI287582 (B)	2007-10-01
149. NICKEL-BASE ALLOY FOR CERAMIC-MIMIC STOMATOLOGICAL ARTICLES		
Publication info:	RU2284363 (C1)	2006-09-27
150. METHOD OF PRODUCTION OF ADDITIVE FOR LUBRICATING MATERIALS AND DEVICE FOR REALIZATION OF THIS METHOD		
Publication info:	RU2290429 (C2)	2006-12-27
151. METHOD FOR PRODUCING VODKA "SEREBRO SIBIRI ORIGINALNAYA"		
Publication info:	RU2267525 (C1)	2006-01-10
152. METHOD FOR PREPARING VODKA "VIKTORIA"		
Publication info:	RU2266952 (C1)	2005-12-27
153. TWO-STROKE AXIAL ENGINE		
Publication info:	RU2268378 (C1)	2006-01-20
154. INTERNAL COMBUSTION ENGINE		
Publication info:	RU2227835 (C2)	2004-04-27
155. PROCESS OF REMOVAL OF ALUMINITE COAT BASED ON NICKEL		
Publication info:	RU2211261 (C2)	2003-08-27
156. VERSALITE FUEL ADDITIVE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE		
Publication info:	RU2188329 (C1)	2002-08-27
157. POWDERY MATERIAL FOR INTERNAL-COMBUSTION ENGINE SEAT OF VALVE MAKING		

14/4/2015

Espacenet - results view

Publication info:	RU2180015 (C2)	2002-02-27
158. BIOLOGICALLY ACTIVE ADDITION		
Publication info:	RU2156087 (C1)	2000-09-20
159. DEVICE FOR CLEANING OF EXHAUST GASES		
Publication info:	RU2126894 (C1)	1999-02-27
160. ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICAL DIMENSION WORKING		
Publication info:	RU2119413 (C1)	1998-09-27
161. PROCESS OF REMOVAL OF COAT FROM METAL BACKING		
Publication info:	RU2094546 (C1)	1997-10-27
162. COMPOSITE ADDITIVE FOR LIQUID FUELS		
Publication info:	WO02088244 (A2)	2002-11-07
163. BIOCOMPATIBLE POROUS TI-NI MATERIAL		
Publication info:	KR20060069451 (A)	2006-06-21
164. SURFACE TREATING AND MULTI-LAYER COMPOSITE PLATING METHODS FOR PREVENTING METAL ALLERGY AND MULTI-LAYER COMPOSITE PLATING STRUCTURES THEREOF		
Publication info:	KR20070089333 (A)	2007-08-31
165. Ni-Zn FERRITE BASED LEAD-FREE FLUX FOR LOWERING SINTERING TEMPERATURE COMPRISING SILICON DIOXIDE, BORON OXIDE, ADDITIVES AND Ni-Zn FERRITE BASED RAW MATERIAL POWDER		
Publication info:	KR20050016218 (A)	2005-02-21
166. LEAD-FREE ALLOY FOR SOLDER, FOR FIXING PART TO SUBSTRATE IN MANUFACTURING ELECTRIC AND ELECTRONIC APPARATUSES		
Publication info:	KR100445350 (B1)	2004-08-12
167. TEMPLE ASSEMBLED WITH SLIVER TEMPLE		
Publication info:	KR20030011388 (A)	2003-02-07
168. METHOD FOR PROCESSING SURFACE OF GLASS FRAME		
Publication info:	KR20040003737 (A)	2004-01-13
169. HEAVY METAL STABILIZATION TREATMENT METHOD USING AMINO ACID SALTS AND/OR OLIGOPEPTIDE SALTS		
Publication info:	KR20020074524 (A)	2002-10-04
170. NICKEL-FREE WHITE COPPER ALLOY MATERIAL		
Publication info:	KR20010007363 (A)	2001-01-26
171. CONDUCTIVE FABRICS		
Publication info:	KR20000037089 (A)	2000-07-05
172. PRECIOUS METAL COATING ACCESSORIES OF PLATING A CORROSION RESISTANT COPPER ALLOY ON FIRST STAGE		
Publication info:	KR950016612 (A)	1995-07-20
173. PLATING SOLUTION FOR WHITENING ALLOY METALS		
Publication info:	KR960006052 (B1)	1996-05-08
174. GRAVURE PLATE MAKING ROLL AND ITS PRODUCTION METHOD		
Publication info:	JP2008111149 (A)	2008-05-15
175. FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL		
Publication info:	JP2006001285 (A)	2006-01-05
176. TWIST YARN OF POLYKETONE		
Publication info:	JP2005330644 (A)	2005-12-02
177. ADHESION PROMOTER FOR RUBBER AND METAL AND RUBBER COMPOSITION CONTAINING THE SAME		

14/4/2015

Espacenet - results view

Publication info:	JP2006160826 (A)	2006-06-22
178. METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING FORMIC ACID		
Publication info:	JP2006070005 (A)	2006-03-16
179. ROTATING ANODE X-RAY TUBE		
Publication info:	JP2005332679 (A)	2005-12-02
180. ANTI-METAL ALLERGY ACCESSORY		
Publication info:	JP2005110817 (A)	2005-04-28
181. GALVANIC CELL		
Publication info:	JP2004031321 (A)	2004-01-29
182. ELECTROLYTE LIQUID USING IODINE-CYCLODEXTRIN CLATHRATE COMPOUND AND PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE USING SAME		
Publication info:	JP2004235011 (A)	2004-08-19
183. ORNAMENT WITH WHITE FILM, AND ITS MANUFACTURING METHOD		
Publication info:	JP2003268568 (A)	2003-09-25
184. NONCYANOGEN-BASED ELECTROLYTIC BLACK COPPER-TIN ALLOY PLATING BATH, PLATING METHOD THEREWITH AND PRODUCT HAVING THE RESULTANT PLATING FILM		
Publication info:	JP2004091882 (A)	2004-03-25
185. ANTI-METAL ALLERGIC AGENT		
Publication info:	JP2004051534 (A)	2004-02-19
186. HEATER FOR WATER HEATING, AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME		
Publication info:	JP2003264053 (A)	2003-09-19
187. PATTERNED METALLIC PLATE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF		
Publication info:	JP2003127598 (A)	2003-05-08
188. METHOD FOR MANUFACTURING NICKEL-FREE WHITE COPPER ALLOY, AND NICKEL-FREE WHITE COPPER ALLOY		
Publication info:	JP2003113454 (A)	2003-04-18
189. VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION FOR WIRE COATING		
Publication info:	JP2002179869 (A)	2002-06-26
190. METHOD FOR PLATING NOBLE METAL HAVING CORROSION RESISTANCE AND NOBLE METAL PLATE ACCESSORIES		
Publication info:	JP2002161393 (A)	2002-06-04
191. METHOD FOR PRODUCING STEEL WIRE FOR ARC WELDING		
Publication info:	JP2001287088 (A)	2001-10-16
192. STEEL WIRE FOR ARC WELDING AND ITS MANUFACTURE		
Publication info:	JP2001287079 (A)	2001-10-16
193. DECORATIVE MEMBER		
Publication info:	JP2001234392 (A)	2001-08-31
194. NICKEL-LESS PLATED PRODUCT		
Publication info:	JPH11193493 (A)	1999-07-21
195. PALLADIUM/IRON ALLOY PLATING SOLUTION AND PALLADIUM ALLOY PLATED BASE MATERIAL		
Publication info:	JP2001181887 (A)	2001-07-03
196. ORTHODONTIC MEMBER		
Publication info:	JP2001161716 (A)	2001-06-19
197. NICKEL-LESS SINTERED MATERIAL FOR ACCESSORIES WITHOUT GENERATING METALLIC ALLERGY		

14/4/2015

Espacenet - results view

Publication info:	JPH06184710 (A)	1994-07-05
198. PRODUCTION OF AQUEOUS SOLUTION OF CATIONIC THERMOSETTING RESIN		
Publication info:	JPH03199260 (A)	1991-08-30
199. FERRITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND MACHINABILITY		
Publication info:	JPH07188864 (A)	1995-07-25
200. NOBLE METAL-PLATED PERSONAL ORNAMENT		
Publication info:	JPH07188945 (A)	1995-07-25
201. OPTICAL RECORDING MEDIUM		
Publication info:	JP2000198273 (A)	2000-07-18
202. ELECTROLESS GOLD PLATING SOLUTION		
Publication info:	JPH09157859 (A)	1997-06-17
203. PALLADIUM-COBALT-INDIUM ALLOY PLATING BATH		
Publication info:	JPH06146059 (A)	1994-05-27
204. ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELDING FABRIC		
Publication info:	JPH1150352 (A)	1999-02-23
205. MOLYBDENUM SULFIDE CATALYST FOR REDUCING CARBON DIOXIDE GAS		
Publication info:	JPH0679178 (A)	1994-03-22
206. PRODUCTION OF METALLOPHTHALOCYANINE COMPOUND		
Publication info:	JPH10101673 (A)	1998-04-21
207. FLUID BEARING		
Publication info:	JPS61112818 (A)	1986-05-30
208. LOW METAL ALLERGY DECORATIVE MEMBER AND ITS PRODUCTION		
Publication info:	JPH08127859 (A)	1996-05-21
209. FERRITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN MACHINABILITY, GRINDABILITY, AND TOUGHNESS		
Publication info:	JPH1060602 (A)	1998-03-03
210. COBALT-CHROMIUM ALLOY FOR DENTAL CASTING		
Publication info:	JPH0748220 (A)	1995-02-21
211. METALLIC SPECTACLE FRAME		
Publication info:	JPH0943546 (A)	1997-02-14
212. PERSONAL ORNAMENT		
Publication info:	JPH0824019 (A)	1996-01-30
213. 4-AMINOMETHYLCYCLOHEXANECARBOXYLIC ACID AMIDE AND ACID ADDITION SALT THEREOF		
Publication info:	JPS6426542 (A)	1989-01-27
214. ANTI-RUST COATING COMPOSITION		
Publication info:	JPH1017795 (A)	1998-01-20
215. No title available		
Publication info:	JPH05339703 (A)	1993-12-21
216. WHITE PLATED PRODUCT AND ITS PRODUCTION		
Publication info:	JP2000355793 (A)	2000-12-26
217. EAR MERIDIAN POINT STICKING NEEDLE AND PIERCE		
Publication info:	JPH07477 (A)	1995-01-06
218. ANTIULCER AGENT		
Publication info:	JPH0454127 (A)	1992-02-21

14/4/2015

Espacenet - results view

219. DECOMPOSITION TREATMENT OF DRAINAGE CONTAINING TRIORGANOTIN COMPOUND		
Publication info:	JPH0459095 (A)	1992-02-25
220. ALUMINUM ALLOY		
Publication info:	JPH0913138 (A)	1997-01-14
221. PRODUCTION OF STAMPER		
Publication info:	JPH117663 (A)	1999-01-12
222. CONDENSED RING COMPOUND, ITS PRODUCTION AND AGENT		
Publication info:	JP2000344781 (A)	2000-12-12
223. 3*44DIHYDROCARBOSTYRYL DERIVATIVE* AND AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL FUNGICIDES CONTAINING IT AS ACTIVE CONSTITUENT		
Publication info:	JPS5490183 (A)	1979-07-17
224. BASE MATERIAL FOR SPECTACLE PARTS MADE OF TITANIUM-BASED METAL		
Publication info:	JPH06102470 (A)	1994-04-15
225. FIBER TREATMENT INSTRUMENT		
Publication info:	JPS63311946 (A)	1988-12-20
226. METALLIC DINNERWARE MATERIAL		
Publication info:	JPH073402 (A)	1995-01-06
227. REPELLENT FOR ANIMALS		
Publication info:	JPH05331013 (A)	1993-12-14
228. EXTERIOR PART FOR TIME-PIECE		
Publication info:	JPH02310037 (A)	1990-12-25
229. ZINC-NICKEL ALLOY PLATING BATH		
Publication info:	JPS62287092 (A)	1987-12-12
230. NOVEL PYRROLIDINOGLYCOSIDE AND ITS PREPARATION		
Publication info:	JPS5653699 (A)	1981-05-13
231. CELLULAR IMMUNITY SUPPRESSING AGENT		
Publication info:	JPS5651416 (A)	1981-05-09
232. SOFT X-RAY MULTILAYERED FILM REFLECTING MIRROR		
Publication info:	JPH01296200 (A)	1989-11-29
233. GOLD ALLOY PALATING SOLUTION AND PLATING METHOD		
Publication info:	JPH09302497 (A)	1997-11-25
234. ETHER ALCOHOL SOLVENT		
Publication info:	JPH10306050 (A)	1998-11-17
235. ETHER ALCOHOL SOLVENT		
Publication info:	JPH10306049 (A)	1998-11-17
236. SOLID POLYMERIC FUEL CELL		
Publication info:	JPH10302810 (A)	1998-11-13
237. INK COMPOSITION		
Publication info:	JPS58222162 (A)	1983-12-23
238. No title available		
Publication info:	JPH05287578 (A)	1993-11-02
239. ORNAMENTAL MEMBER		
Publication info:	WO9720970 (A1)	1997-06-12
240. No title available		
Publication info:	JPH05264930 (A)	1993-10-15
241. GOLD PLATING LIQUID NOT SUBSTITUTED WITH CYANIDE AND GOLD PLATING METHOD USING THIS LIQUID		
Publication info:	JPH08291389 (A)	1996-11-05

14/4/2015

Espacenet - results view

242. AUSTENITIC STEEL ALLOY AND MANUFACTURE THEREFOR, AND ARTICLE MADE OF SUCH STEEL ALLOY		
Publication info:	JPH0183303 (A)	1998-07-14
243. ELECTRIC CONTACT MATERIAL AND MANUFACTURE THEREOF		
Publication info:	JPH06267358 (A)	1994-09-22
244. TETRAHYDROISOQUINOLINE DERIVATIVE		
Publication info:	JPS58188857 (A)	1983-11-04
245. PRODUCTION OF ORGANIC BISGERMYLETHYLENES AND NEW ORGANIC GERMYLETHYLENES		
Publication info:	JPH04364192 (A)	1992-12-16
246. TEMPERATURE INDICATING COMPOSITION		
Publication info:	JPS63223082 (A)	1988-09-16
247. SPECTACLE FRAME		
Publication info:	JPH05224161 (A)	1993-09-03
248. DECORATIVE MEMBER		
Publication info:	JPH06264282 (A)	1994-09-20
249. ORNAMENTAL METAL ALLOY		
Publication info:	JPH07238335 (A)	1995-09-12
250. WATCHBAND BUCKLE STRUCTURE		
Publication info:	JPH07255511 (A)	1995-10-09
251. COPPER-PALLADIUM ALLOY PLATING LIQUID AND BASE MATERIAL FOR PLATING		
Publication info:	JPH10219467 (A)	1998-08-18
252. MANUFACTURE OF COPPER FOIL FOR PRINTED CIRCUIT		
Publication info:	JPH06237078 (A)	1994-08-23
253. NICKEL OXIDE PARTICLE AND ITS PRODUCTION		
Publication info:	JPH10226521 (A)	1998-08-25
254. EXTERNAL PREPARATION FOR SKIN AND HAIR		
Publication info:	JPH01207221 (A)	1989-08-21
255. PALLADIUM-TIN BASED ALLOY PLATING SOLUTION AND PLATED MEMBER		
Publication info:	JPH10204677 (A)	1998-08-04
256. ACCESSORY SUBJECTED TO HEAT TREATMENT FOR ALLOYING		
Publication info:	JPH06228753 (A)	1994-08-16
257. Improvements relating to human hair waving and human hair removing preparations		
Publication info:	GB674195 (A)	1952-06-18
258. Improvements in or relating to surface film type electrical elements		
Publication info:	GB1030273 (A)	1966-05-18
259. Tracers for organic fluids introduced into drilling wells		
Publication info:	FR2617180 (A1)	1988-12-30
260. Modulating formation of pro-inflammatory agents caused by harmful chemicals, especially for combating nickel allergy, using extract of cacao		
Publication info:	FR2838055 (A1)	2003-10-10
261. ORNAMENTAL MEMBER		
Publication info:	EP0808921 (A1)	1997-11-26
262. Process for producing p-halogenobenzophenone derivatives.		
Publication info:	EP0474164 (A1)	1992-03-11
263. Diagnosis of metal allergy through cytokine release by T-cells in vitro		

14/4/2015

Espacenet - results view

Publication info:	EP1241476 (A1)	2002-09-18
264. Nickel-free copper-aluminium alloy containing manganese and iron - used for making glasses, jewellery and cutlery, etc which produce no skin allergies		
Publication info:	DE4314243 (C1)	1994-04-07
265. Nickel-free copper zinc alloy for producing glasses, jewellery, cutlery, etc. - comprises manganese, aluminium, silicon, iron and lead		
Publication info:	DE4313308 (C1)	1994-04-07
266. Use of compounds consisting of metal oxides or of metal oxides and non-metal oxides as inorganic colourants (chromophores)		
Publication info:	DE3836750 (A1)	1989-06-01
267. Method for preparing non-crystalline Nano composite material of Nano titania of nickel, phosphor, chrome		
Publication info:	CN101092247 (A)	2007-12-26
268. Method for inhibiting activity of sulfate reducing bacteria in oil field surface water and agent used thereof		
Publication info:	CN101011066 (A)	2007-08-08
269. Method for electrodepositing nanocrystalline chromium-nickel alloy coating with carboxylic acid or its salt -urea impulse		
Publication info:	CN101109093 (A)	2008-01-23
270. Non-cyanogen type electroplating solution for plating silver		
Publication info:	CN101092724 (A)	2007-12-26
271. Electroplating solution without cyanogen for plating silver		
Publication info:	CN101092723 (A)	2007-12-26
272. Occlusive device for treating septal defect of congenital heart disease		
Publication info:	CN1875894 (A)	2006-12-13
273. Multi parameter safety fast analytical instrument for food		
Publication info:	CN2881605 (Y)	2007-03-21
274. Poly parameter food safety quick analytic instrument		
Publication info:	CN1900694 (A)	2007-01-24
275. Industrial waste water treatment system		
Publication info:	CN2751019 (Y)	2006-01-11
276. Nickel-titanium shape memory alloy ingrowing nail rectifier		
Publication info:	CN2693197 (Y)	2005-04-20
277. Nickel carbonyl reclamation apparatus		
Publication info:	CN2675636 (Y)	2005-02-02
278. Extraction of nickle oxide from serpentine by sulfuric acid leaching out		
Publication info:	CN1552922 (A)	2004-12-08
279. A GERMANIUM-RICH GLOSSY		
Publication info:	WO2005029947 (A1)	2005-04-07
280. Process for sulfurizing tungsten-nickel hydrorefining catalysts		
Publication info:	CN1286290 (A)	2001-03-07
281. Shape memory drainage tube		
Publication info:	CN2264003 (Y)	1997-10-08
282. Ornamental member		
Publication info:	CN1175287 (A)	1998-03-04
283. Disposable self-heating convenient apparatus for food		
Publication info:	CN2181878 (Y)	1994-11-09

http://worldwide.espacenet.com/searchResults?page=0&IN=&TI=&locale=en_EP&DB=EPDDOC&compact=true&PN=&ST=advanced&AB=nick... 14/15

14/4/2015

Espacenet - results view

284. MULTI-FUNCTIONAL METAL PLATING TEXTILE FABRIC		
Publication info:	CN2133607 (Y)	1993-05-19
285. OZONE GENERATOR (TUBE)		
Publication info:	CN87212346 (U)	1988-09-21
286. Waste cell treatment method by using it as resource		
Publication info:	CN1536706 (A)	2004-10-13
287. 2-methyl-3-phenyl-3h-quinazolines-sedatives and		
Publication info:	CH507258 (A)	1971-05-15
288. N-(DIETHYLAMINOETHYL)-2-ALKOXYBENZAMIDE DERIVATIVES		
Publication info:	CA1132610 (A1)	1982-09-28