

Análisis de la respuesta electroquímica de una aleación de Ni-Cr ante el fenómeno corrosivo y sus posibles implicaciones clínicas

ELECTROCHEMICAL RESPONSE ANALYSIS OF A NI-CR ALLOY USED IN DENTISTRY AGAINST CORROSIVE PHENOMENON AND ITS POSSIBLE CLINICAL IMPLICATIONS

GLADYS VELAZCOⁱ • ELKIS WEINHOLDⁱⁱ • JOSÉ LUIS COVAⁱ

ⁱ Cátedra de Materiales Dentales. Facultad de Odontología.

ⁱⁱ Cátedra de Electroquímica Fundamental y Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. E-mail: gvelazco@ula.ve

RESUMEN

Los procesos corrosivos en odontología pueden ser capaces de generar deterioros significativos sobre el material, por consiguiente, reacciones de hipersensibilidad importantes. La respuesta corrosiva de una aleación de Ni-Cr de uso odontológico fue evaluada elaborando para ello curvas de polarización lineal en cuatro medios que simulaban el medio bucal. Posterior a los resultados de las experiencias electroquímicas, se analizaron las soluciones mediante una marcha de cationes, con la finalidad de evaluar la presencia de iones no deseados en el medio. El aumento del potencial observado en las curvas de polarización lineal y la presencia de iones Ni⁺⁺ en las soluciones evaluadas, demostró que la aleación sufre procesos corrosivos a potenciales relativamente bajos, lo que puede alterar las propiedades mecánicas de la aleación en estudio; por ende, la liberación de iones activos al medio bucal capaces de desencadenar reacciones de hipersensibilidad tipo IV.

Palabras clave: electroquímica, corrosión, polarización, hipersensibilidad.

ABSTRACT

Corrosive processes in dentistry can be capable of generating significant deteriorations on materials used and therefore important hyper-sensitivity reactions. The corrosive response of a Ni-Cr alloy of dental use was evaluated making lineal polarization curves in for mediums simulating the oral medium. After the results of electrochemical experiences, the solutions were analyzed using cations, aiming to evaluate the presence of unwanted ions in the medium. The increase of potential observed on the lineal polarization curves and the presence of Ni⁺⁺ ions in the evaluated solutions showed that alloy suffers corrosive processes at relatively low potentials, which can alter alloy mechanical properties in study; hence, liberating active ions to the oral medium capable of unchaining type-4 hyper-sensitivity reactions.

Key Words: Electrochemistry, Corrosion, Polarization, Hyper-sensitivity.

Introducción

Posibilitar la adquisición de actitudes críticas a través de la reflexión y discusión razonada de los resultados y métodos científicos, de cooperación con una actitud creativa mediante la búsqueda de soluciones a los problemas planteados y poco conocidos en el área odontológica, a través de la comprensión de fenómenos que ocurren en medios tan complicados como el medio bucal, solucionaría muchos de los problemas que se presentan ante el rechazo y fracaso de aditamentos protésicos. La fabricación de prótesis con aleaciones metálicas, se ha incrementado en los últimos años, dando lugar a estudios de corrosión asociados a fenómenos biológicos. Cuando la prótesis se encuentra dentro de la cavidad bucal, los efectos indeseables en los materiales y en las estructuras adyacentes consisten en desgaste, corrosión y respuesta biológica negativa ante los mismos. Recientes estudios en Venezuela han demostrado que entre las diferentes características de las prótesis usadas en el país, de las cuales las más importantes son el material de construcción, el diseño y colocación, la más problemática de éstas, más que el diseño como se pudiera pensar, es el material del que están fabricadas (Cymet, Villalobos y Torres, 1996). Para aplicaciones en donde el metal entra en contacto con el cuerpo, ambos, el metal y el tejido, deberían funcionar indefinidamente sin respuestas no deseadas. La corrosión es un proceso espontáneo, que ocurre frecuentemente en la naturaleza por acción de diferentes factores entre los que figuran; desgaste, fricción y erosión (Villillas, Ticianelli, Macagno, González, 2000). Una característica importante de los procesos de corrosión es que los eventos ocurren debido a una variación de energía libre (G), equivale a decir entonces, que esta variación es menor que cero (0).

Los aceros inoxidable están divididos en cinco familias, cada una con una microestructura única, elementos aleantes específicos y valores de propiedades mecánicas también específicos sobre la base de su microestructura. Estos aceros se clasifican en ferríticos, austeníticos, de doble fase, martensíticos y endurecidos por precipitación. Los aceros austeníticos constituyen la familia más grande de los aceros inoxidable, en términos del número de la aleación y

aplicaciones, no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico, no son magnéticos y sus estructuras son cúbicas de cara centrada, poseen excelente ductilidad y buena soldabilidad a temperaturas criogénicas. Los aceros inoxidable martensíticos son similares a los aceros al carbono, ya que son calentados hasta austenitización por un tratamiento de envejecimiento, y luego revenidos para aumentar la tenacidad y ductilidad (Suárez, Suárez y Contreras, 2001). Los aceros inoxidable bifásicos, son entonces aleaciones al Cr-Ni-Mo que están balanceados para formar una mezcla de austenita y ferrita. La selección del tipo de acero inoxidable en particular para una aplicación específica, depende de factores como la resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas, facilidad para la construcción de piezas y costo. Diferentes estudios experimentales en el campo de la biomecánica y fisiopatología así como la investigación y perfeccionamiento de los biomateriales empleados, han dado como resultado en los últimos 25 años un vertiginoso avance en cuanto a técnicas y sistemas para la detección de fallas, no solo en el área mecánica sino también en el área biológica, gracias a las cuales se ha producido una considerable disminución en los índices de complicaciones y fracasos terapéuticos en el manejo de las diferentes técnicas. A toda aleación que vaya a ser usada en cavidad bucal, se le exigen unas propiedades mínimas, fundamentalmente, resistencia mecánica adecuada, con la finalidad de proporcionar estabilidad, ductilidad suficiente para permitir un moldeado anatómico y biocompatibilidad para no producir efectos adversos locales o sistémicos (Ramos, Benítez, Concepción, Corona y Aparecida, 2003). Durante muchos años, el acero inoxidable fue el material de elección, esta aleación consiste en la unión de hierro, cromo, níquel y molibdeno en proporciones bien definidas (62,5-17,5-14,5 y 2,8% respectivamente) asociados a otros componentes en menor proporción. Su resistencia, compatibilidad y propiedades anticorrosivas (ligadas proporcionalmente a la presencia de cromo) resultan adecuadas, aunque en 1977 Steinemann describe cierta potencialidad autocorrosiva por interacción entre diferentes componentes metálicos de implan-

Materiales y métodos

tes en cavidad bucal “fretting corrosion”, esta circunstancia aconseja la sistemática retirada de materiales de acero inoxidable una vez consolidada y mineralizada la fractura, al año aproximadamente de la intervención (Martínez-Villalobos y Castillo, 2004). Debido a la poca información existente sobre la influencia directa de la saliva en la corrosión de la superficie de metales que pudiesen ser usados en odontología, se realizó el presente estudio desde el punto de vista de las propiedades electroquímicas y composición del metal a diferencia de otras investigaciones en donde se observa la toxicidad del metal una vez alcanzada la corrosión (Churches, Tannen y Harris, 1985). Todos los granos de un metal puro tienen la misma estructura y solo difieren en la orientación cristalina de los átomos. La falta de enlace direccional en los metales permite la introducción en la matriz cristalina de otros elementos, que pudieran alterar rápidamente dicha estructura (Beltrán, Saravia, Fosca y Díaz, 1996).

Cabe destacar entonces que algunos elementos metálicos que son inocuos en estado elemental, pueden formar compuestos peligrosos y la formación de iones igualmente tóxicos para el portador (Phillips, Skinner, 1991). Es muy importante señalar que el medio oral es muy proclive a formar productos de corrosión, la cavidad bucal es húmeda y está continuamente sujeta a cambios de temperatura que en ocasiones son extremadamente bruscos, además cabe destacar que los líquidos y comidas ingeridos presentan fluctuaciones importantes de pH (Nakakuki, Ueti y Saito, 1993) Los residuos alimenticios remanentes que no pasan al torrente digestivo, se quedan fielmente adheridos a las restauraciones metálicas creando condiciones localizadas que aceleran las reacciones no deseadas entre el medio y las rehabilitaciones colocadas. Los estudios sobre la corrosión de aleaciones en el medio bucal, generalmente se refieren a salivas artificiales como medio conveniente para simular la influencia de la saliva natural sobre las aleaciones en estudio.

Existen muchos diseños de celdas electroquímicas que pueden en un momento determinado utilizarse para experiencias críticas. Para los experimentos realizados en este trabajo, se diseñó un sistema electroquímico de tres electrodos, un contra electrodo de Pt, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo de trabajo elaborado con una aleación utilizada para prótesis de uso odontológico a base de Níquel-Cromo, para estudiar su comportamiento electroquímico frente al fenómeno corrosivo. La celda consistió de un vaso de precipitado de 25 mL provista de un tapón que fijaba los electrodos de construcción propia (Weinhold, Velazco, 2005). Todas las experiencias electroquímicas fueron realizadas en un Potenciostato/Galvanostato EcoChemie 4.0 acoplado a un computador para el manejo de los datos.

Se utilizó como medio electrolítico saliva artificial preparada en la Facultad de Farmacia, Departamento de Galénica, la cual tiene la composición que se indica en la Tabla 1. Para efectos de observar cómo los alimentos de uso frecuente influyen en el proceso corrosivo, se procedió a modificar la saliva artificial con café, gaseosa y vinagre en las proporciones y condiciones que se muestran en la Tabla 2. La temperatura del sistema electrolítico se mantuvo constante en $37^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, empleando para ello un baño termostático en las experiencias de curvas de polarización. Se realizaron curvas de polarización para cada medio, en el intervalo de potencial desde $-1,5\text{V}$ hasta $1,5\text{V}$ Vs Ag/AgCl, para determinar los potenciales de corrosión en cada sistema.

Tabla 1. Composición de la saliva artificial

Reactivo	Cantidad
Metilcelulosa	1 gr
Cloruro de potasio	0,0120 gr
Sorbitol	3 gr
Cloruro de magnesio	0,005 gr
Fosfato bibásico de potasio	0,034 gr
Agua destilada	100 ml

Tabla 2. Soluciones salivales simuladas

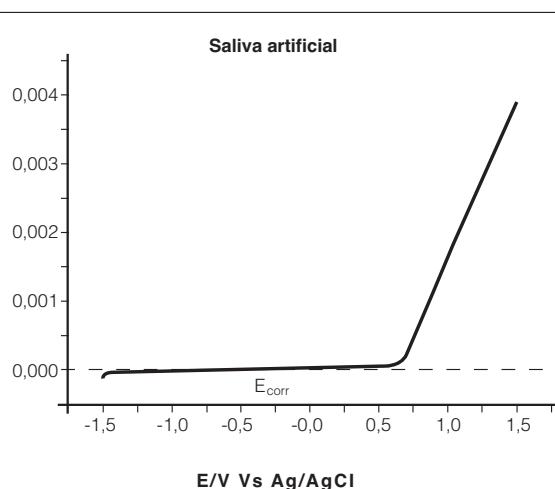
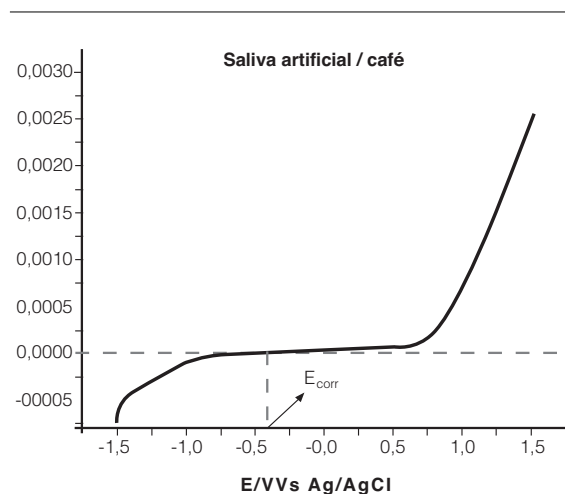
Muestras	Soluciones y concentraciones	pH
Muestra 1	15 ml de saliva artificial sin modificadores	8
Muestra 2	15 ml de saliva artificial en 1 ml café	6,3
Muestra 3	15 ml de saliva artificial en 1 ml gaseosa	3,0
Muestra 4	15 ml de saliva artificial en 1 ml vinagre	2,4

Resultados

En la Figura 1, se observa la curva de polarización lineal para la aleación de Ni-Cr en el medio electrolítico de saliva artificial, obtenida del primer barrido lineal de potencial. Inicialmente se registran valores negativos de corriente que comienzan en $-1,5\text{V}$ hasta $-0,49\text{V}$, a partir de ese valor de potencial se alcanza el cero en corriente y luego comienza un aumento paulatino de la corriente observándose que posteriormente se eleva bruscamente al potencial de $0,8\text{V}$, el hecho descrito demuestra que al potencial de $-0,49\text{V}$ se inicia el proceso corrosivo. A simple vista no se puede determinar el potencial de corrosión en este medio, es por ello que se realiza una ampliación de la zona donde la corriente deja de ser cero, con la finalidad de apreciar la zona correspondiente a las corrientes anódicas.

La Figura 2 muestra la curva de polarización lineal obtenida para la aleación de Ni-Cr en la solución de saliva artificial/café. Al comienzo de la experiencia se genera una pequeña corriente negativa producto de la degradación de alguna especie presente en la solución, hasta que se estabiliza en 0V alcanzando el equilibrio. El aumento en las corrientes anódicas se observa a partir del potencial de $-0,550\text{V}$, es-

te incremento es leve hasta el potencial de $0,800\text{V}$ a partir del cual las corrientes se incrementan considerablemente, al igual que en el medio anterior este comportamiento se aprecia mejor en la ampliación de la zona de corrientes descritas.

**Figura 1.** Curva de polarización lineal obtenida para la aleación de Ni-Cr de uso odontológico en saliva artificial. $\nu=2\text{mV/s}$ **Figura 2.** Curva de polarización lineal obtenida para la aleación de Ni-Cr de uso odontológico en saliva artificial/café. $\nu=2\text{mV/s}$

En la curva de polarización registrada en el sistema saliva artificial/gaseosa, Figura 3, la aparición de corrientes negativas se mantiene por un intervalo de potencial mayor, entre potenciales que van de $-1,50\text{V}$ hasta $-0,41\text{V}$ indicativo de la degradación de alguna otra especie presente en el medio debido a la complejidad del mismo, podríamos hablar de la liberación de hidrógeno. Posteriormente, se observa un ligero aumento de la corriente a partir de $-0,413\text{V}$ indicativo del comienzo del proceso corrosivo. La gaseosa utilizada presenta la siguiente composición: azúcar, caramelo, cafeína, ácido fosfórico, hojas de coca descafeinizadas, nuez de cola, alcohol al 20%, zumo de lima, extracto de vainilla, glicerina, esencia de naranja, limón y nuez moscada entre otros. Son entonces todos estos componentes los que modifican al medio, logrando la diferencia de potencial observado.

En la curva de polarización lineal en saliva artificial/vinagre, Figura 4, comenzamos observando la aparición de corrientes negativas desde el potencial, de $-1,5\text{V}$ hasta $-0,275\text{V}$ (indicativo de la degradación de alguna especie presente en el medio), a partir de este valor de potencial, la corriente comienza a aumentar levemente, comportamiento característico del proceso corrosivo. Un aumento de la zona permite apreciar el valor de potencial donde comienza el proceso corrosivo.

Discusión

Con la finalidad de determinar si en los medios electrolíticos (saliva) estaban presentes iones alérgenos liberados luego del proceso de corrosión, se procedió a realizar análisis químico por vía húmeda. Se detectó la presencia de iones níquel y cromo al analizar las soluciones mediante una marcha de cationes (Nakawa, Matsuya, Udoh, 2001).

El objetivo de este trabajo práctico es lograr la precipitación cualitativa del níquel, usando un agente orgánico, en este caso en particular, la dimetilglioxima. Los agentes orgánicos son de gran importancia debido a que forman complejos no iónicos poco solubles, los quelatos, que se forman por el enlace entre una molécula orgánica y un ion metálico. Sus propiedades son la baja solubilidad en agua, composi-

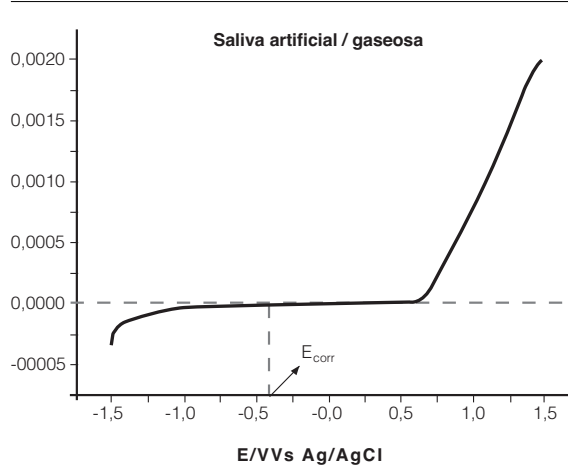


Figura 3. Curva de polarización lineal obtenida para la aleación de Ni-Cr de uso odontológico en saliva artificial/gaseosa. $\nu=2\text{m V/s}$

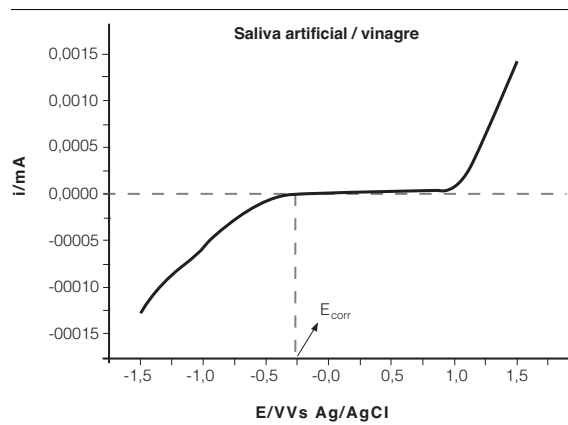


Figura 4. Curva de polarización lineal obtenida para la aleación de Ni-Cr de uso odontológico en saliva artificial/vinagre. $\nu=2\text{m V/s}$

ción definida, ser muy estables y, por lo común, fáciles de filtrar, además tienen un peso molecular grande, por consiguiente, se logra un aumento en la precisión. La dimetilglioxima se caracteriza por tener un grupo funcional 1-2 dioxima; además es un reactivo muy específico ya que solo precipita cuantitativamente al paladio en medio ácido y al níquel en medio débilmente alcalino. La prueba resultó positiva detectando la presencia de iones Ni^{+2} en cada una de las muestras estudiadas. Esto nos hace pensar que hay liberación de iones de Ni^{+2} activo capaz de desencadenar una respuesta alérgica importante.

Conclusiones

A través de esta experiencia y gracias a los potenciales de corrosión observados en las curvas de polarización estudiadas, podemos concluir que los cambios de potencial presentados en los diferentes medios alteran de manera importante la estructura de la aleación en vista de que el proceso corrosivo destruye y deteriora el material; cabe destacar que los potenciales reportados son relativamente bajos, lo que nos hace pensar que en cavidad bucal se pudiesen presentar los mismos potenciales. Partiendo del principio de los cambios de pH que pueden presentarse en cavidad bucal, pudimos observar que la ingesta de bebidas como las reportadas en esta experiencia puede modificar significativamente el medio, produciendo efectos adversos sobre la aleación. Comprobado está, a través de esta experiencia, que las aleaciones son capaces de liberar iones, en nuestro caso en particular, de Ni^{+2} , elemento que desencadena reacciones de hipersensibilidad tipo IV, las cuales son un problema posterior a la inserción de la prótesis y que además son poco conocidas por el odontólogo general. Realizando trabajos científico/clínicos donde se analicen las propiedades químicas y biológicas del material se podrá predecir con mayor certeza el comportamiento de un biomaterial y su posible respuesta biológica.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad de Los Andes CDCHT-ULA) por el financiamiento y apoyo recibido para la realización de la presente investigación proyecto codificado: O-136-05-07-C.

Referencias

- Beltrán, C., Saravia Rojas, M. A., Fosca, C. y Díaz, I. (1992). A metallographic comparative study of the corrosion velocity among three brands of copper alloys used in fixed prosthesis. *Rev. Estomatol. Hered.* 2: 21-27.
- Cymet Ramírez, J., Villalobos Garduño, E. y Torres Méndez, L. (1996). Modelos estructurales de las prótesis de rodilla. *Rev. Mex. Ortop. Traumatol.* 10: 99-103.
- Churches, A. E., Tannen, K. E. y Harris, J. D. (1985). The Oxford external fixator: fixator stiffness and the effects of bone pin loosening. *Engineering Med.* 14: 3-11
- González, E. R. (2000). *Electroquímica, fundamentos y aplicaciones, un enfoque multidisciplinario*. Departamento de fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina: Edit. Universidad Nacional de Córdoba.
- Martínez-Villalobos, Castillo, S. (2004). Osteosíntesis maxilofacial con titanio. *Rev Esp Cirug Oral y Maxilofac.* 26(6):351-368.
- Nakakuki, T., Ueti, M. y Saito, T. (1993). An in vitro comparative evaluation of the alterations of color and brightness of non-precious dental alloys according to time and several immersion methods. Part II. *Rev. Estomatol. Hered.* 3: 11-14.
- Nakawa, M., Matsuya, S. y Udoh, K. (2001). Corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys in fluoride containing solutions. *Dental Materials Journal*, 20(4):305,314.
- Phillips, R. W. *Skinner's. Science of Dental*; 9th Edit. Philadelphia: W.B. Saunders Company. Pág. 291.
- Ramos, J., Benítez, A., Concepción, E., Corona, S. y Aparecida, M. (2003). Evaluación de la dureza superficial en amalgamas en función de tipos de aleaciones, momentos y tipos de pulimentos. *Mat. Res., São Carlos*, v. 6, n. 3.
- Revell, P. A., Al Saffar, N. y Kobayoshi, A. (1997). Biological reaction to debris in relation to joint prostheses. *IEEE Eng. Med. Biol.* 221: 187-196.
- Riesgo, O., Bianchi, G. y Duffo, G. (1992). Susceptibilidad a la corrosión de diferentes aleaciones de uso odontológico. *Rev. Asoc. Odontol. Argent.* 80: 6-9.
- Soballe, K., Gotfredsen, K. y Brockstedt, R. H. (1991). Histologic analysis of a retrieved hydroxyapatite-coated femoral prosthesis. *Clin. Orthop.* 272: 255-258.
- Suárez, J. L., Suárez, X. I. y Contreras, R. R. (2001). Comportamiento de 3 familias de aceros inoxidables ante solicitudes tribiológicas de abrasión y erosión. *Rev. LatinAm. Met. Mat.* 21(2):74-80.
- Quezada, E. (1997). *Determinación de la susceptibilidad de aleaciones dentales de uso odontológico*. Tesis de Maestría. Instituto de Tecnología Prof. José Sábato. UNSAM. Argentina.
- Villillas, H. M., Ticianelli, E. A. Macagno, V. A. y González, E. R. (2000). *Electroquímica, fundamentos y aplicaciones, un enfoque multidisciplinario*. Departamento de fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina: Edit. Universidad Nacional de Córdoba.
- Weinhold, E. y Velazco, G. (2005). Corrosión de brackets ortodónticos y sus implicaciones en los procesos alérgicos. *Rev. DENTUM Revista de Materiales Dentales.* 5(3):84-90.