

ALTAIR ANTONINHA DEL BEL CURY

Cirurgiã-Dentista

LIBERAÇÃO DE COBRE, ESTANHO E MERCÚRIO DE
AMÁLGAMAS DENTAIS EM SALIVA ARTIFICIAL

*Este exemplar foi devidamente
corrigido conforme resolução
CCPE 1036/83
Piracicaba, 08 junho de 1988
Luiz Antonio Ruhnke*

Orientador: Prof. Dr. LUIZ ANTONIO RUHNKE

Tese apresentada a Faculdade de
Odontologia de Piracicaba da
Universidade Estadual de Campi-
nas, para obtenção do título de
Mestre em Ciências - Área: Ma-
teriais Dentários.

PIRACICABA - S. P.
1988

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus filhos *André* e *Renata*,
motivo maior de minha reali-
zação profissional.

!
Ao *Jaime*, pelo amor, estímulo e
apoio, indispensáveis aos
meus ideais.

A G R A D E C I M E N T O S

Aos Professores da Disciplina de Materiais Dentários, por tudo que nos foi transmitido no aprendizado, como também pelo apoio e amizade;

a Profª Drª SONIA VIEIRA, pelas sugestões na elaboração da análise estatística;

ao Laboratório de Análises Clínicas PREVLAB pela realização das análises de mercúrio;

ao Laboratório de Análises da COOPERSUCAR pela realização das análises de cobre e estanho;

a Companhia Industrial e Agrícola Ometto - Usina Iracema, na pessoa do Dr. FRANCISCO PAZELLI OMETTO, que nos possibilitou a realização das análises na Coopersucar;

aos funcionários da Disciplina de Materiais Dentários, Sr. ADÁRIO CANGIANI pelo processamento das fotografias e Srta. MARIA GENI FORTI pela atenção dispensada;

aos funcionários da Disciplina de Bioquímica, Sr. WALDOMIRO VIEIRA FILHO, pela confecção dos gráficos e Sra. MARIZA DE JESUS CARLOS SOARES pelo auxílio laboratorial,

a todos meu sincero agradecimento.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO -----	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	4
PROPOSIÇÃO -----	17
MATERIAIS E MÉTODOS -----	19
RESULTADOS -----	27
DISCUSSÃO -----	46
CONCLUSÕES -----	52
RESUMO -----	54
SUMMARY -----	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	58

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

O amálgama é até hoje o material restaurador de maior utilização na clínica odontológica, compreendendo cerca de 80% das restaurações realizadas em dentes posteriores. O uso amplamente difundido do amálgama se deve aos bons resultados clínicos, facilidade de manipulação e custo do material. Nas últimas décadas surgiram novos materiais restauradores, mas a importância do amálgama é tão grande que continua a ser um dos materiais odontológicos mais pesquisados.

Uma das razões apresentadas para o bom desempenho clínico do amálgama é a tendência das restaurações apresentarem pouca infiltração marginal. Acredita-se que a diminuição da infiltração marginal com o passar do tempo é devida a formação de produtos de corrosão na interface entre o dente e a restauração. Apesar dessa característica favorável, na realidade o desempenho clínico do amálgama como material restaurador pode ser considerado parcialmente satisfatório. Assim, HEALEY & PHILLIPS¹⁷, em 1949, já se preocupavam com as principais falhas das restaurações de amálgama e concluíram que 56% das mesmas, era devido ao preparo cavitário incorreto e 40% à contaminação ou manipulação indevida. Pesquisadores como JØRGENSEN & SAITO²⁴, em 1970, e DUPERON e colabs.⁷ em 1971, afirmaram que a corrosão é a principal causa do decréscimo da longevidade das restaurações de amálgama no meio bucal. EAMES e colabs.⁸, em 1973, destacaram a importância da corrosão no amálgama dental quando asseguraram que após a contaminação pela saliva mais significativa que a expansão é a tendência à corrosão parcial ou total que estão sujeitas as restaurações.

Uma vez que os passos concernentes à confecção da restauração podem ser controlados pelo profissional, deve-se ficar atento aos problemas relacionados à corrosão.

O amálgama dental apresenta uma estrutura heterogênea e a corrosão é resultado da reação dessa estrutura com o meio bucal. Essa corrosão é reconhecida ser um fenômeno eletroquímico e muitas pesquisas através desse método já foram apresentadas (SCHOONOVER & SOUDER⁵⁴, 1941; JØRGENSEN & SATO²⁴, 1970; SARKAR & GREENER⁵¹, 1975(a); HOLLAND¹⁹, 1980).

Uma das desvantagens da utilização do método eletroquímico na avaliação quantitativa dos íons metálicos liberados em solução aquosa na fase inicial da corrosão é que a determinação dos elementos por esse método é difícil (BRUNE¹, 1981). Essa determinação pode ser feita por espectrofotometria de absorção atômica ou a técnica de ativação nuclear (LEISKAR²⁶, 1974; FRYKHOLM¹¹, 1957; ESPEVIK⁹, 1977; BRUNE¹, 1981).

A finalidade do conhecimento da quantidade liberada de íons metálicos dos amálgamas, após a confecção das restaurações está relacionado tanto ao aspecto biológico como às reações pulpares, quanto ao efeito sistêmico desses elementos, assim como da propriedade dos amálgamas ser mais resistentes ao fenômeno da corrosão.

Assim no presente trabalho será avaliada a liberação de cobre, estanho e mercúrio de amálgamas dentais ricos em cobre e convencional, quando submetidos a saliva artificial.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Vários estudos têm sido realizados para uma melhor compreensão do fenômeno de corrosão do amálgama dental. Estes trabalhos contribuíram significativamente para o entendimento da corrosão e sugeriram indicações para desenvolvimento de ligas com maior resistência à corrosão.

PRODUTOS DE CORROSÃO DE AMÁLGAMA DENTAL

Em 1941, SCHOONOVER & SOUDER⁵⁴ em trabalho clássico sobre corrosão de ligas metálicas, no qual executaram uma análise dos produtos de corrosão formados em restaurações de amálgama, afirmaram que o estanho é o maior constituinte e que o ataque mais severo foi observado nas áreas onde o polimento não havia sido satisfatório.

MASSLER & BARBER³³ em 1953, pesquisando as manchas da dentina por restaurações de amálgama, executaram análise espectrográfica e verificaram a presença de mercúrio, prata, estanho, cobre e zinco. Dentes com restaurações de amálgama foram submetidos à ação galvânica em soluções de sulfetos; o escurecimento da dentina foi então reproduzido "in vitro".

Em 1958, SWARTZ e colabs.⁵⁶ utilizando difração de raio-X ao analisar restaurações de amálgama clinicamente manchadas, removidas de dentes recentemente extraídos, verificaram que o produto dominante eram os sulfetos. Corpos de provas de amálgamas submetidos aos sulfetos apresentavam grandes descolorações. Ao se utilizarem de soluções de cloreto, saliva artificial e/ou água, menores alterações foram anota-

das.

GUTHROW e colabs.¹⁵, em 1967, usando método de difração eletrônica encontraram em seus experimentos de polarização anódica que a deposição de AgCl ocorreu sobre a fase gama 1.

Em 1969, WEI & INGRAM⁵⁹ utilizaram de microsonda para estudar qualitativa e quantitativamente a distribuição dos elementos do amálgama na interface amálgama-dente. Utilizaram um osciloscópio que mostrou migração do estanho do amálgama para o dente.

Neste mesmo ano RIBEIRO⁴⁹ não conseguiu detectar a migração do mercúrio das restaurações de amálgama. Através de técnicas histoquímicas, tentou a identificação e localização de estanho, prata e mercúrio em dentes restaurados com amálgama. Concluiu que a corrente galvânica é capaz de determinar a migração do estanho e da prata do amálgama para a dentina, tanto "in vivo" como "in vitro".

MATEER & REITZ³⁴, em 1970, com exames metalográficos de restaurações de amálgama de dentes extraídos, concluíram que a maior parte dos produtos de corrosão consistia de sulfeto de estanho (Sn_2S_3) e óxido de estanho (BSnO_2).

OTANI⁴² neste mesmo ano estudou a microestrutura e a corrosão do amálgama "in vitro". Ele verificou que a fase gama 2 foi seletivamente atacada pelo eletrólito como a mais anódica e alguns dos poros resultantes foram parcial ou totalmente preenchidas pelos produtos de corrosão. Entretanto, a deposição não ocorreu nos vazios onde os grânulos da fase gama 2 ainda permaneciam, mas sobre as fases $\text{Ag}_3\text{-Sn}$ (gama) e Ag-Hg (gama 1), por serem mais catódicos. Através da análise de difração de raios-X o principal produto de corrosão determina

do, mostrou ser óxido de estanho.

KUROSAKI & FUSAYAMA²⁵, em 1973, utilizando-se de microsonda, pesquisaram a penetração de elementos do amálgama dentro da dentina de dentes humanos e dentes de cachorro. Houve penetração do estanho e zinco, mas não mercúrio e prata.

Um estudo sobre produtos de corrosão de amálgama foi efetuado por OTANI e colabs.⁴³, em 1973, com a finalidade de explicar a função das fases componentes do amálgama em meio corrosivo e analisar os produtos de corrosão em vários estágios e a formação que predominava, utilizando para isto métodos de difração de raio-X e espectroscopia de energia dispersiva. Na fase da pesquisa "in vivo", restaurações de amálgama foram realizadas em dentes humanos; após 1 ano os dentes foram extraídos sendo estudados os produtos de corrosão da interface com o esmalte. Foi verificado que os produtos de corrosão formados na interface consistiam, principalmente de Sn com pequenas quantidades de fósforo. Segundo ainda esta pesquisa, esse estanho era originário da fase gama 2 (estanho-mercúrio), e que as demais fases eram resistentes à corrosão no meio bucal. A segunda fase da pesquisa, realizada "in vitro" eram corpos de prova de amálgama, preparados com limalha de partículas esféricas, imersos em solução de cloreto de sódio a 1%, durante 180 dias. Os produtos de corrosão foram coletados e submetidos à análise de raios-X em exame espectroscópico de energia dispersiva de raios-X. A fase gama 2 foi novamente considerada a mais susceptível à corrosão e os produtos identificados como óxido de estanho hemi hidratada $\text{SnO} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ e óxido de estanho.

HOLLAND & ASGAR²⁰, em 1974, estudando restaura-

ções antigas removidas de pacientes, verificaram que o estanho liberado na fase gama 2, pelo processo de corrosão podia migrar para áreas dentro do amálgama que são contíguas com o meio bucal, tal como fendas microscópicas da superfície do amálgama e fenda da interface dente-amálgama. Os autores concluíram nesta pesquisa que os produtos de corrosão da interface amálgama-dente consistia de estanho, cloro, fósforo e enxofre.

SARKAR e colabs.⁵³, em 1975, pesquisaram os produtos de corrosão de amálgamas produzidos "in vitro" na solução de Ringer, comparando-os com aqueles formados "in vivo" em restaurações antigas. A comparação foi feita com microscópio eletrônico de varredura e microanálise por raios-X, associados aos estudos de polarização anódica acelerada. Os produtos de corrosão formados "in vivo" sobre a restauração com 40 anos eram essencialmente os mesmos formados pela polarização anódica dos corpos de prova do amálgama. "In vivo", o principal produto formado era um complexo de cloreto de estanho, provavelmente Sn(OH)Cl , H_2O . "In vitro" os produtos de corrosão encontrados também foram Sn(OH)Cl , H_2O e assim como "in vivo" em menores quantidades $\text{SnO}[\text{Sn(OH)}_2]$ ou $\text{SnO}_2[\text{Sn(OH)}_4]$ ou uma mistura de ambos. Estes produtos provavelmente estavam localizados em regiões ocupadas previamente pela fase gama 2 (estanho-mercúrio) que desapareceu completamente.

Em 1977, ESPEVIK⁹ realizou uma pesquisa utilizando-se de amálgamas de cobre e prata contendo estanho com o conteúdo de Cu variando entre 2% a 30%. As amostras de amálgama foram colocadas em saliva artificial por um mês. A solução foi analisada por espectrofotometria da absorção atômica para liberação de Cu. Os produtos de corrosão formados foram anali

sados por microscópio eletrônico de varredura e análise por microssonda. Os produtos encontrados foram para os amálgamas convencionais, oxiclreto de estanho, óxido de estanho e para o amálgama de cobre o principal produto de corrosão era óxido de cobre.

FINDELSTEIN & GREENER¹⁰, em 1979, usando técnica de polarização anódica em amálgama convencional em solução Ringer, produziram uma dissolução da fase gama 2 (estanho-mercúrio) e formação de Sn-Cl e Sn-O-Cl.

Neste mesmo ano, DUC e colabs.⁶, utilizando potencial de varredura linear e do método de osciloscópio intensostático pesquisaram o comportamento anódico das fases de estanho, estanho-mercúrio (gama 2) e um amálgama em solução de cloreto de sódio. Para análise da camada anódica formada, foi utilizado microssonda e análise de difração de raio-X e foi verificado a presença de óxido de estanho hidratado ($5 \text{ SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de estanho [$\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$]. Este experimento também demonstrou que a concentração de íons cloreto influenciava o comportamento eletroquímico dos materiais testados. Em baixas concentrações de cloreto nenhuma passivação foi observada. Este resultado mostrou a importante função da concentração de sais na saliva.

Uma pesquisa sobre produtos de corrosão de amálgama foi realizada por MARSHALL & MARSHALL³¹, em 1980. Estes pesquisadores fizeram uma comparação dos resultados obtidos "in vivo" com os resultados obtidos "in vitro". Na pesquisa "in vivo", várias restaurações eram de amálgama convencional assim como de amálgamas com alto teor de cobre. As restaurações foram examinadas ao microscópio eletrônico de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios-X acoplado a um

minicomputador para análise semiquantitativa e correlações inter-elementos. Concluiu-se que os dois principais produtos formados "in vivo" foram $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}$ e SnO . Estes produtos resultaram das mudanças induzidas pela corrosão na fase gama 2 ou outras fases do estanho e ocorreu através do interior das restaurações do amálgama convencional removida dos pacientes. Nos amálgamas ricos em cobre, a formação destes produtos estava confinada à área de poros e poucas áreas próximas à superfície. As amostras "in vitro" permaneceram em solução Ringer por 4 meses à 37°C . As amostras foram submetidas ao microscópio eletrônico de varredura e análise dispersiva de raios-X e os produtos encontrados foram os mesmos do estudo "in vivo".

LIN e colabs.²⁷, em 1981, realizaram um trabalho utilizando grumos de amálgama rico em Cu, imersas em solução Ringer à 37°C por 3 meses. Os grumos foram analisados ao microscópio eletrônico de varredura, em difração de raio-X, para identificação dos produtos de corrosão formados. Verificaram que os produtos de corrosão formados eram Cu_2O e CuCl_2 , $3\text{Cu}(\text{OH})_2$ e também Ag_2O .

Neste mesmo ano, BRUNE¹, utilizando técnica de ativação nuclear, observou que no processo inicial de corrosão grandes quantidades de mercúrio (Hg) eram encontrados no particulado dos três tipos de amálgamas: convencional, fase dispersa e alto teor de cobre que estavam imersos em saliva artificial, mas que após 10 dias havia uma redução considerável. Também observou, utilizando a técnica de difração de raios-X, a deposição de $\text{CuCl}_2, 3\text{Cu}(\text{OH})$ sobre as superfícies dos amálgamas ricos em cobre, estando de acordo com as pesquisas de MARSHALL e colabs.³².

Em 1981, GARONE¹² relacionava a quantidade dos

produtos de corrosão que se depositava na superfície dos amálgamas, o tipo de acabamento dado aos mesmos e o tipo de liga, usando microscópio eletrônico de varredura e microssonda. Ele identificou como produtos de corrosão: óxido de estanho, oxiclureto de estanho, óxido de mercúrio, mistura de óxido de mercúrio e óxido de prata e ocasionalmente produtos complexos de corrosão que podem conter: enxofre, estanho, zinco, fósforo, cálcio, silício e oxigênio.

MARSHALL e colabs.³² em 1982, pesquisando produtos de corrosão de amálgamas com alto teor de cobre em solução Ringer, usando microscópio eletrônico de varredura, energia dispersiva de raios-X e difração de raio-X identificaram dois produtos depositados sobre as amostras de amálgama, um vermelho que é óxido cuproso (Cu_2O) e outro produto verde $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Em 1982, JENSEN²² em seu trabalho sobre produtos de corrosão de amálgama dental, utilizando a técnica de difração de raio-X em amostras de amálgamas trituradas umedecidas com solução de NaCl a 1%, por um mês, encontrou como produtos de corrosão SnO_2 , $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ e $\text{CuSn}(\text{OH})_6$, trabalho este realizado "in vitro".

GJERDET & BERGE¹³, em 1983, pesquisaram o comportamento de corrosão do amálgama quando amostras dessa liga foram colocadas em solução de NaCl a 0,9% à 37°C. Após 1 semana os amálgamas eram removidos dos tubos e ácido clorídrico era adicionado para dissolver os produtos de corrosão sendo a solução submetida à análise de espectrofotometria de absorção atômica. Como produtos de corrosão liberados foram encontrados cobre, zinco e cádmio.

Também neste mesmo ano, DÉRAND & JOHANSSON⁵ pes-

quisando 8 diferentes marcas de amálgama para teste de corrosão "in vitro", encontraram concentrações de cobre liberado a partir de amálgamas sem gama 2 muito maiores quando comparados aos convencionais. O mercúrio (Hg) foi liberado em quantidades menores do que o cobre para todos os amálgamas e pareceu originar-se da fase gama 1. As quantidades de cobre liberado dos amálgamas não estavam diretamente correlacionados com as concentrações na liga.

Em 1984, BRUNE & EVJE², pesquisando a corrosão inicial de amálgamas recentemente preparados e amálgamas envelhecidos, imersos em saliva artificial sem agitação, encontraram que a liberação inicial de mercúrio (Hg) das amostras preparadas recentemente excedia em mais do dobro o mercúrio (Hg) liberado das amostras envelhecidas. Estas medidas indicaram que o Hg total liberado durante o 1º dia de imersão das restaurações de amálgama, sob condições estáticas, foi cerca de 2 vezes o mercúrio liberado pela ingestão de alimentos e bebidas. As quantidades de cobre e zinco liberados inicialmente eram consideravelmente mais baixo do que o correspondente dos alimentos ou bebidas, enquanto prata estaria no mesmo nível. A técnica usada para as determinações foi a de ativação nuclear.

Um estudo para relacionar cobre e estanho solúveis liberados de diferentes amálgamas em solução, foi realizado por MUELLER & EDAHL⁴⁰, em 1984. Nesta pesquisa eles relataram que a saliva artificial é capaz da liberação de altos níveis de estanho solúvel quando comparado com a solução Ringer. Também foi verificado por esses pesquisadores que as concentrações de Cu e Sn aumentaram em saliva artificial sob agitação, enquanto, agitação com solução Ringer diminuiu os ní-

veis de Cu e Sn solúveis.

McTIGUE e colabs.³⁵, em 1984, realizaram uma pesquisa "in vivo" sobre a corrosão do Dispersalloy. Para tanto, utilizaram restaurações de Dispersalloy que estiveram na boca em períodos de 6 a 24 meses. Cada restauração foi examinada no microscópio eletrônico de varredura e análise dispersiva de raios-X. Estes pesquisadores concluíram que a corrosão das restaurações estavam associadas à corrosão de CuSn e ao estado da fase gama 2 e conseqüente desmineralização do esmalte. Os produtos de corrosão depositados na interface dente-amálgama foram identificados como complexos tendo Sn, Ca, P e Cl. A presença de Cl e P nos produtos de corrosão e desmineralização da estrutura dental adjacente ao amálgama sugeriu uma possível interação biológica no processo de corrosão.

MOBERG & ODÉN³⁸, em 1985, pesquisando corrosão de amálgamas em contacto entre si, imersos em solução de NaCl à 0,9% tamponada com fosfato, observaram que o contacto do amálgama convencional com outro de alto teor de cobre, na relação em área de 2:1, aumentou as quantidades de Cu, Hg e Ag liberados quando comparados com os amálgamas imersos separadamente. Quando a relação em área era invertida 1:2, Cu, Hg e Ag tiveram suas quantidades liberadas diminuídas, mas a quantidade de Zn aumentou.

Também MOBERG³⁷, em 1985, quando pesquisou corrosão entre amálgama e ligas fundidas em contacto encontrou que a liberação de Cu, Zn, Sn, Hg e Ag variava conforme a liga e o tempo. Amálgama em contacto com cromo-cobalto liberou pequenas quantidades dos elementos, enquanto amálgama e ouro em contacto liberava grandes quantidades, isto quando medido nas primeiras 7 semanas do experimento. Ao final do ex

perimento (14 semanas) a liberação dos elementos tenderam a manter o mesmo nível independente da liga em contacto. Os amálgamas com alto teor de Cu liberaram mais produtos de corrosão dentro das soluções do que o amálgama convencional.

PALAGHIAS⁴⁵, em 1985, estudou a influência do pH sobre o efeito protetor do tampão fosfato no processo de corrosão de amálgama dental. Foi demonstrado que o efeito inibidor do tampão fosfato pode ser reduzido a pH baixo na faixa de 4,0-3,0 e também foi detectado a presença de Hg nesta faixa de pH.

Pesquisando sobre corrosão de liga dental "in vitro", através do método de concentração de oxigênio diferencial, RAVNHOLT⁴⁸, em 1986, encontrou como produtos de corrosão SnO_2 , ZnSn(OH)_6 (hidróxido de estanho e zinco) e Cu_2O (óxido cuproso) dos amálgamas, e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ da liga de cobre-zinco e duas vezes mais estanho (Sn) corroído do amálgama convencional e com alto teor de cobre e o zinco corroído seletivamente da liga cobre-zinco. Esses resultados foram obtidos utilizando-se análise de difração de raio-X, microscopia eletrônica de varredura e análise de energia dispersiva de raios-X.

PALAGHIAS⁴⁶, em 1986, em sua pesquisa sobre corrosão de amálgama em soluções de cloreto de sódio, sulfeto de sódio e amônio por seis meses, observou que na solução de cloreto de sódio, o cobre nos estágios iniciais apresentava baixa taxa de dissolução, aumentando gradativamente. O zinco pelo contrário apresentou alta taxa de dissolução inicial, diminuindo gradativamente. Prata e Sn não foram detectados nesta solução. Em solução de amônia, a dissolução de Cu apresentou grande liberação inicial com gradual redução a seguir. A dissolução de prata (Ag) aumentou gradualmente nos estágios ini-

ciais, permanecendo em seguida no mesmo nível. Nesta mesma solução grandes quantidades de mercúrio eram liberadas para todos amálgamas e estanho foi observado apenas para o amálgama convencional e esférico. Na solução de sulfeto de sódio, cobre, prata e zinco não foram detectados, mas grandes quantidades de estanho e mercúrio foram observadas.

Neste mesmo ano, PALAGHIAS⁴⁷ em continuação ao trabalho citado anteriormente testou corrosão de amálgama em soluções de ácidos orgânicos. Em ácido acético a dissolução de cobre e prata foi baixa durante o período inicial mas aumentou após 3 ou 4 meses. O zinco teve alta dissolução no estágio inicial. Estanho não foi detectado. Em ácido fórmico e ácido lático os amálgamas com alto teor de cobre liberaram altas taxas de cobre, quando comparados ao amálgama convencional no estágio inicial da imersão, mas diminuiu em seguida, apesar de manter os níveis altos. Em ácido succínico, as quantidades de elementos dissolvidos foram inexplicavelmente pequenos considerando o pH baixo da solução.

DÉRAND⁴, 1986, em sua pesquisa sobre corrosão de amálgama em solução teste a pH 5, mediu a liberação de Cu, Zn e Hg através de espectrofotometria de absorção atômica e a análise dos produtos de corrosão sobre as amostras foi feita por E.D.X. Os resultados desse trabalho mostraram que a liberação de Cu a partir de amálgamas sem gamma 2 era muito maior do que para o amálgama convencional, e que a quantidade de Cu na solução não estava relacionada com a concentração na liga. A dissolução do íon Cu foi baixo nos últimos 6 meses do experimento. A liberação de Hg foi comparativamente mais baixo para todos os amálgamas testados, mas a taxa pareceu ser menos tempo dependente e a liberação provavelmente não cessou após

um ano. A profundidade da corrosão nos amálgamas estava entre 100 e 500 μm . Nas condições experimentais, o autor concluiu que os amálgamas sem gama 2 sofreram muito maior corrosão do que o amálgama convencional.

PROPOSIÇÃO

PROPOSIÇÃO

Com base nas diversas informações dos autores citados, julgamos válido propor um estudo com o objetivo de verificar a presença dos elementos cobre, estanho e mercúrio liberados de amálgamas dentais convencionais e amálgamas ricos em cobre, em saliva artificial.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS E MÉTODOS

I - MATERIAIS

1.1 - LIMALHAS: Para realização deste trabalho as limalhas utilizadas eram todas do tipo sem zinco, cuja procedência e composição estão nas tabelas I e II respectivamente. (Figura 1).

TABELA I

LIGAS	MARCA	TIPO DE LIMALHA
Standalloy F	Degussa A.M.	Convencional
Ventura III	Macrodent R.J.	Composição única
Aristalloy 21	Baker Dental R.J.	Fase dispersa

TABELA II

LIGAS	METAIS COMPONENTES				
	Ag	Cu	Sn	Fe	Pb
Standalloy F	70,58%	3,4%	25,98%	0,03%	0,01%
Ventura III	42,70%	26,0%	31,23%	0,02%	-
Aristalloy 21	43,04%	25,0%	31,95%	-	0,01%

O mercúrio usado da marca Merc Odont., era considerado quimicamente puro. A relação limalha-mercúrio utilizado foi de 1:1, em peso, proporcionada numa balança de Crandall. Para cada amostra foram utilizadas 7 partes de limalha para 7

partes de Hg num total de 75 corpos de prova.

Para a finalidade do teste de corrosão foi utilizada uma solução de saliva artificial (VIEIRA & MARCHI⁵⁷, 1961) cuja composição está descrita no item 1.2.

1.2 - COMPOSIÇÃO DA SALIVA ARTIFICIAL EMPREGADA:

<u>Constituintes</u>	<u>Quantidade</u>
Pectina	1 g
Colesterol	0,1 g
Uréia	0,5 g
Glicose	0,2 g
Bicarbonato de sódio	0,1 g
Cloreto de sódio	0,8 g
Fosfato monossódico (H ₂ O)	0,5 g
Sulfato de amônio	0,3 g
Soro sanguíneo	10 ml
Água q.s.p.	1 litro

2 - MÉTODOS

2.1 - SALIVA ARTIFICIAL: Para preparar a saliva artificial inicialmente a pectina e o colesterol foram colocados em um gral de porcelana sendo triturados com auxílio de pistilo. Os demais componentes sólidos foram dissolvidos em um béquer com 100 ml de água destilada e desmineralizada, cuja solução foi transferida para o gral contendo a pectina e o colesterol. Esta mistura foi agitada com o pistilo obtendo-se uma solução gelatinosa homogênea a qual foi transferida quantitativamente para um béquer contendo 700 ml de água destilada-desmineralizada mantida magnéticamente sob agitação. Após a dis-

solução foi acrescentada à solução o soro sanguíneo. A seguir o pH foi ajustado para 6,8 com ácido clorídrico, utilizando-se eletrodo de pH e potenciômetro digital Orion modelo 701, após o que o volume foi completado para 1 litro com água destilada-desmineralizada.

2.2 - CONFECÇÃO DOS CAMPOS DE PROVA: As amostras foram preparadas em uma matriz de aço inoxidável contendo uma cavidade cilíndrica, com 5 mm de diâmetro por 10 mm de altura, totalizando uma área de 200 mm^2 (Figura 2).

A técnica para trituração do amálgama foi a manual. Foram utilizadas 7 partes de limalha para 7 partes de Hg para cada amostra. A trituração foi realizada em gral de vidro e pistilo, por um período de 45 ± 5 segundos, o que corresponde a mais ou menos 180 rotações por minuto, sobre pressão constante de 1 kg, controlada por um dinamômetro de coluna de mercúrio. A homogeneização do amálgama recém-triturado foi feita em lençol de borracha para dique e a remoção do excesso de Hg da massa foi efetuada comprimindo o amálgama em um pedaço de camurça, com exceção feita a liga Ventura III.

A técnica para condensação também foi do tipo manual. A condensação foi efetuada em pequenas porções, com condensadores manuais nºs 3 e 6 tipo Hollenback na parte da matriz correspondente ao assoalho da cavidade e contra as paredes, de modo que o amálgama ficasse pressionado sob cargas de forças paralelas e horizontais, até o preenchimento total da cavidade com ligeiro excesso. Esse excesso foi removido com uma lâmina cortante, de modo tal que as superfícies das extremidades do corpo de prova, ficassem paralelas entre si. Nenhum tratamento superficial foi realizado, após a remoção do excesso de amálgama. Os cilindros assim preparados resultaram

em amostras com texturas superficiais comparáveis àquelas dadas pelas matrizes para amálgamas, após a escultura. Foram confeccionadas 25 amostras para cada liga, num total de 75 amostras. A confecção das amostras foi ao acaso, quanto as ligas, sendo feitas 5 de uma determinada liga, em seguida outras 5 e assim sucessivamente até completar o número total de amostras. As figuras 3, 4 e 5 ilustram os corpos de prova preparados com as limalhas Standalloy F (S), Aristalloy 21 (A) e Ventura III (V).

2.3 - AValiação da Corrosão: Imediatamente após o preparo, as amostras eram colocadas na solução teste para corrosão. Em cada recipiente com 100 ml de solução de saliva artificial eram colocadas 5 amostras sendo no total 5 frascos com 5 amostras para cada liga. Além destes mais 2 frascos foram preenchidos com 100 ml de saliva artificial para o controle. As amostras permaneceram nestas soluções testes por 32 dias, à temperatura ambiente. Durante este período todos os frascos eram agitados continuamente no sentido linear. Em tempos diferentes: 2, 4, 8, 16 e 32 dias, 15 ml dessa solução eram retirados para análise dos elementos Sn, Cu e Hg. Antes da remoção da solução, os frascos permaneciam em repouso para decantação por cerca de 30 minutos para evitar que durante a pipetagem, qualquer resíduo do amálgama contaminasse a amostragem, o que interferiria no resultado da leitura. As análises dos elementos químicos Cu e Sn foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica em aparelho Perkin-Elmer, model 500, Stockholm Sweeden e a análise para Hg em aparelho de espectrofotometria de absorção atômica marca Varian série 175.

Uma vez retirada a solução para análise o volume de

cada frasco era novamente completado para 100 ml com saliva artificial e o pH novamente ajustado para 6,8 com ácido clorídrico. As concentrações de Cu, Sn e Hg foram determinadas em cada frasco e subtraídas da quantidade existente na saliva artificial (controle). Os resultados foram expressos em ppb (parte por bilhão), representando a concentração média do elemento químico solúvel liberado de 5 corpos de prova, acumulados em função do tempo.



FIG. 1 - Limalhas.

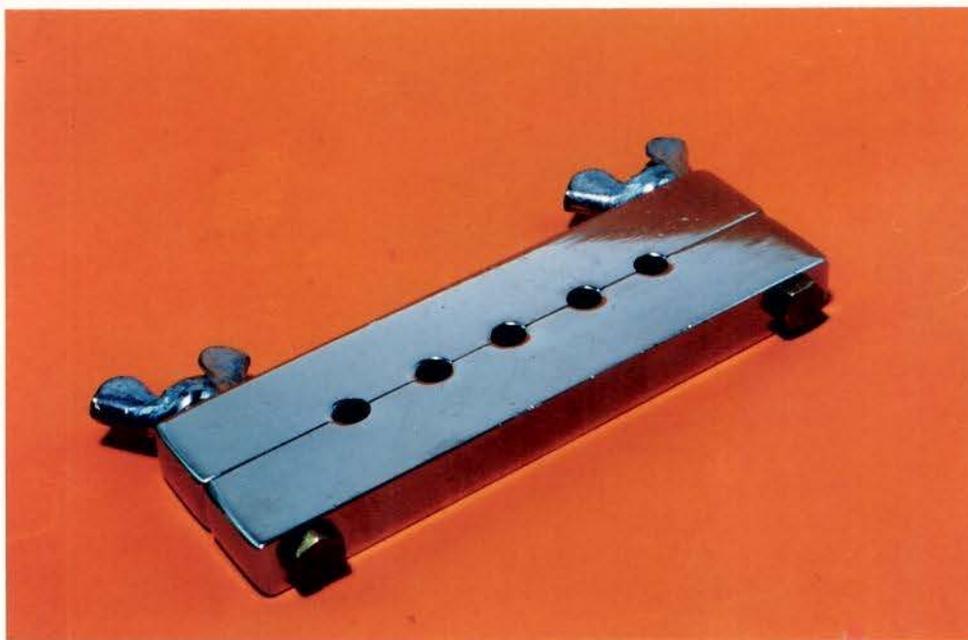


FIG. 2 - Matriz metálica.



FIG. 3 - Corpos de prova - Standalloy F.



FIG. 4 - Corpos de prova - Aristalloy 21.



FIG. 5 - Corpos de prova - Ventura III.

RESULTADOS

RESULTADOS

1 - CONCENTRAÇÃO DE CU

Na tabela III estão apresentadas as médias e os desvios padrões da concentração de Cu que os amálgamas estudados liberaram durante o período de tempo em que permaneceram armazenados em saliva artificial. A figura 6 ilustra esses dados.

TABELA III - Concentração de Cu (ppb) na saliva artificial dos amálgamas estudados para cada tempo.

AMÁLGAMAS	TEMPO (Dias)				
	2	4	8	16	32
Standalloy F	17,5 (4,3)*	31,6 (5,4)*	53,5 (27,8)*	188,4 (41,4)*	304,4 (61,3)*
Ventura III	244,0 (123,8)*	880,6 (389,8)*	1770,1 (821,3)*	2958,6 (1081,1)*	5872,1 (2847,6)*
Aristalloy 21	117,0 (69,0)*	466,2 (235,0)*	787,0 (561,3)*	1872,4 (1332,2)*	2991,2 (1818,6)*

(*) Desvio padrão

Os dados da tabela III foram submetidos à análise de variância para cada amálgama estudado, em relação aos tempos de permanência em saliva artificial. Essa análise, feita com os dados transformados para estabilizar a variância, está apresentada na tabela IV.

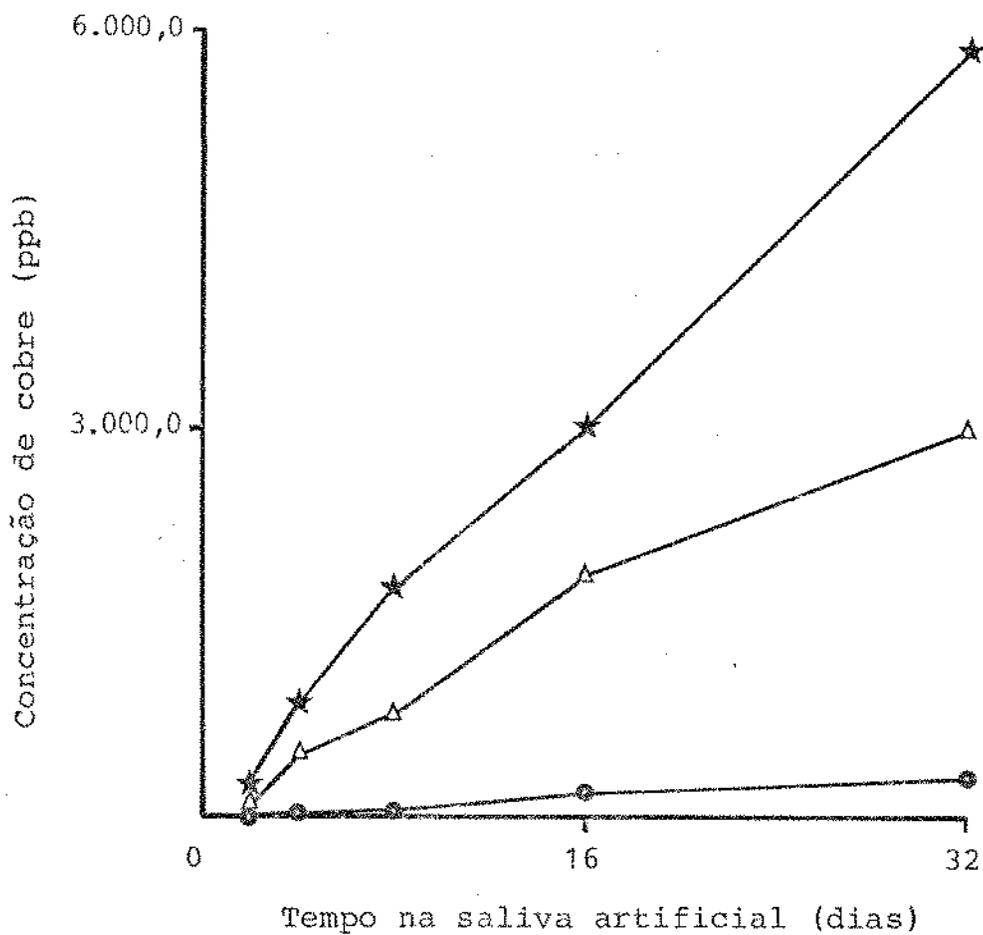


FIG. 6 - Concentração de cobre (ppb) relacionado ao tempo em que os amálgamas STANDALLOY F (●—●), ARISTALLOY 21 (Δ—Δ) e VENTURA III (★—★) permaneceram armazenados em saliva artificial.

TABELA IV.- Análise de variância dos dados transformados da concentração de Cu na saliva artificial contendo os amálgamas Standalloy F, Ventura III e Aristalloy 21 em relação aos tempos.

AMÁLGAMA	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Standalloy F	Tempos	4	640,4	160,1	82,1*
	Resíduo	20	39,0	2,0	
	Total	24	679,4		
Ventura III	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
	Tempos	4	10247,3	2561,9	15,8**
	Resíduo	20	3245,7	162,3	
	Total	24	13493,0		
Aristalloy 21	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
	Tempos	4	5576,1	1394,0	11,6**
	Resíduo	20	2389,3	119,4	
	Total	24	7965,4		

Valores transformados para $\sqrt{x+0,5}$

Os valores de F apresentados na tabela IV mostram que ao menos um contraste de médias difere de zero ao nível de 1%. Foi feito então o teste de Tukey.

TABELA V - Análise das diferenças de média dos dados transformados da concentração de Cu para cada amálgama em relação ao tempo.

TEMPO (dias)	AMÁLGAMA		
	Standalloy F	Ventura III	Aristalloy 21
2	4,2	15,2	10,5
4	5,6	28,9	21,1
8	7,1	40,9	26,7
16	13,7	53,4	41,3
32	17,4	74,1	52,7
Tukey 5%	D.M.S.=2,5	D.M.S.=22,5	D.M.S.=19,3

Dados transformados para $\sqrt{x+0,5}$

A tabela V mostra que nos tempos 16 e 32 dias houve aumento significativo da concentração de Cu para o amálgama Standalloy F. Para os amálgamas Ventura III e Aristalloy 21, a concentração de Cu, aos 32 dias, era significativamente maior do que aos 8 dias.

Para verificar se houve diferença significativa da concentração de Cu liberado na saliva, em relação aos amálgamas estudados, foram feitas as análises de variância, apresentadas na tabela VI.

TABALA VI - Análise de variância dos dados transformados da concentração de Cu aos 2, 4, 8, 16 e 32 dias, após a permanência dos amálgamas em saliva artificial.

TEMPO (dias)	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
2	Amálgamas	2	302,4	151,2	16,7*
	Resíduo	12	108,7	9,1	
	Total	14	411,1		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
4	Amálgamas	2	1402,2	701,1	24,9**
	Resíduo	12	337,8	28,5	
	Total	14	1740,0		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
8	Amálgamas	2	2880,8	1440,4	20,2**
	Resíduo	12	856,8	71,4	
	Total	14	3737,6		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
16	Amálgamas	2	4139,9	2069,9	17,7**
	Resíduo	12	1399,1	116,6	
	Total	14	5539,0		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
32	Amálgamas	2	8199,4	4099,7	16,5**
	Resíduo	12	2971,6	247,6	
	Total	14	11171,0		

Dados transformados para $\sqrt{x+0,5}$

Como os valores de F da tabela VI são significantes ao nível de 1%, foi feito um teste de Tukey, apresentado na tabela VII.

TABELA VII - Análise das diferenças de média dos dados transformados da concentração de Cu para cada tempo de permanência em saliva artificial em relação aos amálgamas estudados.

AMÁLGAMAS	TEMPO				
	2	4	8	16	32
Standalloy F	4,2	5,6	7,1	13,7	17,4
Ventura III	15,2	28,9	40,9	53,4	74,1
Aristalloy 21	10,4	21,1	26,7	41,3	52,7
D.M.S. (Tukey 5%)	5,1	8,9	14,2	18,2	26,5

Dados transformados para $\sqrt{x+0,5}$

É fácil ver, observando a tabela VII que em todos os tempos, a concentração de Cu na saliva artificial para Ventura III e Aristalloy 21 foi maior do que para Standalloy F.

2 - CONCENTRAÇÃO DE Sn

As médias e desvios padrões da concentração de Sn em relação ao tempo em que os amálgamas estudados permaneceram em saliva artificial estão na tabela VIII; a figura 7 ilustra os dados.

TABELA VIII-Concentração de Sn (ppb) na saliva artificial dos amálgamas estudados em relação ao tempo de permanência na saliva artificial.

AMÁLGAMAS	TEMPO				
	2	4	8	16	32
Standalloy F	0,38 (0,04)*	2,2 (0,7)*	2,7 (1,3)*	5,4 (1,8)*	6,7 (2,7)*
Ventura III	1,7 (0,4)*	11,2 (5,7)*	18,0 (6,0)*	27,2 (9,3)*	31,5 (9,3)*
Aristalloy 21	0,8 (0,5)*	4,7 (1,3)*	6,9 (2,9)*	13,9 (8,5)*	15,0 (6,4)*

(*) desvio padrão

Os dados apresentados na tabela VIII foram submetidos a análise de variância para cada amálgama estudado em relação aos tempos de permanência em saliva artificial, apresentada na tabela IX.

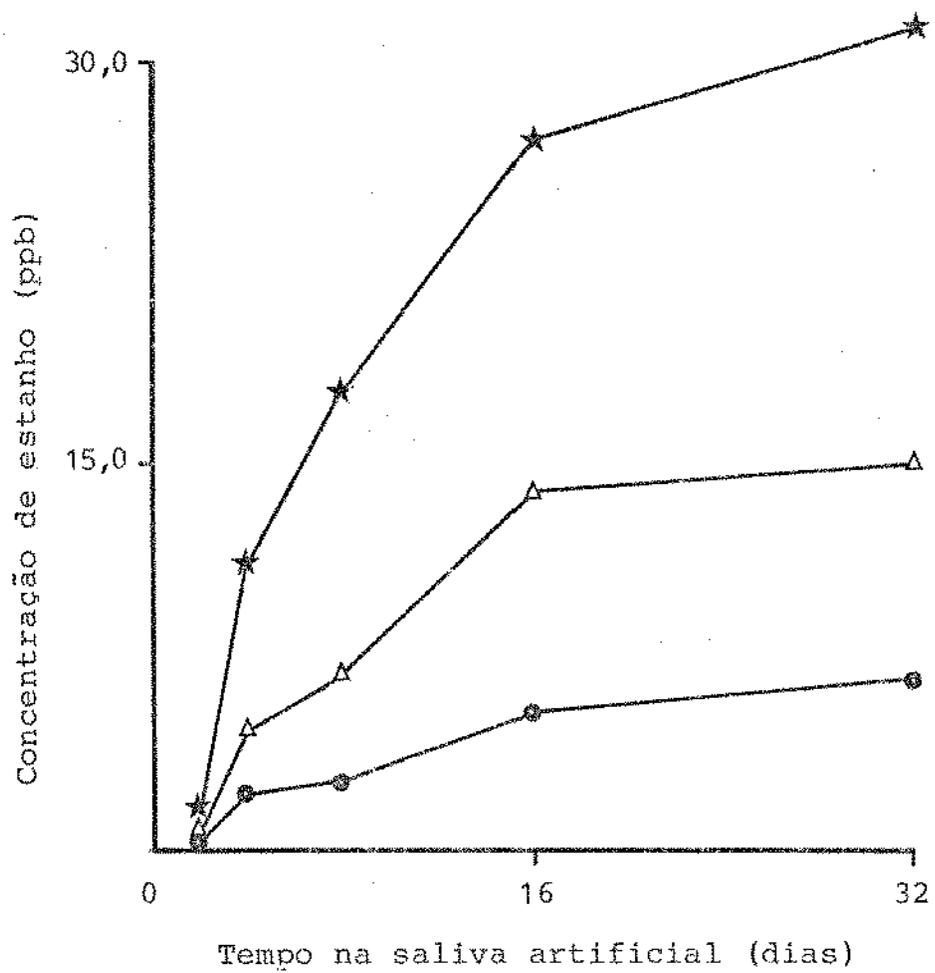


FIG. 7 - Concentração de estanho (ppb) relacionado ao tempo em que os amálgamas STANDALLOY F (●—●), ARISTALLOY 21 (Δ—Δ) e VENTURA III (★—★), permaneceram armazenados em saliva artificial.

TABELA IX - Análise de variância dos dados transformados da concentração de Sn na saliva artificial dos amálgamas Standalloy F, Ventura III e Aristalloy 21, em relação ao tempo.

AMÁLGAMAS	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Standalloy F	Tempos	4	9,2	2,3	22,1**
	Resíduo	20	2,1	0,1	
	Total	24	11,3		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Ventura III	Tempos	4	53,6	13,4	20,7**
	Resíduo	20	12,9	0,6	
	Total	24	66,5		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Aristalloy 21	Tempos	4	24,9	6,2	13,9**
	Resíduo	20	8,9	0,4	
	Total	24	33,8		

Dados transformados para $\sqrt{x+0,5}$

Como os valores de F apresentados na tabela IX são significantes ao nível de 1%, foi feito o teste de Tukey, dado na tabela X.

TABELA X - Análise das diferenças de média dos dados transformados da concentração de Sn para cada amálgama em relação ao tempo de permanência em saliva artificial.

TEMPO (dias)	Standalloy F	Ventura III	Aristalloy 21
2	0,9	1,5	1,1
4	1,6	3,3	2,3
8	1,8	4,3	2,7
16	2,4	5,2	3,7
32	2,6	5,6	3,9
D.M.S. (Tukey 5%)	0,6	1,4	1,2

Dados transformados para $\sqrt{x+0,5}$

A tabela X permite afirmar que a concentração de Sn liberado na saliva artificial para cada amálgama estudado variou quando se compararam os tempos.

Para verificar se houve diferença significativa da concentração de Sn liberado na saliva dos amálgamas estudados foram feitas análises de variância em cada tempo, apresentada na tabela XI.

TABELA XI - Análise de variância dos dados transformados da concentração de Sn aos 2, 4, 8, 16 e 32 dias após a permanência dos amálgamas em saliva artificial.

TEMPO (dias)	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
2	Análgamas	2	0,8	0,4	16,6**
	Resíduo	12	0,3	0,02	
	Total	14	1,1		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
4	Análgamas	2	7,0	3,5	10,3 **
	Resíduo	12	4,1	0,3	
	Total	14	11,1		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
8	Análgamas	2	15,7	7,8	23,3 **
	Resíduo	12	4,0	0,3	
	Total	14	19,7		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
16	Análgamas	2	19,2	9,6	13,0 **
	Resíduo	12	8,9	0,7	
	Total	14	28,1		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
32	Análgamas	2	21,9	10,9	19,7 **
	Resíduo	12	6,6	0,5	
	Total	14	28,5		

Dados transformados para $\sqrt{x+0,5}$

Como os valores de F na tabela XI são significantes ao nível de 1%, foi realizado o teste de Tukey, apresentado na tabela XII.

TABELA XII - Análises das diferenças de média dos dados transformados da concentração de Sn para cada tempo de permanência em saliva artificial em relação aos amálgamas estudados.

AMÁLGAMAS	TEMPO				
	2	4	8	16	32
Standalloy F	0,9	1,6	1,8	2,4	3,9
Ventura III	1,4	3,3	4,2	5,2	5,6
Aristalloy 21	1,1	2,7	2,7	3,7	3,8
D.M.S. (Tukey 5%)	0,2	1,0	1,0	1,4	1,2

Dados transformados para $\sqrt{x+0,5}$

Pela análise da tabela XII verifica-se que, para todos os tempos, a concentração de Sn na saliva artificial para o amálgama Ventura III foi maior do que para os amálgamas Standalloy F e Aristalloy 21.

3 - CONCENTRAÇÃO DE Hg

As médias e desvios padrões da concentração de Hg liberados dos amálgamas estudados na saliva artificial durante o tempo de permanência na mesma, estão na tabela XIII e a figura 8 ilustra os dados.

TABELA XIII - Concentração de Hg (ppb) na saliva artificial dos amálgamas estudados para cada tempo.

AMÁLGAMAS	TEMPO (dias)				
	2	4	8	16	32
Standalloy F	189,7 (80,3)*	250,0 (95,4)*	185,3 (83,4)*	1000,7 (340,5)*	1379,4 (536,9)*
Ventura III	1919,5 (569,9)*	2608,2 (417,1)*	2420,9 (476,7)*	2774,2 (656,2)*	2386,3 (562,3)*
Aristalloy 21	385,2 (246,2)*	507,6 (176,4)*	859,2 (131,8)*	686,7 (271,3)*	369,9 (86,8)*

(*) desvio padrão

Os dados apresentados na tabela XIII foram submetidos a análise de variância para cada amálgama estudado, em relação aos tempos de permanência em saliva artificial.

Essas análises feitas com os dados transformados, estão na tabela XIV.

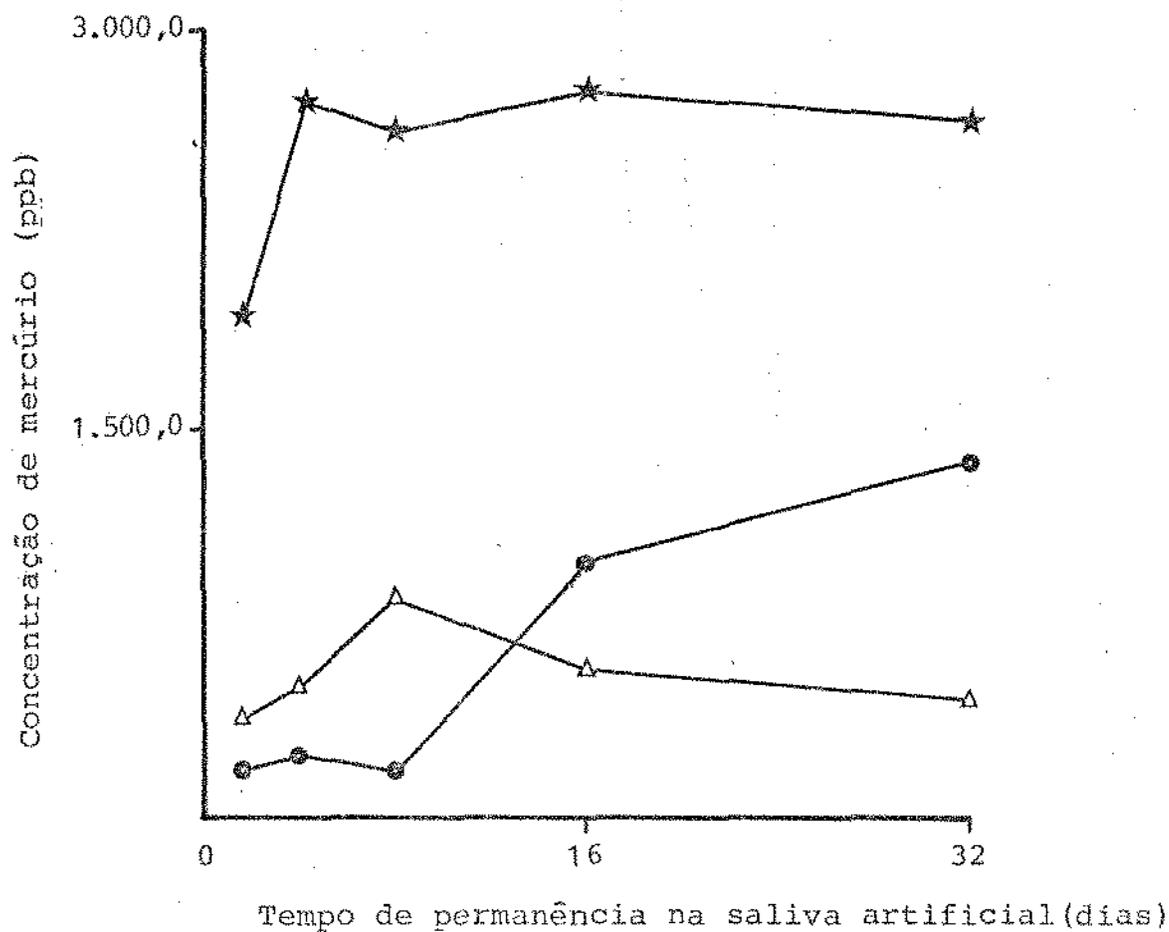


FIG. 8 - Concentração de mercúrio (ppb) relacionado ao tempo em que os amálgamas STANDALLOY F (●—●), ARISTALLOY 21 (Δ—Δ) e VENTURA III (★—★) permaneceram armazenados em saliva artificial.

TABELA XIV - Análise de variância dos dados transformados da concentração de Hg na saliva artificial dos amálgamas Standalloy F, Ventura III e Aristalloy 21.

AMÁLGAMAS	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Standalloy F	Tempos	4	2433,5	608,4	26,8*
	Resíduo	20	453,4	22,7	
	Total	24	2886,9		
Ventura III	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
	Tempos	4	232,8	58,2	1,7
	Resíduo	20	676,3	33,8	
	Total	24	909,1		
Aristalloy 21	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
	Tempos	4	417,8	104,4	6,0**
	Resíduo	20	347,8	17,4	
	Total	24	765,6		

Dados transformados para $\sqrt{x+0,5}$

Os dados apresentados na tabela XIV foram submetidos ao teste de Tukey.

TABELA XV - Análise das diferenças de média dos dados transformados da concentração de Hg para cada amálgama em relação ao tempo.

TEMPO (dias)	AMÁLGAMAS		
	Standalloy F	Ventura III	Aristalloy 21
2	13,5	43,4	18,9
4	15,5	50,9	22,2
8	13,3	49,0	29,2
16	31,2	52,3	25,9
32	36,6	48,5	18,7
D.M.S. (Tukey 5%)	8,4	10,3	7,4

Dados transformados para $\sqrt{x+0,5}$

De acordo com a tabela XV, nos tempos 16 e 32 dias, a concentração de Hg é maior do que nos tempos 2, 4 e 8 dias para o amálgama Standalloy F. Para o amálgama Aristalloy 21, a concentração de Hg na saliva artificial aos 8 dias foi significativamente maior do que aos 2 e 32 dias.

Para verificar se houve diferenças significativas da concentração de Hg encontrado na saliva artificial, em relação aos amálgamas estudados, foram feitas as análises de varriância apresentadas na tabela XVI.

TABELA XVI - Análise de variância dos dados transformados da concentração de Hg, aos 2, 4, 8, 16 e 32 dias, após a permanência dos amálgamas em saliva artificial.

TEMPO (dias)	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
2	Amálgamas	2	2607,6	1303,8	41,1**
	Resíduo	12	381,2	31,7	
	Total	14	2988,8		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
4	Amálgamas	2	3534,2	1767,1	118,9**
	Resíduo	12	178,3	14,9	
	Total	14	3712,5		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
8	Amálgamas	2	3194,0	1597,0	116,9**
	Resíduo	12	163,9	13,6	
	Total	14	3357,9		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
16	Amálgamas	2	1944,3	972,1	29,3**
	Resíduo	12	398,0	33,1	
	Total	14	2342,3		
	CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
32	Amálgamas	2	2256,5	1128,2	36,1**
	Resíduo	12	374,8	31,2	
	Total	14	2631,3		

Dados transformados para $\sqrt{x+0,5}$

Uma vez que os valores de F apresentados na tabela XVI são significantes ao nível de 1%, foi feito o teste de Tukey, apresentado na tabela XVII.

TABELA XVII - Análise das diferenças de média dos dados transformados da concentração de Hg, para cada tempo de permanência em saliva artificial, em relação aos amálgamas estudados.

AMÁLGAMAS	TEMPO				
	2	4	8	16	32
Standalloy F	13,5	15,5	13,3	31,2	36,6
Ventura III	43,8	50,9	49,0	52,3	48,5
Aristalloy 21	18,9	22,2	29,2	26,0	18,7
D.M.S. (Tukey 5%)	9,5	6,5	6,2	9,7	9,4

Dados transformados para $\sqrt{x+0,5}$

Observando a tabela XVII, vemos que o amálgama Ventura III, tem comportamento diferente dos outros amálgamas estudados. Já o Standalloy F diferiu do Aristalloy 21 apenas nos tempos 4, 8 e 32 dias.

DISCUSSÃO

DISCUSSÃO

Uma vez que a resistência à corrosão não é uma propriedade intrínseca do amálgama, este material quando colocado num meio que lhe é adverso, como a cavidade bucal, apresenta-se manchado e corroído. A corrosão ocorre em função de uma série de fatores e neste trabalho estudou-se o comportamento de três amálgamas sob condições que simulam o meio bucal.

Pelos resultados obtidos (tabela III), verificamos que o amálgama com alto teor de Cu, Ventura III, de composição única, apresentou liberação de cobre maior que o Aristalloy 21 que é de fase dispersa. Tendo em vista que os dois amálgamas apresentam teores de Cu aproximadamente iguais, a discrepância de comportamento talvez possa ser explicado pela diferença da maior disponibilidade de Cu da fase η (Cu_6Sn_5) no amálgama de composição única em relação ao amálgama de fase dispersa (SARKAR⁵⁰, 1979). Por outro lado, segundo MAHLER & ADEY²⁹ (1984), para a liberação de cobre é muito mais importante a acessibilidade de Cu nas zonas de reação da fase η (η) (Cu_6Sn_5) ao redor das partículas eutéticas do sistema disperso e ao redor de cada partícula, no caso das ligas de composição única, do que a sua concentração na liga. A maior liberação dos íons metálicos Cu no Ventura III, pode também ser explicada pelo fato de que OKABE e cols.⁴¹ (1978) terem demonstrado que a quantidade dos cristais η (η) é muito maior nos amálgamas de composição única do que nos amálgamas de fase dispersa. Os resultados obtidos em nossa pesquisa, confirmam os dados de ESPEVIK⁹ (1977), no qual o pesquisador não en

controu uma relação direta entre íons Cu liberado na saliva artificial e a quantidade de cobre existente na liga. A quantidade desses íons Cu liberada pelo amálgama convencional Stan dalloy F foi muito inferior àquela liberada pelos outros dois amálgamas, estando de acordo com BRUNE¹ (1981) e MUELLER & EDAHL⁴⁰ (1984). Entretanto, as quantidades encontradas em nos sa pesquisa foram maiores do que aquelas encontradas por BRUNE¹ (1981), o que pode ser devido às condições experimentais e ligas usadas.

A utilização da liberação de cobre como parâmetro de avaliação de corrosão não parece ser totalmente válida. Assim, embora os amálgamas ricos em cobre apresentem maior liberação, eles são mais resistentes à corrosão (SARKAR & GREENER⁵², 1975 (b); GREENER¹⁴, 1979), além de apresentarem melhor desempenho clínico que os amálgamas convencionais (MAHLER e colabs.³⁰, 1973; OSBORNE & GALE⁴⁴, 1980). Esse cobre, sendo liberado continuamente, agiria a nível de placa dental inibindo a sua formação (HYYPÄ & PAUNIO²¹, 1977) e reduzindo a aderência de *S. mutans* (WALLMAN-BJÖRKLUND e colabs.⁵⁸, 1987) nas restaurações de amálgama, o que explicaria a ocorrência rara de recidivas de cárie em dentes restaurados com amálgamas ricos em cobre (LIND e colabs.²⁸, 1964).

A quantidade de cobre liberado pode também ser discutida em termos de sua ação sistêmica, desde que a liberação, sendo proporcional ao tempo (fig.6), provocará uma ingestão contínua deste elemento químico após a colocação de restaurações de amálgama na cavidade bucal. Assim, raciocinando em termos do amálgama Ventura III, o qual apresentou a maior liberação, constatamos que após 32 dias os corpos de prova ainda liberavam na saliva 0,6 mg de cobre. Considerando a área

dos corpos de prova, isto representa 0,06 mg de Cu por 100mm² de área de amálgama exposto. Desde que 100 mm² corresponde a área de uma restauração M.O.D. em molares permanentes (BRUNE & EVJE², 1984) a quantidade de cobre liberado além de não ter qualquer significado toxicológico, poderia contribuir nutricionalmente uma vez que 2,0 mg é a recomendação diária de cobre para um adulto (DARBY³, 1973).

Relacionando ainda seu possível efeito tóxico sobre a polpa, nada ocorrerá desde que as técnicas para restauração em dentisteria sejam perfeitamente executadas (MJÖR e colabs.³⁶, 1977).

Foi possível nesta pesquisa caracterizar a liberação de estanho dos amálgamas estudados o que não foi detectado por ESPEVIK⁹ (1977) e BRUNE¹ (1981), mas confirma as pesquisas de MUELLER & EDAHL⁴⁰ (1984), também em saliva artificial e a de MUELLER³⁹ (1980) com solução salina. A explicação para a baixa concentração de estanho constatada em trabalhos de pesquisa seria a de que durante as reações de corrosão ocorre a formação de Sn(OH)₄Cl, e sulfetos os quais sendo de baixa solubilidade sofrem a precipitação na forma de particulados (DERAND⁴, 1986). No presente trabalho o amálgama que liberou mais estanho foi também o Ventura III, diferenças estas estatisticamente significativas em relação aos outros amálgamas estudados.

A análise da cinética de liberação de Sn (Figura 7) mostra uma velocidade inicial de liberação crescente para os três amálgamas estudados, a qual foi maior para o Ventura III atingindo um estado de equilíbrio após 16 dias de contato com a saliva artificial.

Com relação a liberação de mercúrio, os três amál

gamas estudados apresentaram comportamentos distintos (Figura 8). Para o amálgama Ventura III, houve uma liberação rápida de mercúrio, estando de acordo com BRUNE¹ (1981), se estabilizando porém logo nas primeiras horas de contato com a saliva artificial. O amálgama Aristalloy 21 liberou quantidades crescentes de mercúrio até os primeiros 8 dias, após o que, houve uma diminuição da concentração de mercúrio solúvel na saliva. Por outro lado, o amálgama Standalloy F apresentou uma fase de latência de liberação de Hg até os 8 primeiros dias de contato com a saliva artificial, após o que houve um aumento crescente com tendência a estabilização. Observamos, neste trabalho, que o amálgama que liberou as maiores quantidades de Hg foi o de composição única, o qual apresentou a maior taxa de dissolução de Cu, e o convencional, o qual por sua vez apresentou a menor taxa de dissolução de Cu, resultados estes que estão de acordo com DÉRAND⁴ (1986). Nossos resultados estão também em termos relativos de acordo com os de HERO¹⁸ (1983), os quais mostraram maior liberação de Hg pelos amálgamas de fase dispersa em relação ao convencional, confirmando o trabalho de JØRGENSEN²³ (1965) que relatou que o Hg da fase gama 2 corroído é absorvido pelo resto do amálgama, no caso da liga convencional.

O amálgama que liberou a maior quantidade de mercúrio foi o Ventura III. Considerando a quantidade máxima liberada de 3,0 mg, em relação a área do amálgama exposto na saliva, isto representa 30,0 µg de Hg por 100 mm². Sendo esta área correspondente a uma restauração M.O.D. em molares, isto implica dizer que este amálgama liberaria na cavidade bucal 30,0 µg de Hg após 4 dias. Do ponto de vista toxicológico este valor de 7,5 Hg/dia é inferior a quantidade de mercúrio inge-

rida diariamente pela dieta (HAMILTON & MINSKY¹⁶, 1972-1973). Além do mais, este valor é bastante inferior ao limite de tolerância biológica ao mercúrio (Portaria nº 7 - Ministério do Trabalho, Brasil) estabelecido para indivíduos expostos diariamente, cujo valor é de 50,0 µg de Hg por litro de urina. Essa analogia mostra, a nosso ver, a segurança das restaurações de amálgama tanto do ponto de vista de toxicidade aguda, relacionada a maior liberação de Hg após as primeiras horas de realização das restaurações, como em relação a toxicidade crônica tendo em vista a diminuição da liberação em função do tempo.

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que:

1 - Houve maior liberação de cobre e estanho dos amálgamas ricos em cobre do que do convencional;

2 - O amálgama de composição única apresentou as maiores liberações de cobre, estanho e mercúrio, quando comparado ao de fase dispersa e convencional;

3 - A liberação de mercúrio foi distinta para cada amálgama estudado.

RESUMO

RESUMO

A finalidade da presente pesquisa foi determinar a liberação de cobre, estanho e mercúrio de três amálgamas dentais sem zinco, sendo dois com altos teores de cobre e um convencional. Comercialmente eles estão disponíveis com nomes de Ventura III, Aristalloy 21 e Standalloy F, respectivamente.

Foram confeccionados 75 corpos de prova e imersos em saliva artificial por 32 dias à condições ambientais sob agitação constante. De tempos em tempos até 32 dias, amostras dessa solução foram retiradas para análise dos íons metálicos cobre, estanho e mercúrio. As análises foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica.

Pelos resultados obtidos, foi observado que houve diferença significativa quanto a liberação de cobre, estanho e mercúrio em relação ao tempo de permanência em saliva artificial, entre os diferentes amálgamas. Quanto aos amálgamas ocorreu uma diferença estatisticamente significativa em relação a liberação de cobre, do amálgama Standalloy F, quando comparado ao Ventura III e Aristalloy 21. Comparando a liberação de estanho entre os três amálgamas, constatou-se que o Ventura III, liberou quantidades significativamente maiores, do que os outros dois. A liberação de mercúrio para o Ventura III foi estatisticamente significativa em relação aos outros dois amálgamas estudados. Conclui-se que os amálgamas estudados mostram comportamentos diferentes em relação a liberação dos produtos de corrosão em saliva artificial.

SUMMARY

SUMMARY

The objective of the present work was to determine the release of copper, tin and mercury from three dental amalgams, free from zinc, being one conventional and the others two with high contents of copper. Commercially these amalgams are available as Standalloy F, Ventura III and Aristalloy 21 respectively.

Seventy five test samples were prepared and immersed in artificial saliva for 32 days at room temperature with constant stirring. Periodically the copper, tin and mercury contents of the artificial saliva were determined by atomic absorption spectrophotometry.

The results obtained indicated that the relationships between the release of the three ions, copper, tin and mercury and the time of immersion in artificial saliva differed significantly among the three amalgams. The release of copper from the amalgam Standalloy F differed from that from Ventura III and Aristalloy 21 while Ventura III released significantly greater quantities of tin than the other two amalgams. Ventura III also differed from the others two amalgams with respect to the liberation of mercury.

It is concluded that the amalgams examined differ with respect to their liberation of corrosion products formed in artificial saliva.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRUNE, D. Corrosion of amalgams. Scand. J. dent. Res., 89: 506-14, 1981.
2. _____ & EVJE, D.M. Inicial corrosion of amalgams "in vitro". Scand. J. dent. Res., 92: 165-71, 1984.
3. DARBY, I. Trace elements in human nutrition, report of a WHO expert committee. WHO Tech. Rep. Ser. (532): 15-9, 1973. Apud Scand. J. dent. Res., 4(2): 141-5, 1986.
4. DÉRAND, T. Test of long-term corrosion of dental amalgams. Scand. J. dent. Res., 94: 253-8, 1986.
5. _____ & JOHANSSON, B. Corrosion of non- γ_2 amalgams. Scand. J. dent. Res., 91: 55-60, 1983.
6. DUC, H.D.; TISSOT, P.; MEYER, J.M. Potencial sweep and in tensiostatic pulse studies of Sn, Sn₉ Hg and dental amalgam in chloride solution. J. dent. Res., 58(2):576-8, 1979.
7. DUPERON, D.J., NEVILE, M.D.; KASLOF, Z. Clinical evaluation of corrosion resistance of conventional alloy, spherical particle-alloy and dispersion-phase alloy. J. prosth. Dent., 25(6): 650-6, 1971.
8. EAMES, W.B.; THARP, L.; HIBBARD, E.D. The effects of sali

- va contamination on dental amalgam. J. Am. dent. Ass.,
86: 652-6, 1973.
9. ESPEVIK, S. In vitro corrosion of dental amalgams with
different Cu content. Scand. J. dent. Res., 85: 631-6,
1977.
10. FINKELSTEIN, G.F. & GREENER, E.H. Mechanism of chloride
corrosion of dental amalgam. J. oral Rehab., 6: 189-
97, 1979.
11. FRYKHOLM, K.O. Mercury from dental amalgam, its toxic
and allergic effects and some comments on occupational
hygiene. Acta odont. Scand., 15: Suppl. 22: 36-7 ,
1957.
12. GARONE, N.M. Corrosão do amálgama dentário. Parte II. Pro-
dutos da corrosão. Revta Ass. paul. Cirurg. Dent., 35
(2): 171-80, 1981.
13. GJERDET, N.R. & BERGE, M. Liberation of copper, zinc and
cadmium from different amalgams. Acta odont. scand. ,
41: 217-20, 1983.
14. GREENER, E.H. Amalgam - Yesterday, Today, and Tomorrow .
Operative Dent., 4: 24-35, 1979.
15. GUTHROW, C.E.; JOHNSON, L.B.; LAWLESS, K.R. Corrosion of
dental amalgam and its component phases. J. dent. Res.,
46(6): 1372-81, 1967.

16. HAMILTON, E.I. & MINSKI, M.J. Abundance of the chemical elements in man's diet and possible relations with environmental factors. Sci. Total Environ, 1: 375-94 , 1972-1973.
17. HEALEY, H.J. & PHILLIPS, R.W. A clinical study of amalgam-failures. J. dent. Res., 28(5): 439-46, 1949.
18. HERO, H.; BRUNE, D.; JORGENSEN, R.B.; EVJE, D.M. Surface degradation of amalgams in vitro during static and cyclic loading. Scand. J. dent. Res., 91: 488-95 , 1983.
19. HOLLAND, R.I. Galvanic currents between gold and amalgam. Scand. J. dent. Res., 88: 269-72, 1980.
20. HOLLAND, G.A. & ASGAR, K. Some effects on the phases of amalgam induced by corrosion. J. dent. Res., 53(5): 1245-54, 1974.
21. HYYPPÄ, T. & PAUNIO, K. The plaque inhibiting effect of copper amalgam. J. clin. Periodont., 4: 231-9, 1977.
22. JENSEN, S.J. Corrosion products of dental amalgam. Scand. J. dent. Res., 90: 239-42, 1982.
23. JØRGENSEN, K.D. The mechanism of marginal fracture of amalgam fillings. Acta odont. scand., 23: 347-90 , 1965(a).

24. JÖRGENSEN, K.D. & SAITO, T. Structure and corrosion of dental amalgams. Acta odont. scand., 28 : 129-42 , 1970.
25. KUROSAKI, N. & FUSAYAMA, T. Penetration of elements from amalgam into dentin. J. dent. Res., 52(2): 309-17 , 1973.
26. LEISKAR, J. On the mechanism of cytotoxicity of silver and copper amalgams in a cell culture system. Scand. J. dent. Res., 82: 74-81, 1974.
27. LIN, J-H.C.; MARSHALL, G.W.; MARSHALL, S.J. Corrosion products on copper rich amalgam alloy pellets. J. dent. Res., 60(Spec. issue A): 482, 1981 [Abst. n^o 690].
28. LIND, V.; WENNERHOLM, G.; NYSTROM, S. Contact caries in connection with silver amalgam, copper amalgam and silicate fillings. Acta odont. scand., 22: 331-41, 1964.
29. MAHLER, D.B. & ADEY, J.D. Microprobe analysis of three high copper amalgams. J. dent. Res., 63: 921-5, 1984.
30. _____; TERKLA, L.G.; EYSDEN, J. van. Marginal fracture of amalgams restorations. J. dent. Res., 52: 823-7, 1973.
31. MARSHALL, S.J. & MARSHALL JR., G.W. $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ and SnO corrosion products of amalgams. J. dent. Res., 59(5): 820-3, 1980.

32. MARSHALL, S.J.; LIN, J-H.C.; MARSHALL JR., G.W. CuO_2 and $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ corrosion products on copper rich dental amalgams. J. Biomed. Mater. Res., 16: 81-5, 1982.
33. MASSLER, M. & BARBER, T.K. Actions of amalgam on dentin. J. Am. dent. Ass., 47(3): 415-22, 1953.
34. MATEER, R.S. & REITZ, C.D. Corrosión of amalgam restorations. J. dent. Res., 49(2): 399-407, 1970.
35. Mc TIGUE, D.; BRUCE, C.; NANDA, C.R.; SARKAR, N.K. The in vivo corrosion of Dispersalloy. J. oral Rehab., 11: 351-9, 1984.
36. MJØR, I.A.; ERIKSEN, H.M.; HAUGEN, E.; SKOGEDAL, O. Biologic assesment of copper-containing amalgams. Int. dent. J., 27(4): 333-9, 1977.
37. MOBERG, L.E. Long-term corrosion studies in vitro of amalgams and casting-alloys in contact. Acta odont. scand., 43: 163-77, 1985.
38. _____ & ODÉN, A. Long-term corrosion studies in vitro of amalgams in contact. Acta odont. scand., 43: 205 - 13, 1985.
39. MUELLER, H.J. Spectral and gravimetric analysis of completely oxidized amalgams systems. Biomater, Med. Devices Artf. Organs, 8: 221-56, 1980. Apud MUELLER, H. J. & EDHAL, A., op. cit. ref.40.

40. MUELLER, H.J. & EDAHL, A. The effect of exposure conditions upon the release of soluble copper and tin from dental amalgams. Biomaterials, 5: 194-200, 1984.
41. OKABE, T.; MITCHELL, R.; BUTTS, M.B.; FAIRHUST, C. A study of high copper amalgams. III. SEM observations of amalgamation of high copper powders. J. dent. Res., 57: 975-82, 1978-
42. OTANI, H. Microstructure and corrosion of dental amalgam. J. Osaka Univ. dent. Soc., 10: 1-4, 1970.
43. _____; JESSER, W.A.; WILSDORF, H.G.F. The in vivo and in vitro corrosion products of dental amalgams. J. Biomed. Mater. Res., 7: 523-39, 1973.
44. OSBORNE, J.W. & GALE, E. Clinical performance of certain commercial high-copper content amalgams. J. Am. dent. Ass., 100: 867-9, 1980.
45. PALAGHIAS, G. The significance of pH for the inhibiting effect of phosphate buffer on the corrosion process. Acta odont. scand., 43: 289-93, 1985.
46. _____. Corrosion of dental amalgams in solutions of organic acids. Scand. J. dent. Res., 94: 267-73, 1986.
- 47, _____. Corrosion of dental amalgams in solutions of sodium chloride, sodium sulfite and ammonia. Scand.J. dent. Res., 94: 274-80, 1986.

48. RAVNHOLT, G. Corrosion of dental alloys in vitro by differential oxygen concentration. Scand. J. dent. Res., 94: 370-6, 1986.
49. RIBEIRO, Z.M.M. Identificação e localização de estanho, prata e mercúrio em dentes restaurados com amálgama através de técnicas histoquímicas. Ribeirão Preto, 1969. p.95-6. [Tese (Doutoramento)-Faculdade de Farmácia e Odontologia].
50. SARKAR, N.K. Copper in dental amalgams. J. Oral Rehab., 6: 1-8, 1979.
51. _____ & GREENER, E.H. Electrochemistry of the saline corrosion of conventional dental amalgams. J. oral Rehab., 2: 49, 1975 (a).
52. _____ & _____. In vitro chloride corrosion behavior of Dispersalloy. J. oral Rehab., 2: 139-44, 1975 (b).
53. _____; MARSHALL, G.W.; MOSER, J.B.; GREENER, E.H. In vivo and in vitro corrosion products of dental amalgam. J. dent. Res., 54(5): 1031-8, 1975.
54. SCHOONOVER, I.C. & SOUDER, W. Corrosion of dental alloys. J. Am. dent. Ass., 28: 1278-91, 1941.
55. SKINNER, E.W. Materiais dentários de Skinner; ed. por Ralph W. Phillips. Trad. Dioracy Fonterrada Vieira. 6ed. Rio de Janeiro, Interamericana, 1984. 467p.

56. SWARTZ, M.L.; PHILLIPS, R.W.; EL TANNIR, M.D. Tarnish of certain dental alloys. J. dent. Res., 37(5): 837-47, 1958.
57. VIEIRA, D.F. & MARCHI, A. Embebição nas resinas acrílicas e poli-amidas. Anais Fac. Farm. Odont. Univ. S. Paulo, 18(2): 31-52, 1961.
58. WALLMAN-BJORKLUND, C.; SVANBERG, M.; EMILSON, C.G. *Streptococcus mutans* in plaque from conventional and from non-gamma 2 amalgam restorations. Scand. J. dent. Res., 95: 266-9, 1987.
59. WEI, S.H.Y. & INGRAM, M.J. Analyses of the amalgam tooth interface using the electron microprobe. J. dent. Res., 48(2): 317-20, 1969.

O presente trabalho foi apresentado a Exame de Mestrado no dia 01 de Junho de 1988 e considerado aprovada com a avaliação A, tendo sido e xaminadores:

Luiz Antonio Ruhmke

F.O.P. - UNICAMP

Paulo Edison Bombonatti

F.O. Aracatuba - UNESP

Heitor Panzeri

F.O. Riberão Preto - USP

(NOME)

(FACULDADE)