

Uma revisão sobre a corrosão em amálgamas dentários

HELOÍSA ANDRÉA ACCIARI*, EDUARDO NORBERTO CODARO*, ANTONIO CARLOS GUASTALDI*

RESUMO

O presente trabalho apresenta uma revisão da literatura com os principais estudos relacionados com o processo de corrosão de amálgamas dentários. Este fenômeno tem sido extensivamente estudada com respeito à fratura marginal, deterioração superficial, microestrutura da superfície corroída, liberação de produtos de corrosão e biocompatibilidade. A grande diversidade de amálgamas comerciais, suas complexas estruturas metalúrgicas, a constante variação na composição da saliva natural e as variáveis que condicionam os experimentos *in vitro* impedem a interpretação da corrosão como um processo global. Como consequência, limita-se o conhecimento principalmente sobre as transformações microestruturais que ocorrem na superfície de cada tipo de amálgama antes e após do processo de corrosão em condições *in vivo* ou *in vitro*.

UNITERMOS

Amálgamas, corrosão.

ACCIARI, H.A., CODARO, E.N., GUASTALDI, A.C. Literature review on dental amalgam corrosion. *Pós-Grad. Rev. Fac. Odontol. São José dos Campos*, v.1, n.1, p. 13-20, 1998.

ABSTRACT

The literature relating to the corrosion in aqueous media of the dental amalgams is reviewed. This phenomenon has been studied with regard to the marginal fracture, superficial deterioration, microstructure of the corroded surface, liberation of the corrosion products and biocompatibility. The great diversity of commercial amalgams, its complex structures metallurgical, the variation in the composition of the natural saliva and the variables that affect the experiments in vitro, difficult the interpretation of the corrosion as a global process. As consequence, the knowledge is limited mainly on the microstructural transformations of each amalgam type before and after of the corrosion process in vivo or in vitro conditions.

UNITERMS

Amalgams, corrosion

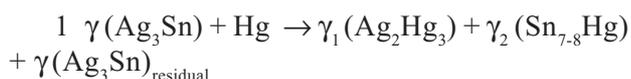
* Grupo de Biomateriais - Instituto de Química de Araraquara - UNESP - CP.355 - 14.800-900 - Araraquara - SP.

INTRODUÇÃO

Amálgama dentário é o sólido resultante da combinação do mercúrio com uma liga específica que contem prata, estanho e cobre. Na atualidade dois tipos de ligas comerciais são utilizadas: as ligas convencionais de baixo teor de cobre e as ligas de alto teor de cobre. De um modo geral, as ligas convencionais são de composição única e contém essencialmente três partes de prata para uma de estanho e mais uma pequena porção de cobre e zinco. As ligas de alto teor de cobre são formadas por partículas esferoidais de Ag-Cu-Sn ou por uma mistura constituída aproximadamente por dois terços de limalhas de liga convencional e um terço de partículas esferoidais de eutético 72%Ag-28%Cu. Este tipo de mistura é denominada de partículas dispersas^{3,4}. A combinação destas ligas com mercúrio através do processo de trituração conduz à formação de uma massa plástica que inserida na cavidade dentária sofre o denominado processo de condensação. Já na boca, as restaurações sempre estão expostas a um fluxo de saliva natural cuja composição química varia com a alimentação, medicação e higiene bucal^{6,16,37}. Como consequência, o amálgama está submetido a diferentes tipos de interações: químicas e eletroquímicas, microbiológicas, térmicas, além de tensões mecânicas provenientes da mastigação. Nestas condições, o complicado processo da corrosão é o resultado de soma de fatores corrosivos e inibidores. A caracterização e identificação dos produtos de corrosão se transforma no principal objetivo para a determinação da suscetibilidade à corrosão das fases constituintes do amálgama, determinação do mecanismo de reações que conduzem a fraturas e comportamento selante da interface dente/amálgama.

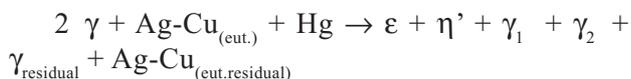
No amálgama, cada um de seus componentes desempenha um papel importante na qualidade da restauração. No entanto, as propriedades físico-químicas finais dependem da estrutura metalúrgica destes materiais. Através da análise metalográfica é possível correlacionar as estruturas multifásicas existentes em amálgamas, com as propriedades mecânicas e com o comportamento eletroquímico antes e após o processo de corrosão^{8,10,11,23,29}.

Na liga convencional as fases são formadas pelo composto intermetálico 73%Ag-27%Sn ou Ag₃Sn (fase γ), podendo ocorrer também uma solução sólida de Sn em Ag (fase β). Nesta reação inicial pode existir uma pequena concentração de Cu e Zn. Se houver menos de 2,5% de Cu, o mesmo pode permanecer dissolvido em outras fases, porém, se sua concentração é superior, pode formar Cu₃Sn (fase ϵ) e Cu₆Sn₅ (fase η'). Quando a fase γ está em contato com o Hg, há uma reação na superfície da liga, de forma que o Hg deve se unir à Ag por um lado e ao Sn por outro, formando Ag₂Hg₃ (fase γ_1) e Sn₇₋₈Hg (fase γ_2)^{9,15,39}. Assim, a reação de amálgamação inicial pode ser descrita como:

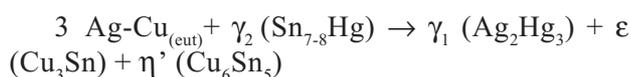


Além destas três fases, detectou-se nos amálgamas convencionais pequenas quantidades das fases ϵ e η' . Em amálgamas envelhecidos, detectou-se também a fase Ag-Hg-Sn (fase β).

Quando ocorre a amálgamação das ligas de alto teor de cobre, a prata que se libera da composição eutética, pode produzir com o mercúrio a fase γ_1 . Portanto, a reação prevista será:

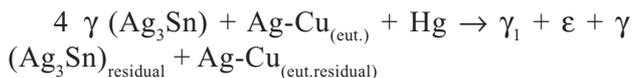


Após uma semana, toda a fase γ_2 que tenha se formado, pode desaparecer do amálgama através da seguinte reação:



Durante o primeiro ano a fase η' deve transformar-se em ϵ , que é uma forma mais estável da união do cobre com o estanho. Ao final de um ano, o amálgama resulta em uma composição estável, à

base de quatro fases, como mostra a reação equacionada abaixo:



No entanto, as fases formadas e os mecanismos de deterioração durante o uso clínico podem ser diferentes entre os amálgamas de alto teor de cobre e os amálgamas convencionais, consistindo essas equações como um ponto de partida para o estudo do processo da corrosão^{7,39}.

Com o objetivo de diminuir o número de variáveis experimentais dadas pelas condições *in vivo*, foram utilizadas nos estudos eletroquímicos salivas sintéticas que simulam a agressividade do ambiente bucal, como as soluções de NaCl e as denominadas soluções de Ringer^{52,53}, Fusayama¹⁸ e de Darvell¹², entre outras. Vários autores^{8,12,18,,22,24,35,42,53} realizaram ensaios eletroquímicos comparativos com ligas e amálgamas em saliva natural e salivas sintéticas. A solução de NaCl 1% (m/m) foi a mais agressiva e a solução proposta por Fusayama foi a menos corrosiva e produziu resultados mais próximos dos obtidos com saliva natural. Porém, a diferença nos resultados é maior entre certos amálgamas usando-se um mesmo eletrólito, do que entre diferentes eletrólitos com o mesmo amálgama.

Segundo Von Fraunhofer & Staheli⁵⁶, 1971, a formação dos produtos de corrosão deve ser precedida de dissolução metálica para formar íons em solução. Estes íons podem reagir com o eletrólito ou com outros produtos de corrosão. Quando um filme descontínuo é formado, alguns poros podem ser selados pela formação dos produtos de corrosão insolúveis como os óxidos de estanho e prata. Se íons hidróxidos (OH⁻) são formados pela redução de oxigênio e prata ou íons estanho são formados pela dissolução metálica do amálgama, os óxidos podem formar-se:



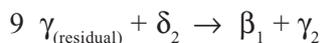
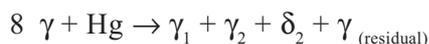
A fase γ contém uma alta concentração de Ag, mas é provavelmente coberta por um filme de Hg liberado pela corrosão da fase γ_2 . A corrosão continua em profundidade devido à permanência da dis-

solução de γ_2 fora da matriz. Isto pode liberar Hg para reagir com as partículas não consumidas da fase γ para formar γ_1 e γ_2 , seguindo continuamente o processo da corrosão.

Lin et al.³², 1983, estudaram a microestrutura superficial de amálgamas ricos em cobre após a corrosão em solução de Ringer. Observaram que em amálgamas com partículas dispersas (CUPRALLOY,, DISPERSALLOY,, MICRO II, com e sem zinco), as zonas de reações onde houve ataque preferencial foi em torno das partículas esferoidais Ag-Cu ou Ag-Cu-Sn. Similar ataque da fase η' foi evidente em sistemas com composição única (SYBRALLOY, e TY-TIN,). A corrosão nas zonas de reação aumenta com a porosidade local, pela exposição superficial de γ_1 e de partículas residuais ricas em prata, promovendo a transformação de $\gamma_1 \rightarrow \beta_1$ que pode ocorrer naturalmente com o tempo tornando-se mais acentuada pela corrosão. No entanto, a natureza exata desta transformação ainda não é conhecida, porém parece haver coincidência na participação de mercúrio livre no mecanismo de reação⁴¹.

Com respeito a estas considerações Soh et al.⁵⁴, 1991 propuseram-se a examinar o efeito do pH na liberação de Hg de dois tipos de amálgamas: de alto teor de cobre (CONTOUR,) e de prata combinada com mercúrio (COMPOSIL,) livre de Sn e Cu. Ambos os amálgamas, imersos em solução tampão de ácido cítrico a pH=2,5, liberaram quantidades de Hg significativamente maiores que aquelas a pH=7,0. Após um dia de imersão a pH=2,5, o amálgama de prata combinada com mercúrio liberou 400 vezes mais Hg, quando comparado ao de alto teor de cobre nas mesmas condições.

Sarkar^{49,50}, 1995, examinou o mecanismo de formação de β_1 em amálgamas dentários convencionais livres de Zn. Dois amálgamas foram preparados com este propósito: A (45,5% de Hg) e B (65,0% de Hg). Após estocagem a 37°C por um dia, ambos os amálgamas foram tratados termicamente a 70°C por 16 dias. Com base nos dados experimentais, foi proposto um novo mecanismo para formação de β_1 .



A primeira representa a reação de um amálgama convencional considerando a fase δ_2 como uma

estrutura intergranular de Sn-Hg. Na segunda reação, Hg da fase δ_2 se difunde para as partículas residuais da liga, $\gamma_{(\text{residual})}$, formando β_1 e γ_2 . Neste processo, δ_2 se transforma produzindo γ_2 adicional. Dos dois amálgamas estudados, A contém ambas as fases γ e δ_2 . B não apresentou a fase γ , mas mostrou a presença de δ_2 . De acordo com a reação (9), a formação de β_1 requer a presença de γ_1 e δ_2 no conjunto inicial do amálgama. Há evidência de β_1 em A, pelo tratamento térmico, mas não em B, fato este que está de acordo com o mecanismo proposto. Este fato também é acentuado pela formação de β_1 acompanhada pelo decréscimo em γ e δ_2 e o aumento de γ_2 .

Moberg & Odén⁴⁴, 1985 analisaram, por microscopia eletrônica de varredura, as variações microestruturais de diferentes tipos de amálgamas, antes e após sete semanas de imersão em solução de NaCl 0,9% (m/m) tamponada com $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ a pH=6. Esta solução tamponada resultou ser menos corrosiva que a de NaCl⁴³.

Os amálgamas selecionados foram: de composição convencional (ANA 68,) e ricas em cobre de partículas dispersas (DISPERSALLOY,) e de composição única (ANA 2000,). No amálgama convencional observou-se a corrosão de γ_2 e acúmulo de Sn e Cl^- nas fases γ_1 e ϵ . No amálgama de fase dispersa foi possível identificar corrosão por pites nas zonas próximas das partículas do eutético Ag-Cu, além dos limites de grãos de γ_1 .

As ligas de alto teor de cobre de composição única apresentaram produtos de corrosão contendo Sn e Cl^- sobre a fase γ_1 e fissuras formadas nos limites das fases γ_1 e η' . Outros autores, em similares condições experimentais, detectaram dissolução de Cu, Hg e Zn⁴⁶.

O efeito dos íons Cl^- na deterioração de filmes superficiais foi também estudado⁴⁵. Este íon é capaz de gerar numerosos compostos insolúveis com os elementos de transição. Alguns dos produtos formados com os componentes das ligas dentárias são: ZnCl_2 , SnCl_2 , SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, CuCl , CuCl_2 , $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ e AgCl .

Ewers & Thornber¹⁵, 1981, compararam a resistência a corrosão de amálgamas dentários em saliva natural e em saliva artificial ajustada a

pH=6,7 com ácido láctico. Os amálgamas comerciais de alto teor de cobre de fase dispersa (SPHERIFASE, e DISPERSALLOY,) apresentaram resistência à corrosão superior quando comparados às ligas convencionais que contém γ_2 de suscetibilidade reconhecida aos cloretos^{7,23,45}. Em ambos dos tipos de amálgamas o ataque foi localizado e os produtos de corrosão foram preferencialmente formados sob e e g em amálgamas de alto teor de cobre e sob γ_1 e g nos convencionais.

Derand¹³, 1986, investigou a corrosão de amálgamas dentários em solução 0,02M de NaCl, 0,001M de Na₂S e 0,01M de K₂HPO₄ ajustada a pH=5 com ácido láctico. Nas ligas de alto teor de cobre livres de γ_2 , o cobre se dissolve mais facilmente na solução quando comparado aos amálgamas convencionais. A velocidade de dissolução aumentou continuamente no primeiro mês de imersão e logo diminuiu durante os meses seguintes, provavelmente devido à formação de um filme passivo. A profundidade do ataque alcançou 500 μ m.

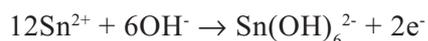
Jensen^{25,26}, 1982,1983 estudou a formação dos produtos de corrosão de amálgamas com diferentes teores de Cu e Zn formados durante um mês de imersão em NaCl 1% (m/m). Para tal estudo foram utilizadas três ligas comerciais: (TRUE DENTALLOY, com e sem zinco e TYTIN,), uma liga experimental contendo alto teor de zinco e outra liga de Ag₃Sn livre de Zn. Os processos de corrosão ocorrem de forma simultânea reações catódicas e anódicas. A reação catódica em condições *in vivo* e *in vitro* pode ser representada por:



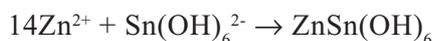
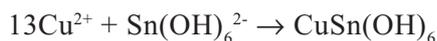
Enquanto que as anódicas podem primariamente ser representadas por:



A tendência para que estas reações ocorram depende da posição dos metais (M) na série de força eletromotriz; sendo assim, a formação de Ag⁺ e Hg₂²⁺ é menos provável. Quando os íons M^{z+} reagem com OH⁻ podem formar óxidos e hidróxidos. Se a concentração de O₂ e o valor do pH são elevados, a possível reação anódica pode ser sumariada como segue:



segundo a precipitação de zinco ou cobre como hidroxiestanatos:



Estes produtos cristalinos foram identificados por difração de raios X e os resultados sugerem que o Zn é muito mais retido por γ_1 no amálgama com alto teor deste elemento após o processo corrosivo.

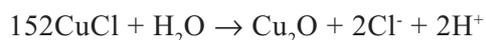
Johansson & Derand²⁷, 1983, determinaram a influência do zinco na resistência à corrosão de diferentes tipos de amálgamas dentários (ANA 2000,, DISPERSALLOY,, EASE,, ROYAL, e SYBRALLOY,). Eles analisaram, por meio de espectrofotometria de absorção atômica e por espectroscopia por espalhamento de energia de raios X, o conteúdo de Zn nos produtos de corrosão formados após um mês de imersão em solução de NaCl 0,02% (m/m) contendo ácido láctico e citrato de sódio para o ajuste do pH. Com um conteúdo entre 0 e 0,7% não parece afetar a resistência à corrosão dos respectivos amálgamas, no entanto, a dissolução de Zn é maior em amálgamas convencionais que em alto teor de cobre.

Sarkar & Park⁵¹, 1988, selecionaram dois amálgamas convencionais com zinco (NEW TRUE DENTALLOY, e VELVALLOY,) e três amálgamas experimentais (SnHg, ZnHg e SnZnHg), os quais foram submetidos aos ensaios de corrosão em solução de NaCl 1% (m/m) avaliados pela técnica de polarização potenciodinâmica. As curvas de polarização dos amálgamas convencionais foram essencialmente similares àquela obtida para o amálgama livre de Sn, porém o potencial de corrosão foi mais positivo que o observado no amálgama livre de Zn. No entanto, as densidades de corrente de corrosão dos amálgamas convencionais revelam maiores resistências à corrosão quando comparado ao amálgama livre de Zn.

Johansson & Mjor²⁸, 1988, estudaram a corrosão e a degradação marginal de um amálgama de alto teor de cobre de fase dispersa (DISPERSALLOY,) em função do tempo de inserção na cavidade dentária. A microscopia eletrônica de varredura das camadas superficiais do amálgama mostrou um ataque uniforme nas zonas de reações em torno das partículas do eutético e na fase ϵ . A análise, por

espectroscopia por espalhamento de energia de raios X, dos produtos de corrosão obtidos na fenda marginal, revelou compostos de Sn, Cu, Zn, Ca e P. Alguns autores^[14,45] sugerem que estes produtos são os que atuam como selantes da interface dificultando a continuidade de um processo de corrosão por fresta.

Sutow et al.⁵⁵, 1991, determinaram, por meio de análise metalográfica, os produtos da corrosão formados em frestas entre PTFE (TEFLON,) e amálgamas experimentais de alto e baixo teor de cobre em presença de uma solução de composição similar à de Fusayama. O fenômeno da corrosão por frestas ocorre preferencialmente em amálgamas de alto teor de cobre ricas em η' . O ataque de cloreto a essa fase forma CuCl e por posterior hidrólise Cu_2O , acidificando o meio local e evitando repassivação da amálgama. Isto pode interpretar-se com a reação seguinte:



Greener & Matsuda¹⁹, 1985, estudaram o efeito do oxigênio na corrosão de amálgamas (NEW TRUE DENTALLOY,, PHASEALLOY,, DISPERSALLOY,, SYBRALLOY, e TYTIN,) em solução de Ringer e em saliva artificial comercial (XERO-LUBE,). Em ambos os meios, nenhuma variação substancial foi observada no perfil das curvas de polarização anódica para baixas concentrações de O_2 . As maiores concentrações as velocidades de corrosão podem ser controladas pela formação de um filme protetor de Cu_2O e $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. As principais diferenças encontradas nas curvas de polarização parecem ser devidas às concentrações de Cl^- nos eletrólitos.

Greener & Szurgot²⁰, 1992, estudaram o efeito da adição de paládio na resistência à corrosão de amálgamas de alto teor de cobre em solução de Ringer. A análise metalográfica do amálgama de fase dispersa contendo 62%Ag, 28%Cu e 10%Pd, mostrou as fases γ_1 e η' e menor conteúdo superficial de γ_2 que no amálgama DISPERSALLOY, sem a presença deste elemento. A diminuição na densidade de corrente de corrosão dos amálgamas que contém Pd, sugere que este elemento, além de diminuir o teor de γ_2 , aumenta a resistência à corrosão.

Mahler et al.³⁴, 1982, estudaram a relação entre a deformação mecânica e resistência à corrosão em NaCl 1% (m/m) de um amálgama experimental

com distintos teores de mercúrio. Os resultados mostraram que ambas as resistências diminuem com o aumento de Hg e consequentemente com o teor de γ_2 . Uma explicação deste comportamento segue que como o teor de Hg aumenta, um ponto é alcançado onde Cu é insuficiente para combinar com o Sn produzido pela reação de Hg com a fase γ . No ponto seguinte, γ_2 começa a formar-se e o Sn não combinado se acumula em γ_1 , em seus limites de grãos. O movimento destes limites de grãos facilita a deformação, embora os grãos de γ_1 não sejam muito suscetíveis de sofrer deformações.

Recentes estudos sobre a liberação de Hg dos amálgamas sugeriram a possibilidade de formação de uma camada de óxidos que passiva a superfície do amálgama, diminuindo a posterior dissolução dos diversos componentes metálicos^{6,21,33,36,38}. Esta hipótese pode ser suportada pelo fato de que a velocidade de liberação de Hg é elevada, quando se utiliza atmosfera inerte de argônio como meio e diminui drasticamente quando ar é introduzido e a oxidação pode ocorrer¹⁷.

Averette & Marek⁵, 1983 investigaram a corrosão sob tensão de dois tipos de amálgamas, de baixo (NEW TRUE DENTALLOY, e VELVALLOY,) e alto (DISPERSALLOY,, SYBRALLOY, e TYTIN,) teor de cobre. Para o teste de corrosão, o amálgama foi imerso em saliva artificial aerada e submetida a uma pressão constante de 18 MPa. Os amálgamas de alto teor de cobre mostraram menor velocidade de deformação comparados aos amálgamas de baixo teor de cobre e estes últimos apresentaram maior densidade de corrente passiva a pressão constante, provavelmente, devido ao rompimento do filme protetor sobre as fases γ_1 e γ_2 .

Medidas de microdureza também foram usadas para comparar a resistência a corrosão de amálgamas dentários^{47,48}. Os resultados indicaram que as microdurezas foram reduzidas após a imersão durante dois meses em solução de NaCl tamponada com $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$. Esta redução deve-se à corrosão subsuperficial que pode alcançar uma profundidade de até 400 μm no interior dos amálgamas. Em amálgama de alto teor de cobre, tipo fase dispersa (PHASEALLOY,) mostrou menor redução nas durezas marginais, quando comparado ao tipo composição única (MARVALLOY II,). Maiores valores médios de dureza foram obtidos no cen-

tro e na margem para amálgamas de alto teor de cobre comparados ao amálgama convencional (ANA 68,).

Lemaitre et al.^{30,31} propuseram-se a investigar, por espectroscopia de impedância, o comportamento eletroquímico de amálgamas dentários: convencional (FLUOR ALLOY,) e alto teor de cobre de composição única (INDILOY,) e de fase dispersa (DISPERSALLOY,) em solução de NaCl 0,1M. A resposta de frequência, medida no potencial de corrosão, foi fortemente influenciada pela natureza porosa dos materiais. Diferenças no comportamento a frequências entre 1 e 100 Hz foram observadas após um período de 4 horas de imersão dos eletrodos. O comportamento capacitivo exibido pelo amálgama de fase dispersa permaneceu ainda capacitivo após 24 horas. Entretanto, o diagrama de impedância do amálgama de composição única foi caracterizado por uma linha reta, com uma inclinação de 45°. Isto significa que as frequências consideradas elevadas, a parte real da impedância torna-se igual à parte imaginária. Isto é explicado pelo fato da reação ser controlada por um processo difusional e não tão somente pela transferência de carga. Observou-se também que os valores de impedância correspondentes a frequências maiores que 1 Hz não foram alterados quando a velocidade de rotação do eletrodo variou de 0 a 1500 rpm. Sugere-se com isso, que o processo de difusão não se originara da transferência de massa no fluido. Por outro lado, um comportamento difusional similar mas a baixas frequências foi também observado no amálgama convencional, provavelmente devido à difusão de γ_2 ou produtos dela através da superfície porosa do amálgama.

Acciari¹, 1997 e Acciori et al.², 1983, correlacionaram a morfologia microestrutural com a resistência à corrosão de amálgamas em solução de NaCl 0,9% (m/m). Neste estudo dois tipos de ligas para amálgamas dentários foram utilizadas: de baixo (VELVALLOY,) e de alto teor de cobre (DISPERSALLOY, e TYTIN-PLUS,). Os parâmetros da corrosão obtidos pelo método de Tafel indicaram similar resistência à corrosão.

Considerando somente os potenciais de corrosão, o material menos resistente à corrosão é VELVALLOY, devido à oxidação e dissolução da fase γ_2 . As fases ϵ e η' , formadas preferencialmente em DISPERSALLOY, e TYTIN-PLUS,, são mais resistente à corrosão. A resposta de impedância de cada amálgama investigado foi diferente para o mesmo potencial aplicado. No entanto, a potenciais próximos ao de corrosão, exibiram um comportamento capacitivo/resistivo com uma resistência de polarização da ordem de 10 kW cm², sugerindo uma velocidade de corrosão relativamente baixa no meio estudado. O complicado processo de corrosão pode ser interpretado como a soma dos processos de eletrodissolução de Zn e Sn com a posterior formação de uma camada de corrosão sob a fase γ_1 que é dominante na estrutura metalúrgica destes materiais. Se a concentração de cations próximos à superfície do amálgama alcança um valor ao qual óxidos ou hidróxidos precipitam, então o processo de corrosão pode ser controlado por transporte iônico (p. ex. Zn²⁺, Sn²⁺ ou HO⁻) através dos poros do precipitado.

CONCLUSÃO

Os amálgamas dentários sofrem corrosão localizada. Este tipo de corrosão está frequentemente associada com poros, frestas e limites de grãos. As velocidades de corrosão dependem da composição das ligas e das concentrações de cloretos e oxigênio na saliva. O complicado processo de corrosão pode ser interpretado como a soma de dois ou mais processos de eletrodissolução com a posterior formação de uma camada de corrosão. Esta camada é formada principalmente por óxidos e hidróxidos de cobre e estanho em amálgamas de alto teor de cobre e por produtos de decomposição da fase g_2 em amálgamas de baixo teor de cobre.

Agradecimentos- Os autores agradecem a CAPES e FAPESP (Processo nº 96/12333-7) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACCIARI, H.A. *Estudo da corrosão em amálgama dentários*. Araraquara, 1997. p. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista.
2. ACCIARI, H.A. et al. A comparative study of the corrosion of high copper dental amalgams. *Rev. Materials Letters*. (em processo de publicação)
3. AMERICAN DENTAL ASSOCIATION. Council Dental Materials. Council on dental materials and devices. Specification n. 1 for alloy for dental amalgam. *J. Am. Dent. Assoc.*, v. 95, n. 6, p.1171, 1977.
4. AMERICAN DENTAL ASSOCIATION. Council on Dental Materials. Special report: when your patients ask about mercury in amalgam. *J. Am. Dent. Assoc.*, v.120, p. 395-98, 1990.
5. AVERETTE, D.F., MAREK, M. The effect of tensile strain on corrosion of dental amalgam. *J. Dent. Res.*, v.62, n. 7, p. 842-5, 1983.
6. BERGLUND, A. An *in vitro* and *in vivo* study of the release of mercury vapor from different types of amalgam alloys. *J. Dent. Res.*, v.72, n. 5, p. 939-46, 1993.
7. BRUNE, D. Corrosion of amalgams. *Scand. J. Dent., Res.* v.89, p. 506-14, 1981.
8. BUNDY, K.J. Corrosion and other electrochemical aspects of biomaterials. *Crit. Rev. Biomedical Engineering*, v.22, p.139-251, 1994.
9. CALVO, J.A.L. et al. Conceptos basicos sobre la metalografia de la amalgama dental. *Rev. Española Estomatol.*, v.30, n.4, p.241-250, 1982.
10. CODARO, E.N. et al. Electrochemical characterization and metallurgical evaluation of copper-based alloys for dental casting. In: KOVACS, P., ISTEPHANOUS, N.S. *Compatibility of biomedical implants*. Pennington: The Electrochemical Society 1994. p.276-84.
11. CRAIG, G.R. *Restorative dental materials*. 9 ed. St.Louis: Mosby, 1993. 289p.
12. DARVELL, B.W. The development of an artificial saliva for *in vitro* amalgam corrosion studies. *J. Oral Rehabil.*, v.5, p.41-9, 1978.
13. DERAND, T. Test of long-term corrosion of dental amalgams. *Scand. J. Dent. Res.* v. 94, p. 253-8, 1986.
14. ESPEVIK, S., MJOR, A. Degradation of amalgam restorations *in vivo*. In: SYRETT, B.C., ACHARYA, A. *Corrosion and degradation of implant materials*. ASTM STP 684, 1979. p.316-27.
15. EWERS, G.J., THORNBUR, M.R. The corrosion of dental alloys in the oral environment. *J. Electroanal. Chem.*, v.118, p. 275-90, 1981.
16. FERRACANE, J.L. Amalgam: derived mercury. *General Dent.* p.223-9, 1992.
17. FERRACANE, J.L. et al. Effectiveness of oxide films in reducing mercury release from amalgams. *J. Dent. Res.*, v.71, n.5, p.1151-5, 1992.
18. FUSAYAMA, T. et al. Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *J. Dent. Res.*, v.42, p.1183-97, 1963.
19. GREENER, E.H., MATSUDA, K. Effect of oxygen on the corrosion of dental amalgam. *J. Oral Rehabil.*, v.12, p.123-33, 1985.
20. GREENER, E.H., SZURGOT, K. Properties of Ag-Cu-Pd dispersed phase amalgam: compressive strength, creep, and corrosion. *J. Dent. Res.*, v.61, n.10, p. 1192-4, 1992.
21. GROSSMAN, E.S. et al. Influence of amalgams, bases, and varnish on seal composition at restoration tooth interfaces. *J. Prosthet. Dent.*, v.73, p.290-8, 1995.
22. GUASTALDI, A.C. et al. Metallurgical evaluation of a copper-based for dental castings. *Quintessence Int.*, v.22, p. 647-52, 1991.
23. GUNDAY, M., GENCOGLU, N. Investigation of surface corrosion in amalgam. *J. Nihon Univ. Sch. Dent.*, v.34, p. 178-82, 1992.
24. HOLLAND, R.I. Corrosion testing by potentiodynamic polarization in various electrolytes. *Dent. Mater.*, v.8, n.4, p.241-5, 1992.
25. JENSEN, S.J. Corrosion products of dental amalgam. *Scand. J. Dent. Res.* v.90, p. 239-42, 1982.
26. JENSEN, S.J. Corrosion of zinc-containing dental amalgam. *Scand. J. Dent. Res.* v. 91, p. 325-328, 1983.
27. JOHANSSON, B., DERAND, T. Corrosion of amalgams with special regard to zinc. *Scand. J. Dent. Res.* v. 91, p. 320-324, 1983.
28. JOHANSSON, B.I., MJOR, I.A. Marginal degradation and corrosion of a dispersed high copper amalgam. *Scand. J. Dent. Res.* v.96, p.75-82, 1988.
29. LEINFELDER, K.F., LEMONS, J.E. *Clinica restauradora: materiais e tecnicas*. São Paulo: Ed. Santos, 1989. 380 p.
30. LEMAITRE, L. et al. A mechanistic study of the electrochemical corrosion of the γ_2 phase in dental amalgams. I. Evaluation of the measurements. *J. Oral Rehabil.* v. 16, p. 537-41, 1989.
31. LEMAITRE, L., et al. A model for the corrosion behavior of dental amalgams. *J. Biomed. Mater. Res.* v.23, p.241-52. 1989.
32. LIN, J.H.C. et al. Microstructures of Cu-rich amalgams after corrosion. *J. Dent. Res.* v. 62, n. 2, p. 112-5, 1983.
33. LUSSI, A. et al. Mercury and copper release from amalgams in different soft drinks. *Dent. Mater.* v. 6, p.279-81, 1990.
34. MAHLER, D.B. et al. Creep and corrosion of amalgam. *J. Dent. Res.* v.61, n.1, p.33-5, 1982.
35. MAREK, M. *The Corrosion of dental materials*. In:—. Treatise on materials science and technology: corrosion - aqueous processes and passive films. London: Academic Press., 1983. v.23, cap.6, p. 331-94. 1983.
36. MAREK, M. The effect of tin on the corrosion behavior of the Ag-Hg phase of dental amalgam and dissolution of mercury. *J. Dent. Res.* v.69, n.12, p. 1786-90, 1990.
37. MAREK, M. Interaction between dental amalgams and the oral environment. *Adv. Dent. Res.*, v.6, p.100-9, 1992.
38. MAREK, M. The effect of the electrode potential on the release of mercury from dental amalgam. *J. Dent. Res.*, v.2, n.9, p.1315-19, 1993.
39. MARSHALL, S.J., MARSHALL, G.W. Dental amalgam: the materials. *Adv.Dent. Res.* v.6, p.94-9, 1992.

40. MARSHALL, G.W. et al. Copper-rich and conventional amalgam restorations after clinical use. *J. Am. Dent. Assoc.* v. 100, p. 43-7, 1980
41. MARSHALL, S.J. et al. Gamma-1 to beta-1 phase transformation in retrieved clinical amalgam restorations. *Dent. Mater.*, v.8, p.162-6, 1992.
42. MEYER, J.M., NALLY, J.N. Influence of artificial salivas on the corrosion of dental alloys. *J. Dent. Res.*, v.54, p.678, 1975.
43. MOBERG, L.E. Electrochemical properties of corroded amalgams. *Scand. J. Dent. Res.*, v.95, p.441-8, 1987.
44. MOBERG, L.E., ODEN, A. The microstructure of corroded amalgams. *Acta Odontol. Scand.*, v.43, p. 179-90, 1985.
45. MUELLER, H.J. Tarnish and corrosion of dental alloys. In: Metals Handbook: corrosion. Ohio: ASM International, 1987, v.13, p.1336-66.
46. PALAGHIAS, G. The role of phosphate and carbonic acid-bicarbonate buffer in the corrosion processes of the oral cavity. *Dent. Mater.* v.1, p.139-44, 1985.
47. PATSURAKOS, A., MOBERG, L.E. Corrosion behaviour and micro-hardness of three amalgams. *Scand. J. Dent., Res.* v. 96, p. 376-83, 1988.
48. PATSURAKOS, A., MOBERG, L.E. Marginal microhardness of corroded amalgams: a comparative in vitro study. *Scand. J. Dent. Res.*, v.98, p. 326-35, 1990.
49. SARKAR, N.K. The matrix phase of a ductile dental amalgam. *J.Mater. Sci: Mater. Med.*, v.6, p 373-6, 1995.
50. SARKAR, N.K. Mechanism of β_1 formation in conventional dental amalgams. *J. Mater. Sci.: Mater Med.* v.6, p.552-6, 1995.
51. SARKAR, N.K., PARK, J.R. Mechanism of improved corrosion resistance of Zn-containing dental amalgams. *J. Dent. Res.*, v.67, n. 10, p. 1312-5, 1988.
52. SCULLY, J.C. *Treatise on materials science and technology*. London: Academic Press, 1983, apud GUYTON, A.C. *Textbook of medical physiology*, 4 ed. London: W.B. Saunders, 1971. 464 p.
53. SCULLY, J.C. *Treatise on materials science and technology*. London: Academic Press, 1983. 464 p. apud SARKAR, N.K., GREENER, E.H. *Biomater, Med. Devices, Artif. Organs.* v. 1, p. 121-9, 1973.
54. SOH, G. et al. Significance of hydrogen ion concentration on the dissolution of mercury from dental amalgam. *Quintessence Int.*, v.22, p. 225-8, 1991.
55. SUTOW, E.J., et al. Crevice corrosion products of dental amalgam. *J. Dent. Res.* v.70, n.7, p.1082-7, 1991.
56. VON FRAUNHOFER, J.A., STAHELI, P.J., Corrosion of amalgam restorations. *Br. Dent. J.*, v.130, p.522-4, 1971.