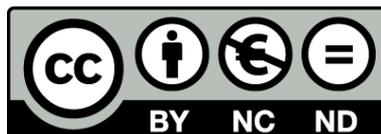




UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Evaluación In Vitro del comportamiento electroquímico del Titânio Puro y la aleación Ti-6Al-4V en contacto con aleaciones dentales nobles y no nobles

Armanda Maria Subtil Amorim Rodrigues de Abreu



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0. Spain License.**

Evaluación *In Vitro* del comportamiento electroquímico del Titânio Puro y la aleación Ti-6Al-4V en contacto con aleaciones dentales nobles y no nobles

TESIS DOCTORAL

Armanda Maria Subtil Amorim Rodrigues de Abreu

Universitat de Barcelona-2009

Directores: Prof. Dr. Angel F. Espías Gómez
Dr. Luís Alberto Sánchez Soler

TD 143

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700869038



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Centre de Recursos per a l'Aprenentatge
i la Investigació

Biblioteca de Beuviac

AGRADECIMIENTOS

Al Profesor Dr. Ángel Espías Gómez, por su orientación, su generosidad, sus consejos, la sabiduría transmitida y la ayuda prestada en la estructuración de este trabajo, indispensables para llevarlo a cabo

Al Dr. Luis Alberto Sánchez Soler, Profesor Titular por el apoyo incondicional que me ha manifestado, su orientación, los incentivos y experiencia transmitidos, fundamentales para la elaboración de este trabajo

Al Profesor. Dr. José Maria Conde Vidal por haberme facilitado los contactos que me han permitido llegar hasta aquí

Al Profesor. Dr. Luís Proença por su apoyo durante toda la fase experimental de este estudio y por haber compartido conmigo su vasta experiencia en investigación científica, y también por su inestimable colaboración en el análisis estadístico de los resultados

A la Administración de la Cooperativa Egas Moniz por el apoyo logístico incondicional y las facilidades concedidas a la realización de la fase experimental del estudio

A D. Hugo Silva por su apoyo incondicional en la implementación de todos los medios instrumentales exigidos durante la fase experimental

Al Dr. Nuno Leal, por su ayuda, imprescindible para la confección de las muestras, base de este trabajo

A las técnicas del laboratorio de Bioquímica de la Cooperativa de Educación Superior Egas Moniz por su participación en la preparación de la saliva artificial, y por la prontitud con que lo hicieron

A la Ing. Isabel Nogueira por su respaldo y orientación en el análisis microscópico

A las Profesoras. Dras. Maria do Rosário Dias, Virgínia Milagre, Ana Simões Silva y Professor Dr.Frederico Kosian por su incentivo, apoyo moral, ejemplo y amistad

A Marcia y todos mis demás amigos

A mi familia presente, por su amor, cariño, apoyo, sacrificio y ayuda incondicionales.

A la memoria de mi padre

A Rui por tudo

RESUMEN

Resumen

Este trabajo evalúa el comportamiento electroquímico entre el Titanio CP (t), la aleación de Titanio Ti-6Al-4V (LT) y siete aleaciones dentales: dos aleaciones de Cromo-Cobalto de las marcas comerciales Remanium® 2000+ (R) y Wironite®extrahart, 4 aleaciones nobles de las marcas Cerapall®2 (C), Pontor2 (P), V-Gnathos® Plus (VG) y Pagalin 2 (PA) y una aleación para amalgama de la marca Dispersalloy (A).

Las técnicas experimentales utilizadas incluyeron monitorización del potencial de circuito abierto y medidas de variación de la corriente galvánica por períodos de 24 horas, para los pares constituidos con cada una de las siete aleaciones presentadas por T y LT.

Los estudios se realizaron *in vitro*, utilizando como electrólito una composición de saliva artificial diferente a las habitualmente utilizadas (279,280), estudiada y presentada por sus autores como la más adecuada para el estudio *in vitro* del comportamiento corrosivo de aleaciones destinadas a la confección de dispositivos de rehabilitación intraoral.

Además de la diferencia en la composición, la saliva artificial fue usada siempre en situación de desaireación, con ello se pretendía simular situaciones cuya frecuencia en la cavidad oral no es irrelevante (35, 63, 135,281)

Las muestras fueron analizadas mediante a SEM y su composición evaluada por EDS.

Tras los tests efectuados, y en relación a la determinación de los valores de potencial de circuito abierto, nos es permitido afirmar que, en regla general, los diferentes metales pueden ser agrupados en función de las semejanzas de comportamiento. La aleación para amalgama, Dispersalloy® y Wironite®extrahart presentan valor de potencial más negativo, manteniéndose así a lo largo de las 24 horas.

De los restantes materiales, hemos agrupado el Titanio Puro con las aleaciones de Pagalin y Pontor, con valores de potencial de electrodo al finalizar las próximas 24 horas entre - 0,281 y - 0,287, a continuación con la aleación de Cromo Cobalto Remanium®Plus (-0,177) y, por último, con la

aleación Cerapal®2, V-Gnathos®Plus y Ti-6Al-4V (con valores entre - 0,058 y +0,015).

Posteriormente a la evaluación de la corriente galvánica entre pares, verifica igualmente que hay un patrón de semejanza traducido por la variación de comportamiento de las diferentes aleaciones conforme el par sea T o LT, apareciendo más reactivas en presencia de LT, con excepción de la aleación V-Gnathus, cuyos valores de corriente galvánica durante las 24 horas son más altos en el par con T

La aleación para amalgama presenta valores de corriente galvánica que la contraindican en situaciones de proximidad con estructuras implantarias o supra implantarias de T o LT, valores los cuales son, también aquí, más elevados en presencia de LT.

Sobre las aleaciones nobles Pontor2, Pagalin2 y Gnathus®Plus, concluimos que pueden ser recomendadas para estructuras supra implantarias, los dos primeras para Implantes de Titanio y la última también para implantes de Ti- 6 Al-4V

De todas las aleaciones no nobles testadas, la que presenta mejor comportamiento corrosivo es Remanium ®2000 +

No se encontraron diferencias significativas entre nuestros resultados y los de otros autores que utilizaron saliva desaireada.

Palabras clave: Corrosión, Implantes, Titanio CP, Ti-6Al-4V, Aleaciones Dentales, Prótesis Dentales

ABSTRACT

Our work evaluated the electrochemical behaviour between Titanium CP (T), Titanium alloy Ti6Al4V (LT) and 7 dental alloys: 2 chrome cobalt – Remanium 2000 (R) and Remanium GM 380 (RG); 4 noble alloys – Cerapall (C), Pontor (P), V-Gnathos Plus (VG) and Pagalin 2 (PA); and an amalgam alloy – Dispersalloy (A).

The experimental techniques included open circuit potential monitoring and measurements of the galvanic current changes for 24 hour periods of the pairs of each of the 7 alloys and T or LT.

The experiments were conducted *in vitro* using as electrolyte modified artificial saliva, different from the standard that is thought to be the most adequate for the *in vitro* study of the corrosion of alloys used in intraoral rehabilitation devices...

Artificial saliva was always used non aerated, trying to simulate *in vivo* frequent conditions...

The samples were observed with SEM and its composition by EDS.

After the tests, relating to the open circuit potential, we can state that the different metals can be grouped by similar behaviour. The amalgam alloy, Dispersalloy® and Wironite®extrahart presents the most negative potential value during the 24 hours.

Pagalin can be grouped with Pontor, with similar electrode potential values after 24 hours (-0.281 to -0.287), the chrome cobalt Remanium®2000+ with -0.1777 and, finally Cerapall, V-Gnathos and Titanium alloy with values ranging from -0.058 to 0.15.

Concerning the galvanic current evaluations between pairs, there is also a similar pattern in the variation of behaviour of the different alloys when the pair is T or LT, being more reactive with the LT, except for V-Gnathos®Plus, in which case, the galvanic current values, during the 24 hours, are higher with T.

The amalgam alloy presents galvanic current values that do not make it suitable to be used with T or LT structures, being worst with LT.

In what concerns the noble alloys Pontor2, Pagalin2 and V-Gnathos®Plus, we conclude that Pontor 2 and Pagalin2 can be used in Titanio type structures and V-Gnathus®Plus is more suitable on Ti-6Al-4V structures

Of all not noble tested alloys, the ones that show better corrosive behaviour are the chrome cobalt -- Remanium® 2000 +

Our results are comparable to others in which artificial saliva was aerated.

After the galvanic current tests between pairs, the SEM analysis showed localized or generalized alterations on the surface of the sample, fact that never occurred with T or LT.

Key Words: Corrosion, Implants, Titanium CP, Ti6A14V, Dental Alloys, Dental Prosthesis

Índice

Tablas:

Tabla 1	Propiedades mecánicas exigidas en la Especificación nº 5 de ADA	17
Tabla 2	Propiedades mecánicas exigida en la norma ISSO 1.562 de 2002 para aleaciones de oro	17
Tabla 3	Classificación de los metales NA, N y PMB de acuerdo com las indicaciones de utilización	19
Tabla 4	Série Electroquímica Standard, adaptada de Metallic Biomaterials, dic.2002	29
Tablas 5	Principales características de las aleaciones nobles utilizadas en este estudio	46 47
Tablas 6	Principales características de las aleaciones no nobles utilizadas en este estudio	48
Tabla 7	Principales características del titânio y aleación de titânio utilizados en este estudio	48
Tabla 8	Composición química de la saliva artificial empleada (pH - 6,5)	49
Tabla 9	Valores del potencial de corrosion despues de 24 h de inmersión para las aleaciones dentales VG, PA, P, W, C, A, R	68
Tabla 10	Valores médios de carga, obtenida por integración de corriente galvânica registrada a lo largo de 24 h, en intervalos de 10s, para los pares Ti/aleación dentária e Ti-6Al-4V/ aleación dentária, Vg, Pa, P, W, C, A, R	69
Tabla 11	Valores médios de carga ($Q / \text{mC cm}^{-2}$), obtenida por integración de la corriente galvânica (valores de Q) presentados por orden decreciente	70
Tabla 12	Valores médios de carga ($Q / \text{mC cm}^{-2}$), obtenidos por la integración de la corriente galvânica, para el número de muestras de cada par, indicadas; CV – coeficiente de variación	71
Tabla 13	Comparación de los valores médios de carga, obtenida para cada par Ti/Liga dental X Ti6Al4V/ liga dental X, com recurso al teste t-Student (nº de muestras, n = 6); Valores de p asignados com (*) indican diferenciam com significado estadístico, para un nível de significância de 5%	71
Tabla 14	Comparación de los valores médios de carga, obtenida para cada par Ti/ aleación dentaria X, com recurso a lo teste ANOVA (nº de muestras, n = 6); un valor de p asignado com (*) indica diferencia com significado estadístico, para un nível de significância de 5% +a), (b), y (c): subconjuntos homogéneos de las médias identificadas por lo testem post – hoc Scheffé	72
Tabla 15	Comparación de los valores médios de carga ($Q /$	73

mC cm⁻²), obtenida para cada par Ti6Al4V/ aleación dentaria X, con recurso al teste ANOVA; un valor de *p* asignado con (*) indica diferencias con significado estadístico, para uno nivel de significância de 5 % +a), (b), y (d): Subconjuntos homogéneos de médias identificadas por el teste post-hoc de Scheffé

Tabla 16	Cuantificación de Cerapall® 2	89
Tabla 17	Cuantificación de Ti-6Al-4V	93
Tabla 18	Cuantificación de Remanium®2000+	95
Tabla 19	Cuantificación de Wironite®extrahart	97
Tabla 20	Cuantificación de Wironite®extrahart	104
Tabla 21	Cuantificación de Wironite®extrahart	114

Figuras:

Figura 1	Rehabilitación combinada	7
Figura 2	Prótesis Fija sobre implantes	7
Figura 3	Prótesis Fija sobre implantes	8
Figura 4	Fotografías de los potenciostatos	50
Figura 5	Fotografías del baño/ termóstato y jaula de Faraday	50
Figura 6	Fotografía de la célula eletroquímica	51
Figura 7	Esquema de la monotorización del potencial de circuito abierto	52
Figura 8	Esquema de la medida de la corriente galvânica para los pares Ticp/aleación metálica e Ti-6Al-4V/aleación metálica	52
Figura 9	Fotografía de equipos de microanálisis	53
Figura 10	Muestras metálicas	55
Figura 11	Incrustación de las muestras	56
Figura 12	Contacto eléctrico	56
Figura 13	Secuencia analítica de los materiales empleados	60
Figura 14	Curvas de Potencial en circuito abierto, registradas ao largo de 24 h en intervalos de 10s, para las aleaciones dentales Vg, PA, P, W, C, A, R	67
Figura 15	Curvas da la densidad de corriente galvânica en función del tiempo, registradas a lo largo de 24 h, a intervalos de 10s, para los pares Ti6Al4V/ aleación dental: Vg, PA, P, W, C, A, R	68
Figura 16	Curvas de densidade de corriente galvânica ($i / A \text{ cm}^{-2}$) en función del tiempo, registradas a lo largo de 24 h, a intervalos de 10 s para los pares Ti/ aleación dental X; X= VG, PA, P, W, C, A, R.	69
Figura 17	Representación gráfica de los valores médios de carga para los pares Ti/aleación dental y Ti6Al4V/ aleación dental	70
Figura 18	SEM Cerapall®2	74
Figura 19	EDS Cerapall®2	74
Figura 20	SEM Ti-6Al-4V	75

Figura 21	EDS Ti-6Al-4V	75
Figura 22	EDS de mancha visualizada en Ti-6Al-4V	76
Figura 23	SEM Ti Cp	76
Figura 24	SEM V-Gnathus®Plus	77
Figura 25	EDS V-Gnathus®Plus	77
Figura 26	SEM Pagalin®2	78
Figura 27	EDS Pagalin®2 (1)	78
Figura 28	EDS Pagalin®2 (2)	79
Figura 29	SEM Amalgama – Dispersalloy® (1)	79
Figura 30	SEM Amalgama – Dispersalloy® (2)	80
Figura 31	SEM Amalgama – Dispersalloy® (3)	80
Figura 32	SEM Pontor®2	81
Figura 33	EDS Pontor®2	81
Figura 34	SEM Remanium®2000+	82
Figura 35	EDS Remanium®2000+	82
Figura 36	SEM Wironite®extrahart	83
Figura 37	EDS Wironite®extrahart	83
Figura 38	SEM Amalgama – Dispersalloy® (1)	84
Figura 39	SEM Amalgama – Dispersalloy® (2)	84
Figura 40	SEM Amalgama – Dispersalloy® (3)	85
Figura 41	EDS Amalgama – Dispersalloy® (1)	85
Figura 42	EDS Amalgama – Dispersalloy® (2)	86
Figura 43	EDS Amalgama – Dispersalloy® (3)	86
Figura 44	SEM Cerapall®2 (1)	87
Figura 45	SEM Cerapall®2 (2)	87
Figura 46	EDS Cerapall®2 (1)	88
Figura 47	EDS Cerapall®2 (2)	88
Figura 48	EDS Cerapall®2 (3)	89
Figura 49	SEM Pontor®2	90
Figura 50	EDS Pontar®2	90
Figura 51	SEM Pagalin®2	91
Figura 52	EDS Pagalin®2	91
Figura 53	SEM Ti-6Al-4V	92
Figura 54	EDS Ti-6Al-4V	92
Figura 55	SEM Remanium®	94
Figura 56	EDS Remanium®	94
Figura 57	SEM Wironite®extrahart	96
Figura 58	EDS Wironite®extrahart	96
Figura 59	SEM Titanio Cp	98
Figura 60	EDS Titanio Cp	98
Figura 61	SEM V-Gnathus®Plus	99
Figura 62	EDS V-Gnathus®Plus	99
Figura 63	SEM Cerapall®2	100
Figura 64	SEM Titanio Cp.	100
Figura 65	SEM Pontar®2	101
Figura 66	SEM Titanio Cp.	101
Figura 67	SEM Remanium®2000+	102
Figura 68	SEM Titanio Cp.	102
Figura 69	SEM Wironite®extrahart/Titanio Cp.	103
Figura 70	EDS Wironite®extrahart (2)	103

Figura 71	SEM Titanio Cp.	105
Figura 72	SEM Pagalin®2	105
Figura 73	SEM Titanio Cp	106
Figura 74	SEM Amalgama – Dispersalloy® (1)	106
Figura 75	SEM Amalgama – Dispersalloy® (2)	107
Figura 76	EDS Amalgama – Dispersalloy® (1)	107
Figura 77	EDS Amalgama – Dispersalloy® (2)	108
Figura 78	SEM TiCp.	108
Figura 79	SEM Ti Cp.	109
Figura 80	SEM Ti-6Al-4V	109
Figura 81	SEM Cerapall®2	110
Figura 82	SEM Ti-6Al-4V	110
Figura 83	SEM Pontor®2	111
Figura 84	SEM Ti-6Al-4V	111
Figura 85	SEM Pagalin®2	112
Figura 86	SEM Ti-6Al-4V	112
Figura 87	SEM Wironite®extrahart	113
Figura 88	EDS Wironite®extrahart	113
Figura 89	SEM Ti-6Al-4V	115
Figura 90	SEM Amalgama – Dispersalloy®	115
Figura 91	EDS Amalgama – Dispersalloy® (en evaluación de imagens esféricas y brillantes)	116
Figura 92	EDS Amalgama – Dispersalloy® (2)	116
Figura 93	SEM Ti-6Al-4V	117
Figura 94	SEM Remanium®2000+	117
Figura 95	SEM Ti-6Al-4V	118
Figura 96	SEM V-Gnathus®Plus	118
Figura 97	SEM Ti-6Al-4V	119
 Resumen		
Capítulo I	Introducción	1
	1- Motivo y Justificación	3
Capítulo II	Revisión	11
	2- Revisión	13
	2.1-Metales y aleaciones – conceptos generales	13
	2.11-Metales	13
	2.1.2- Aleaciones	14
	2.2-Titanio	19
	2.2.1- Evolución, propiedades y aplicaciones	19
	2.2.2-Resistencia do Titanio a la corrosión	22
	2.3 - Saliva	24
	2.4 – Corrosión	26
	2.4.1- Concepto	26
	2.4.2- Mecanismos de corrosion	26
	2.4.3- Corrosión Endobucal	35
Capítulo III	Objetivos y Hipotesis	41

Capítulo IV	Materiales y Métodos	43
	4.1- Materiales	45
	4.1.1- Metales y Aleaciones	45
	4.1.2-Saliva artificial empleada	49
	4.1.3- Nitrógeno	49
	4.1.4- Lijas y Resina Epóxica	49
	4.2- Equipos empleados	49
	4.2.1-Polidora	49
	4.2.2-Potenciostatos / Galvanostatos / Software	50
	4.2.3- Jaula de Faraday y Baño / termóstato	50
	4.2.4- Ordenadores	51
	4.2.5- Célula electroquímica	51
	4.2.6- Eléctrodos de calomelanos	51
	4.2.7- Equipos para la microanálisis	53
	4.2.8 – Laboratório de biomateriales	53
	4.3- Métodos	54
	4.3.1- Muestras	54
	4.3.2- Electroodos	55
	4.3.3 – Métodos electroquímicos	57
	4.3.4- Métodos de microscopia analítica	58
	4.3.5- Fases da microscroscopia eletronica realizada	60
	4.3.6-Análisis Estadístico	63
Capítulo V	Resultados	65
	5.1-Estudios electroquímicos	67
	5.1.1- Potencial de Circuito Abierto	67
	5.1.2 – Corriente Galvánica	68
	5.2-Analisis Estadística	71
	5.2.1- Comparación de los pares Ti/aleación dental X vs Ti-6Al-4V/ aleación dental X	71
	5.2.2- Comparación de los pares Ti/ aleación dental X	72
	5.2.3- Comparación de los pares Ti-6Al-4V / Aleación dental X	73
	5.3- Analisis de Superficie por SEM y EDS	74
	5.3.1-Muestras pulidas antes de los testes	74
	5.3.2- Muestras utilizadas en la evaluación del potencial, en circuito abierto	84
	5.3.3 – Muestras utilizadas en el estudio de la corriente galvânica entre pares	100
	5.3.4 – Pares Ti-6Al-4V y Aleaciones dentales nobles y basicas	110
Capítulo VI	Discusión	121
Capítulo VII	Conclusiones	138
Bibliografia		142

I INTRODUCCIÓN

1-Introducción

1.1 – Motivo y Justificación

En rehabilitación oral, para la reposición de la función y la estética, se utilizan técnicas y materiales diversos:

- 1 Técnicas de restauración dental realizadas por método directo e indirecto;
- 2 Técnicas de sustitución dental con estructuras protésicas removibles y fijas más o menos extensas, algunas de las cuales recurriendo a soporte implantario;
- 3 Técnicas de cirugía máxilofacial y rehabilitación con prótesis, algunas de las cuales también implanto-soportadas;
- 4 En cuanto a los materiales, estos son de composición variada (metálicos, cerámicos, polímeros y compuestos).

De los cuatro grupos de materiales, los metálicos se encuentran entre los más utilizados, (esencialmente en forma de aleaciones), por la elevada resistencia mecánica que los caracteriza y también en términos de biocompatibilidad. (1-6)

Pero, a pesar de sus excelentes propiedades mecánicas, los metales son incontestablemente los materiales que más sufren fenómenos de corrosión (7,8):

Son diversos los factores que pueden desencadenar la corrosión, todos ellos presentes en la cavidad oral, por lo que es posible la incidencia de fenómenos de corrosión de naturaleza variada como, por ejemplo, corrosión electrolítica y corrosión bacteriológica (9-14).

La cavidad oral constituye un medio ambiente muy agresivo, porque combina un conjunto de factores considerados adversos (9,15, 16,17)

La resistencia a la corrosión está relacionada con las características específicas de cada metal, pero esa resistencia no es una propiedad exclusiva de un metal o aleación, sino que también está condicionada por la interacción de los metales con el medio ambiente donde se integran. (9,18-20, 21-32)

La corrosión es uno de los principales procesos de degradación que pueden ocurrir *in vivo*, pudiendo limitar la funcionalidad de cualquier estructura metálica y, en relación a los dispositivos médicos, provocar la liberación al organismo de productos de degradación, responsables de reacciones biológicas adversas.(1,2,7,9,33,34,35-40)

Existen relatos sobre la responsabilidad de los fenómenos corrosivos en alteraciones locales o sistémicas, con signos subjetivos y objetivos en el organismo (9, 11, 12, 33, 34,41-43)

Así, los materiales de naturaleza metálica para utilización en la cavidad oral tienen que presentar, entre otras características, una elevada resistencia a la corrosión (7,36)

Los primeros metales conocidos que cumplían estos requisitos fueron los metales nobles.

En primer lugar el oro, que además de caracterizarse por una elevada resistencia a la corrosión en medio oral (35,44-47,48-54) permite que varias de las propiedades mecánicas puedan ser ajustadas y mejoradas por la introducción de otros elementos metálicos, dando origen a aleaciones. (55)

Las primeras aleaciones nobles fueron clasificadas por el National Bureau of Standards en 1932 de acuerdo con su dureza Vickers (HV).

Más tarde surgen aleaciones de metales menos nobles como la plata y también de metales básicos, resultando aleaciones con constitución y propiedades físicas y químicas diferentes.

El American National Standards Institute y la American Dental Association (ANSI/ ADA) establecen la Especificación n. ° 5, más tarde ISO Standard 15592, que regula estos materiales para Prostodoncia. La American Dental Association (ADA) dividió en 1984 las aleaciones en 3 subgrupos: Aleaciones de Alta Nobleza (HN), con un porcentaje de metales nobles superior al 60%, Aleaciones Nobles (N), con un porcentaje de metales nobles superior a 40%, y aleaciones básicas (PB).

Además de las aleaciones para prótesis, las aleaciones para amalgama, utilizadas en restauración dental directa, son uno de los materiales metálicos más antiguos después del oro, pues fueron introducidas por O. Taveau en 1826. (56)

También estos materiales, constituidos esencialmente por plata y estaño (Especificación n. ° 1 del American National Standards Institute (ANSI) / American Dental Association (ADA)), pero conteniendo otros metales en menores proporciones, fueron sufriendo variaciones de composición a lo largo de los tiempos, sobre todo en cuanto al porcentaje de cobre. Las primeras aleaciones de bajo contenido en cobre propuestas por G.V. Black a finales del siglo XIX pasaron a ser sustituidas, ya en la segunda mitad del siglo XX, por aleaciones cuyos porcentajes de cobre pasaron a ser superiores al 6% habitual, llegando incluso a concentraciones del 30 %.

Estas aleaciones para amalgama, ricas en cobre, presentan propiedades muy superiores a las anteriores, especialmente desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión. (57,58)

A partir de 1930, con la aparición de los implantes se abre una era de expansión quirúrgica la cual supone una situación más exigente en términos de interacción material / medio ambiente por el carácter más íntimo de esa interacción (59).

A comienzos de los años setenta, y en función de los resultados conocidos en Ortopedia, los investigadores adoptaron para la Odontología el Titanio, metal no noble pero con la capacidad de comportarse como metal más biocompatible para su uso en el organismo (60-62).

Tanto el titanio como aleaciones de titanio son hoy frecuentemente usados en debido a su inercia química, elevada resistencia mecánica, baja densidad, ausencia de toxicidad y biocompatibilidad que los caracterizan. (63-67, 15, 68-73)

Los factores que conducen al comportamiento corrosivo de las aleaciones

metálicas , tales como : diversidad de situaciones clínicas y de técnicas de rehabilitación, diversidad de constitución de los materiales metálicos, factores directamente resultantes de la confección de las estructuras metálicas (diferencias en área, diseño, espesor y acabado), la edad en función de esas estructuras, el tipo de tensiones a las que están sometidas y la mayor o menor intimidad de contacto entre ellas o con el organismo (24,29,74,75-77,77,78)

La rehabilitación oral, inicialmente orientada sobre todo a la recuperación de la función, se asocia cada vez más con preocupaciones de naturaleza estética para las cuales los metales tienden a perder capacidad de respuesta. (80-87)

Con todo el conocimiento técnico–científico y la oferta de alternativas aún no son suficientes para que se pueda dejar de recurrir a materiales metálicos, tanto en la rehabilitación dental unitaria como en la rehabilitación oral más extensa o incluso en la corrección ortodóncica.

Pero, incluso si ya estuvieran disponibles materiales no metálicos con todas las capacidades exigidas para esos fines, ¿sería lícito someter a los pacientes a nuevas y repetidas intervenciones, sustituyendo dispositivos metálicos antiguos capaces de cumplir íntegramente las funciones para que fueron concebidos? (88-90)

Por más conservadora que sea, de la reintervención resultará siempre una pérdida adicional de tejidos sanos, por lo que debe ser ponderada. (91)

Por las razones anteriormente apuntadas, la existencia de metales en la cavidad oral sigue siendo una situación común.

Y no sólo es común sino también variada, permitiendo la cohabitación de estructuras metálicas de constitución, forma, superficie y localización diferentes, así como de “edad intraoral” variable por su introducción en diferentes periodos, en función de la evolución de la enfermedad oral (92)

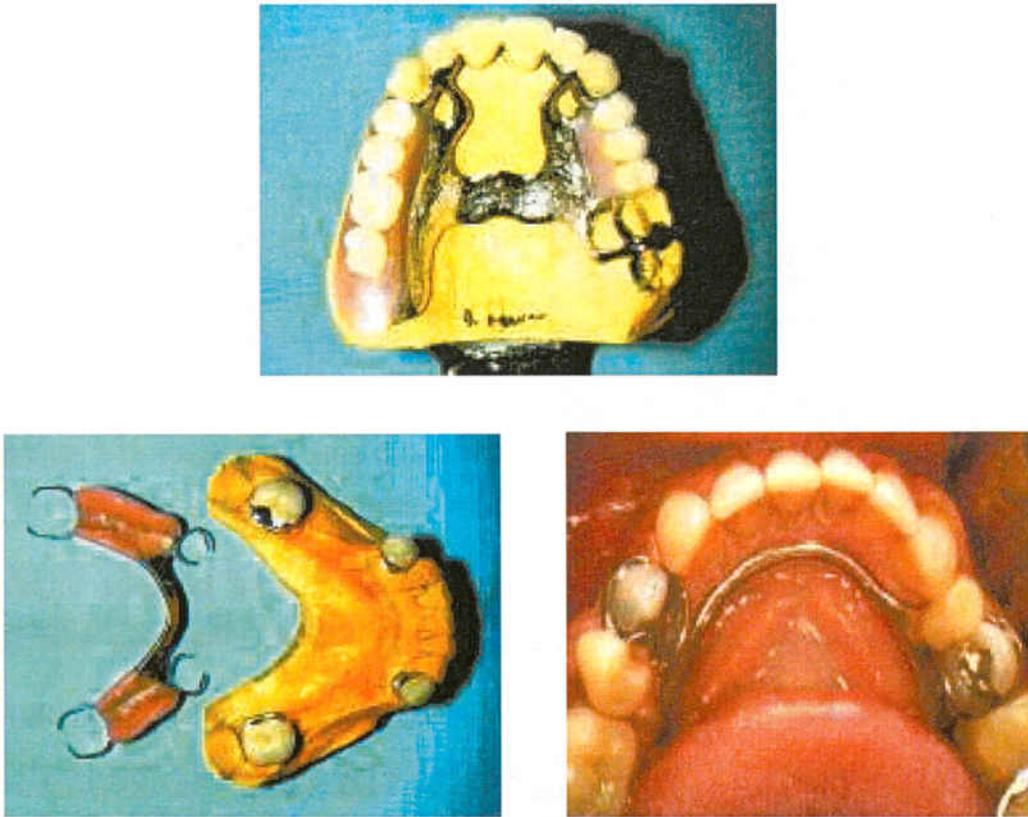


Figura 1 – Rehabilitación combinada (PPR esquelética y coronas fresadas); prótesis parcial removable y restauraciones en amalgama



Figura 2- Prótesis Fijas sobre Implantes

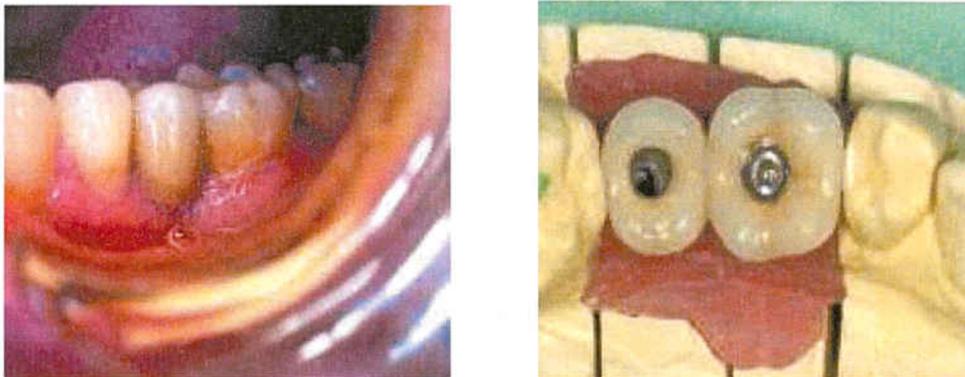


Figura 3 – Prótesis Fijas sobre Implantes

La evolución de las técnicas de rehabilitación mediante prótesis implanto-soportadas multiplican las situaciones en que coinciden diferentes aleaciones metálicas.

Al introducir una aleación metálica en el organismo se producirá una interacción con el medio ambiente biológico, la cual será principalmente de naturaleza electroquímica. (36,93-.95)

La exuberancia de los fenómenos resultantes de la interacción con el medio, dependerá de factores varios, inherentes al material en sí y a las condiciones, simples o combinados, proporcionados por el medio con el que va a interactuar. (96)

El estrés aplicado a aleaciones metálicas aumenta la energía interna, pudiendo ser causa de alteraciones de sus propiedades mecánicas y además de la disminución de su resistencia a la corrosión, l **rodução**

La temperatura y el pH del medio pueden sufrir oscilaciones. (10, 20, 100)

La presencia constante de saliva con características de electrólito puede producir efectos en los metales con los que son confeccionadas las estructuras utilizadas en la rehabilitación.

Son muchos los estudios para la evaluación del comportamiento corrosivo de materiales odontológicos, sobre todo metálicos, pero la mayoría son el resultado de experiencias *in Vitro*, simulando situaciones reales.

Los tratamientos implantológicos son cada vez más habituales, para la sustitución de dientes perdidos, y el titanio es, todavía hoy, el material de preferencia para uso en implantología, puro o en forma de aleación (29, 101,102).

El contacto entre el implante metálico y los tejidos receptores se realiza mediante una capa pasiva de oxidación en la superficie del implante (69, 2, 103,104) que favorece el proceso de osteointegración, mediante la deposición de glicoproteínas que forman la línea adhesiva y favorecen la unión atómica intermolecular. (105,106)

El contacto entre estructuras metálicas diferentes y el implante es también cada vez más común, tanto directamente si pensamos en estructuras supra implantarias como coronas y puentes o indirectamente si es entre otro tipo de dispositivos metálicos fijos o removibles, ya existentes en la cavidad oral.

La interacción entre la aleación metálica de la estructura supra implantaria, los fluidos orales y el material del implante puede originar condiciones de corrosión galvánica y formación de micro corrientes. (7,107)

De ahí pueden derivarse efectos biológicos por disolución de los componentes de la aleación, modificaciones de la superficie del implante con posible interferencia en la osteointegración, además de pérdida ósea (108)

También las variaciones de la composición salivar y los esfuerzos a las que están sometidas las estructuras de rehabilitación pueden perturbar la osteointegración de los implantes y contribuir a su fractura. (21, 22,109).

Las fracturas pueden producirse en implantes perfectamente integrados tras pocos años de utilización (15,110).

A pesar de la unanimidad que existe en cuanto a las excelentes propiedades del titanio como material de implantes dentales, la elección de las aleaciones para superestructuras permanece como objeto de estudio.

Por todo lo anteriormente mencionado, pretendemos centrar nuestro objeto de investigación en la evaluación del comportamiento corrosivo entre los diferentes materiales metálicos y el Titanio para uso intraoral, considerando que el asunto aún no

II

REVISIÓN

2- Revisión

2.1-Metales y aleaciones – conceptos generales (112-117)

2.1.1-Metales

Sustancia química, opaca, brillante, buena conductora del calor y la electricidad y, una vez pulida, buena reflectora de luz. (118)

Pero los metales también pueden ser descritos de acuerdo con otras características, además del brillo y la conductividad.

Emiten un sonido característico al ser percutidos (tono metálico), son maleables, presentando una elevada resistencia a la fractura, muy superior a la de las cerámicas y medida por su resistencia a la propagación de grietas de fractura (K_{ca}) con resultados que oscilan entre 25 y 60 $Mpa^{1/2}$, en comparación con las cerámicas, cuyo valor es de 0,75 a 5,0 $Mpa^{1/2}$.

En su gran mayoría se presentan en estado sólido y cerca de 81 de los elementos que componen la tabla periódica pueden ser clasificados como metales.

Pueden ser agrupados en función de su densidad, ductilidad, punto de fusión y nobleza porque sus propiedades están relacionadas con la configuración de su electrón de valencia.

Los electrones de la capa más externa alrededor de un átomo neutro presentan enlaces débiles, fluyendo libremente, lo que también explica la conductibilidad característica de estos materiales.

Desde un punto de vista químico, metal es todo elemento electropositivo, es decir, aquel cuyos átomos forman iones positivos en solución.

Son materiales de estructura ordenada o cristalina con un elevado nivel de organización atómica, del que resulta su elevada densidad y que explica también algunas de sus propiedades térmicas, como su punto de fusión.

2.1.2-Aleaciones (119-122)

Sustancias con propiedades metálicas, formadas por varios elementos químicos, al menos uno de los cuales es metálico.

Aunque una aleación puede ser denominada en función del % de peso o del % atómico de cada elemento, las aleaciones dentales casi siempre son especificadas por el % en peso. Se obtiene por mezcla en estado líquido de todos sus componentes, calentados por encima de su punto de fusión y respectivo enfriamiento de la solución obtenida, dando como resultando soluciones sólidas totales o soluciones sólidas parciales, dependiendo de que el tipo de miscibilidad sólida sea total o parcial.

Se define como solución sólida (metálica) una fase sólida cristalina que contiene dos o más elementos, al menos uno de los cuales es un metal y que presentan combinación atómica íntima.

Son consideradas soluciones en la medida en que existe un elemento que funciona como soluto y otro como solvente.

Se considera solvente el metal cuyos átomos ocupan el mayor número de posiciones en la estructura cristalina.

Las soluciones sólidas totales pueden ser sustitucionales o intersticiales según los átomos del soluto ocupen en la red cristalina el espacio de átomos del solvente o se localicen en sus intersticios.

La temperatura de fusión de los metales y su comportamiento de solidificación son muy importantes en Odontología, pues casi todos los procesos de utilización de metales y aleaciones dentales recurren a su fundición.

La mayoría de las aleaciones dentales son soluciones sólidas, sin embargo durante la fundición estas aleaciones pueden no originar estructuras homogéneas características de las soluciones sólidas, siendo necesario recurrir a tratamientos térmicos propios.

Las aleaciones presentan propiedades mecánicas diferentes a las de los metales que las componen, dado que los átomos del soluto van a condicionar distorsiones en la estructura cristalina del solvente, dificultando los deslizamientos entre capas cristalinas y aumentando, de esta forma, su rigidez y su dureza.

La aparición de aleaciones es el resultado de la búsqueda de materiales mejorados en sus propiedades mecánicas, si bien las propiedades son diferentes en función de que el producto final sea una solución sólida total o una solución sólida parcial.

Las aleaciones eutécticas, los compuestos intermetálicos o las aleaciones peritéticas, ejemplos de soluciones sólidas parciales, presentan propiedades inferiores ya sea en cuanto a su resistencia mecánica como de su resistencia a la corrosión e incluso en las propiedades térmicas. Es el caso, por ejemplo, de las aleaciones eutécticas, que se caracterizan por un intervalo de fusión más bajo que el común de las aleaciones metálicas.

Clasificación de las Aleaciones Dentales para fundición (119,123)

La clasificación de las aleaciones dentales ha ido evolucionando de acuerdo con las modificaciones de los componentes, sus respectivas propiedades y las indicaciones de utilización.

A finales de la década de 1970, el alza del precio del oro hizo que las aleaciones predominantemente básicas sustituyeran en gran parte a las aleaciones nobles, especialmente en prótesis removible y en prótesis fija metalcerámica.

En 1984 la American Dental Association (ADA) (124) sugirió para las aleaciones dentales destinadas a fundición, la técnica de procesado más común para confección de estructuras de rehabilitación protésica, una nueva clasificación basada en el contenido total de metales nobles.

1. Alta Nobleza (AN)- aleaciones que deben contener oro y metales del grupo platino en porcentajes iguales o superiores al 60%, y oro en porcentaje igual o superior al 40 %).
2. Noble aleaciones en las que el oro y los metales del grupo platino se encuentran en porcentajes iguales o superiores al 25%;
3. Predominantemente de metales básicos Aleaciones en que los elementos nobles (oro y grupo platino) están en porcentajes inferiores al 25%.
4. En 2003 es propuesta una nueva clasificación (125)
5. Aleaciones de Alta Nobleza (NA) – aleaciones que deben contener oro y metales del grupo platino en porcentajes iguales o superiores al 60%, y oro en porcentaje igual o superior al 40 %).
6. Aleaciones Nobles (N) – aleaciones en las que el oro y los metales del grupo platino se encuentran en porcentajes iguales o superiores al 25%;
7. Aleaciones Predominantemente de metales Básicos (PMB) – Aleaciones en que los elementos nobles (oro y grupo platino) están en porcentajes inferiores al 25%.
8. Titanio y aleaciones de Titanio: Titanio igual o superior al 85%.
9. Grupo Platino: paladio, rodio, iridio, osmio y rutenio

Según esta clasificación propuesta por la ADA, las aleaciones únicamente tienen que obedecer a los requisitos de la Especificación n. ° 5 de la ANSI/ADA (1997).

No interesa tanto la composición como el grado de toxicidad, la resistencia a la decoloración, el límite de fluencia y el porcentaje de estiramiento. (124)

Los requisitos en cuanto a propiedades mecánicas establecidos en la Especificación n. ° 5 agrupan en 4 tipos las aleaciones para fundición, de acuerdo con dos parámetros de medición, los valores de límite convencional de fluencia con 0,2% y el estiramiento %, como se puede observar en la tabla 1.

	Límite convencional de Fluencia (con 0.2% de deformación)			Estiramiento	
	Aleaci. blandas		Aleac. duras	Aleaci.blandas	Aleac. duras
	Mínimo(MPa)	Máximo(MPa)	Mínimo (MPa)	Mínimo (%)	Mínimo (%)
Tipo 1	80	180	-	18	-
Tipo 2	180	240	-	12	-
Tipo 3	240	-	-	12	-
Tipo 4	300	-	450	10	3

Tabla 1- Propiedades Mecánicas Exigidas en la Especificación n. ° 5 de la ADA

También para aleaciones de oro, la norma ISO 1.562 de 2002 agrupa estas aleaciones en función de los valores de las propiedades mecánicas representadas en la tabla n. ° 2

Tipo de aleación	Límite convencional de fluencia mínima (0.2%) o tensión de prueba en estiramiento no proporcional (MPa)	Estiramiento mínimo tras fractura (%)
Tipo 1	80	18
Tipo 2	180	10
Tipo 3	270	5
Tipo 4	360	3

Tabla 2- Propiedades mecánicas exigidas en la norma ISO 1.562 de 2002 para aleaciones de oro

Otras clasificaciones:

1. En cuanto a la composición;
2. En cuanto a la indicación de utilización;
3. En cuanto al grado de esfuerzo que va a soportar la estructura confeccionada con dicha aleación.

Las aleaciones de oro pueden ser clasificadas de acuerdo con la norma ISO 1.562 de 2002 en:

1. Aleaciones de Baja Resistencia – Tipo 1 – indicadas para inlays;
2. Aleaciones de Media Resistencia – Tipo 2 – indicadas para inlays, onlays y prótesis fijas unitarias;
3. Aleaciones de Alta Resistencia – indicadas para onlays, pónicos, prótesis fijas unitarias y no unitarias y también bases o sillas;
4. Aleaciones de Extra Alta Resistencia – bases o sillas, barras, ganchos, determinadas prótesis unitarias, estructuras y prótesis parciales removibles.

Las aleaciones de composición variada y clasificadas de acuerdo con la indicación de la ADA como NA, N y PMB pueden agruparse en función del tipo de prótesis para las que son indicadas. En la tabla 3 se presentan esas especificidades.

Tipo de metal	Prótesis totalmente metálica	Prótesis metalcerámica	Infraestructuras de prótesis parciales
De alta nobleza (AN)	Au-Ag-Pd Au-Pd-Cu-Ag Aleaciones AN para metalcerámica	Au puro (99,7% peso) Au-Pt-Pd Au-Pd-Ag (5-12 % en peso de Ag) Au-Pd-Ag (>12% peso de Ag) Au-Pd	Au-Ag-Cu-Pd
Nobles (N)	Ag-Pd-Au-Cu Ag-Pd Aleaciones nobles para metalcerámica	Pd-Au Pd-Au-Ag Pd-Ag Pd-Cu-Ga Pd-Ga-Ag	
Predominantemente básicas	TiCp Ti-Al-V Ni-Cr-Mo-Be Ni-Cr-Mo Co-Cr-Mo Co-Cr-W Cu-Al	TiCp Ti-Al-V Ni-Cr-Mo-Be Ni-Cr-Mo Co-Cr-Mo Co-Cr-W	TiCp Ti-Al-V Ni-Cr-Mo-Be Ni-Cr-Mo Co-Cr-Mo Co-Cr-W

Tabla 3 Clasificación de los metales NA, N y PMB de acuerdo con las indicaciones de utilización

2.2-TITANIO

2.2.1-Evolución, propiedades y aplicaciones

Evolución:

El titanio está presente en casi todas las rocas, arena, arcilla, en el sol, meteoritos, rocas lunares, en relativa abundancia seguido de aluminio, hierro y magnesio, pero siempre combinado bajo la forma de TiO_2 o $FeTiO_3$ (60,126)

Se encuentra sobre todo en Canadá, Australia y Estados Unidos, siendo el mayor porcentaje de este metal utilizado como dióxido de titanio, en la industria química, especialmente en pinturas, mientras que únicamente entre un 5 y un 10% es usado bajo la forma de metal. Ocupa el lugar 22 en la tabla periódica de elementos y posee un peso atómico de 47,9. (127)

A pesar de ser conocido desde hace mucho tiempo, Kroll fue el primero en obtener titanio puro en 1938, lo que le ha llevado a ser considerado el padre de la industria del titanio (127-130,60)

Puro a temperatura ambiente, presenta microestructura hexagonal cerrada, pero ante cambios de temperatura sufre alteraciones cristalográficas. Calentado a una temperatura de $882^{\circ}/883^{\circ}C$, altera su disposición estructural hexagonal, característica de la fase alfa, a la disposición cúbica de cuerpo centrado que caracteriza la fase beta, manteniéndose así hasta temperaturas en torno a $1672^{\circ}C$. Mediante la adición de estabilizadores de fase es posible mantener a la temperatura ambiente las diferentes fases (32,131)

El titanio comercialmente puro (cp) puede presentarse en seis grados de pureza, si bien la ASTM generalmente especifica sólo cinco (I a IV) y lo VII (basado en la composición de oxígeno de 0,8% a 0,40% en los que el porcentaje de Ti se sitúa entre 99,01 y 99,5 %, siendo el restante porcentaje constituido por trazos residuales de hierro, carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, elementos importantes para la caracterización de sus propiedades mecánicas. Más precisamente, el titanio comercialmente puro es en realidad una aleación

Constituida por Ti en su mayor porcentaje y con otros elementos que aparecen en cantidades residuales. (130,60)

Propiedades del Ti Cp. de Grado 1:

Resistencia a la Tracción – 240Mpa

Módulo de elasticidad – 117 GPa – rigidez elevada semejante a esmalte y a aleaciones nobles, pero inferior a aleaciones básicas

Coefficiente de expansión térmica- $9,4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ – bajo

Densidad – 4,51 g/cm³ – baja

Punto de fusión – 1.668 °C

Elevada resistencia a la corrosión

Aplicaciones:

El Titanio cp o formando aleaciones comenzó a ser utilizado a partir de 1950 en la industria aeroespacial por presentar calidades compatibles con las exigencias de este tipo de aplicación: elevada resistencia mecánica, ligereza y gran resistencia a la corrosión. (60)

Posteriormente, su uso se extendió a otras utilidades en función de las prestaciones definidas en los programas espaciales, así como a la estabilización del precio del titanio en el mercado. De esta forma, el titanio y sus aleaciones extienden su indicación de utilización a equipos marítimos, industria automovilística, contenedores de sustancias radioactivas, centrales de desalinización, etc. Todos estos ejemplos de recurso al titanio presentan entre otras una característica o exigencia común: la resistencia a la corrosión. (60)

A las propiedades físicas y mecánicas características vienen a asociarse constataciones sobre la biocompatibilidad del titanio. (132-134)

Por eso, su campo de aplicación se amplía a la constitución de dispositivos médicos. (63,65-67, 135, 15, 106,136-144, 128,145-156)

A causa de sus excelentes propiedades mecánicas y de su comportamiento inerte, el titanio y algunas de sus aleaciones son utilizados como biomateriales

en Ortopedia y en Odontología, donde resulta también importante su baja conductibilidad térmica. (157-165, 130, 166,167)

En Odontología, el titanio surge en la constitución de implantes dentales, hilos de osteosíntesis y placas para cirugía máxilofacial, alambres de ortodoncia y brackets, instrumentos de endodoncia y prótesis removibles y fijas. (168)

Las aleaciones de titanio con interés en Odontología son las que se presentan en las formas alfa, beta y mixtas, resultantes de soluciones sólidas constituidas entre el titanio puro y elementos estabilizadores de fase, como aluminio y vanadio en porcentajes determinados.

El aluminio, considerado un estabilizador de fase alfa, contribuye también a mejorar la resistencia mecánica, contribuyendo al mismo tiempo a disminuir el peso de la aleación, así como el vanadio como estabilizador de fase beta. Para implantes, las aleaciones más consideradas son las que se presentan bajo la forma mixta, Alfa-Beta, como por ejemplo Ti-6Al-4V (6% de aluminio y 4 % de vanadio). Esta aleación está indicada también para trabajos de prótesis. (32)

Las aleaciones Beta son utilizadas en trabajos de prótesis, fabricados por fundición, como puentes, retenedores y prótesis parcial removible. (130,168-170, 127, 60, 130, 171,131)

2.2.2-Resistencia del Titanio a la Corrosión

En contacto con el medio ambiente, los metales pueden sufrir reacciones químicas y electroquímicas, resultando películas de oxidación y productos de disolución considerados productos de corrosión, de los que pueden derivarse daños, no sólo para el metal como, eventualmente, también para el medio.

En el caso de utilizaciones médicas, las consecuencias pueden ser traducidas en reacciones tóxicas y/o alérgicas, por lo que la resistencia a la corrosión es un prerrequisito de la biocompatibilidad (172, 128, 173,174)

No obstante, determinados metales tienen la capacidad de resistir, o porque su naturaleza de metales nobles los hace químicamente inertes con el medio o

porque se protegen por la capacidad de formación de una película de oxidación muy delgada, un film protector, que los hace en que este término no sea universalmente aceptado. (175-177, 135, 178, 68,179)

Se entiende por pasivación el fenómeno de transformación de una superficie activa que sufre corrosión en una superficie inactiva, a través de la formación de una película de oxidación denominada capa de pasivación. (2,180)

Esta capa comienza por la absorción de iones OH^- y dará origen a un compuesto o película de oxidación sobre la totalidad de la superficie metálica, de forma más o menos rápida según el tipo de metal. Este proceso es mucho más rápido en el caso del titanio, el aluminio o el circonio, en comparación con el cromo, el hierro, el cobalto o el níquel.

En el caso de metales que están en contacto con el organismo, el término pasivación puede ser utilizado en todas las situaciones en que el contacto con el organismo no destruya la capa protectora de óxido.

El titanio es uno de los metales con mayor capacidad para corresponder a este requisito, porque su película de oxidación presenta una baja disolución, aunque con el tiempo sea posible observar, por ejemplo en la periferia de un implante, vestigios de titanio pero en cantidades perfectamente inocuas para el organismo, y que según Gregory R et al pueden ir desde 50 a 300 ppm.

Sin embargo, la capacidad de formación de películas de oxidación autoprotectoras no es, por sí sola, garantía de comportamiento perfecto de un dispositivo, lo cual se aplica también al titanio, pues como antes fue mencionado, las condiciones del medio pueden interferir.

El titanio es tan corrosivo como cualquier otro metal siempre que sea sometido a condiciones adversas, como por ejemplo estrés acentuado, déficit de oxígeno, pH bajo, presencia de iones agresivos como por ejemplo de flúor. (18,63,181,182,20,33,128,183-189,25,28,190-192).

El titanio pasivado u oxidado, en contacto con determinados electrolitos, puede ser reactivado por la disolución de su película de oxidación. (126)

Puede ser colocado en contacto con otros metales sin perder su calidad de metal pasivado; sin embargo, si el otro metal tiene una gran capacidad de corrosión, se establecerán entre los dos mecanismos de galvanismo con corrosión acentuada del segundo metal y liberación de iones metálicos al medio.

Existen situaciones comprobadas de partículas e iones en los tejidos periféricos de los implantes y de placas utilizadas en osteosíntesis en fracturas. (193-198)

Sin embargo, aún no han sido identificadas las consecuencias biológicas de la degradación de los productos liberados, iones, nanopartículas o partículas micrométricas (135)

Puede ser colocado en contacto con otros metales sin perder su cualidad de metal pasivado, si bien, en el caso de que el otro metal tuviera una gran capacidad corrosiva, se establecerán entre ambos mecanismos de galvanismo con corrosión acentuada del segundo metal y liberación de iones metálicos al medio.

Únicamente en contacto con metales igualmente "pasivables" la relación de proximidad será totalmente pacífica. (199)

Varios estudios indican hipersensibilidad al titanio en las situaciones de pérdida de implantes así como reacciones cutáneas (200-207)

2.3 - SALIVA

La saliva es una mezcla homogénea de secreciones producidas principalmente por las glándulas salivales. (208)

Su secreción es estimulada por varios factores, como la presencia de alimentos y estímulos olfativos, entre ellos el olor de los alimentos. (209). Estos mensajes son transmitidos a las glándulas salivales vía sistemas parasimpático y simpático.

Cada minuto son secretados aproximadamente 0,5 ml de saliva, excepto durante el sueño, cuando la secreción es escasa. Desempeña una función

doble porque participa en el proceso de digestión y facilita la deglución de los alimentos. Pero antes de iniciar su participación en el proceso digestivo, la saliva ejerce un papel en la higiene y la salud oral.

El flujo salival elimina las bacterias y las partículas alimentarias que podrían servir de sustrato para estos organismos patogénicos. Los iones tiocianato secretados y varias enzimas proteolíticas, por ejemplo lisozimas poseen una acción bactericida. (210)

La saliva contiene asimismo anticuerpos proteicos que destruyen las bacterias presentes en la boca, incluyendo las que provocan la caries dental. (211)

Se caracteriza por ser un líquido claro, viscoso, alcalino (pH entre 6 y 7), que contiene agua en una gran proporción, con sustancias orgánicas y sales minerales.

Además, también presenta dos tipos de secreción proteica: una secreción serosa y rica en amilasa o ptialina, que contribuye a la digestión del almidón; otra secreción mucosa, que contiene mucina, elemento lubricante que facilita a masticación y el paso del bolo alimentario por el esófago a través de la deglución.

La saliva es una solución con variados constituyentes. Según Goguel, citado por Bourdarion, presenta un pH medio de 7,07 (6,1 a 7,95).

Constitución de la saliva:

La constitución salival puede ser representada así:

Agua: +-99,4%

Componentes minerales:

En forma de cationes: calcio, magnesio, sodio y potasio

En forma de aniones: cloruros, fluoruros, fosfatos y sulfatos

Gas: gas carbónico, oxígeno y nitrógeno;

Componentes orgánicos como tiocianatos (sulfocianuros) y ácido úrico

Y además: prótidos, glúcidos, lípidos, vitaminas, hormonas, enzimas.

(212-217)

Presenta características de electrólito, oxígeno sulfurado, pudiendo sufrir variadas alteraciones por degradación de sus componentes, con formación de alcoholes, ácido láctico, carbónico, amoníaco, y también por la acción de factores externos como por ejemplo la acción de medicamentos, la degradación de algunos dispositivos de rehabilitación oral, sobre todo metálicos, con liberación de iones al medio, e incluso por las características de la alimentación. (218)

2.4- Corrosión

2.4.1-Concepto

La corrosión es un proceso que puede ser definido como el ataque a una sustancia a través de reacción química o electroquímica con el medio ambiente, de la que resulta una degradación de sus propiedades. (219, 36, 180,220)

Generalmente se asocia a los metales, a pesar de que también otras clases de materiales pueden presentar signos de corrosión, como cerámicas, plásticos, gomas, etc., constituyendo una de las principales causas de fallo del material. (221, 8, 220,222)

De forma esquemática, pueden considerarse separadamente la corrosión en medio seco, definida como corrosión química, y la corrosión en atmósfera húmeda o en presencia de un electrólito, llamada corrosión electroquímica.(223,224)

2.4.2- Mecanismos de corrosión

Mecanismo Químico

De la reacción de metales y aleaciones con el medio ambiente resultan películas de oxidación cuya velocidad de crecimiento y propiedades varían conforme el tipo de metal, el tipo de óxido formado e incluso la temperatura ambiente. (225,226)

Las películas de oxidación ejercen un importante papel en la evolución de las consecuencias de la corrosión, pudiendo actuar como protectoras del metal, capaces de ralentizar o frenar el proceso o, por el contrario, permitir que éste evolucione de forma más o menos continua, conduciendo a la destrucción total del metal oxidado. (217)

La regla de Pilling y BedWorth (citada por Bourdarion, 1990) define que el volumen atómico del óxido formado es siempre diferente del volumen atómico del metal oxidado y va a condicionar las propiedades de la película de oxidación, dando como resultado las dos situaciones indicadas anteriormente. (190)

Si el óxido posee un volumen atómico superior al del metal, su película desarrollará propiedades protectoras para el metal, impidiendo que los iones metálicos la atraviesen y entren en contacto con la atmósfera. En cambio, cuando sucede lo contrario, la película se hace permeable y el proceso corrosivo continúa. (217)

Sea cual sea el tipo de película formada, el resultado final será siempre el fin de la corrosión, pero en ambos casos con consecuencias diferentes para el metal afectado, que puede ser protegido pero también parcial o totalmente destruido. (217)

En su relación con el medio ambiente, por el tipo de película que origina, así como por la velocidad de crecimiento de la misma, es posible prever el grado de resistencia del metal a la corrosión. (17, 227,228)

Mecanismo Electroquímico

Al sumergir un metal en un electrólito definido como un líquido conductor eléctrico, éste tiene tendencia a enviar a la solución partículas con carga eléctrica, en forma de iones. $Me \Rightarrow Me^{2+} + 2 e^{-}$

Esta reacción establece el principio de la corrosión electroquímica.

Este proceso de ionización de los metales se denomina reacción anódica y está acompañado por otro tipo de reacción permitiendo la electroneutralidad porque va a consumir los electrones liberados.

La segunda reacción se produce a costa del oxígeno absorbido por el electrólito a partir del aire o porque en ese electrólito existe hidrógeno. Se trata de un proceso de reducción que consume electrones y define el tipo de reacción catódica. Se asiste así a una reacción de oxidación – reducción.

La tendencia de los metales a emitir electrones hace posible medir su capacidad de disolución en los electrólitos, lo que permite conocer el grado de resistencia a la corrosión y se basa en la Serie Electromotriz de Nerst. (229)

Dicha serie se calcula por la medición de los potenciales de electrodo (capacidad de ionización del metal en solución) de diversos metales en función del potencial de electrodo de referencia (electrodo de Hidrógeno).

Reacción	E / Volts	Reacción	E / Volts
$\text{Li} \Rightarrow \text{Li}^+$	-3,05	$\text{Cu} \Rightarrow \text{Cu}^{2+}$	-0,34
$\text{Na} \Rightarrow \text{Na}^+$	-2,71	$\text{Co} \Rightarrow \text{Co}^{2+}$	-0,28
$\text{Al} \Rightarrow \text{Al}^+$	-1,66	$\text{Ni} \Rightarrow \text{Ni}^{2+}$	-0,23
$\text{Ti} \Rightarrow \text{Ti}^+$	-1,63	$\text{H}_2 \Rightarrow \text{H}^+$	0
$\text{Cr} \Rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,56	$\text{Ag} \Rightarrow \text{Ag}^+$	+ 0,80
$\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44	$\text{Au} \Rightarrow \text{Au}^+$	+1,68

Tabla 4: Serie Electroquímica Standard, adaptada de Metallic Biomaterials, dic. 2002

Esto implica que los metales pueden ser ordenados de acuerdo con los potenciales medidos, pudiendo ser positivos o negativos, y tanto más positivos o negativos entre sí.

Las diferencias de potencial entre metales condicionan su comportamiento como ánodo o cátodo cuando dos metales diferentes se encuentran en un electrólito.

Los resultados presentados en la Serie Electromotriz de Nerst se encuentran sólo en las condiciones estandarizadas de medición, pues, de acuerdo con el tipo de electrólito, los metales presentan determinados valores de potencial de electrodo.

Cuando dos metales, cuyo potencial de electrodos es diferente, están presentes en un electrólito y se conectan entre sí por un hilo conductor, se origina una pila donde el polo (+) está constituido por el metal de mayor potencial (más noble) y el polo (-) está constituido por el metal de menor potencial (menos noble). Habrá circulación de corriente del polo (+) al polo (-) y de electrones del polo (-) al polo (+). En el electrodo negativo habrá pérdida de electrones, reacción de oxidación y comportamiento como ánodo.

El proceso no es infinito, van a originarse fenómenos de polarización, catódica o anódica, responsables por la reducción de diferencia entre los potenciales de los dos electrodos, disminuyendo la corriente de corrosión, parando la destrucción del metal. La polarización se define como la diferencia entre el potencial de electrodo y el potencial de equilibrio.

El potencial de equilibrio o de corriente nula puede ser calculado por la Ecuación de Nerst: $N = E - E_{eq}$,

Siendo:

N = polarización

E = potencial de electrodo sometido a una determinada corriente i

E_{eq} = potencial de equilibrio

Si el cátodo se hace más negativo, estamos ante una polarización catódica, mientras que si el ánodo se hace más positivo estamos ante una polarización anódica (230-234, 180, 217, 224, 235,236)

Factores de Corrosión (237, 221,217)

De acuerdo con la clasificación de Portvin y Chaudron, los factores de corrosión pueden dividirse en 4 subgrupos:

A – Medio: concentración, impurezas, contenido de oxígeno, pH, temperatura;

B – Naturaleza del metal: composición del metal o aleación, proceso de fabricación, impurezas, tratamientos térmicos, adiciones protectoras;

C – Condiciones de utilización: estado de superficie, medios de protección, forma de las piezas, exigencias mecánicas, presencia de inhibidores, procedimientos como por ejemplo soldaduras;

D – Influencia del tiempo.

Inhibidores de Corrosión (217,238)

Se entiende como inhibidor de corrosión toda aquella sustancia que, presente o incorporada al medio en pequeñas cantidades, reduce fuertemente la velocidad de ataque corrosivo.

Desde el punto de vista electroquímico actúan en la interfaz metal / electrólito reduciendo la diferencia de potencial entre los electrodos y, por consiguiente, la densidad de la corriente.

Los inhibidores de corrosión pueden actuar sobre los cátodos, sobre los ánodos o en ambos simultáneamente teniendo una función mixta, denominándose por eso inhibidores catódicos, anódicos y mixtos.

Pueden actuar por reacción o por adsorción.

En el primer caso, los inhibidores que actúan por reacción pueden funcionar a través de dos mecanismos:

Actuando sobre el electrodo, promoviendo su pasivación, por la formación a partir del propio metal de una película de oxidación secundaria (óxido, hidróxido, fosfato, silicato) responsable de la alteración de su potencial de electrólito.

Actuando sobre el medio, por precipitación en éste de un hidróxido o de un carbonato que envuelve el metal, reduciendo así la diferencia de potencial de electrodos. Este proceso se denomina polarización.

La inhibición por fenómeno de adsorción se caracteriza por la unión superficial a los metales de productos generalmente orgánicos.

La unión puede realizarse por fuerzas físicas, débiles, fáciles de eliminar o reaccionando químicamente, por un proceso de quimisorción, siendo esta unión más fuerte.

Nitrógeno, oxígeno y azufre pueden ser ejemplos de este tipo de inhibición de corrosión.

La cavidad oral puede presentar diferentes tipos de inhibidores, no sólo porque la composición salivar es compleja sino porque además puede ser modificada como resultado del tipo de dieta alimentaria, de la ingesta de medicamentos y de muchos otros factores individuales.

Formas de Corrosión

La composición del metal, su capacidad de formar películas de oxidación protectoras, su potencial de electrodo y la proximidad de metales diferentes en un electrólito no son las únicas condiciones para que se esté en presencia de un ánodo o de un cátodo. (91,95)

La existencia de zonas heterogéneas en un mismo metal puede originar zonas catódicas y anódicas. (227)

Heterogeneidades intrínsecas resultantes de impurezas en el seno del metal pueden dar origen a regiones diferentes, a las micro pilas galvánicas encontradas por A. de La Rive (239) cuando al estudiar la velocidad de disolución de muestras de zinc por ácidos, observó que el hidrógeno únicamente se liberaba en algunas zonas de las muestras y que eso se debía a la existencia de impurezas en el interior de las mismas, que se comportaban como pequeños cátodos en el seno de una zona anódica del zinc.

La existencia de fracturas, surcos u otros accidentes en la superficie de los metales, también es susceptible de condicionar diferencias entre la superficie y el fondo del defecto con alteraciones del pH. (92,240)

Entre las dos regiones, por mayor consumo de oxígeno en la superficie, transformando cada una de estas zonas en ánodo y cátodo originan un tipo particular de corrosión denominada crevicular. (241)

Consecuencias de corrosión irregular, localizada bajo la forma de puntos o picaduras, por ejemplo por acción de determinados cloruros, también pueden ser responsables de la creación de zonas diferentes en un mismo metal, anódicas y catódicas, y están en la base de la corrosión por picadura

La corrosión por picadura puede surgir, así, porque se haya producido interrupción localizada de la película de oxidación, con la consiguiente disolución del metal en ese punto.

Esta forma localizada de corrosión está igualmente asociada en gran medida al estrés por fatiga del metal y puede ser causa de propagación de trazos de fractura a partir de la picadura. Algunos estudios realizados han comprobado este tipo de asociación entre el estrés y la corrosión, considerando que el primer factor actúa esencialmente en los primeros 30 minutos del inicio de la corrosión (80%) y que después su contribución se reduce a aproximadamente un 6% (63, 242, 243, 36, 184, 244, 221,8)

Consecuencia de corrosión selectiva de tipo intergranular, puede suceder en la periferia granular de la estructura metálica, considerada la zona más expuesta de una estructura metálica.

Pero no sólo el metal contribuye a la aparición de fenómenos corrosivos. (92)
Los resultados encontrados por medición en condiciones estandarizadas y que son presentados en la Serie Electromotriz de Nerst se alteran cuando el electrolito o el ambiente son diferentes. El medio con concentraciones diferentes de oxígeno, presencia de cloruros, alteraciones pH o presencia de bacterias y sus productos de metabolismo puede ser responsable de la aparición de fenómenos corrosivos. (184,245-248,73)

Componentes orgánicos de la saliva como Ig A salivar, mucina, urea o lisozimas, encontrados en grandes cantidades, interfieren en el comportamiento corrosivo de varios metales y aleaciones. (249)

Las condiciones de esfuerzo a las que se somete el metal también pueden alterar las condiciones de corrosión. (250)

El exceso de esfuerzo en una determinada área del dispositivo metálico puede ser responsable de alteraciones de la película de oxidación protectora característica de los llamados biomateriales metálicos. (25,252)

Para que se produzca corrosión electroquímica es necesaria la presencia de un ánodo y de un cátodo en el seno de un electrólito, sólo así se puede constituir un Par Galvánico. (253)

En la cavidad oral, la localización de un mismo dispositivo en posición supra e infragingival puede ser ejemplo, no sólo de condiciones diferentes de oxigenación sino también de la presencia de determinada flora bacteriana del espacio periodontal.

Según Kenney y Ash, el medio bucal puede presentar lugares con potencial de oxireducción y de aireación diferencial que permiten el crecimiento selectivo de determinadas bacterias.

El *Treponema microdentium*, que se desarrolla preferentemente en el fondo de la bolsa gingival, origina un potencial de oxireducción del orden de 190 mV. Eskow et Loesche (254,228)

De esta forma, existen dos tipos posibles de corrosión electroquímica: la endógena, referente a las condiciones particulares que pueden producirse en la superficie de un determinado metal por la existencia de heterogeneidades (13) o en el interior de su estructura cristalina y la exógena referente a la presencia de metales diferentes que caracteriza la corrosión galvánica, a la acción de determinadas condiciones ambientales ya mencionadas, entre las que se puede incluir una importante forma de corrosión conocida denominada corrosión por célula de concentración.(255)

La corrosión por célula de concentración resulta de la alteración del electrolito por factores variados: concentración de oxígeno, presencia de elementos acumulados como alimentos en las zonas interproximales de los dientes, debajo de prótesis, zonas infragengivales, presencia de fendas y zonas de transición o marginales entre los dientes e la restauración. En consecuencia de la alteración del electrolito resultan zonas diferentes en las estructuras metálicas Y formación de zonas anódicas y catódicas.

Finalmente la corrosión por stress; lo esfuerzo aumenta la energía interna de una aleación, dando lugar a defectos de estructura responsabilizados por la reducción de la resistencia a la corrosión. (242,243)

2.4.3- Corrosión Endobucal

En el cuerpo humano, los fluidos orgánicos contienen agua, sales, oxígeno disuelto, bacterias, proteínas y variados iones, como por ejemplo iones cloruro e hidroxilo de los que se deriva una gran agresividad para los metales utilizados en cualquier tipo de rehabilitación, en calidad de biomateriales.

Se consideran biomateriales todos los materiales, naturales o sintéticos, que, por sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, pueden establecer relaciones e intercambio con los tejidos y fluidos orgánicos, estimulando la regeneración de tejidos, sustituyendo órganos o tejidos, restituyendo la función y la estética, etc.(256-258,134)

Los biomateriales metálicos se caracterizan por tener una elevada resistencia a la corrosión, resultado de su capacidad para formar espontáneamente, en contacto con el medio ambiente, una película de oxidación muy fina de gran poder protector. (255)

Tal como cualquier líquido orgánico, la saliva es una solución acuosa, con cerca del 99% de agua y con componentes minerales, algunos de los cuales funcionan como cationes mientras otros lo hacen como aniones, orgánicos variados como prótidos, y también gas carbónico, oxígeno y nitrógeno.

Además, a estos constituyentes normales pueden asociarse a productos de degradación de alimentos bajo la forma de alcoholes, ácido láctico, productos sulfurados, amoníaco o medicamentos. (100,217)

Es pues un electrólito que puede sufrir variaciones frecuentes.

La rehabilitación oral recurre a dispositivos de naturaleza metálica, en los campos de la Prostodoncia, Odontología restauradora, Cirugía y Ortodoncia.

La elección de materiales metálicos tendrá que ser rigurosa y obedecer a criterios que incluyan propiedades mecánicas adecuadas, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad.

En realidad, los metales y aleaciones disponibles para Prostodoncia fija o removible, para Implantología y para Ortodoncia pertenecen al grupo de metales con capacidad de resistir a la corrosión, aparte de tener las propiedades mecánicas adecuadas. (259)

En el ámbito de la Odontología restauradora, para procesos de restauración directa, los únicos materiales metálicos existentes son aleaciones de amalgama y de galio, aunque cada vez son menos usados, porque presentan una resistencia mucho menor a la corrosión en comparación con los materiales para confección de prótesis. (99,260-262)

No obstante, los llamados biomateriales metálicos que se caracterizan por presentar elevada resistencia a la corrosión no poseen potenciales de electrodo iguales.

A pesar de la posición que ocupan en la serie electromotriz de Nerst, los metales y aleaciones usados en el medio oral no sólo van a estar sometidos a la acción de un electrólito de composición variable. Por el contrario, es previsible que también se asocien otros factores perturbadores de las condiciones modelo.

La existencia de metales diferentes en la cavidad oral, la diferente localización de un mismo metal dentro de la cavidad oral, la incidencia de fuerzas de valor

diferente en el mismo dispositivo, la presencia de saliva y la variación frecuente de la composición de este electrólito pueden explicar signos y síntomas que sugieren la presencia de galvanismo intraoral, de corrosión electroquímica. (237,263-271,148, 28, 11, 12, 273-275)

III

OBJETIVOS

HIPOTESIS

3.1-Objetivos

3.1.1- Estudio de las alteraciones superficiales

Observar los cambios morfológicos producidos en la topografía superficial de siete aleaciones dentales emparejadas con Tícp y Ti-6Al-4V en saliva artificial. Para ello emplearemos la técnica SEM

3.1.2- Estudio de las alteraciones en la composición química

Determinar las variaciones químicas que se producen tras el emparejamiento de las siete aleaciones objeto de este estudio con Tícp y Ti-6Al-4V; empleando la técnica EDS

3.1.3- Estudio de los parámetros de corrosión y par galvánico

Analizar los parámetros de corrosión y de los pares galvánicos en los emparejamientos especificados en el estudio, con la finalidad de determinar el grado de corrosión y compatibilidad electroquímica. Para este objetivo se recurrirá a los tests electroquímicos

3.2-Hipótesis

3.2.1-Las diferencias del potencial electroquímico de diferentes aleaciones utilizadas en odontología, pueden implicar variaciones notables en la relación de estas aleaciones con el titanio y la aleación de Ti6Al4 V.

3.2.2-El grado de corrosión y la compatibilidad de las aleaciones estudiadas tras lo emparejamiento con Tícp y Ti-6Al-4V, condicionarán la selección clínica en presencia de implantes de Tícp y Ti-6Al-4V

.

.

IV

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1– Materiales

4.1.1 – Metales y Aleaciones

El estudio del comportamiento corrosivo del titanio y de una aleación de titanio (Ti-6Al-4V) en presencia de aleaciones dentales fue llevado a cabo utilizando siete aleaciones distintas.

Cuatro de las aleaciones estudiadas integran el grupo de las aleaciones dentales nobles (V- Gnathos® Plus, Pontor2, Pagalin 2, Cerapall® 2) y las tres restantes de las no nobles (Remanium® 2000+, Wironit® extrahart, Dispersalloy®- aleación de amalgama de fase dispersa)

Códigos atribuidos a efectos de identificación en la tesis:

Aleaciones nobles

V-Gnathos® Plus – VG

Pontor 2 – P

Pagalin 2 – Pa

Cerapall® 2 –C

Aleaciones no nobles

Remanium® 2000+ – R

Wironit® extrahart – W

Amalgama-Dispersalloy® – A

Las principales características de las aleaciones dentales utilizadas están indicadas en la tabla 5 Las características del titanio y de la respectiva aleación de titanio están igualmente indicadas en la Tabla 6. Las aleaciones básicas R y W, del tipo Co-Cr y Cr-Co-Mo, respectivamente, no poseen en su composición níquel, berilio y hierro.

Designación Normas ISO	Fabricante	Composición Molecular (%) /	Indicación de uso
<p><u>Cerapall[®] 2</u></p> <p>EN ISO 9693</p> <p>Citotoxicidade :</p> <p>ISO 10993/5</p> <p>Mutagénesis – 0</p> <p>Sensibilización:</p> <p>ISO 10993/10</p> <p>Resistencia à corrosión:</p> <p>ISO 10271:2001</p>	<p>Metalordental- Metalor Technologies SA</p>	<p>Au 2%,Pd78,5%,Ru, Cu 6,9%,Ga 5,5%,Sn2%,Zn</p> <p>Extra dura y blanca</p> <p>Fabricada de acuerdo con las normas de aseguramiento de la calidad ISO 9001:2000/ISO 13485:2000</p>	<p>Trabajos ceramo- metalicos, puentes, coronas, técnica oro-resina, supra estructuras para implantes e trabajos de fresado</p>

Designación/Normas ISO	Fabricante	Composición Molecular (%) /	Indicación de uso
<p><u>VGnathus[®] Plus</u></p> <p>EN ISO 9693</p> <p>Citotoxicidade :</p> <p>ISO 10993/5</p> <p>Mutagénesis – 0</p> <p>Sensibilización:</p> <p>ISO 10993/10</p> <p>Resistencia à corrosión:</p> <p>ISO 10271:2001</p>	<p>Metalordental Metalor Technologies SA</p>	<p>Au 85,9%,Pt 11,7%,Ir,Rh,In,Fe,Mn,Nb,Zn1,5%</p> <p>Extra dura y amarilla</p> <p>Fabricada de acuerdo con las normas de aseguramiento de la calidad ISO 9001:2000/ISO 13485:2000</p>	<p>Todos los trabajos ceramo- metalicos y convencionales , técnica oro-resina, puentes y coronas , trabajo de fresado</p>

Designación/Normas ISO	Fabricante	Composición Molecular (%)	Indicación de uso
<p><u>Pontor ® 2</u></p> <p>EN ISO 8891</p> <p>Citotoxicidade :</p> <p>ISO 10993/5</p> <p>Mutagénesis – 0</p> <p>Sensibilización:</p> <p>ISO 10993/10</p> <p>Resistencia a corrosión:</p> <p>ISO 10271:2001</p>	<p>Metalordental Metalor Technologies SA</p>	<p>Au 63%,Pt,Pd 3%,Ru,Ag 20%,Cu12%,Zn1,5%- Extra dura y amarilla</p>	<p>Trabajos convencionales técnica oro-resina, inlays, onlays, coronas, puentes , trabajos de fresado, esqueléticos</p>

Designación/Normas ISO	Fabricante	Composición Molecular (%)	Indicación de uso
<p><u>Pagalín 2</u></p> <p>EN ISO 8891</p> <p>Citotoxicidade :</p> <p>ISO 10993/5</p> <p>Mutagénesis – 0</p> <p>Sensibilización ISO 10993/10</p> <p>Resistencia a corrosión- ISO 10271:2001</p>	<p>Metalordental- Metalor Technologies SA</p>	<p>Au 3%,Pd 23%,Ir,Ag 65%,Cu 6,5%,In2%,Zn – Dura y banca</p>	

Tablas 5- Principales características de las aleaciones nobles utilizadas en este estudio.

Designación/Normas ISO	Fabricante	Composición Molecular (%)	Indicación de uso
Remanium ®2000+ Certificado de biocompatibilidad: CE 0483 - anawa BIOSERVE Laboratorios Científicos : GMBH Munich	Dentaurum	Co 61%, Cr 25%, Mo7%, W 5% ,Si,5	Coronas y puentes Coronas telescópicas Supraestructuras implanto suportadas Puentes adhesivas Esqueletos de PPR

Designación/Normas ISO	Fabricante	Composición Molecular (%)	Indicación de uso
Wironit®extrahart ISO 6871-1	BEGO Bremer	Ag 69%, Sn 18%, Cu18%, Zn 12%, Hg 1%	Restauraciones class 1 y 2 Para los casos en las que no se aconseja en uso de otros materiales o técnicas de restauración

Designación/Normas ISO	Fabricante	Composición Molecular (%)	Indicación de uso
Dispersalloy® Aleación de fase dispersa ADA accepted	Dentsply Caulk	Ag 69%, Sn 18%, Cu18%, Zn 12%, Hg 1%	Restauraciones class 1 y 2 Para los casos en las que no se aconseja en uso de otros materiales o técnicas de restauración

Tablas 6- Principales características de las aleaciones no nobles utilizadas en este estudio

Designación	Fabricante	Composición molecular (%)
Titanio Cp	Aldrich	Ti 99,7%
Aleación de Titanio Ti-6Al-4V	Brodene-Dahala	N 0,05 ; C 0,01 ; H 0,0125 ; Fe 0,40; Al 5,5-6,5 ;V 3,5

Tabla 7 - Principales características del titanio y aleación de titanio utilizados en este estudio.

4.1.2- Saliva artificial empleada

REAGENTS	CONCENTRATION (g/L)
NaCl	0,600
KCl	0,720
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,220
KH ₂ PO ₄	0,680
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	0,856
KSCN	0,060
KHCO ₃	1.500
Citric acid	0,030

Tabla 8 – Composicion química de la saliva artificial empleada (pH = 6, 5)

4.1.3- Nitrógeno

Nitrógeno (calidad U)

4.1.4- Lijas y Resina Epóxica

Resina Epóxica – EPOFIX KIT-STRAUERS®

Lijas de agua (600 mesh), MD PIANO 600. STRAUERS®

4.2- Equipos empleados

4.2.1-Pulidora Strauers®

4.2.2- Potenciostatos / Galvanostatos/ Software

El equipamiento utilizado en los ensayos electroquímicos consistió en dos potenciostatos/galvanostatos AUTOLAB[®] modelo PGSTAT12 (Eco Chemie B.V., Holanda) controlado por dos ordenadores por medio de un software propio (GPES, versión 4.9), para monitorización, control, adquisición y tratamiento de datos y un baño con termostato-GRANT

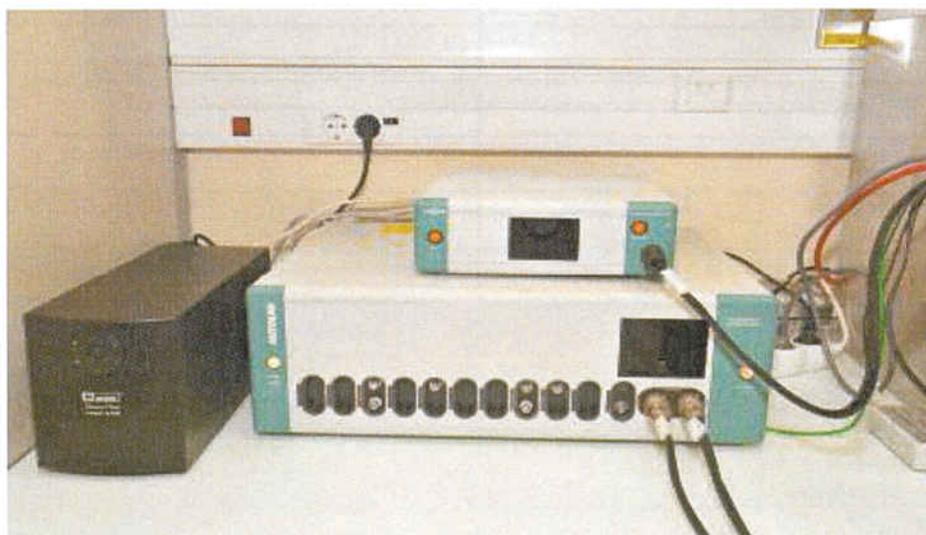


Figura 4 – Fotografías de los potenciostatos

4.2.3- Jaula de Faraday y Baño/termostato

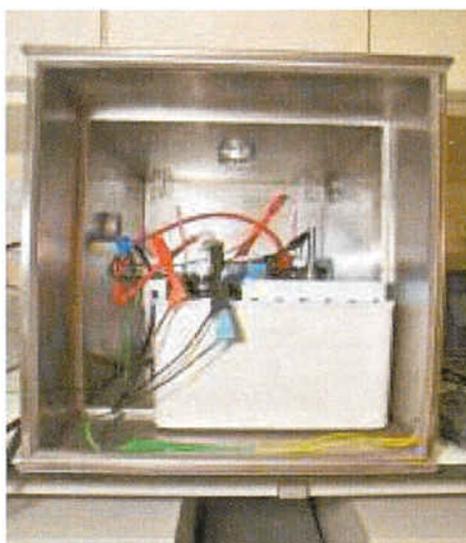


Figura 5 – Fotografías del baño/termostato y jaula de Faraday

4.2.4- Ordenadores

4.2.5- Célula electroquímica

Fueron utilizadas dos células electroquímicas adaptadas a un dispositivo experimental de dos electrodos, siendo la constitución del electrodo de trabajo, en los experimentos de potencial de circuito abierto, la indicada en el punto 1.2. En estas pruebas fue utilizado el electrodo de calomelanos saturado (ECS) como electrodo de referencia



Figura 6 – Fotografía de la célula electroquímica

4.2.6- Electrodo de Calomelanos

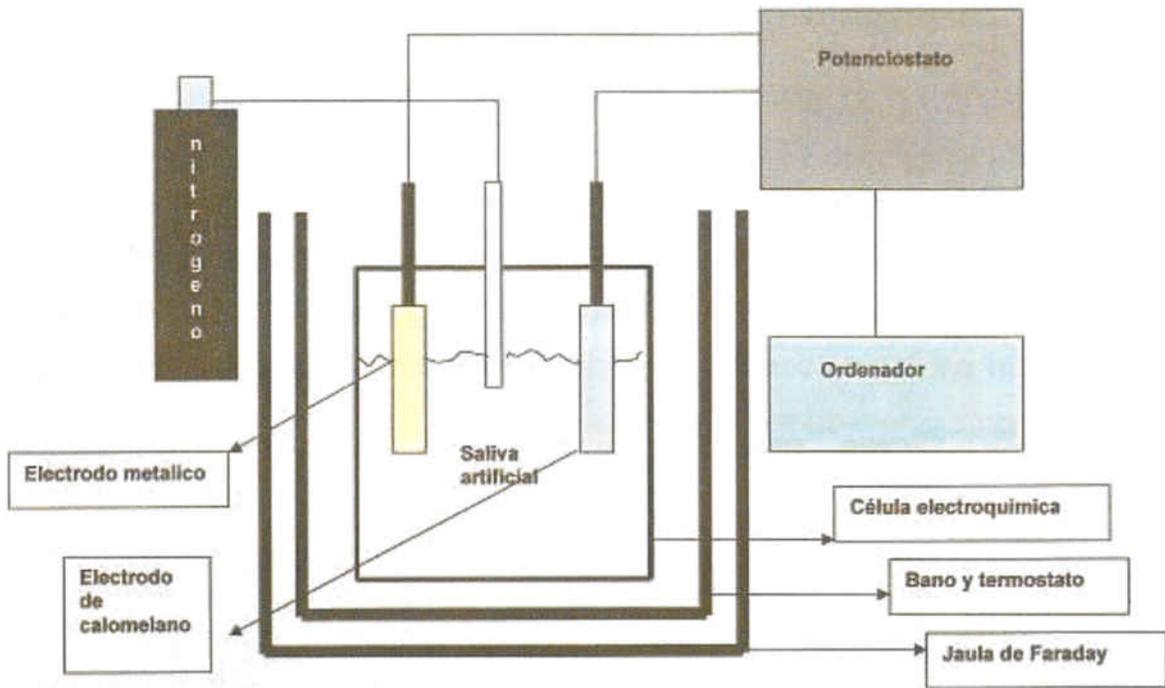


Figura 7 - Esquema de la monitorización del potencial de circuito abierto

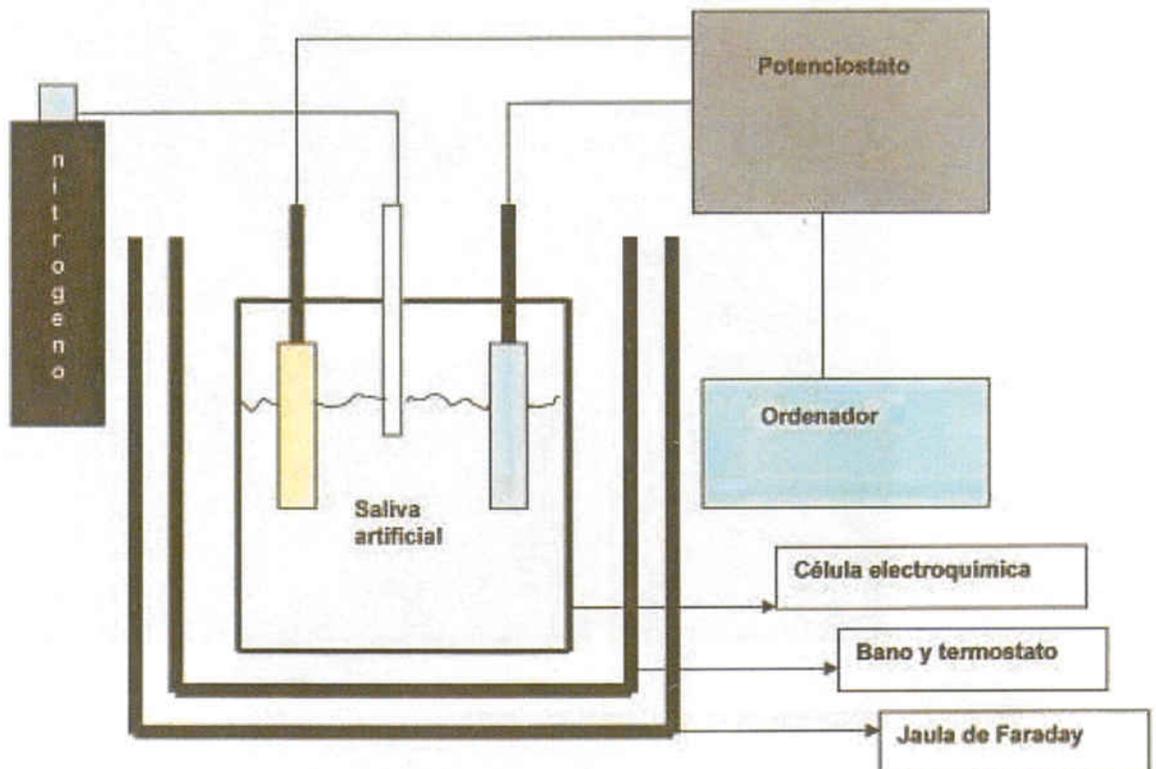


Figura 8 - Esquema de la medida de la corriente galvánica para los pares Ticp/aleación metálica e Ti-6Al-4V / aleación metálica

4.2.7- Equipos para Microanálisis

Scanning Electron Microscope S2400 Hitachi y UHV Dewar Detektor Rontec del Instituto Superior Técnico – Universidad Técnica de Lisboa, donde fueron realizados los microanálisis SEM y EDS de los metales y aleaciones empleados en nuestro trabajo



Fig 9 – Fotografía de equipos de microanálisis

4.2.8- Laboratório de biomateriales

Laboratório de biomateriales de el Instituto Superior de Ciencias de la Salud Egas Moniz- Portugal, donde fueron preparadas las muestras y realizados todos los tests electroquímicos

4.3- Métodos

4.3.1 –Muestras

Cuantificación de la muestra total:

Aleaciones nobles: 52 muestras (13 muestras para cada aleación noble)

Aleaciones no nobles: 52 muestras (13 muestras para cada aleación no noble)

Ti cp.: 43 muestras

Ti-6Al-4V:43 muestras

Total de muestras: 177

Pares Aleaciones, Ti cp/ Electrodo de Calomelanos: 9 pares

Pares Ti cp/ aleaciones nobles: 24 pares

Pares Ti cp/ Aleaciones no nobles: 18

Pares Ti -6Al-4V/ aleaciones nobles: 24

Pares Ti-6Al-4V / aleaciones no nobles: 18 pares

Total de pares: 93

Protocolo de fabricación de las muestras:

Se siguieron los pasos:

Muestras de aleaciones nobles y no nobles obtenidas por fundición:

1. Muestras de cera de medida 1cm^2 realizadas a partir de una plancha de cera "REWAX" (Renfer) cortada mediante bisturí
2. Preparación para el proceso de fundición según las indicaciones del fabricante (alimentación, revestimiento, precalentamiento, fundición) para las aleaciones nobles – Cerapal®2, V-V-Gnathos®Plus, Pontor2 e

Pagalin2 y para las no nobles Remanium® 2000+ e Wironit®extrahart

Muestras de amalgama:

Las muestras de amalgama fueron preparadas por trituración de tres dosis de la aleación con mercurio mediante un amalgamador ESPE Cap Mix, a velocidad fija de 4400cpm, durante 15 segundos. Colocadas en un transportador de amalgama y posteriormente introducidas y condensadas en modelo de politetrafluoroetileno (PTFE) – LANEMA® -PORTUGAL

Muestras de Titanio y aleación de Titanio:

Las muestras de Ti cp e de Ti-6Al-4V de medida 1 1cm² fueron obtenidas por corte con laser de planchas respectivas.

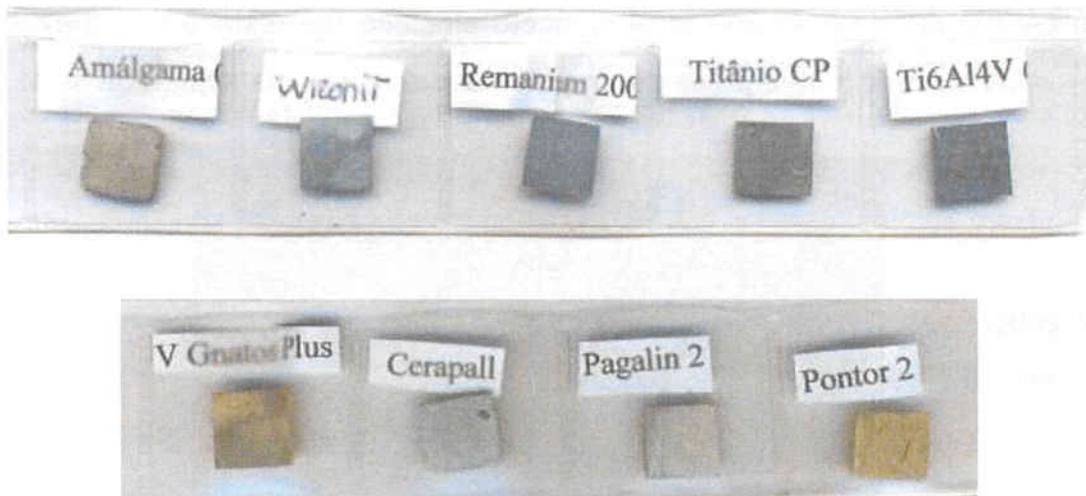


Figura 10–Muestras metálicas

4.3.2- Electrodo

Los electrodos utilizados en los estudios fueron construidos a partir de muestras cuadrangulares de las aleaciones (mencionadas en 4.1.1.1) por fijación de las muestras en resina Epóxica –EPOFIX KIT-STRAUERS dejando apenas una de las caras expuesta al contacto con el (los) electrólito(s).

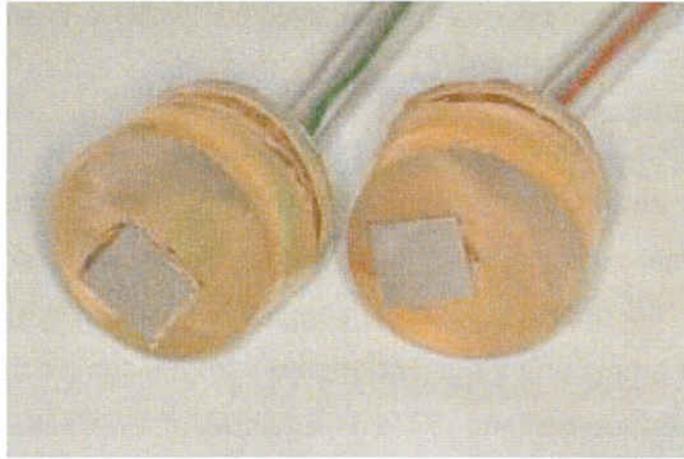


Figura 11 - Incrustación de las muestras

El contacto eléctrico, con hilo de cobre, fue establecido recurriendo a métodos de soldadura adecuados.

En cada una de las muestras el contacto eléctrico fue testado y rechazados todos los electrodos que presentaran un valor de resistencia superior a $1-2\Omega$.

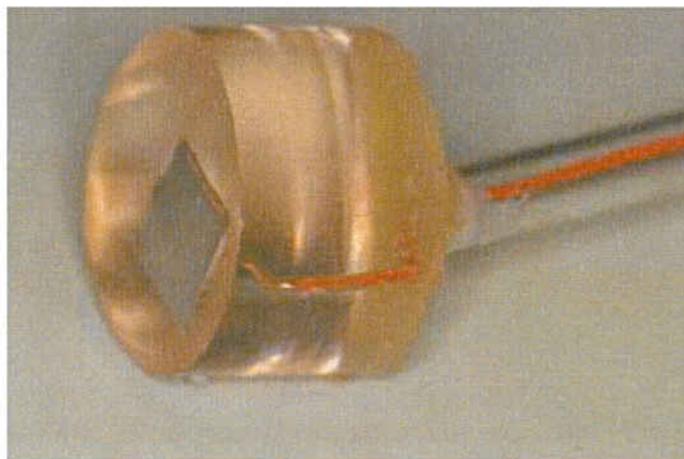


Figura12 – Contacto eléctrico

El acabado superficial de todas las muestras, diferentes en cuanto a su constitución y dureza, fue efectuado siguiendo el mismo protocolo.

Tras incrustación y aislamiento, el tratamiento de las superficies de los electrodos fue efectuado con lijas de agua (600 mesh), MD PIANO 600. STRAUERS con el objeto de obtener una superficie debidamente pulida, lavado con agua bidestilada y secado. (276)

4.3.3– Métodos Electroquímicos

Los parámetros cinéticos para cada aleación metálica pueden ser evaluados individualmente mediante técnicas electroquímicas como por ejemplo, el registro de curvas de polarización potenciodinámica. En este trabajo se ha privilegiado la evaluación no tanto desde una perspectiva cinética cuantitativa sino más bien desde la perspectiva de estabilidad de las aleaciones ante un medio fisiológico agresivo (saliva artificial), a través del registro de potencial de circuito abierto, en función del tiempo de inmersión.

Las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo incluyeron la monitorización del potencial de circuito abierto y medidas de variación de la corriente galvánica para los pares galvánicos Ticp/aleación dental y Ti-6Al-4V/aleación dental.

Todos los valores de potencial presentados vienen referidos en relación al ECS. En las experiencias de monitorización del potencial de circuito abierto y medidas de la variación de la corriente galvánica fueron utilizadas dos células electroquímicas convencionales (7,10,20,69,277,278,279,280,281,284)

La monitorización de potencial de circuito abierto se efectuó para todas las muestras (titanio, aleación de titanio, aleaciones dentales nobles y no nobles) durante un período de 24 horas, en saliva artificial.

El comportamiento electroquímico de los pares galvánicos Ticp/aleación dental y Ti-6Al-4V/aleación dental fue evaluado mediante medición de la variación de la corriente galvánica en función del tiempo, durante un período de 24 horas, habiendo sido valorada la corriente obtenida a lo largo de toda la duración del experimento.

Las técnicas empleadas fueron utilizadas por diversos autores a lo largo del tiempo (100, 277, 295,296) siguiendo las normas ASTM 671-81(reapproved 2009 Standard Guide for Conducting And Evaluation Galvanic Tests in electrolytes)

4.3.4- Métodos de microscopía analítica

De cada material, aleaciones nobles, no nobles, y Titanio cp, una muestra fue analizada antes y después de ser sometida a los tests electroquímicos, recurriendo a la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) – Scanning Electron Microscope S2400 Hitachi y también al Microanálisis por Rayos X (EDS) –UHV Dewar Detektor Rontec (285-294)

En la fase inicial, hemos estudiado la estructura de cada material metálico empleado (Ti cp y Ti-6Al-4V, cuatro aleaciones nobles y tres aleaciones no nobles), determinando su composición química y análisis de superficie, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis por rayos X (EDS).

Nuestra elección por SEM y EDS, ha sido motivada por el hecho de que con el microanálisis de Rx es posible hacer un análisis cualitativo, semicualitativo y cuantitativo de las muestras sin preparación. El único requisito es que la muestra tenga una medida inferior a la del porta-muestras, estableciendo un tiempo de análisis entre 15 y 30 minutos, en función de las dimensiones de la muestra. Esta tecnología nos permite descubrir y cuantificar la composición de todos los elementos de la tabla periódica

El instrumental de microscopía electrónica está equipado con programas que permiten la aplicación rápida de la técnica de corrección ZAF, siempre que se plantee la necesidad.

El análisis EDS es semicuantitativo, por lo que pueden aparecer diferencias en las muestras manipuladas en relación a una cuantificación estándar.

Estas alteraciones se deben a diferencias de densidad y peso atómico entre los elementos de las muestras preparadas para el trabajo.

La técnica ZAF permite corregir la ecuación que calcula la concentración de los elementos en la muestra y que da una estimación de elementos presentes en las muestras durante un periodo de exposición definido

$$C_{\text{Sepec}} = N_{\text{Sepec}} / N_{\text{Std}} \times C_{\text{Std}} = K \times C_{\text{Std}}$$

C_{Sepec} = concentración de los elementos de la muestra

C_{Std} = concentración de los elementos de la muestra estándar

N_{Sepec} y N_{Std} = picos formados en el intervalo de tiempo de exposición de las muestras.

La técnica de corrección ZAF utiliza tres factores:

Z- n° atómico del elemento – relacionado con la eficiencia con que cada elemento genera Rx, dependiendo de la profundidad a la que penetran los electrones en la muestra antes de perder la capacidad y la energía para excitar más Rx, así como de los electrones que se pierden sin excitar RX

A - absorción. La cantidad de Rx que emergen de la muestra es, el resultado de la distancia que han recorrido en el sólido y de la reducción resultante de la absorción

F – Fluorescencia- La fluorescencia no puede surgir en un elemento puro, pero si la muestra contiene varios elementos este efecto deberá ser considerado, sobre todo cuando están presentes elementos de n° atómico semejante, como por ejemplo la presencia de Cr=24, Mn=25, F2= 26, Ni=28.

La pureza de un elemento puede ser evaluada calculando su ratio mediante la siguiente fórmula:

$$C_{\text{Sepec}} = K \times Z \times A \times F$$

Los valores calculados de esta forma son reintroducidos en la ecuación

$C_{Sepec} = N_{Sepec}/N_{Std} = KX C_{Std}$ obteniéndose así valores que, a pesar de no ser totalmente precisos, son muy aproximados.

4.3.5-Fases de la microscopia electrónica analítica realizada:

A-SEM de una muestra de cada material, pulida antes de los tests

B-SEM de la misma muestra de cada material, utilizada en la evaluación del potencial en circuito abierto

C-SEM de una muestra de cada material, utilizada en el estudio de la corriente galvánica entre pares:

C1-Pares Titanio cp (T) y Aleaciones Dentales nobles y básicas

C2-Pares Ti-6Al-4V (LT) (T) y Aleaciones Dentales nobles y básicas

C VG PA P

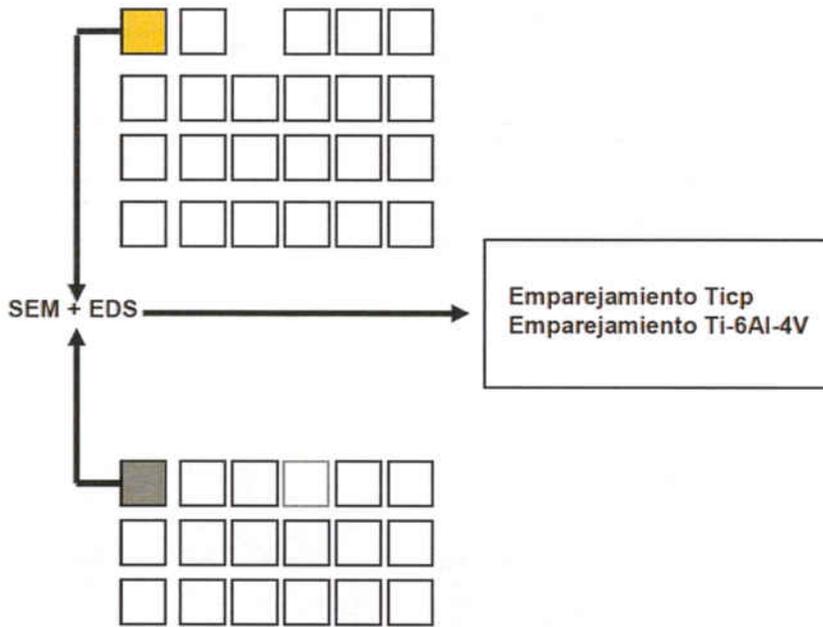
+

Eléctrodo de Calomelanos

R W D

+

Eléctrodo de Calomelanos



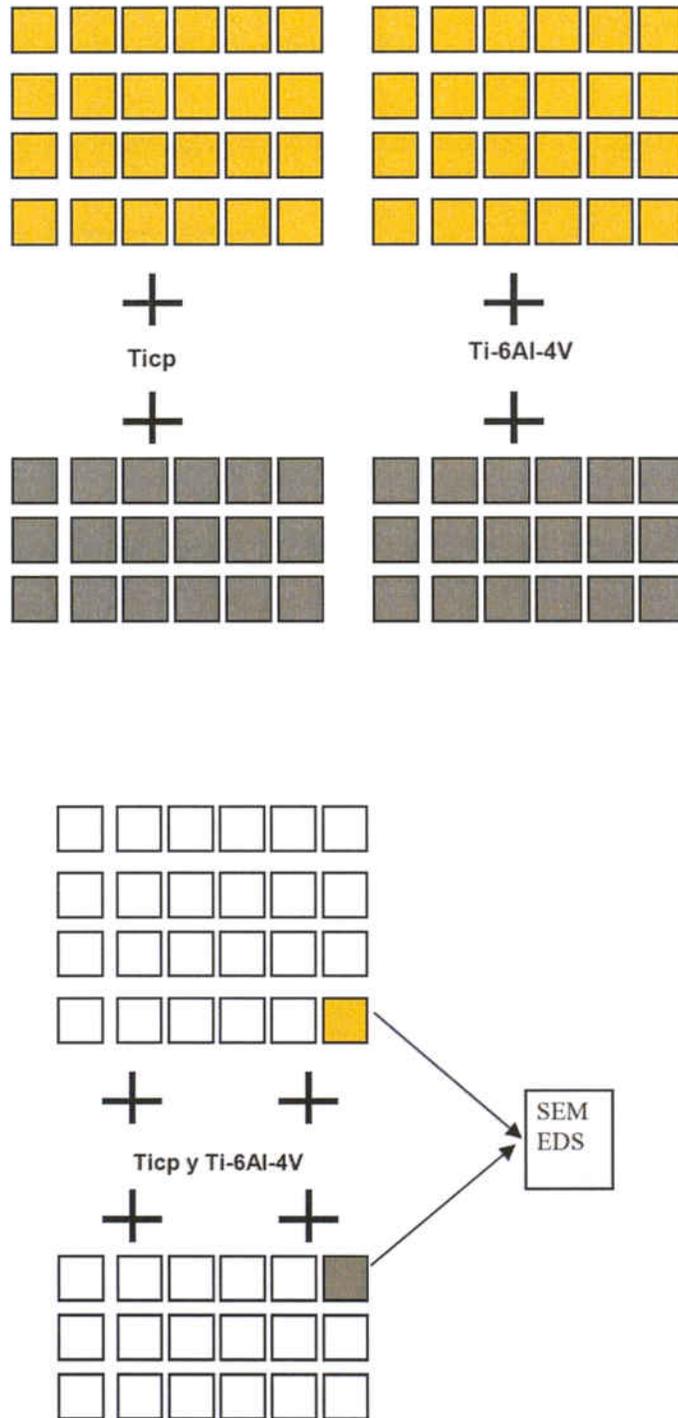


Figura 13 – Secuencia analítica de los materiales empleados

4.3.6- Análisis Estadístico

El análisis estadístico fue realizado a través de los tests paramétricos t de Student y análisis de la varianza (ANOVA) de uno factor (one-way). La prueba estadística t de Student se utilizó para realizar la comparación bivariada de los datos Ticp/aleación dental X vs. Ti-6Al-4V/ aleación dental X. Se utilizó la prueba estadística ANOVA en la comparación de los grupos Ticp/aleación dental X y Ti-6Al-4V /aleación dental XD. Posteriormente, fue utilizado el test post-hoc de Scheffé en las comparaciones múltiples de medias.

Previamente, se comprobó la normalidad de todos los datos con el test de Kolmogorov-Smirnov ($p > 0.05$).

La homogeneidad de varianzas (homocedasticidad) fue comprobada mediante el test de Levene ($p > 0.05$) por lo que se procedió a realizar el test paramétrico ANOVA.

Todo los tests fueron realizados utilizando un nivel de significación de 0,05. Los datos fueran analiza

V

RESULTADOS

5.1- Estudios Electroquímicos

5.1.1- Potencial de circuito abierto

La fig.101 representa las curvas correspondientes a las medidas del potencial de circuito abierto en función del tiempo (24 h).

Cada una de las aleaciones utilizadas en este trabajo ha sido evaluada con este parámetro, mediante el análisis de la curva de potencial de circuito abierto de una muestra colocada en par con el electrodo de calomelano, en el interior de saliva artificial escogida y desaireada, a una temperatura de 37°C., tal y como fue mencionado anteriormente, en el capítulo materiales y métodos

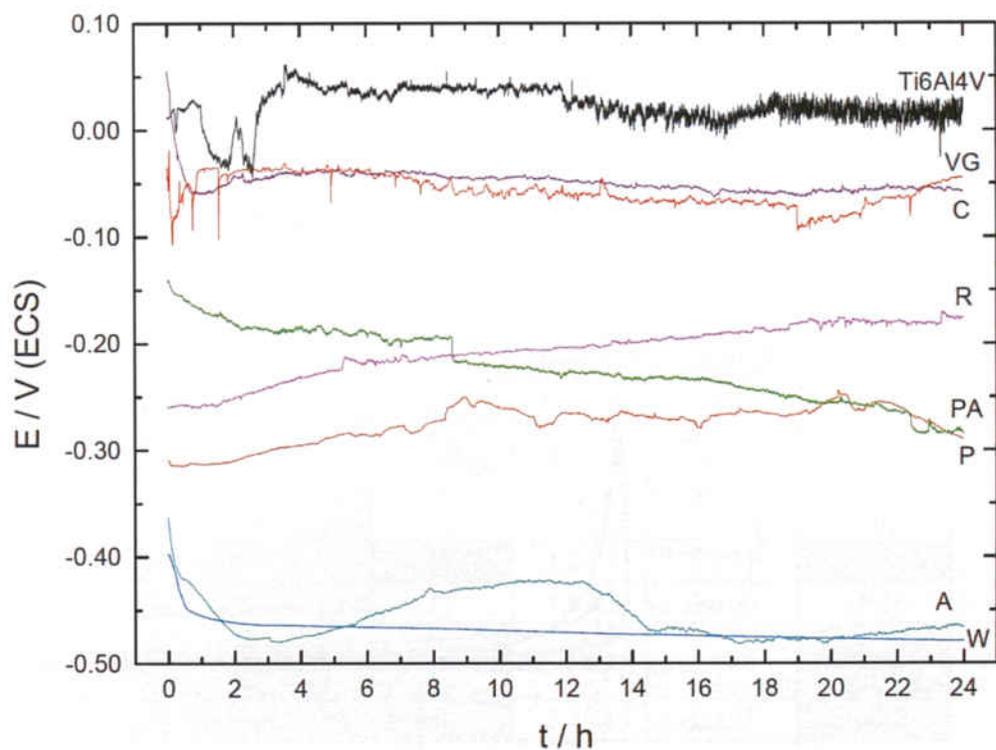


Figura 14 – Curvas de potencial en circuito abierto, E_{OCP} / V (vs. ECS), registradas a lo largo de 24h, en intervalos de 10 s, para las aleaciones dentales X; X = V-Gnathos®Plus+ (VG), Pagalin 2 (PA), Pontor2 (P), Wironite®extrahart (W), Cerapall ®2 (C), Dispersalloy® [Amálgama] (A) e Remanium® 2000+ (R).

		E_{corr}	
Ti6Al4V	LT	+ 0.015	-
V-Gnathos +	VG	- 0.045	(Au-Pt)
Cerapall	C	- 0.058	(Pd)
Remanium 2000	R	- 0.177	(Co-Cr)
Pagalin 2	PA	- 0.281	(Ag-Pd)
Pontor	P	- 0.287	(Au-Ag-Cu)
Dispersalloy	A	- 0.465	(Ag-Sn-Cu)
Wironit	W	- 0.479	(Co-Cr)

Tabla 9 – Valores del potencial de corrosión, E_{corr} / V (vs. ECS), después de 24 h de inmersión, para las aleaciones dentales X; X = V-Gnathos+ (VG), Pagalin 2 (PA), Pontor (P), Wironit (W), Cerapall (C), Dispersalloy [Amálgama] (A) e Remanium 2000 (R).

5.1.2 – Corriente Galvánica

La variación de la corriente galvánica fue monitorizada a lo largo de las 24 horas para los pares Ti cp / Aleación dental y Ti-6Al-4V/ aleación dental

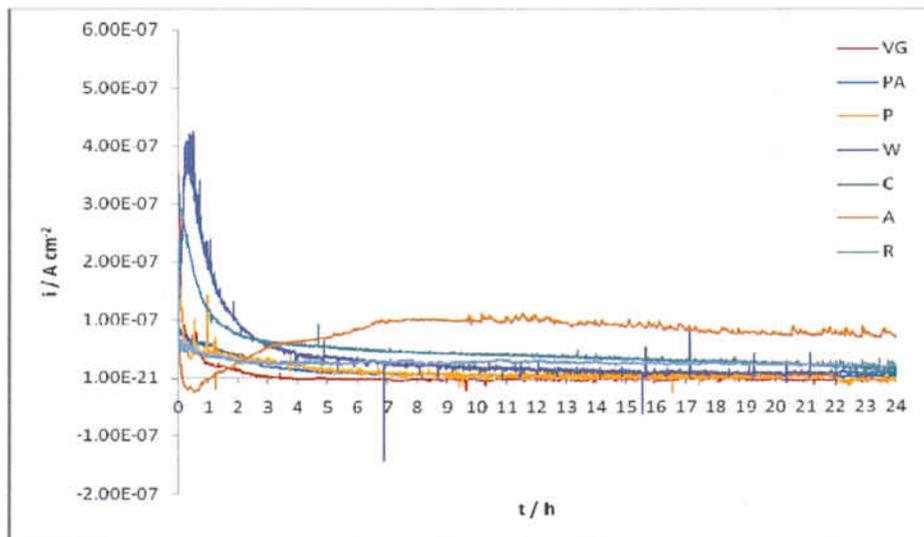


Figura 15 – Curvas de la densidad de corriente galvánica ($i / A \text{ cm}^{-2}$) en función del tiempo (t / h), registradas a lo largo de 24h, a intervalos de 10 s, para los pares Ti6Al4V / aleación dental X; X = V-Gnathos+ (VG), Pagalin 2 (PA), Pontor (P), Wironit (W), Cerapall (C), Dispersalloy [Amálgama] (A) e Remanium 2000 (R).

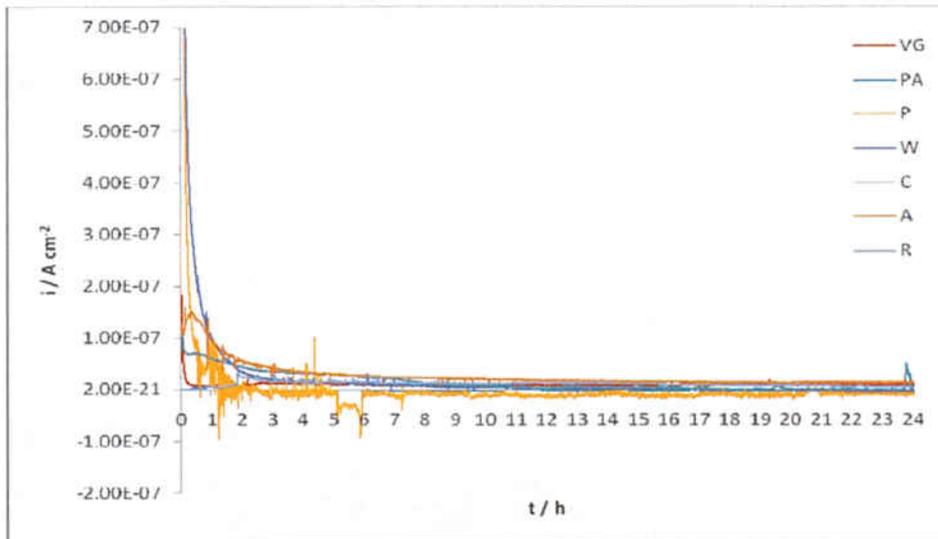


Figura 16 – Curvas de densidad de corriente galvánica ($i / A \text{ cm}^{-2}$) en función del tiempo (t / h), registradas a lo largo de 24h, a intervalos de 10 s, para los pares Ticp / aleación dental X; X = V-Gnathos+ (VG), Pagalin 2 (PA), Pontor (P), Wironit (W), Cerapall (C), Dispersalloy [Amálgama] (A) y Remanium 2000 (R).

		Ti6Al4V	Ticp	
V-Gnathos +	VG	0.360	0.864	(Au-Pt)
Pagalin 2	PA	0.756	0.359	(Ag-Pd)
Pontor	P	1.025	0.666	(Au-Ag-Cu)
Wironit	W	3.867	2.971	(Co-Cr)
Cerapall	C	3.030	0.640	(Pd)
Dispersalloy	A	8.780	4.992	(Ag-Sn-Cu)
Remanium 2000	R	1.494	1.281	(Co-Cr)

Tabla10 – Valores médios de carga ($Q / \text{mC cm}^{-2}$), obtenida por integración de corriente galvánica, registrada a lo largo de 24h, en intervalos de 10 s, para los pares Ticp / aleación dental X e Ti6Al4V / aleación dental X; X = V-Gnathos+ (VG), Pagalin 2 (PA), Pontor (P), Wironit (W), Cerapall (C), Dispersalloy [Amálgama] (A) y Remanium 2000 (R).

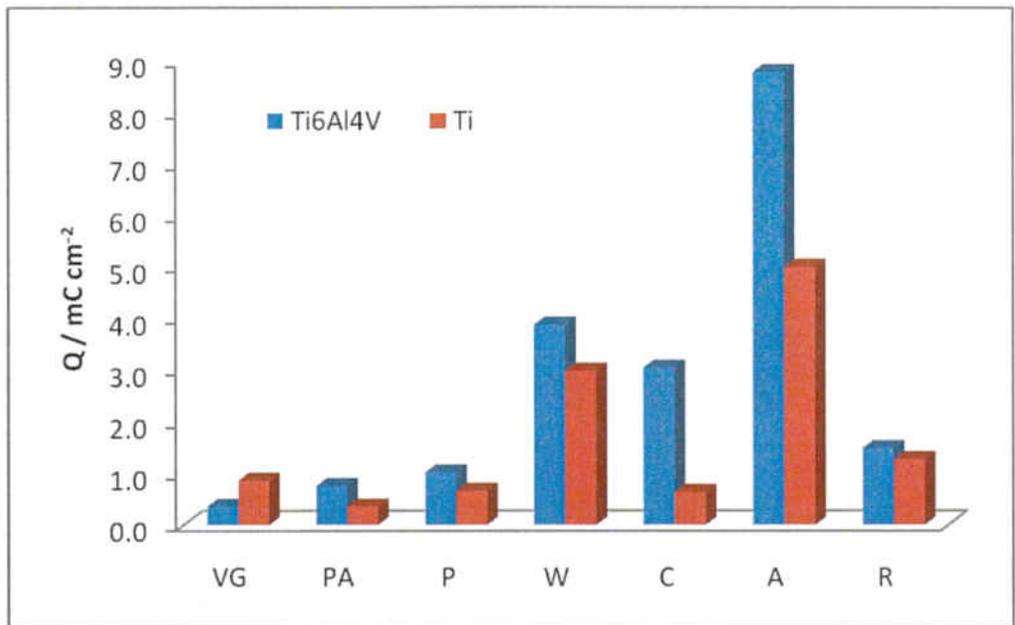


Figura 17 – Representación gráfica de los valores medios de carga ($Q / mC cm^{-2}$), para los pares Ti / aleación dental y Ti6Al4V / aleación dental.

Q	Ti6Al4V	Ti _{cp}	Q
8.78	A	A	4.99
3.87	W	W	2.97
3.03	C	R	1.28
1.49	R	VG	0.86
1.02	P	P	0.67
0.76	PA	C	0.64
0.36	VG	PA	0.36

Tabla11 – Valores medios de carga ($Q / mC cm^{-2}$), obtenida por integración de la corriente galvánica (valores de Q presentados por orden decreciente).

	Ti6Al4V			Ticp		
	Q / mC cm ⁻²	CV	Nº Amostras	Q / mC cm ⁻²	CV	Nº Amostras
VG	0.36	0.64	6	0.86	0.47	6
PA	0.76	0.26	6	0.36	0.66	6
P	1.02	0.89	6	0.67	0.81	6
W	3.87	0.37	6	2.97	0.47	6
C	3.03	0.29	6	0.64	0.61	6
A	8.78	0.23	6	4.99	0.41	6
R	1.49	0.58	6	1.28	0.58	6

Tabla12 – Valores médios de carga (Q / mC cm⁻²), obtenida por la integración de la corriente galvánica, para el número de muestras, de cada par, indicadas; CV – Coeficiente de variación.

5.2-Analisis estadístico

5.2.1-Comparación de los pares Ti cp/Aleación dental X vs Ti-6Al-4V / aleación dental

	Ti6Al4V	Ticp	<i>p</i>
VG	0.360	0.864	0.024 (*)
PA	0.756	0.359	0.011 (*)
P	1.025	0.666	0.425
W	3.867	2.971	0.299
C	3.030	0.640	<0.001 (*)
A	8.780	4.992	0.009 (*)
R	1.494	1.281	0.658

Tabla13 – Comparación de los valores médios de carga (Q / mC cm⁻²), obtenida para cada par Ticp / aleación dental X y Ti6Al4V / aleación dental X, con recurso al teste t-Student (nº muestras, n = 6); Valores de *p* asignados con (*) indican diferenciam con significado estadístico, para un nivel de significancia de 5 %.

Las diferencias entre valores medios de carga obtenidos para las aleaciones VG, P,W,R, en función de la composición del par de la (Ticp o aleación Ti-6Al-4V, son diferencias con significado estadístico($p < 0,05$). Para las restantes aleaciones estudiadas (P,W,R) las diferencias observadas no lo son($p > 0,05$)

5.2.2-Comparación de los pares Ti cp/ Aleación dental X

	Q	DP	
VG	0.86	0.41	(a)
PA	0.36	0.24	(a)
P	0.67	0.54	(a)
W	2.97	1.39	(b), (c)
C	0.64	0.39	(a)
A	4.99	2.03	(c)
R	1.28	0.74	(a), (b)

$p < 0.001$
(*)

Tabla 14 – Comparación de los valores medios de carga (Q / mC cm⁻²), obtenida para cada par Ticp / Aleación dental X, con recurso al test ANOVA (nº muestras, n = 6); Un valor de p asignado con (*) indica diferencia con significado estadístico, para un nivel de significancia de 5 %; (a), (b) y (c): subconjuntos homogéneos de las medias identificadas por el test post-hoc de Scheffé.

En la comparación de los valores medios de carga obtenidos para cada par Ticp/aleación fueron observadas diferencias con significado estadístico ($p < 0,001$). Mediante análisis posterior fue posible identificar subconjuntos homogéneos de valores medios, especialmente un subconjunto que comprende las aleaciones VG, Pa, P,C,R, Un segundo subconjunto que comprende las aleaciones W y R y un tercer subconjunto que comprende las aleaciones A y W

5.2.3-Comparación de los pares Ti-6Al-4V/ Aleación Dental X

	Q	DP	
VG	0.36	0.23	(a)
PA	0.76	0.20	(a), (b)
P	1.02	0.91	(a), (b)
W	3.87	1.44	(c)
C	3.03	0.87	(b), (c)
A	8.78	2.00	(d)
R	1.49	0.87	(a), (b), (c)

$p < 0.001$
(*)

Tabla15 – Comparación de los valores medios de carga (Q / mC cm⁻²), obtenidos para cada par Ti6Al4V / aleación dental X, mediante el test ANOVA; un valor de *p* señalado con (*) indica diferencias con significado estadístico, para un nivel de significancia de 5 %; (a), (b) y (d): subconjuntos homogéneos de medias identificadas por el test post-hoc de Scheffé

Tras la comparación de los valores medios de carga obtenidos para cada par Ti-6Al-4V/ aleación dental, fueron observadas diferencias con significado estadístico ($p < 0,001$). Por análisis posterior fue posible identificar 4 subconjuntos homogéneos: el primero que comprende las aleaciones VG, PA, P y R, el segundo la aleación PA, el tercero las aleaciones W, C y R y el cuarto que comprende únicamente la aleación A. Al contrario del comportamiento observado ante Ticp, el medio de carga para el par Ti-6Al-4V/aleación A no se agrupa con ninguno otro de los valores medios de carga obtenidos.

5.3- Análisis de superficie por SEM y EDS

5.3.1-Muestras pulidas antes de los testes

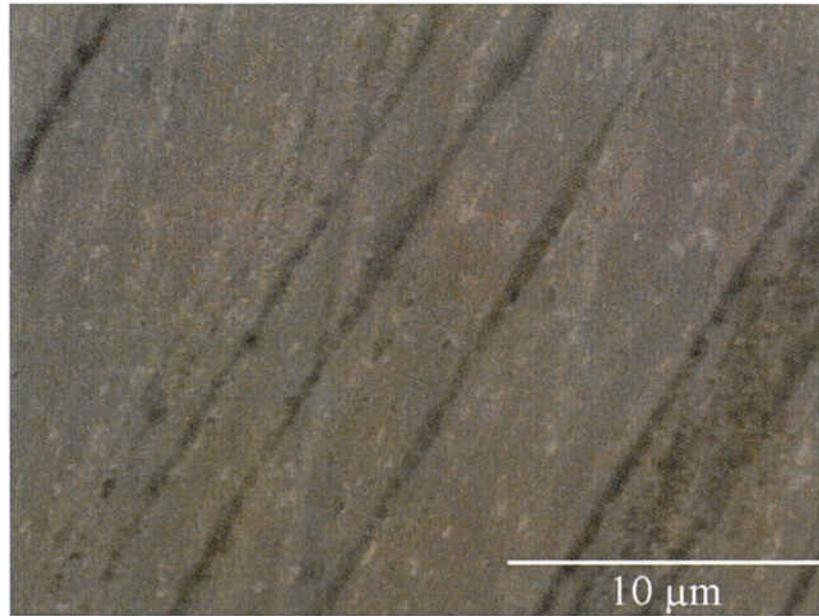


Figura 18 - SEM Cerapall®2

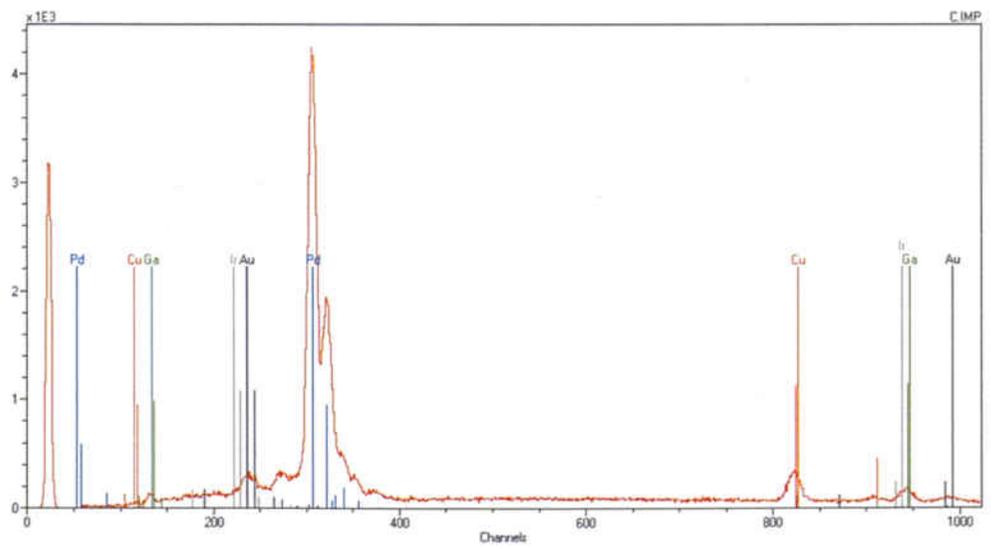


Figura 19- EDS Cerapall®2



Figura 20-SEM Ti-6Al-4V

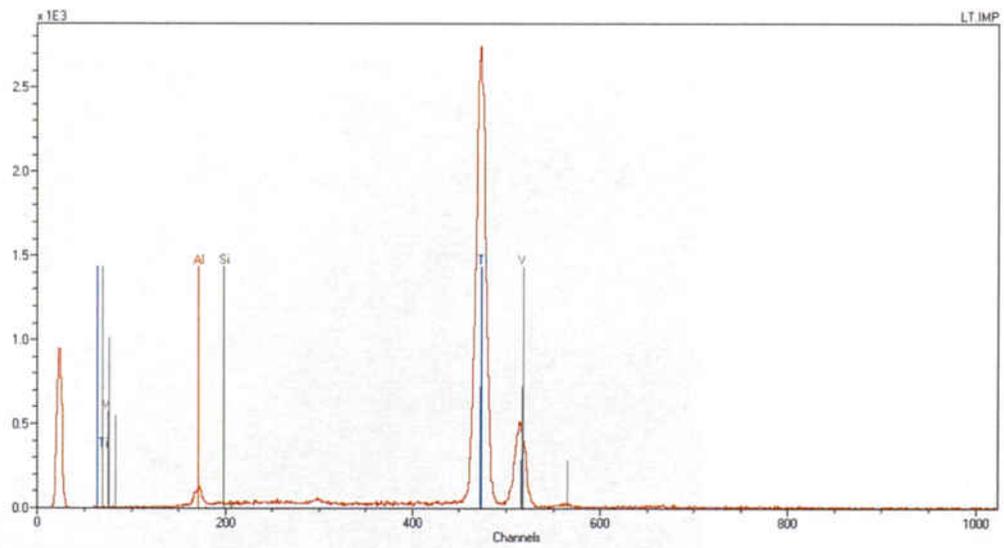


Figura 21-EDS de Ti-6Al-4V

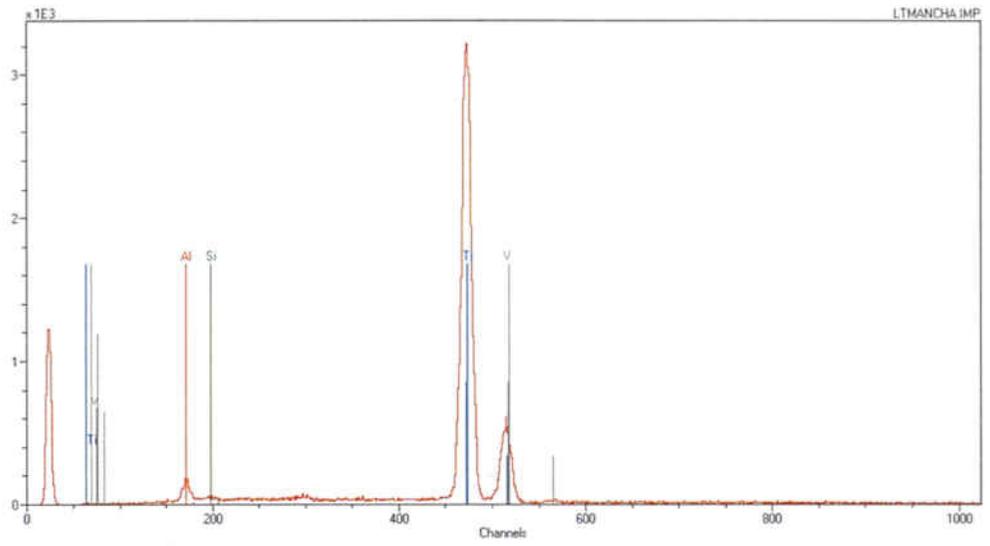


Figura 22 - EDS de mancha visualizada en Ti-6Al-4V



Figura 23-SEM Ti cp

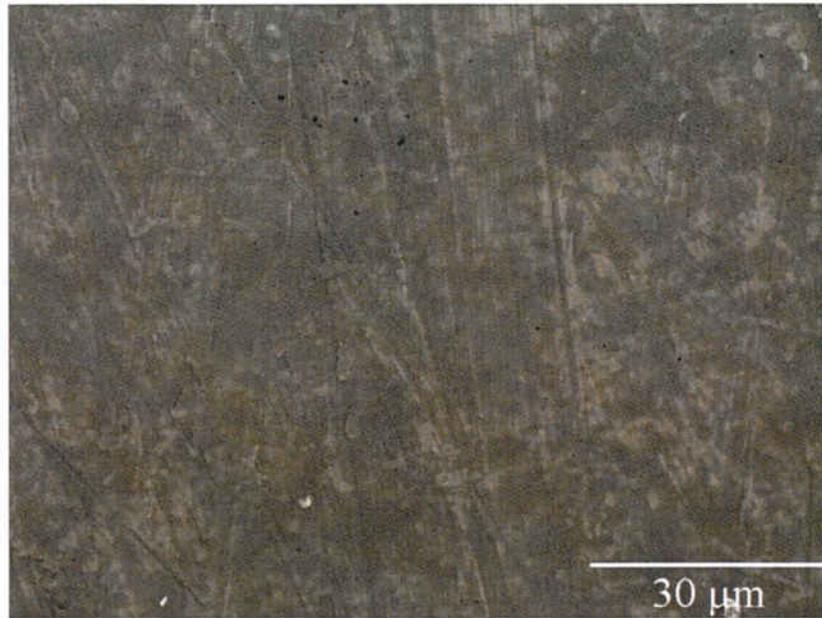


Figura 24-SEM V-Gnathos@Plus

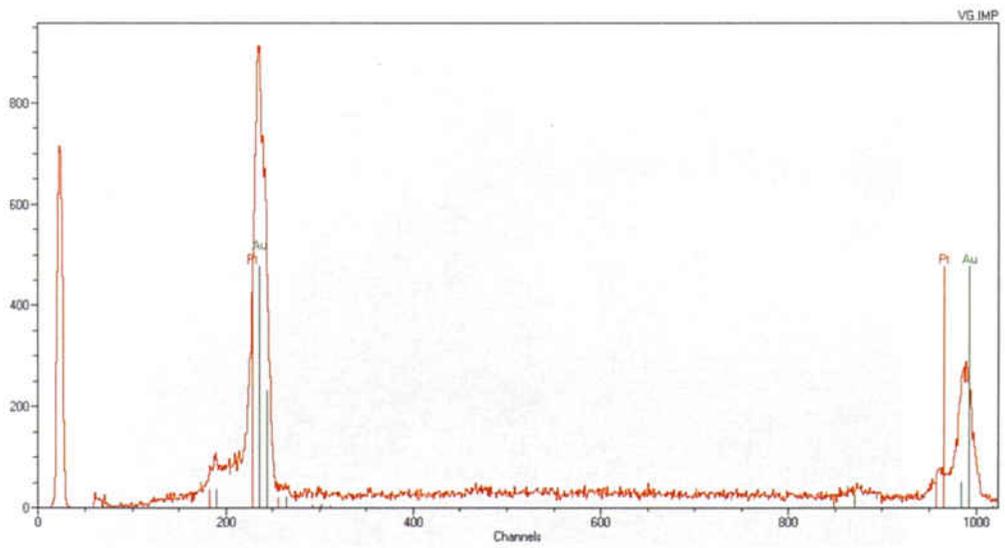


Figura 25-EDS V-Gnathos@Plus

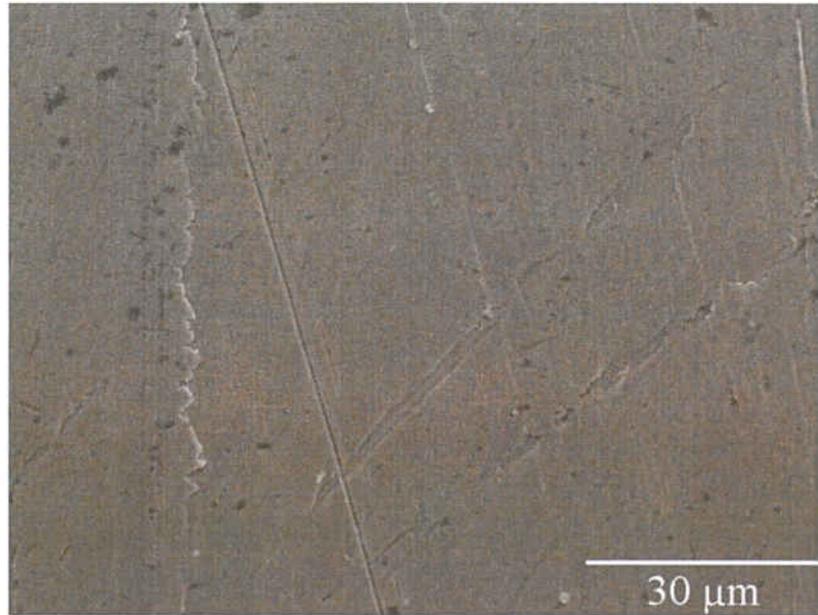


Figura 26-SEM Pagalin2

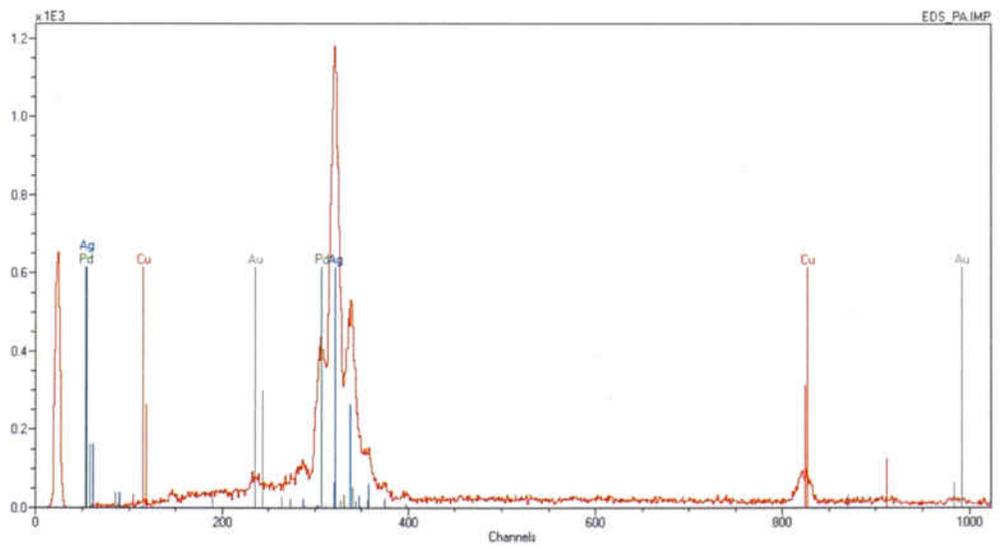


Figura 27-EDS Pagalin 2(1)

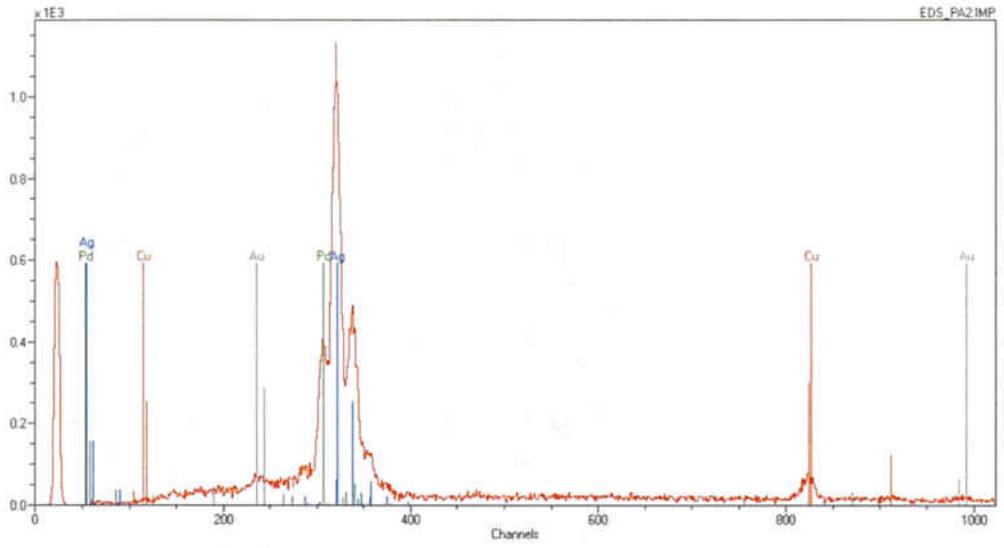


Figura 28-EDS Pagalin2 (2)

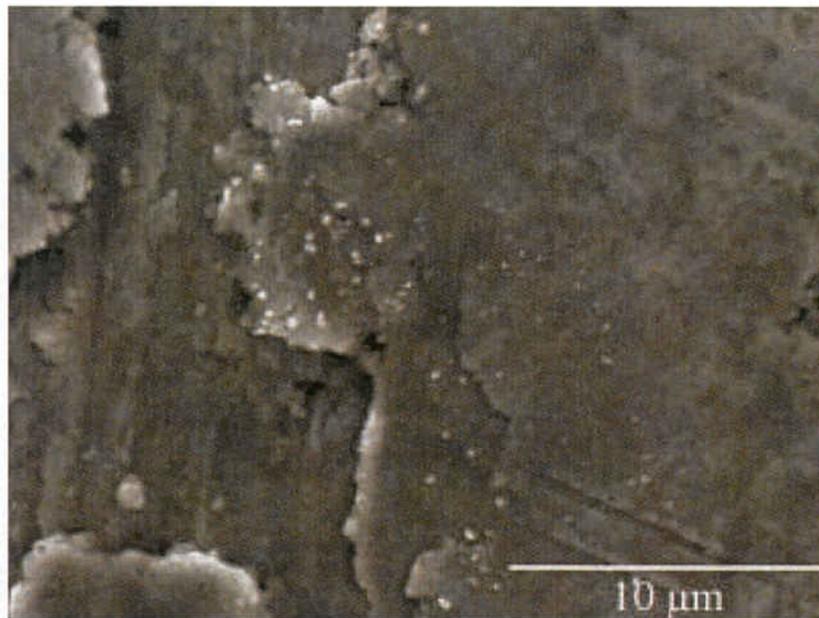


Figura 29-SEM Amalgama - Dispersalloy® (1)



Figura 30-SEM Amalgama-Dispersalloy® (2)

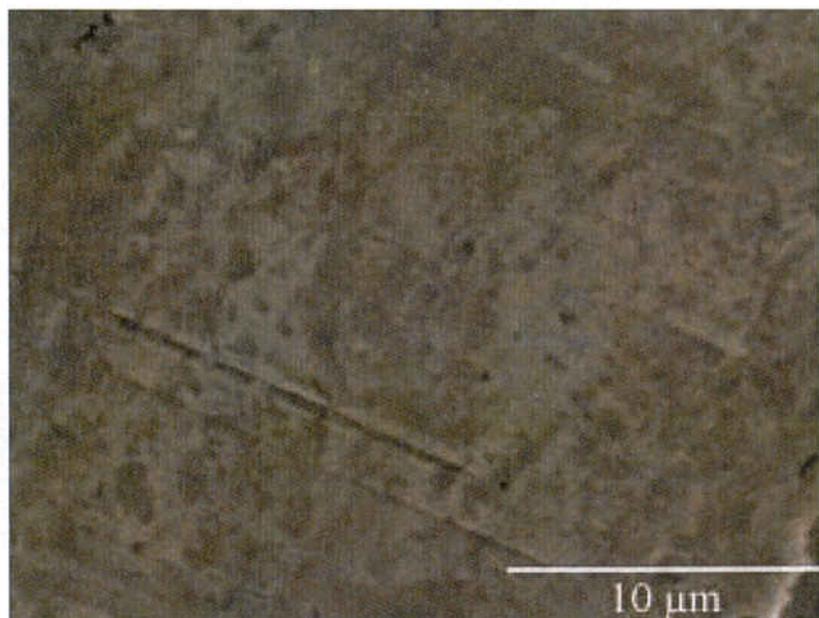


Figura 31-SEM Amalgama-Dispersalloy® (3)

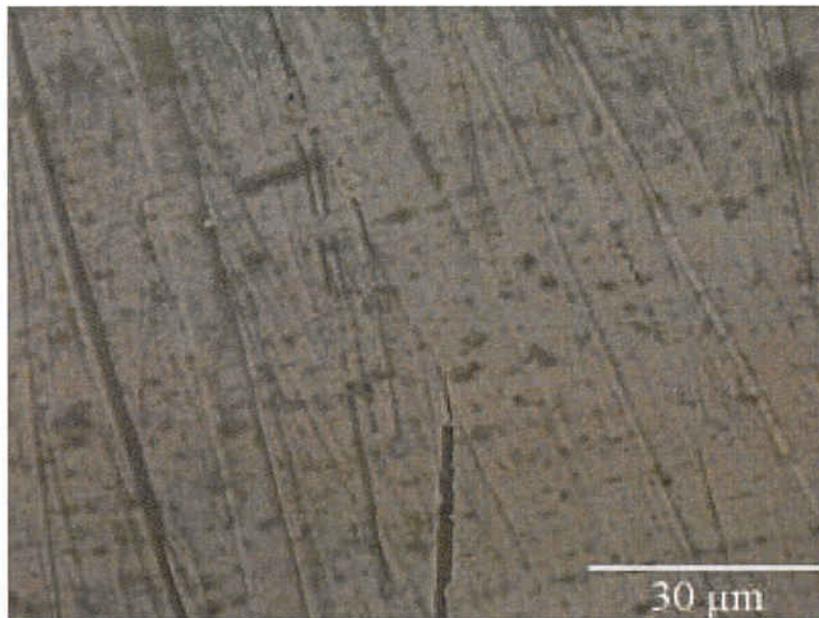


Figura 32-SEM Pontor©2

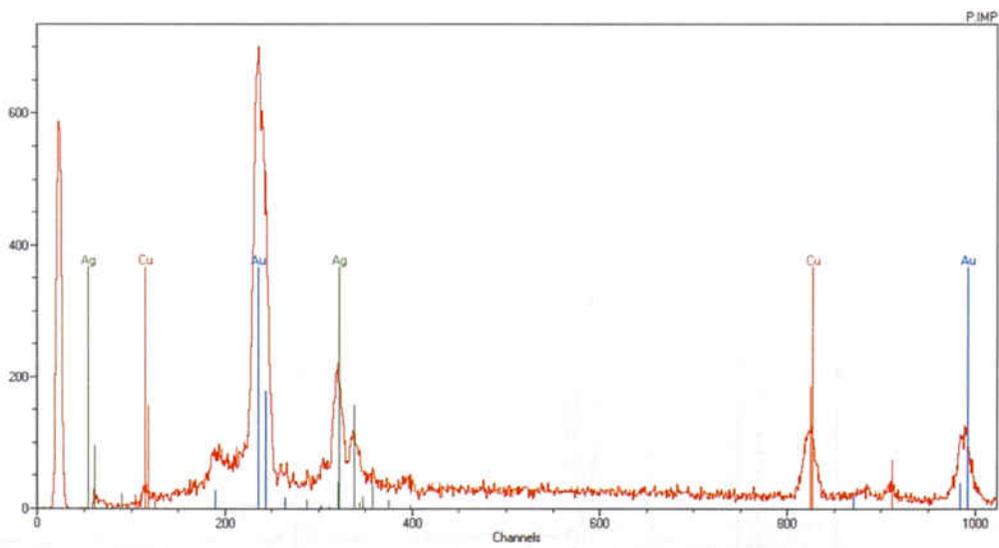


Figura 33-EDS Pontor 2

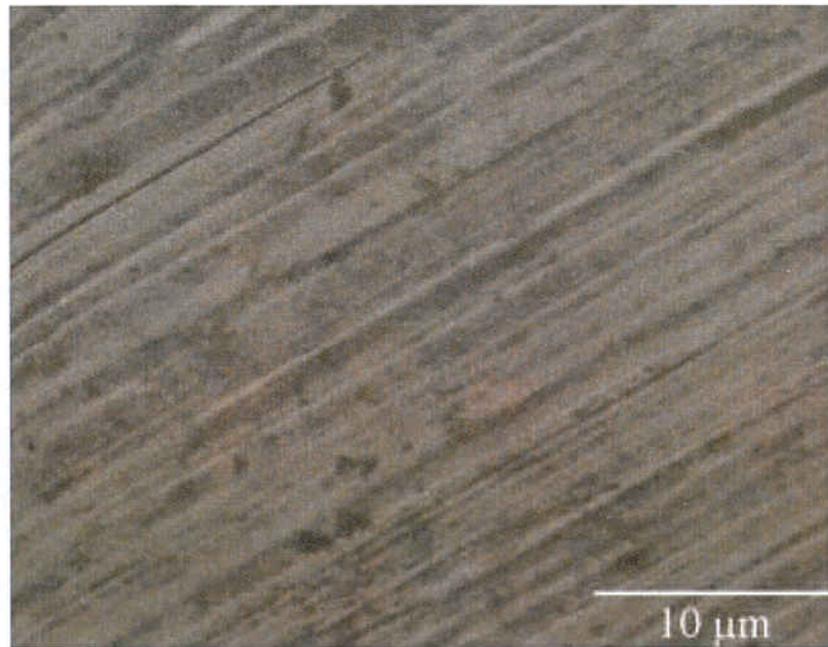


Figura 34-SEM Remanium®2000+

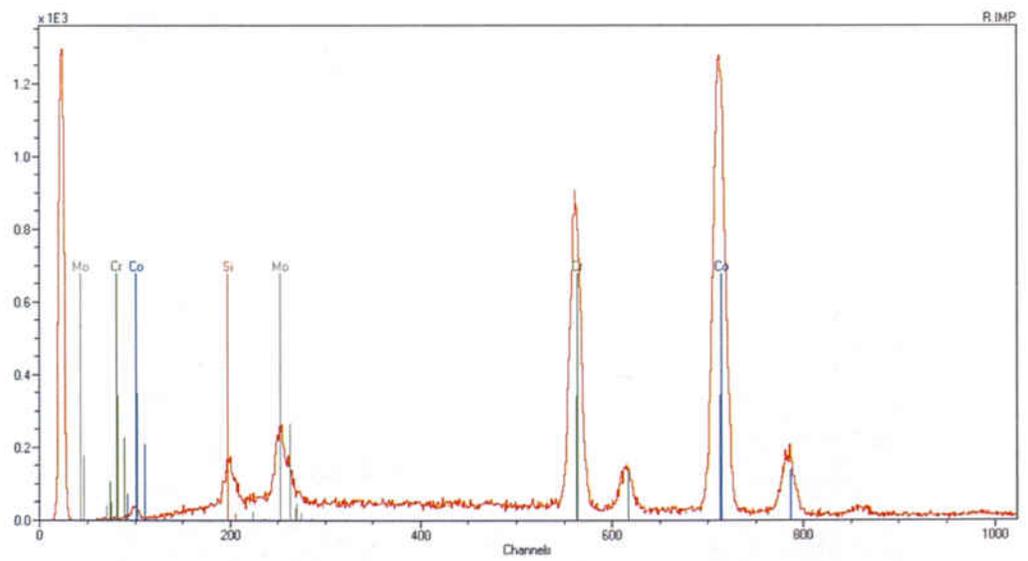


Figura 35-EDS Remanium®2000+

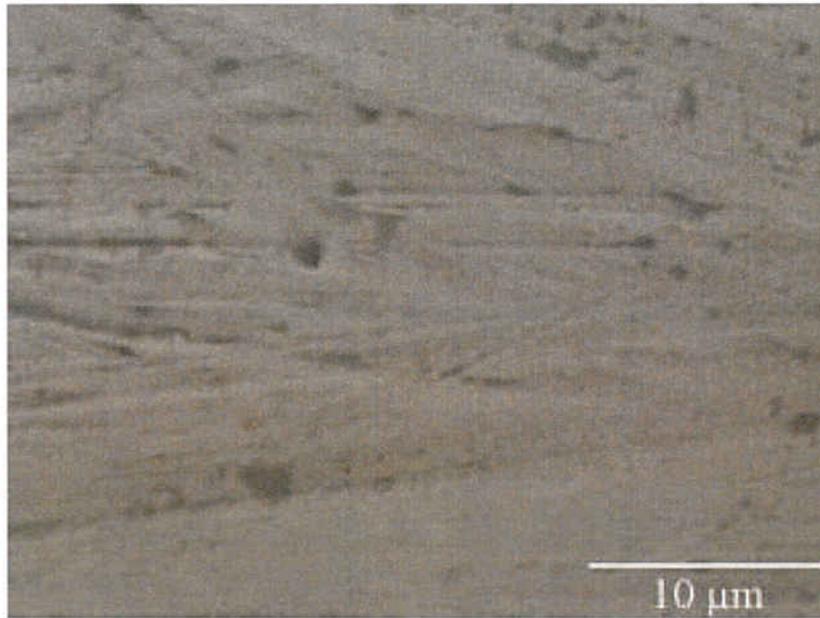


Figura 36-SEM Wironite@extrahart

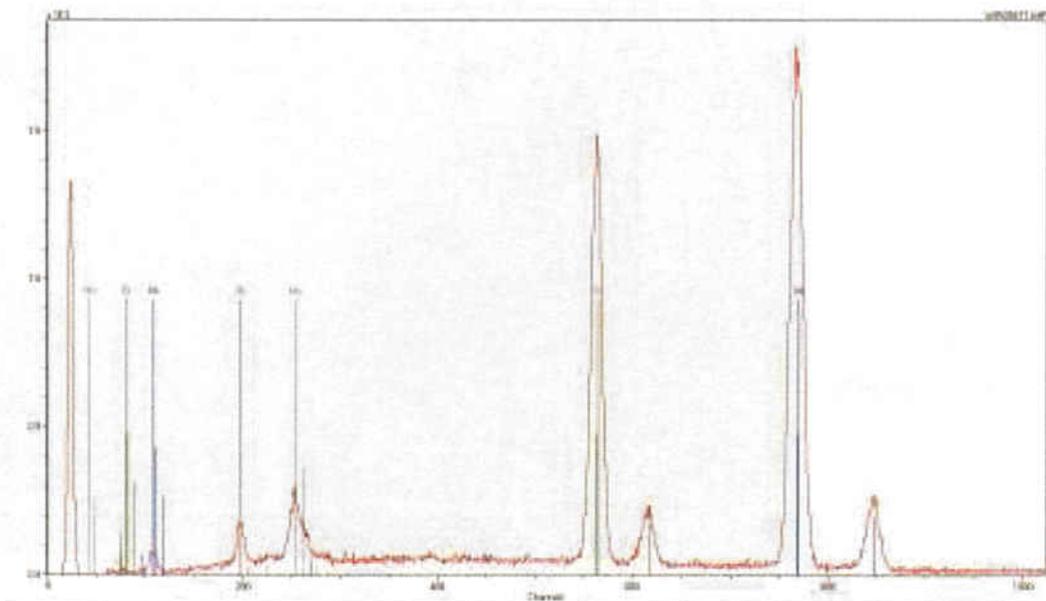


Figura 37-EDS Wironite@extrahart

5.3.2.-Muestras utilizadas en la evaluación del potencial en circuito abierto

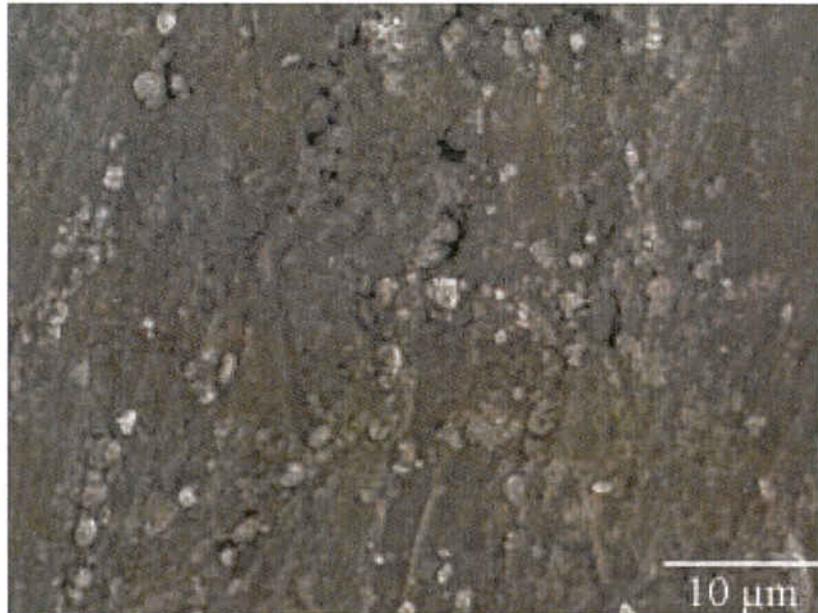
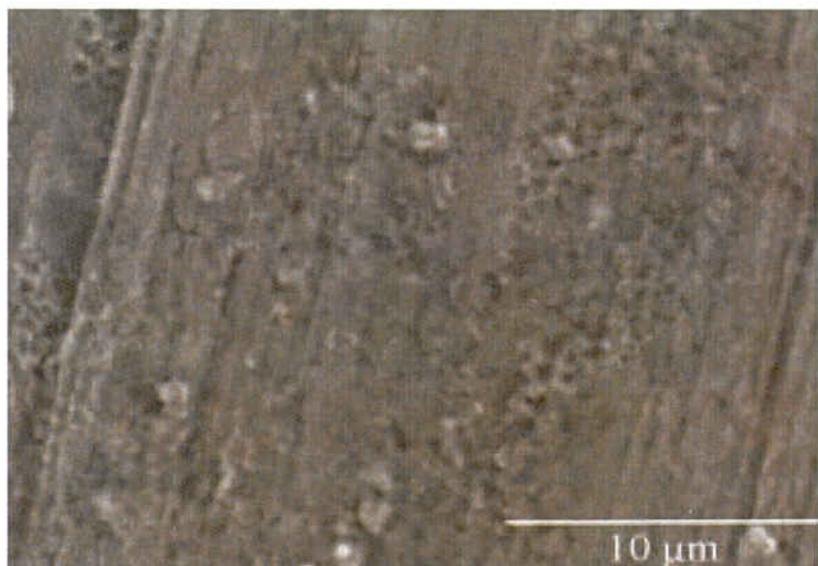


Figura 38-SEM Amalgama – Dispersalloy ©(1)



•Figura 39-SEM Amalgama -Dispersalloy© (2)

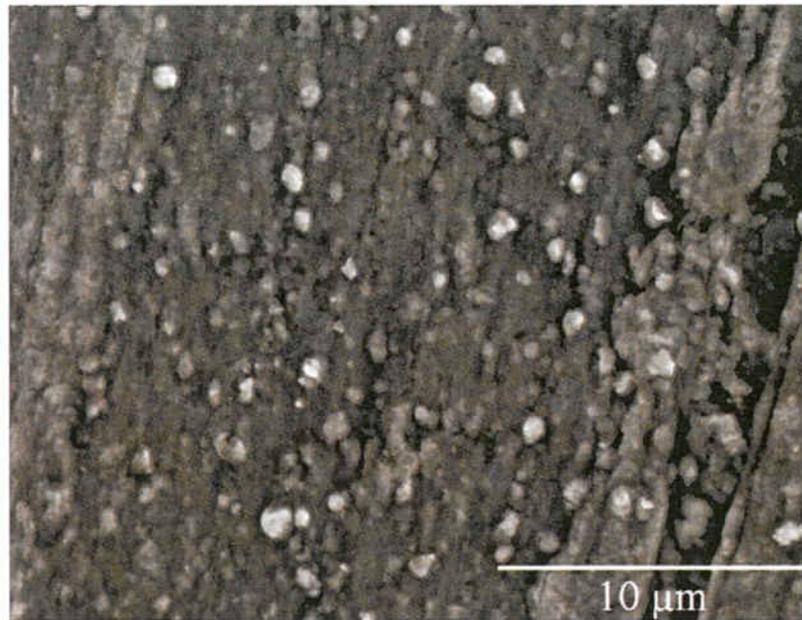


Figura 40-SEM Amalgama – -Dispersalloy® (3)

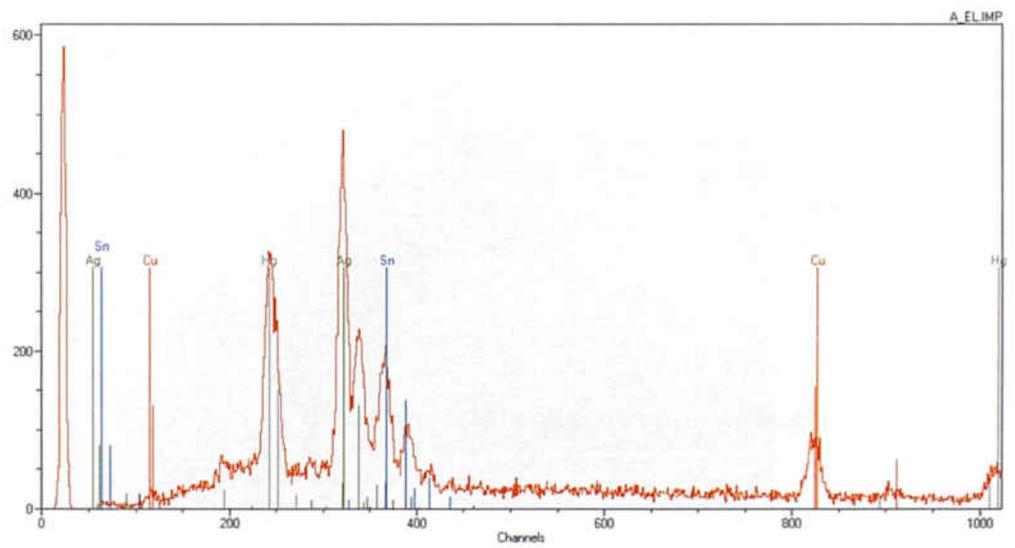


Figura 41-EDS Amalgama-Dispersalloy® (1)

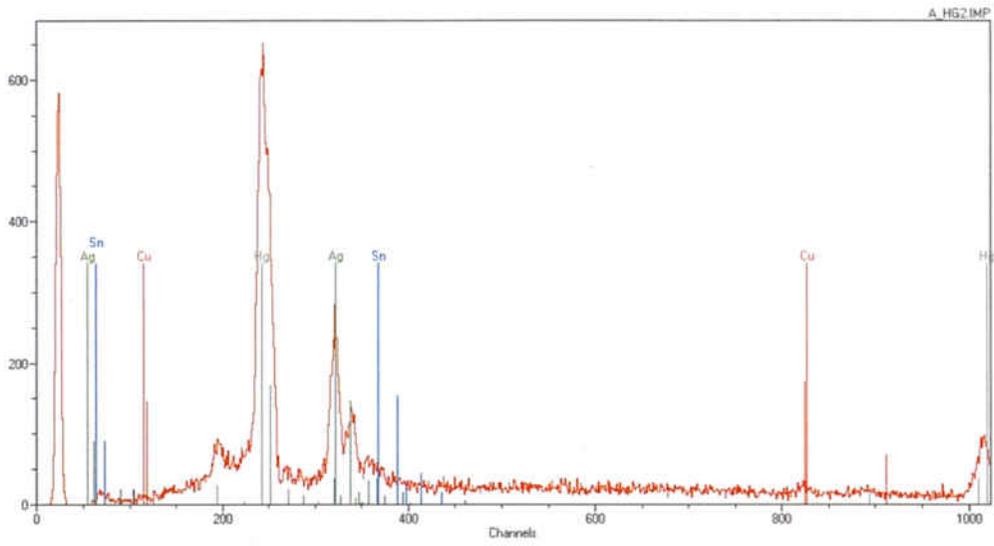


Figura 42-EDS Amalgama Dispersalloy® (2)

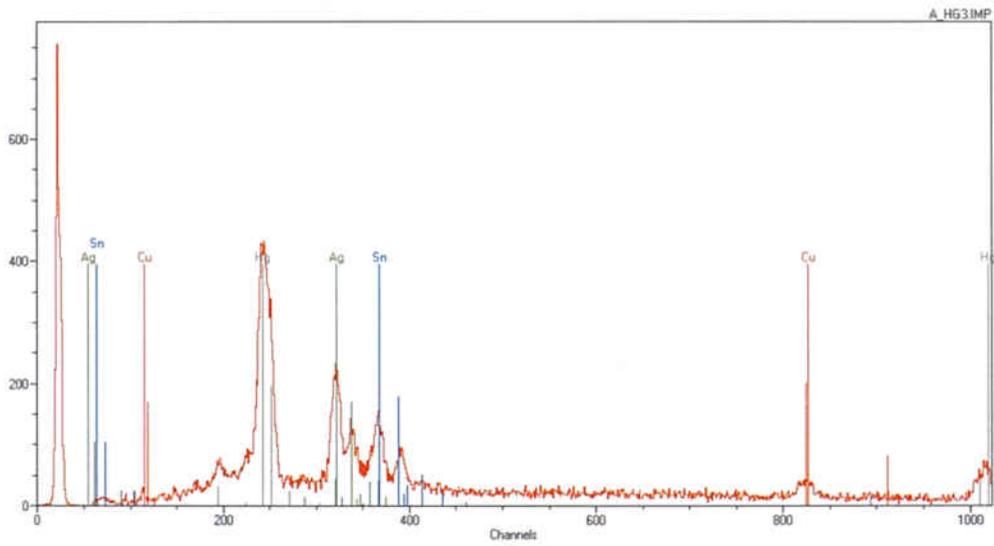


Figura 43-EDS Amalgama-Dispersalloy® (3)

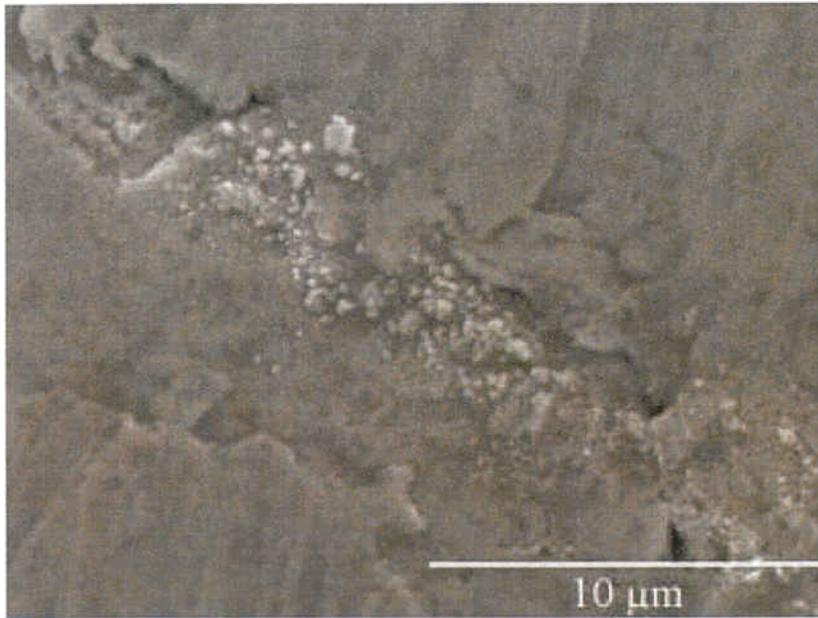


Figura 44 – SEM Cerapall @2 (1)

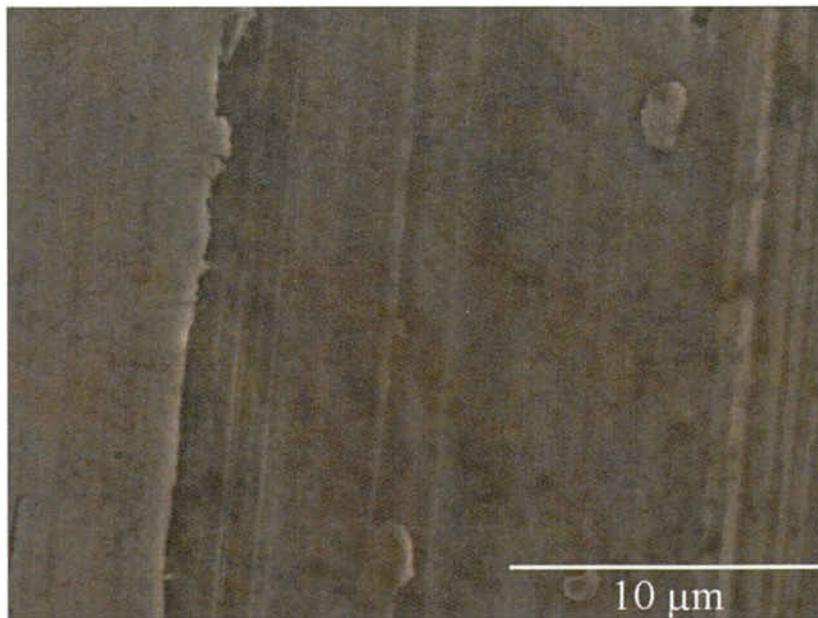


Figura 45-SEM Cerapall@2 (2)

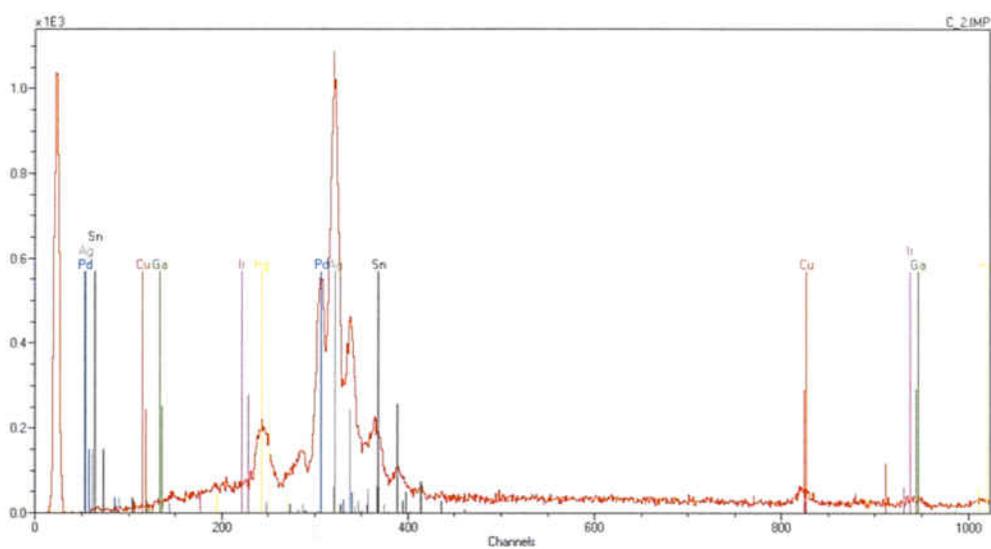


Figura 46-EDS Cerapall®2(1)

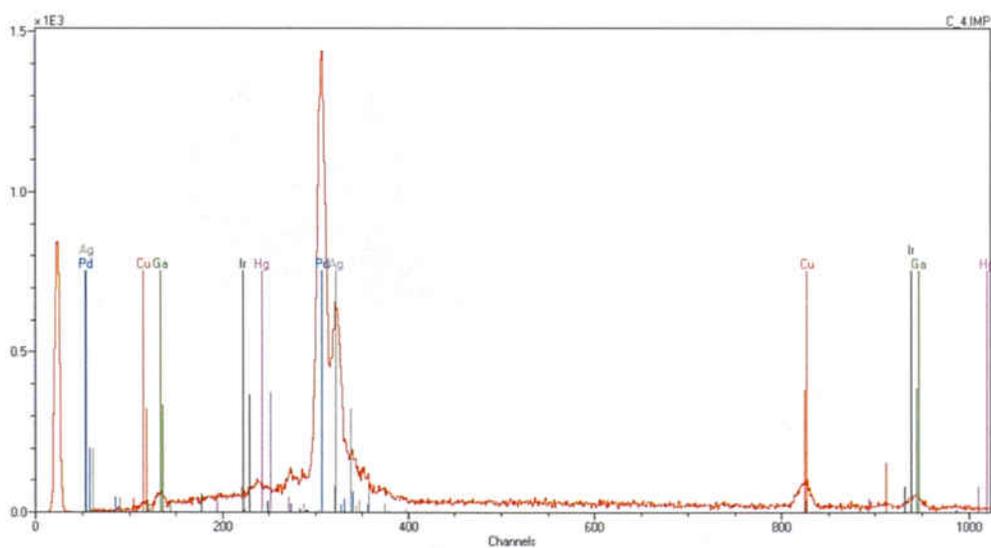


Figura 47-EDS Cerapall®2 (2)

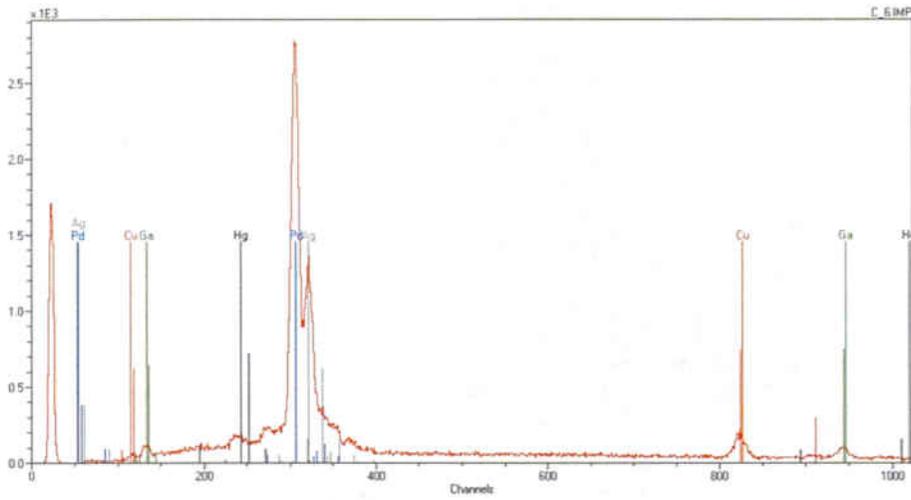


Figura 48-EDS Cerapall@2 (3)

*** PUzaf results ***

elem/line	P/B	B	F	c	c(100%)	confid.	h
Pd L-ser	@227.3	1.03436	1.01133	61.93	72.86	+ - 4.56	*
Cu K-alpha	@ 28.6	1.07141	1.09437	5.81	6.84	+ - 1.01	
Ga K-alpha	@ 15.4	1.07636	1.12454	3.56	4.19	+ - 0.80	
Ag L-ser	@ 44.2	1.03614	1.01141	11.62	13.67	+ - 1.69	*
Hg M-ser	@ 8.1	1.02523	1.54729	2.08	2.44	+ - 0.78	*
standardless		85.00	100.00	[1s]			

*** PUzaf results ***

elem/line	P/B	B	F	c	c(atom)	confid.	h
Pd L-ser	@227.3	1.03436	1.01133	61.93	69.08	+ - 4.32	*
Cu K-alpha	@ 28.6	1.07141	1.09437	5.81	10.85	+ - 1.60	
Ga K-alpha	@ 15.4	1.07636	1.12454	3.56	6.06	+ - 1.16	
Ag L-ser	@ 44.2	1.03614	1.01141	11.62	12.78	+ - 1.58	*
Hg M-ser	@ 8.1	1.02523	1.54729	2.08	1.23	+ - 0.39	
standardless		85.00	100.00	[1s]			

Tabla16-Cuantificación de Cerapall@2

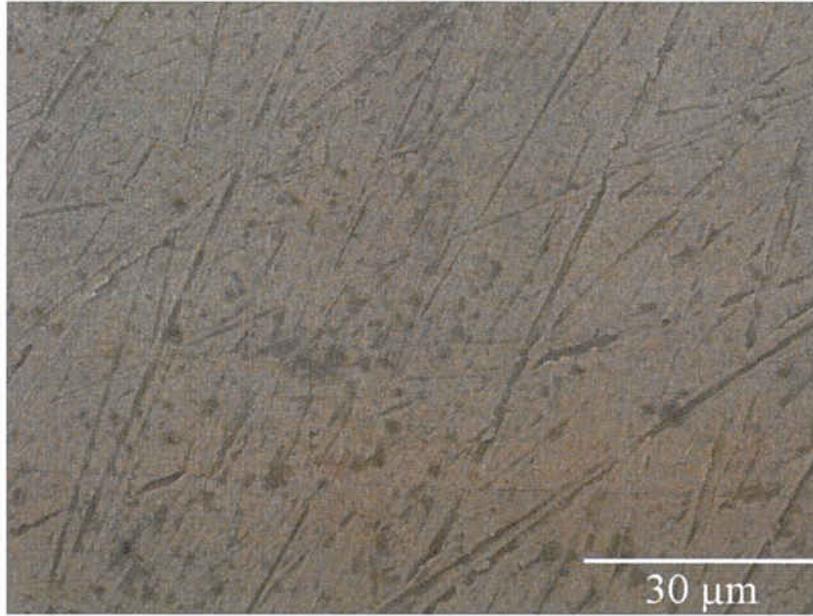


Figura 49-SEM Pontor®2

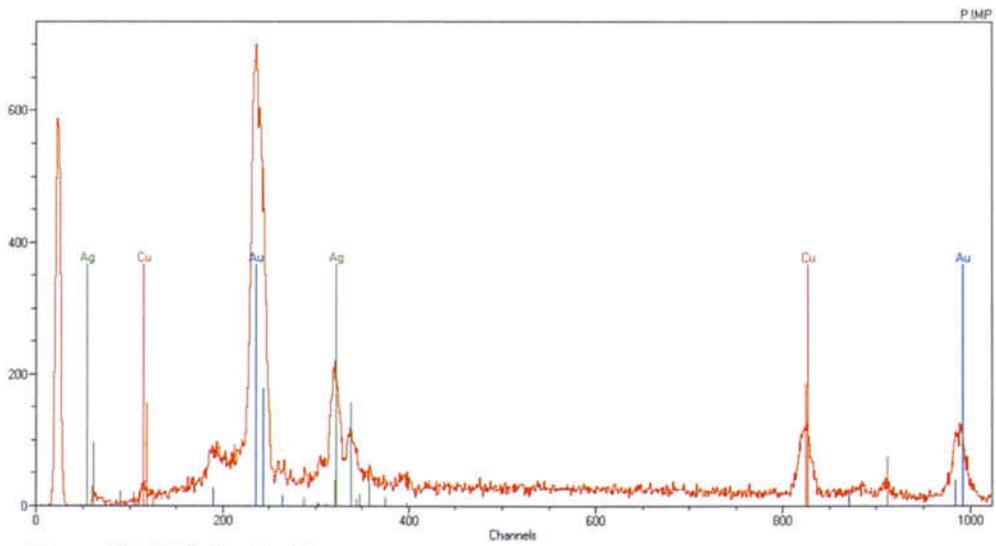


Figura 50-EDS Pontor®2

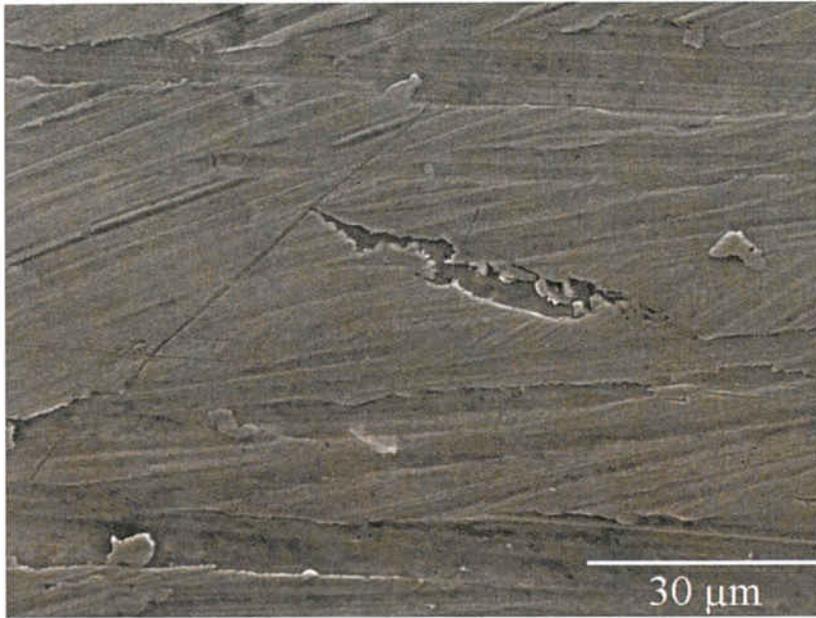


Figura 51-SEM Pagalin®2

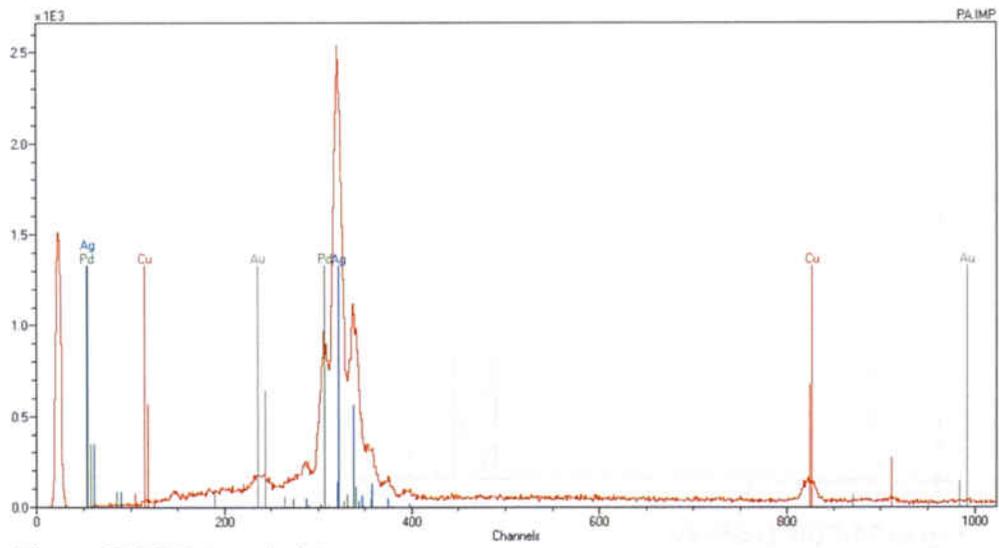


Figura 52-EDS Pagalin®2

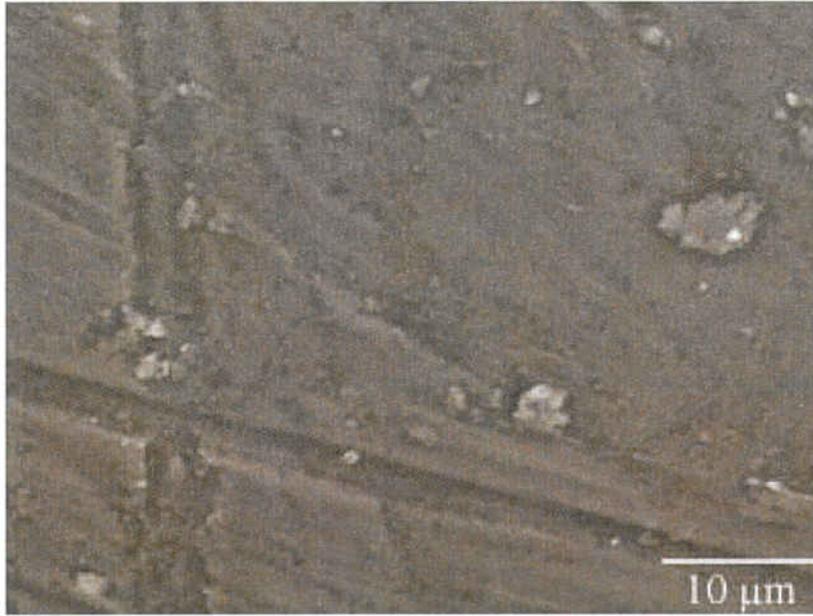


Figura 53-SEM Ti-6Al-4V

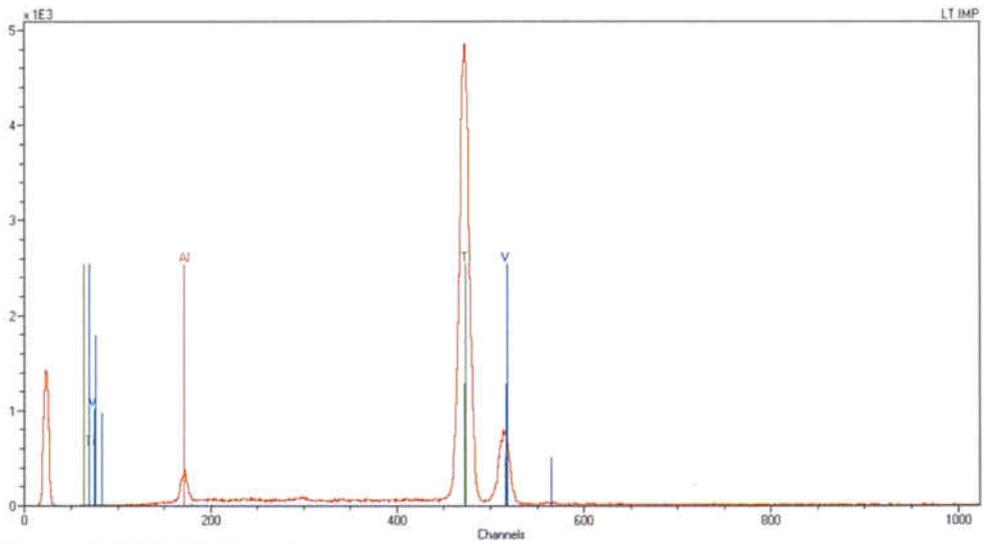


Figura 54-EDS Ti-6Al-4V

*** PUzaf results ***

elem/line	P/B	B	F	c	c(atom)	confid.	h
Ti K-alpha @739.8	1.03520	1.01302	91.29	89.70	+	4.32	
V K-alpha @ 36.0	1.03719	1.01659	4.50	4.16	+	0.67	
Al K-ser @ 21.0	1.01156	1.01279	3.52	6.14	+	0.58	

standardless		99.31	100.00	[

*** PUzaf results ***

elem/line	P/B	B	F	c	c(100%)	confid.	h
Ti K-alpha @739.8	1.03520	1.01302	91.29	91.92	+	4.42	
V K-alpha @ 36.0	1.03719	1.01659	4.50	4.54	+	0.73	
Al K-ser @ 21.0	1.01156	1.01279	3.52	3.54	+	0.33	

standardless		99.31	100.00	[1s]			

Tabla 17-Cuantificación de Ti-6Al-4V

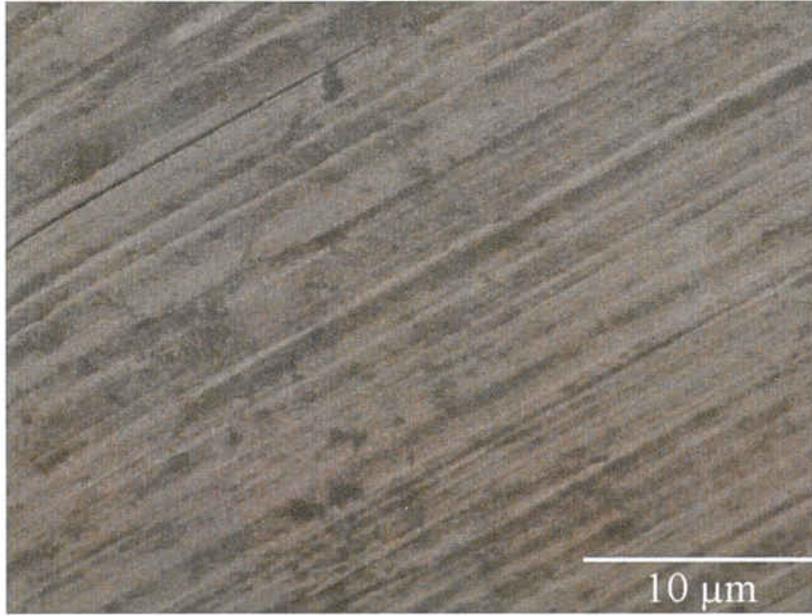


Figura 55- SEM Remanium @2000+

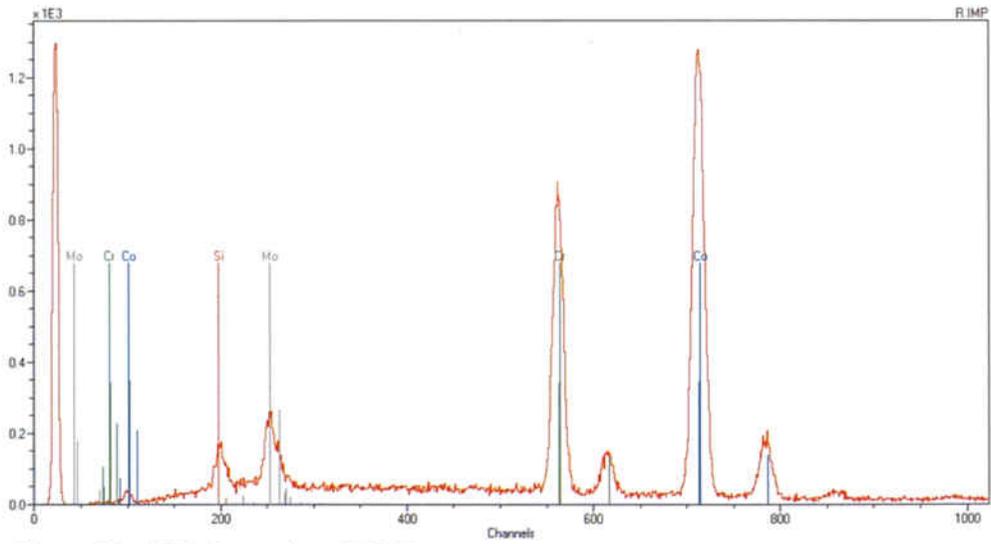


Figura 56- EDS Remanium @2000+

*** PUzaf results ***

elem/line	P/B	B	F	c	c(100%)	confid.	h
Co K-alpha @294.1	1.05184	1.03370	47.67	62.58		+ - 4.01	
Cr K-alpha @146.1	1.04570	1.15566	19.01	24.95		+ - 1.65	
Mo L-ser @ 29.3	1.02431	1.02353	6.87	9.02		+ - 1.12	
Si K-ser @ 15.2	1.01743	1.00907	2.62	3.44		+ - 0.50	

standardless		76.17	100.00				[1s]

*** PUzaf results ***

elem/line	P/B	B	F	c	c(atom)	confid.	h
Co K-alpha @294.1	1.05184	1.03370	47.67	60.39		+ - 3.87	
Cr K-alpha @146.1	1.04570	1.15566	19.01	27.29		+ - 1.80	
Mo L-ser @ 29.3	1.02431	1.02353	6.87	5.35		+ - 0.66	
Si K-ser @ 15.2	1.01743	1.00907	2.62	6.97		+ - 1.02	

standardless		76.17	100.00				[1s]

Tabla 18-Cuantificación de Remaium ®2000+

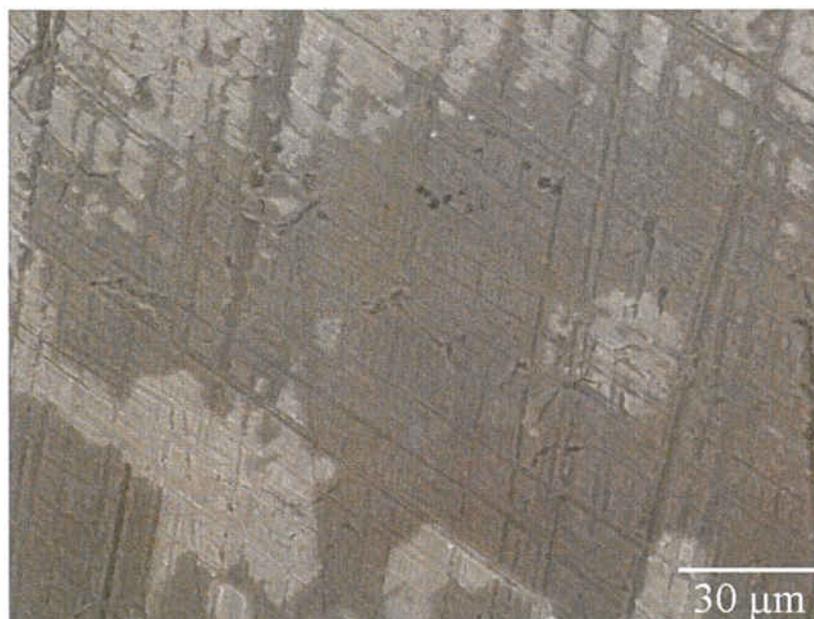


Figura 57-SEM Wironit@extrahart

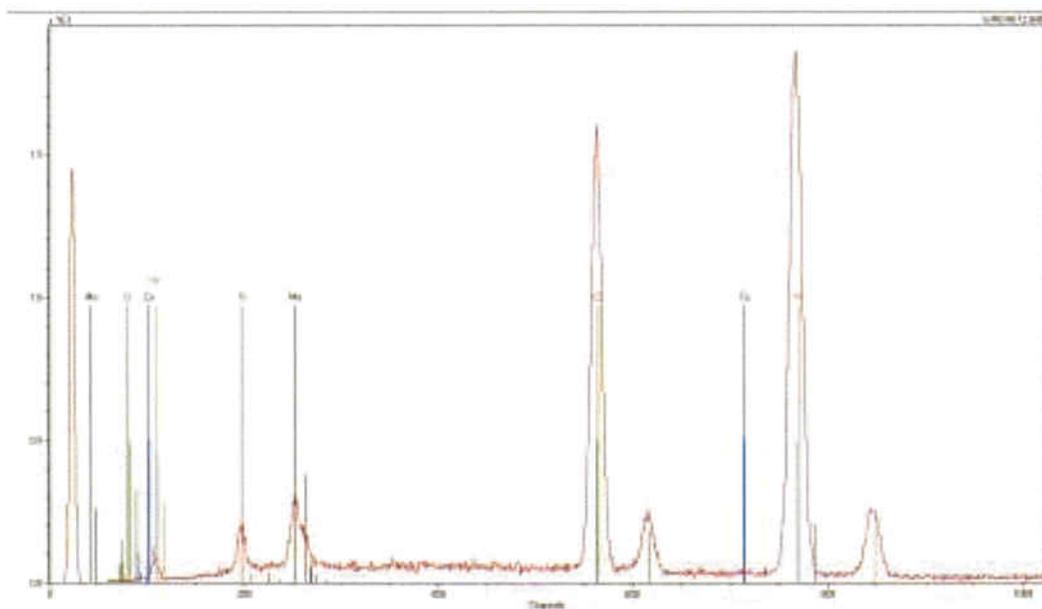


Figura 58-EDS Wironit® extrahart

RONTEC EDWIN WinTools WIRONIT1 22.04.2009 (15:33)

version: 3.1 eng Eo:25.0 keV (TO:35.0 TI: 0.0)

*** PUzaf results ***

elem/line	P/B	B	F	c	c(100%)	confid. h
Ni K-alpha @	506.5	1.04868	1.03697	70.31	65.76	+ - 3.64
Cr K-alpha @	227.4	1.04056	1.15291	26.92	25.18	+ - 1.29
Mo L-ser @	30.2	1.01894	1.02461	7.00	6.55	+ - 0.74
Si K-ser @	15.5	1.01200	1.00833	2.68	2.51	+ - 0.37

standardless		106.93	100.00	[1s]		

Tabla19 – Cuantificación Wironit@extrahart



Figura 59- SEM Ti cp.

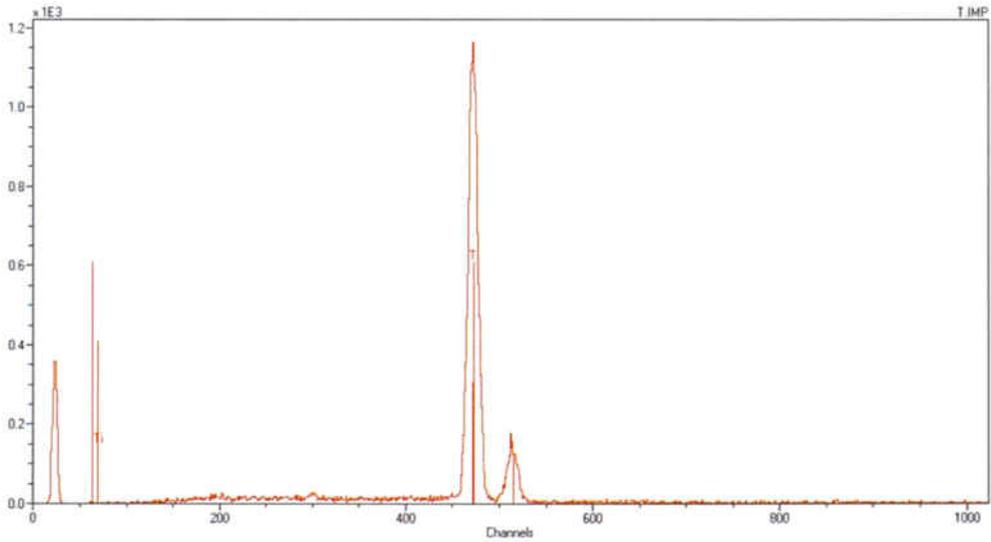


Figura 60-EDS Ti cp.

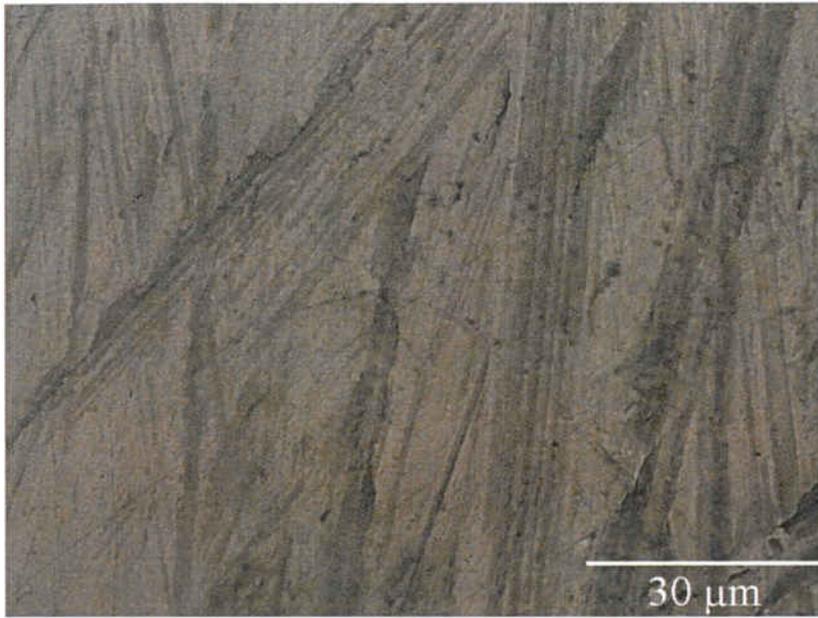


Figura 61-SEM V Gnathus® Plus

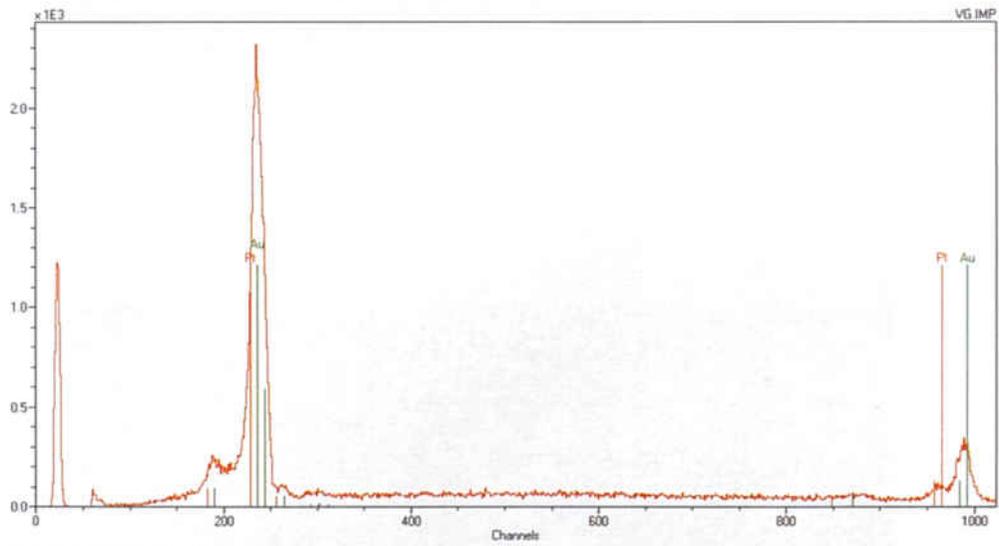


Figura 62-EDS VGnathus® Plus

5.33-Muestras utilizadas en el estudio de la corriente galvánica entre pares
Pares Ti cp (T) y aleaciones dentales nobles y basicas

Par Cerapall®2/Ti cp



Figura 63-SEM Cerapall®2

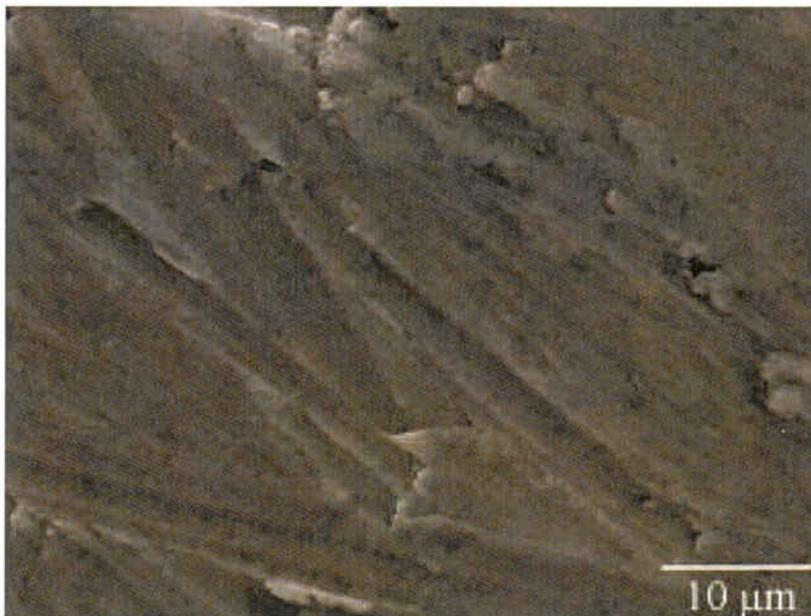


Figura 64-SEM Ti cp.

Par Pontor 2/Ti cp

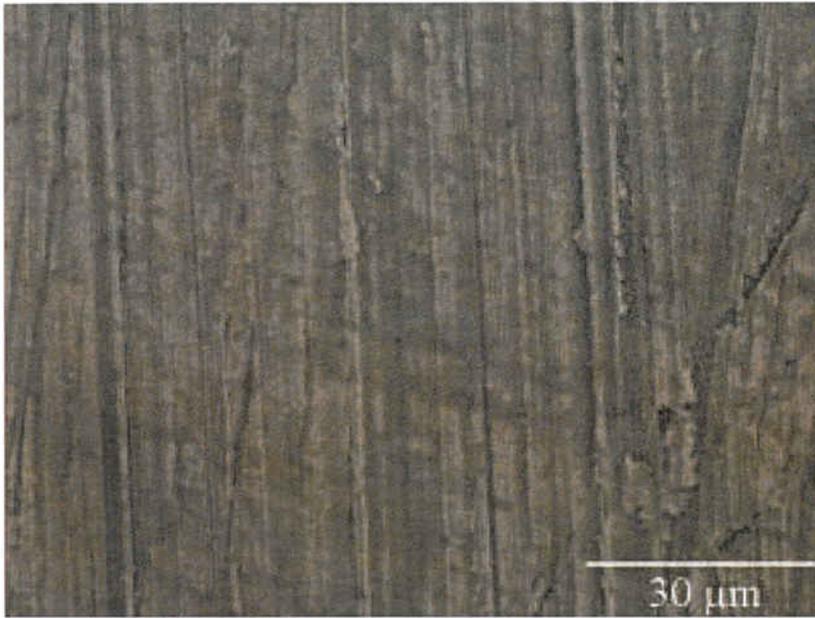


Figura 65-SEM Pontor@2

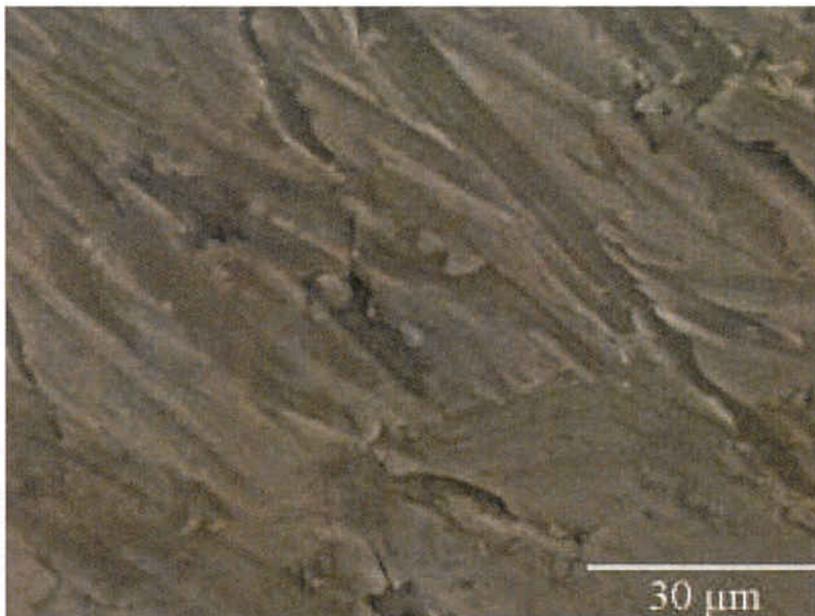


Figura 66-SEM Ti cp.

Par Remanium®2000+ /Ti cp

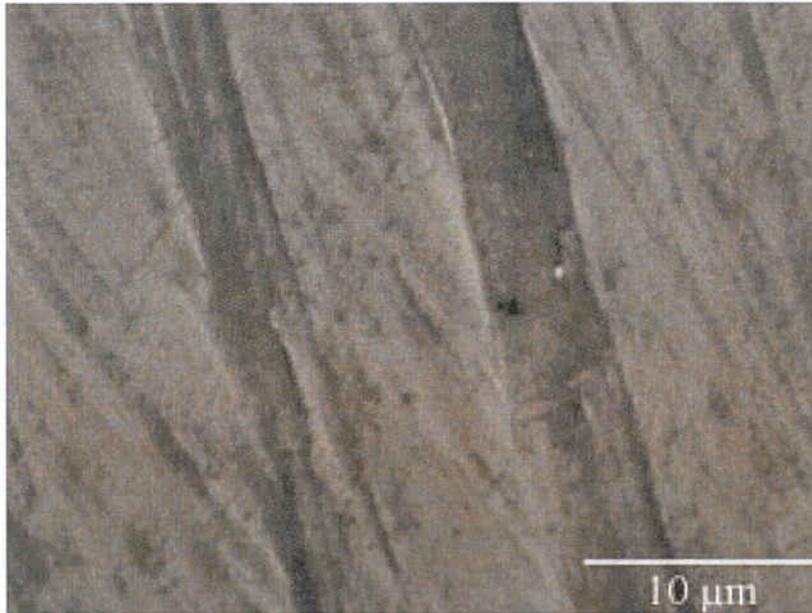


Figura 67 SEM Remanium® 2000+

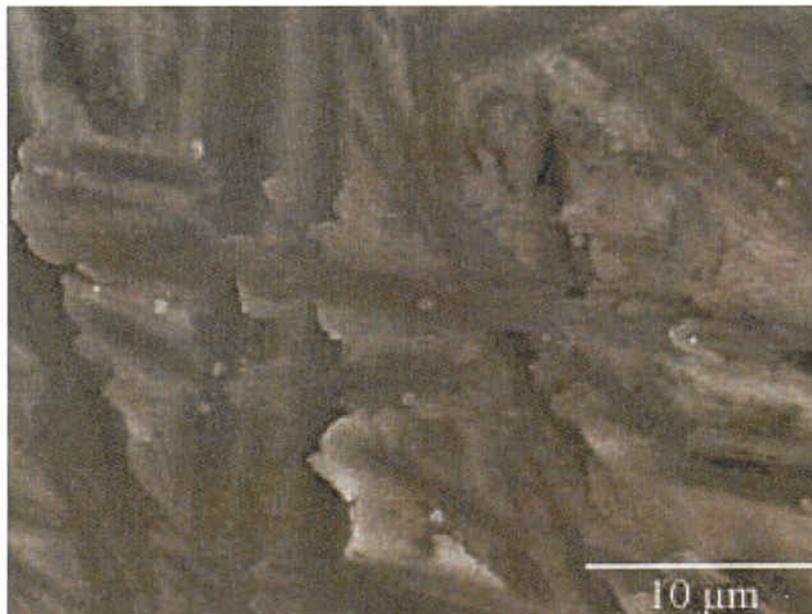


Figura 68-SEM Ti cp.

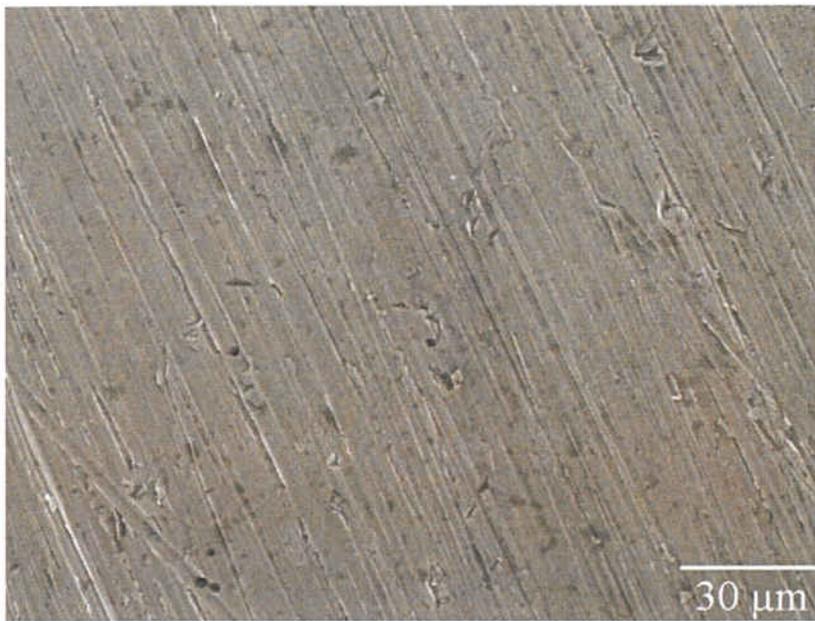


Figura 69-SEM Wironite@extrahart/ Ti cp.

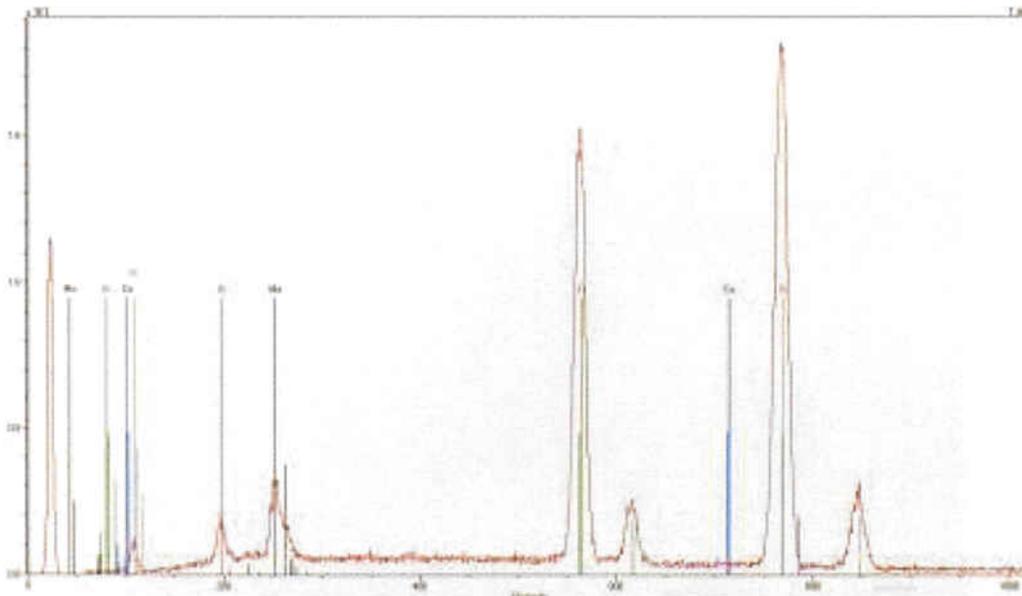


Figura 70- EDS Wironite@extrahart (2)

WIRONIT2 22.04.2009 (15:35)

Eo:20.0 keV (TO:35.0 TI: 0.0)

*** PUzaf results ***

elem/line	P/B	B	F	c	c(100%)	confid.	h
Ni K-alpha @523.2	1.05409	1.03606	89.35	68.82	+ - 4.35		
Cr K-alpha @235.8	1.04600	1.15387	31.98	24.63	+ - 1.40		
Mo L-ser @ 25.0	1.02447	1.02487	6.10	4.70	+ - 0.45		
Si K-ser @ 13.4	1.01755	1.00757	2.40	1.85	+ - 0.27		

standardless		129.83	100.00	[1s]			

Tabla 20 - Cuantificación Wironite® extrahart

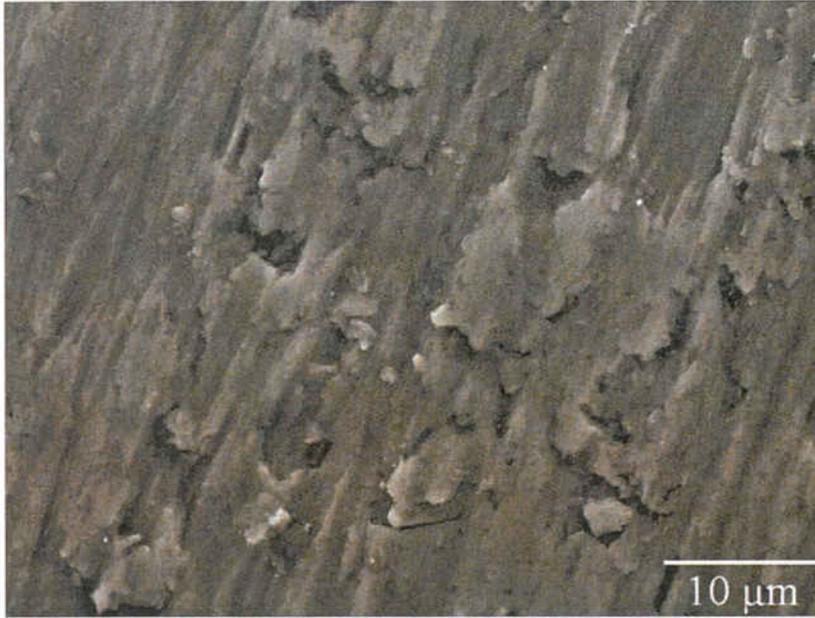


Figura 71 - SEM Ti cp.

Par Pagalin 2/Ti cp

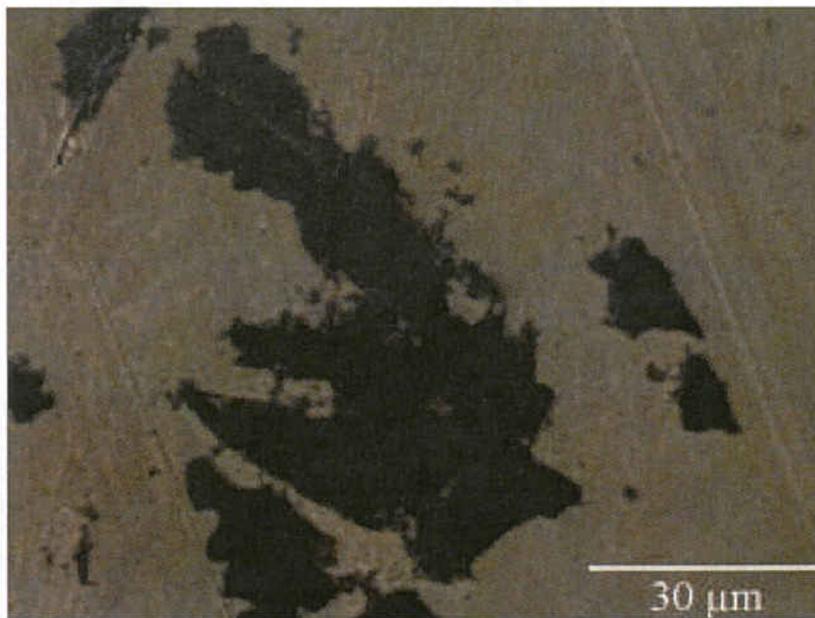


Figura 72-SEM Pagalin@2

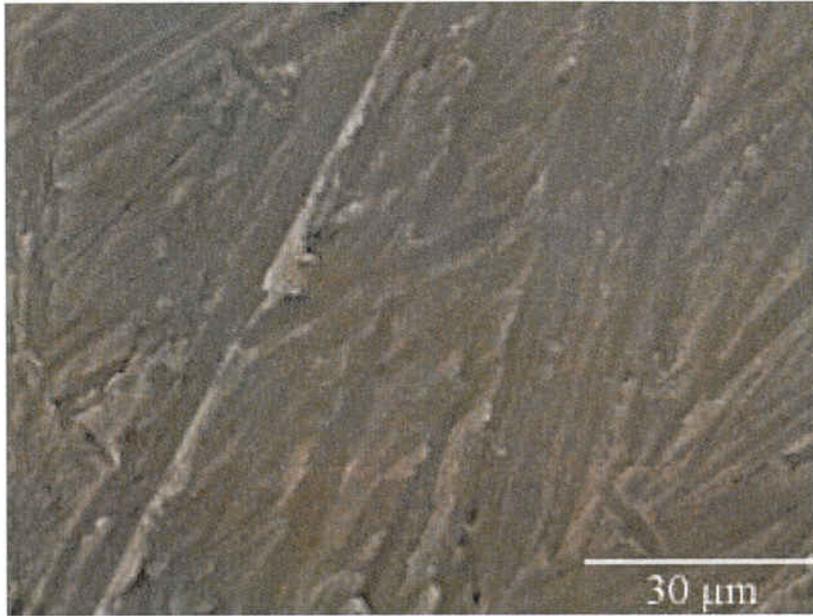


Figura 73 -SEM Ti cp.

Par Amalgama – Dispersalloy®/ Ti cp

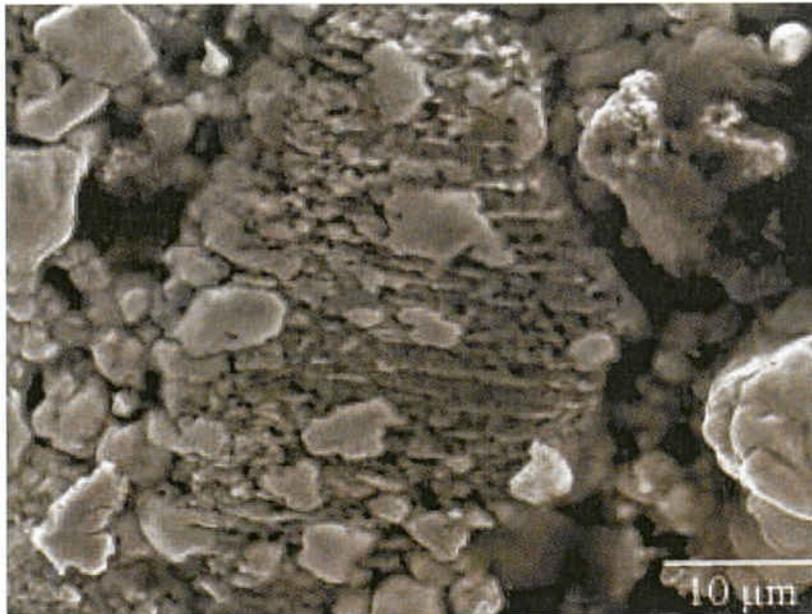


Figura 74-SEM Amalgama-Dispersalloy® (1)

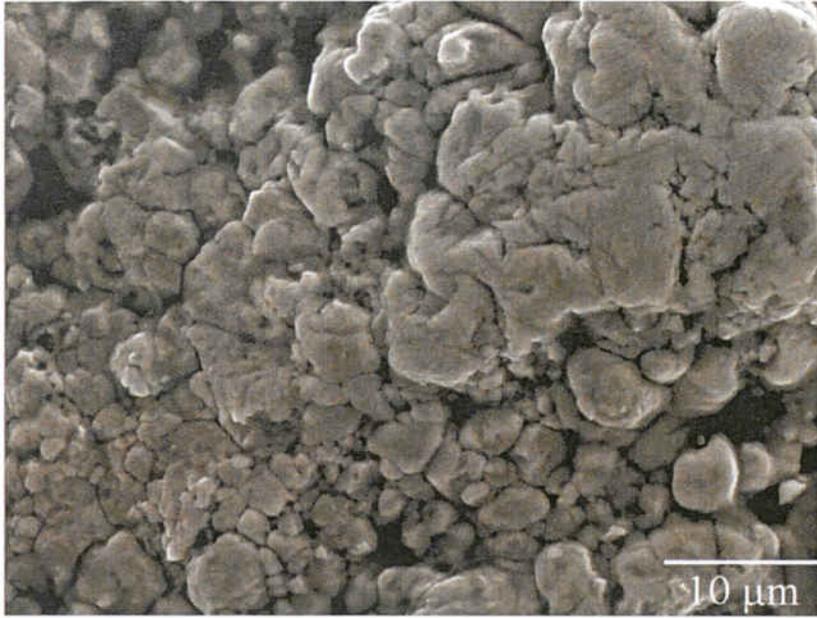


Figura 75-SEM Amalgama –Dispersalloy ® (2)

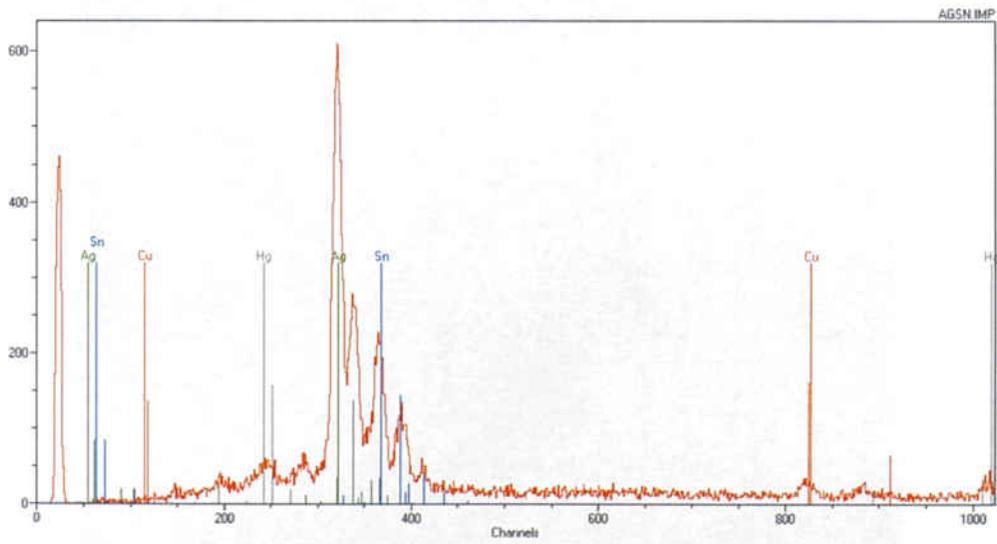


Figura 76 - EDS Amalgama –Dispersalloy ® (1)

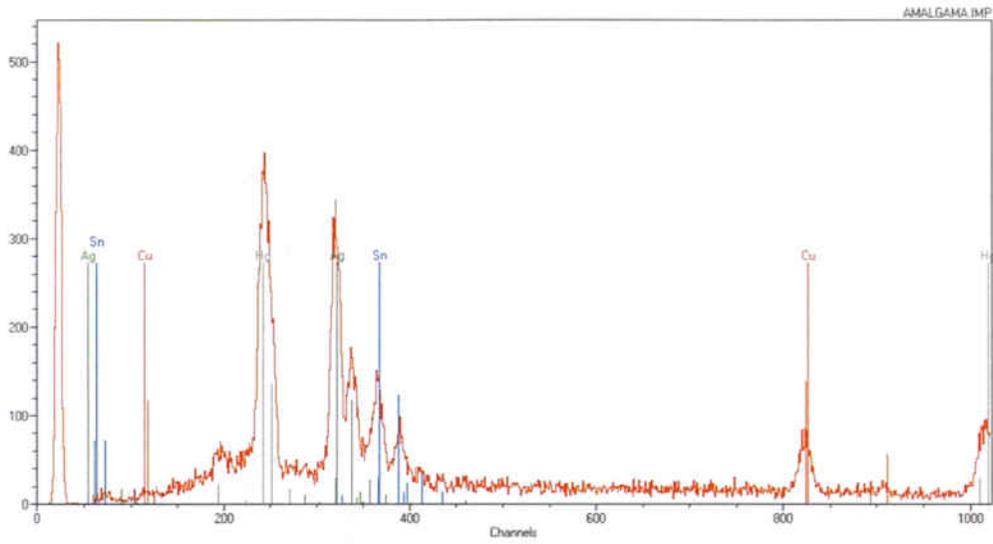


Figura 77 - EDS Amalgama- Dispersalloy® (2)



Figura 78- SEM Ti cp

Par Ti cp/ Ti-6Al-4V

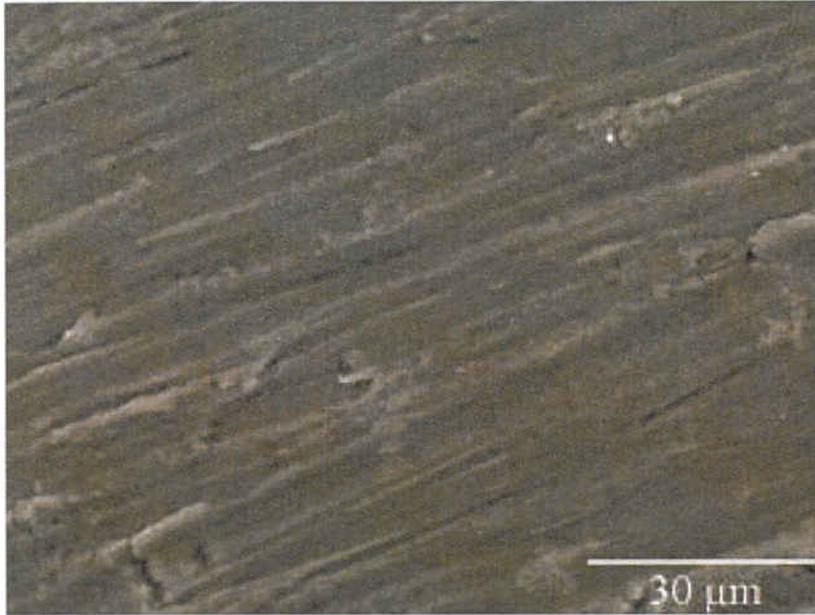


Figura 79-SEM Ti cp.

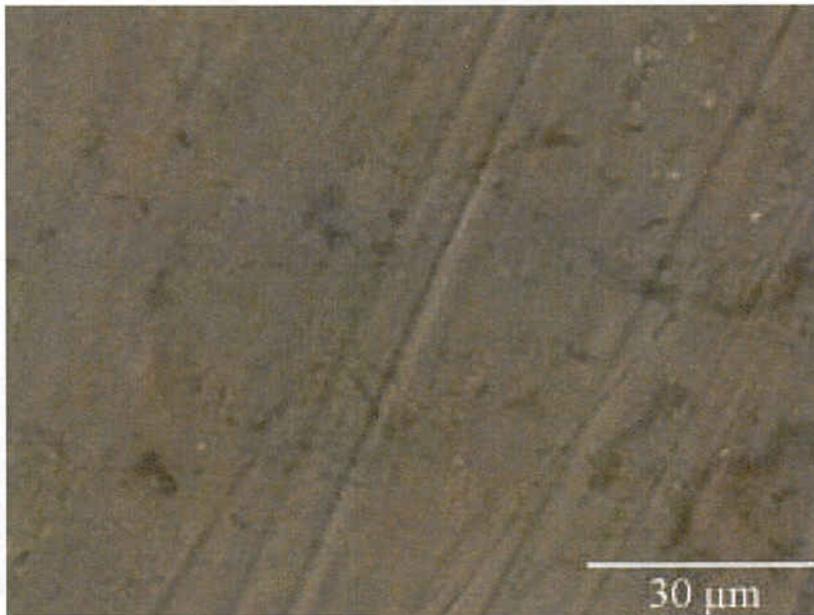


Figura 80-SEM Ti-6Al-4V

5.3.4– Pares Ti-6Al-4V y Ticp/ Aleaciones dentales nobles y básicas

Par Ti-6Al-4V/Cerapall®2



Figura 81-SEM Cerapall®2



Figura 82-SEM Ti-6Al-4V

Par Pontor2 / Ti-6Al-4V

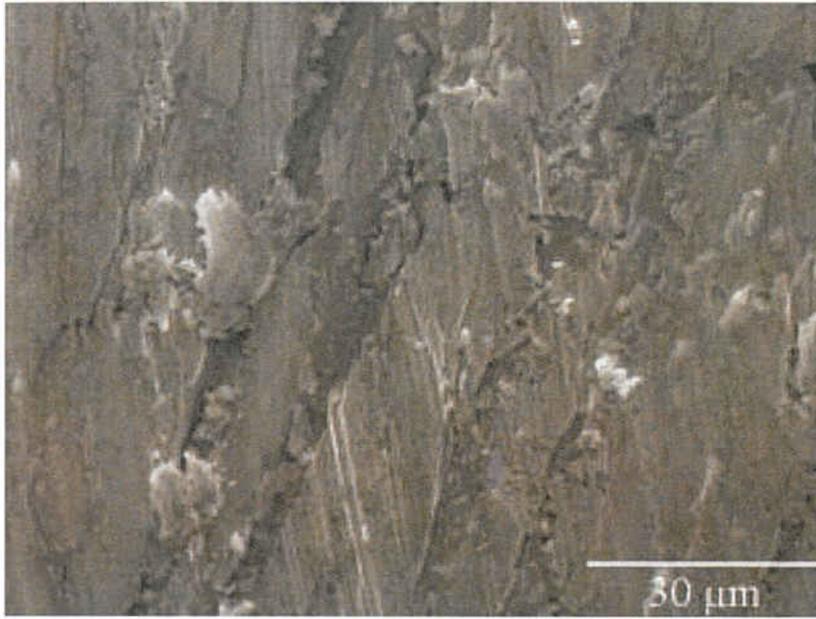


Figura 83- SEM Pontor®2

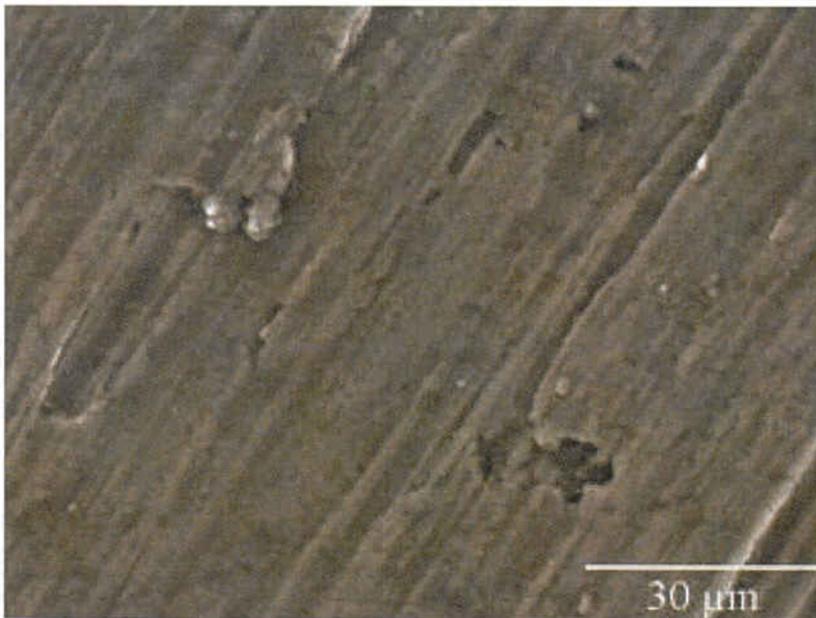


Figura 84-SEM Ti-6Al-4V

Par Pagalin2 / Ti-6Al-4V

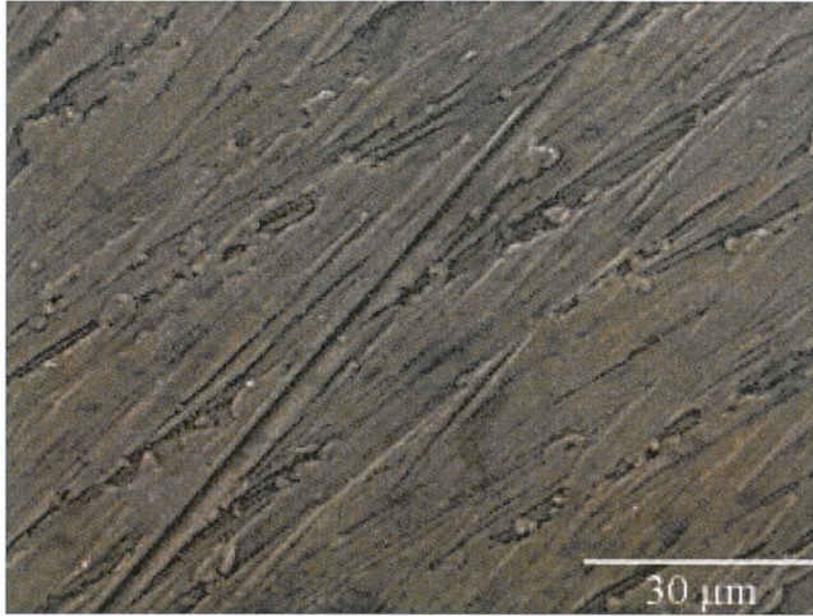


Figura 85-SEM Pagalin@2

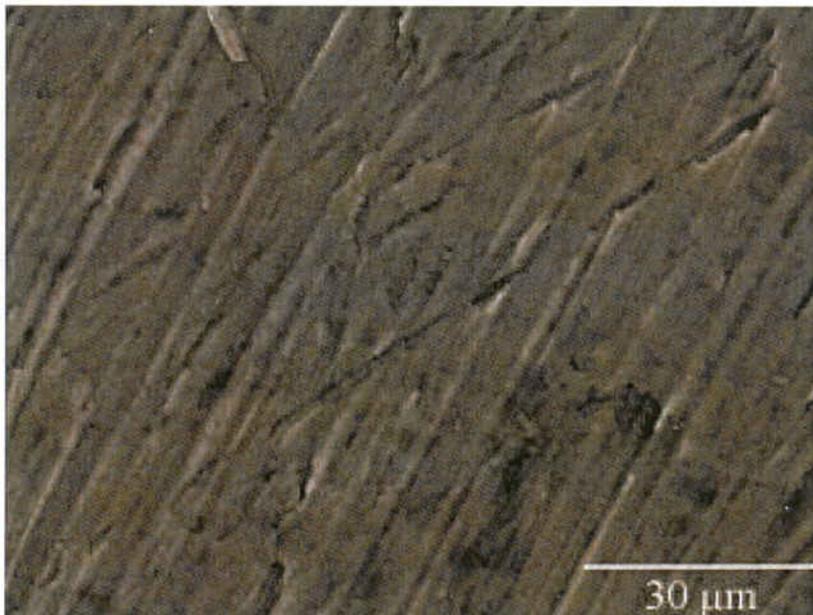


Figura 86-SEM Ti-6Al-4V

Par Wironite®extrahart/Ti-6Al-4V

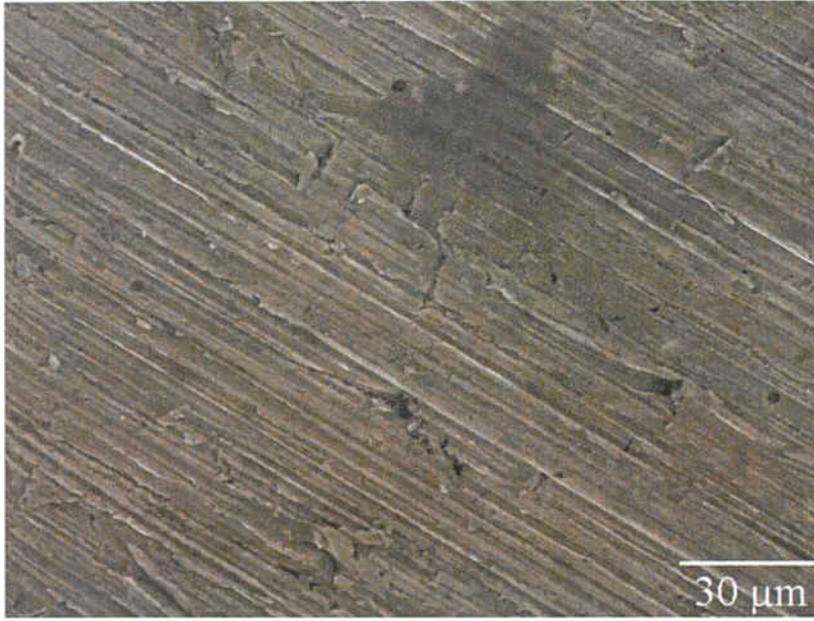


Figura 87-SEM Wironit@extrahart

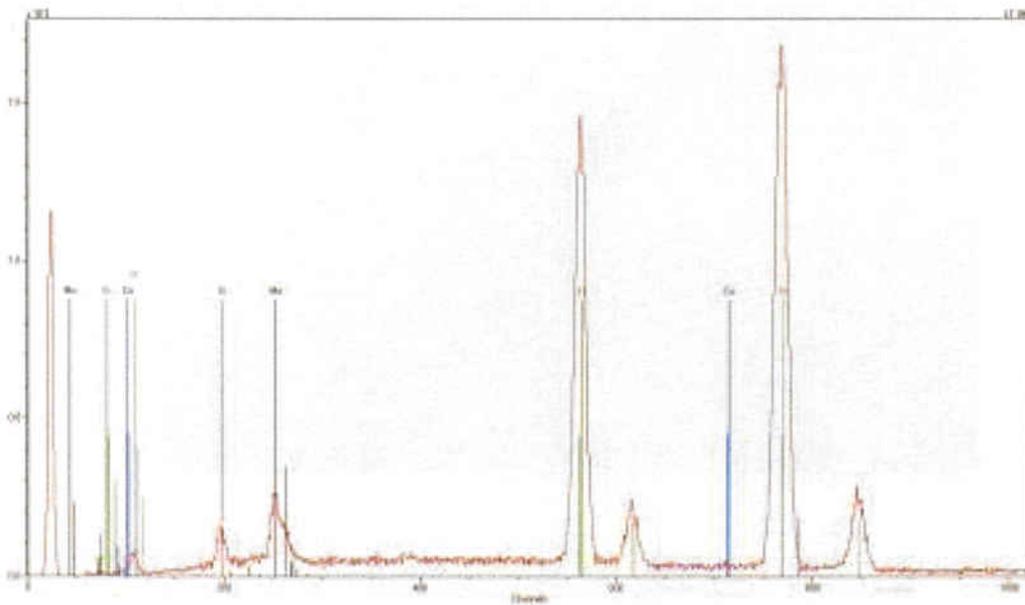


Figura 88-EDS Wironite@extrahart (3)

WIRONIT3 22.04.2009 (15:37)

Eo:25.0 keV (TO:35.0 TI: 0.0)

*** PUzaf results ***

elem/line	P/B	B	F	c	c(100%)	confid.	h
Ni K-alpha @	498.6	1.04868	1.03719	69.15	64.67	+ - 3.55	
Cr K-alpha @	232.9	1.04056	1.14864	27.65	25.86	+ - 1.32	
Mo L-ser @	31.7	1.01894	1.02449	7.33	6.86	+ - 0.76	
Si K-ser @	16.2	1.01200	1.00842	2.80	2.62	+ - 0.33	

standardless		106.93	100.00	[1s]			

Tabla 21 –Cuantificación Wironite@extrahart

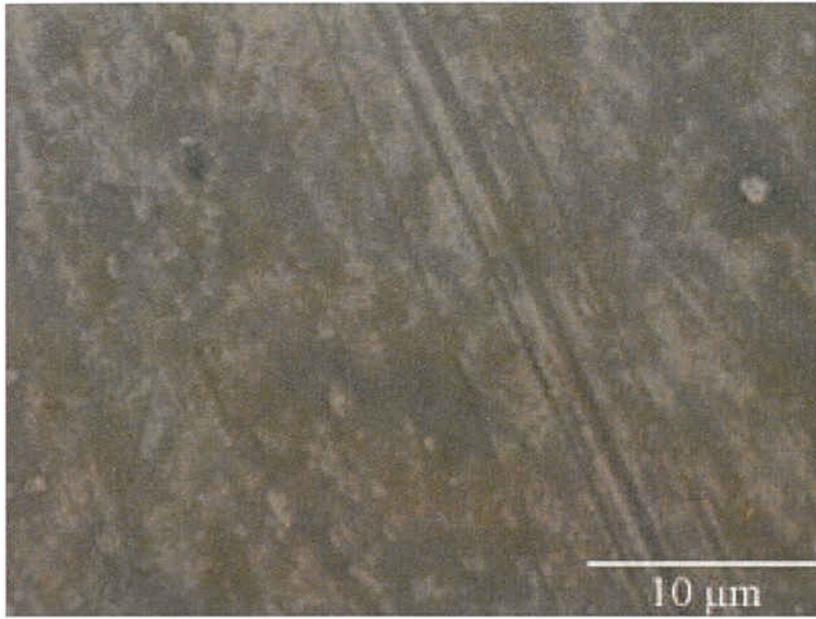


Figura 89-SEM Ti-6Al-4V

Par Amalgama -Dispersalloy®/Ti-6Al-4V

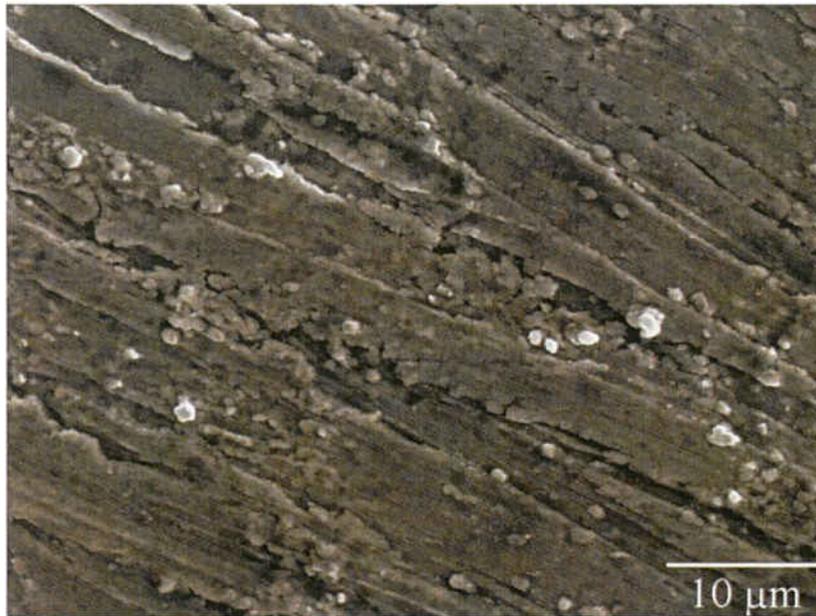


Figura 90-SEM Amalgama -Dispersalloy®

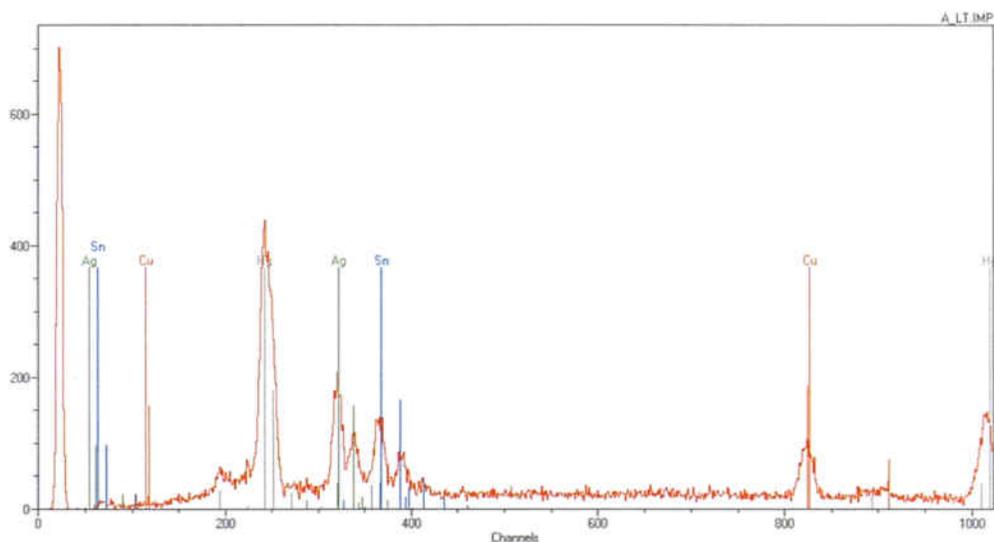


Figura 91-EDS Amalgama-Dispersalloy® (En evaluación la composición de imágenes esféricas y brillantes)

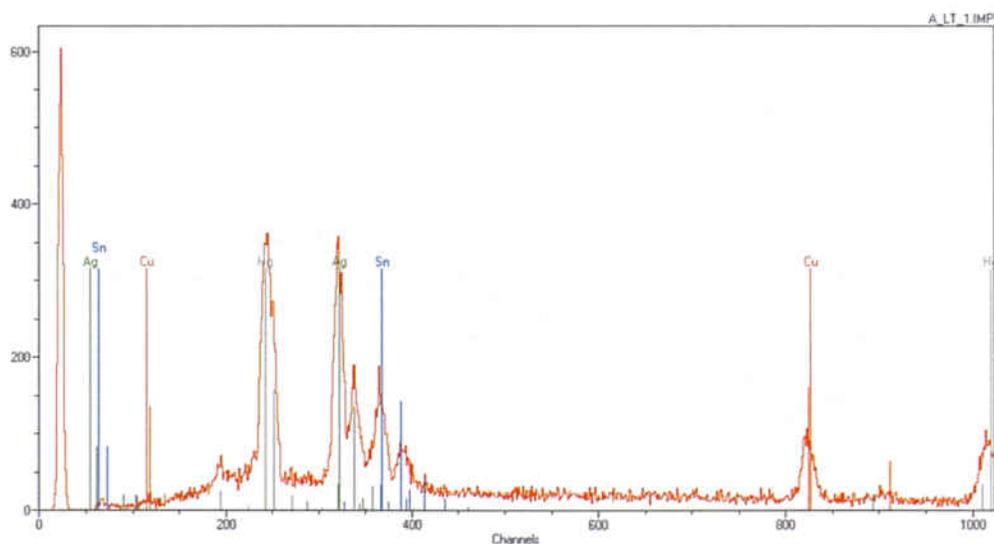


Figura 92- EDS – Amalgama- Dispersalloy® (2)



Figura 93 - SEM Ti-6Al-4V

Par Remanium® 2000+ / Ti-6Al-4V

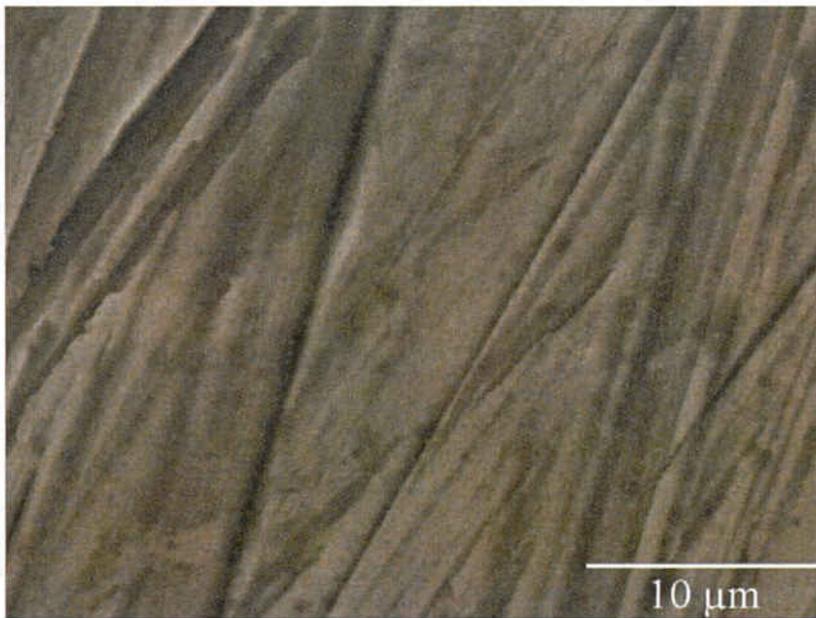


Figura 94-SEM Remanium®2000+

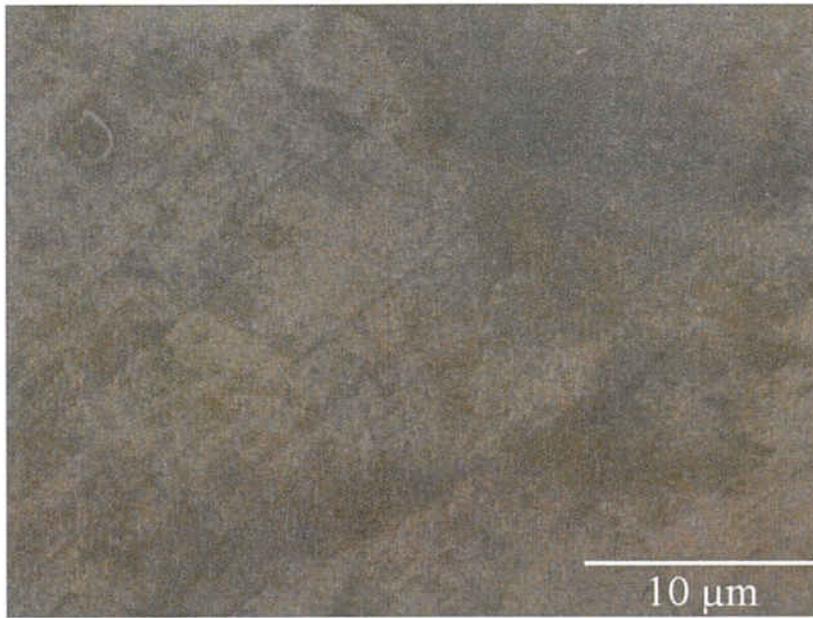


Figura 95 - SEM Ti-6Al-4V

Par VGnatus®Plus/ Ti-6Al-4V

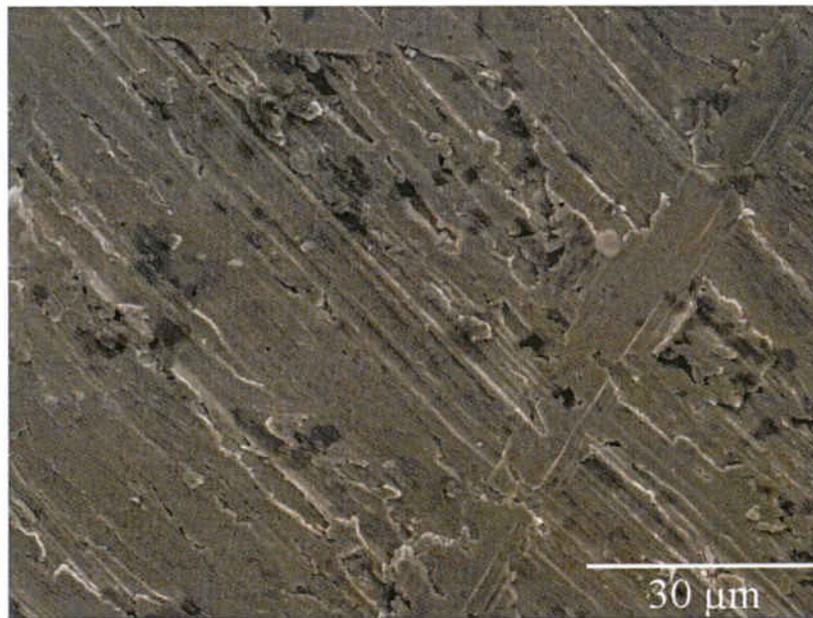


Figura 96-SEM V-Gnathos®Plus

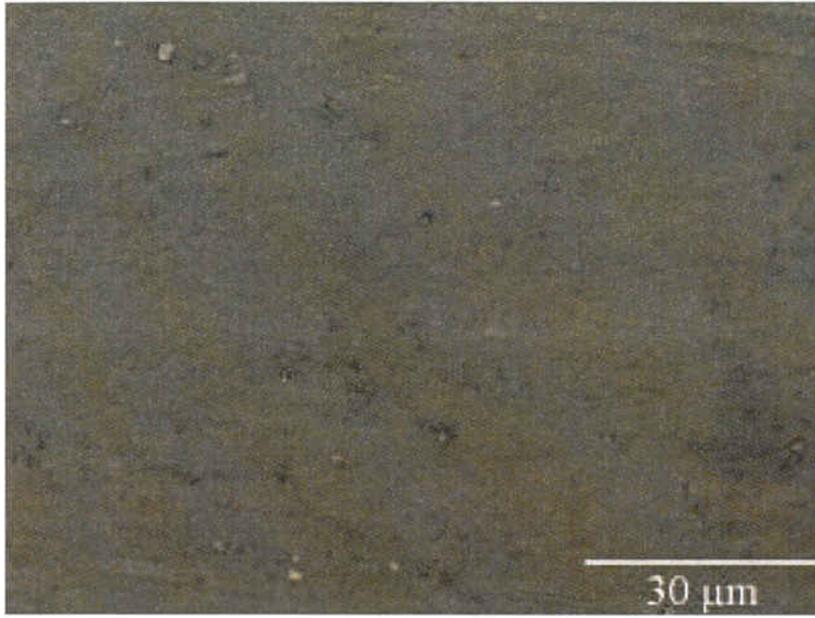


Figura 97 - SEM Ti-6Al-4V

VI
DISCUSIÓN

6- Discusión

6.1- Introducción a la discusión

En esta Tesis se analiza el comportamiento electroquímico de 7 aleaciones metálicas utilizadas en Prostodoncia Dental en contacto con Ti cp y aleación de titanio, Ti-6Al-4V, en saliva artificial a 37°C, en condición de desaireación, similar a situaciones reales que no serán tan inusuales (35, 63, 135,301). Como ejemplo de esta última se citan las áreas bajo la placa bacteriana o áreas límites de algunas restauraciones dentales o incluso prótesis fijas, como la región sub gingival, la zona de contacto entre el reborde cervical de una corona y el implante. (35, 63, 135, 183,302)

Para ello efectuamos los siguientes ensayos:

- a) Estudiar la composición de las muestras y cotejarla con la facilitada por el fabricante mediante microanálisis por rayos X (EDS)
- b) Anàlisis de parámetros de corrosion tras el emparejamento de siete aleaciones dentales con Ticp y Ti-6Al-4V en saliva artificial mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis por rayos X (EDS)
- c) Anàlisis del comportamiento electroquímico entre el Ticp / Aleaciones dentales y Ti-6Al-4V mediante celdas de circuito abierto con la finalidad de determinar la compatibilidad electroquímica

Consideramos que las técnica que hemos empleado para la realización de estos ensayos, in vitro, aportan una información fiable y precisa. Fueron utilizadas por diversos autores a largo de del tiempo (100, 277, 295,296) y no estan en desacuerdo com las normas ASTM 671-81 (reapproved 2009- Standard Guide for Conducting and Evaluation Galvanic Tests in electrolytes)

Creemos también, que el protocolo desarrollado nos permite evaluar nuestros objetivos de manera óptima.

Hemos encontrado después de consultada la bibliografía un número muy escaso de estudios que evalúen el emparejamiento entre una muestra representativa de las diferentes aleaciones metálicas de uso odontológico y las aleaciones con las que se fabrican los implantes dentales; y no hemos hallado ningún estudio previo que evalúe un número de aleaciones tan significativo como el nuestro.

Consideramos importante, que en este capítulo se incluyan aspectos descriptivos de nuestra metodología así como de los resultados obtenidos, ya que ello facilitará y enriquecerá la discusión frente a trabajos de otros autores, que no tienen exactamente la misma metodología que la nuestra. Debido a la complejidad intrínseca de este tipo de investigaciones, apreciamos que la nuestra aporta importantes consideraciones en este campo, las cuáles complementan y amplían resultados obtenidos por otros autores.

6.2. Discusión de la metodología

Previamente, en la fase inicial, estudiamos la estructura de cada material metálico empleado (Ti cp y Ti-6Al-4V, cuatro aleaciones nobles y tres aleaciones no nobles), determinando su composición química y análisis de superficie, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis por rayos X (EDS).

Alternativas a estas técnicas empleadas, tendentes a detectar cambios estructurales son la difracción y fluorescencia de rayos X (DRX y FRX), (296) la fotografía de alta definición y la microscopia óptica. Otra alternativa para determinar la composición química es la dispersión de energías de rayos X (WDS, Wavelength Dispersive Spectrometer)

Hemos elegido SEM y EDS, técnicas utilizadas por otros autores tales como: Ayad MF et al.(277) que preparó las muestras por fundición y tras analizar su superficie mediante SEM y EDS, evaluaron el potencial de circuito abierto entre las muestras y un electrodo de calomelano, en un electrolito de saliva artificial de Fusayama.

.Nadia MT et al (297), incluyeron las muestras en anillos de resina acrílica y tras pulir la superficie expuesta de las muestras las sumergieron en saliva artificial modificada (pH 7,2) y emplearon un electrodo de referencia de cloruro de plata, evaluando las alteraciones producidas durante 24 horas.

Grosogeat et al (100) y Cortada et al (295), en sus estudios también corroboran la fiabilidad de estas técnicas. Esto se debe al hecho de que con el microanálisis de Rx es posible hacer un análisis cualitativo, semicualitativo y cuantitativo de las muestras sin preparación. El único requisito es que la muestra tenga una medida inferior a la del porta-muestras, estableciendo un tiempo de análisis entre 15 y 30 minutos, en función de las dimensiones de la muestra. Esta tecnología nos permite descubrir y cuantificar la composición de todos los elementos de la tabla periódica

La información obtenida mediante la imagen de la muestra por microscopio de transmisión (SEM) junto con la espectrometría de Rx (EDS) equivale a la información obtenida mediante microscopía electrónica analítica (AEM).

En cuanto a la decisión de emplear la saliva artificial empleada para nuestra Tesis debemos puntualizar que:

Souder y Sweeney (298) en 1931, a consecuencia de un trabajo pionero de, fueron establecidas cerca de 60 formulaciones posibles para obtener saliva artificial.

Gal JY et al, 2001, llevaron a cabo sucesivas revisiones de toda la información disponible hasta la fecha, acerca de salivas artificiales. (299)

Las fórmulas de saliva son diferentes en función de los estudios a los que se destinan.

Gal et al. 2001 señalan que muchas de las fórmulas son el resultado de elecciones de componentes más o menos arbitrarios buscando semejanzas con la saliva natural.

También se ha demostrado que algunas veces no es posible obtener soluciones a partir de todos los componentes que forman parte de la saliva natural.

Por ello, resulta bastante difícil percibir si todas las salivas utilizadas se comportan como la saliva natural y también comparar resultados. Quezada Castillo, 1996, (300) y Duffó GS et Quezada Castillo, 2004 (301) considerando la inestabilidad del medio oral y la necesidad de modelizar estudios *in Vitro*, concluyen que será necesario sintetizar una saliva que reaccione de una forma tanto más próxima de la natural cuanto sea posible.

Tras este estudio, los autores proponen una nueva saliva artificial para estudios “in vitro” de comportamientos corrosivos de aleaciones dentales, usando como

punto de partida la solución de Ericsson, por ser la que más semejanza mostró con la saliva natural.

De los argumentos expuestos se derivó nuestra decisión de utilizar este tipo de saliva artificial, propuesta por Duffó y Quesada, ya que es la que reproduce de manera más fiable aquellas situaciones bucales en las que la concentración de oxígeno está muy o totalmente disminuida.

En cuanto a los estudios electroquímicos todos los valores de potencial presentados se refieren, así, en relación al ECS. En las experiencias de monitorización del potencial de circuito abierto y medidas de la variación de la corriente galvánica fueron utilizadas dos células electroquímicas convencionales (7, 10, 20, 69, 229,277-280, 300,301-303)

La monitorización de potencial de circuito abierto se efectuó para todas las muestras (titanio, aleación de titanio, aleaciones dentales nobles y no nobles) durante un período de 24 horas, en saliva artificial.

El comportamiento electroquímico de los pares galvánicos Ti/aleación dental y Ti-6Al-4V/aleación dental se evaluó a través de medidas de variación de la corriente galvánica en función del tiempo, durante un período de 24 horas, integrándose el valor de la corriente obtenida a lo largo de todo el experimento.

En la bibliografía consultada hemos hallado trabajos cuyos métodos son similares: Joo Uh et al (273) miden el potencial de circuito abierto entre aleaciones de oro, cobalto cromo y níquel con implantes de titanio en un electrolito constituido por saliva artificial a 37°C, empleando tests potenciodinámicos y potencioestáticos. Marimón (296) estudió el comportamiento del par galvánico entre aleaciones de cobalto-cromo (Remanium 2000 y Remanium 800, níquel –Cromo (RCSS) , plata –paladio (Jelstar), oro(Pontalor -4) y titanio grado II, utilizando para ello una célula electroquímica con saliva artificial como electrolito y un potencioestado. Gil FJ, Sánchez Soler , Espías y Planell 1999 (30), utilizando un método similar al nuestro estudian la resistencia a la corrosión de seis aleaciones metálicas

evaluando las mediciones de la resistencia a la polarización en un electrolito de saliva artificial a 37°C

Cortada et al 2000 (295) realizan un estudio de cinco materiales para superestructuras de implantes (titanio colado, titanio mecanizado, aleación de oro, de plata – paladio y níquel-cromo) con distintos implantes de titanio (Branemark) analizando diferentes parámetros electroquímicos (E_{corr} y I_{corr}) así como la resistencia a la polarización en un electrolito de saliva artificial.

6.3. Discusión de los resultados

La relación entre el Ti cp., la aleación Ti-6Al-4V y otras aleaciones ha sido estudiada en cuanto a su comportamiento electroquímico por diferentes autores.

Los métodos de estudio han sido similares: análisis de superficie por medio de SEM, determinación de la composición por microanálisis de Rx, utilización de técnicas voltamétricas potenciodinámicas y evaluación de la variación de la densidad de corriente, generalmente en saliva a 37°C.

En cambio, las condiciones de las muestras en cuanto al tipo de material escogido, a las dimensiones y métodos de fabricación, así como del medio, sí han variado, ya que tratándose de estudios *in vitro* es difícil reproducir con exactitud todas las condiciones naturales.

Otros factores influyen en la resistencia a la corrosión de las aleaciones. Así Wataha JC (294) afirma que la estructura de una aleación simple o de múltiples fases, junto con la mayor o menor labilidad de algunos elementos en relación a otros, son factores determinantes respecto a dicha resistencia a la corrosión.

No obstante, y a pesar de las diferencias, los resultados han revelado un patrón de uniformidad que podrá servir de orientación a los profesionales, para la elección de materiales de rehabilitación. (74,147)

En cuanto a los resultados obtenidos mediante la medición del potencial abierto

Comparando las trayectorias, se observa que las aleaciones Dispersalloy® y Wironite®extrahart presentan un inicio y un final similares, aunque la curva sea mucho más accidentada en el caso de la primera. Gilbert et al (293) en un estudio in vivo con referencia a los diversos factores que pueden condicionar el comportamiento coincide y justifica este dato

Ambas presentan al final del test valores más negativos que al principio.

En cuanto a las restantes aleaciones testadas, se observa que a lo largo de las 24 horas existe una tendencia que nos permite agrupar las mismas en función de los resultados.

Las aleaciones del grupo de las aleaciones nobles no presentan todo el mismo modelo de estabilidad.

De este grupo, las aleaciones Pagalin2 y Pontor2 muestran al final de las 24 horas valores más próximos entre sí y diferentes de los de las restantes aleaciones del mismo grupo, respectivamente -0,281 y -0,287 V ECS.

Las aleaciones nobles restantes, V-Gnathus®Plus y Cerapall®2, con valores respectivamente de -0,045 y de -0,058 V/ECS, también presentan un comportamiento semejante entre sí en relación a valores iniciales y finales, pero muy diferente de las aleaciones nobles anteriores. En cuanto a la trayectoria a lo largo de las 24 h, la aleación Cerapall®" presenta una curva más accidentada.

Con respecto a las aleaciones básicas restantes; Ti-6Al-4V y Remanium® 2000+ revelan un comportamiento distinto al de las otras aleaciones no nobles ya citadas y también entre sí. A pesar de que los valores de OCP no son muy distantes, la aleación de titanio presenta valores positivos a lo largo de las 24 horas, que se sitúan en +0,015 V / ECS, mientras que la aleación Remanium® 2000+ presenta valores negativos aunque poco elevados, en torno a - 0,177

Respecto a los resultados obtenidos mediante las curvas de densidad de corriente galvánica hemos observado:

1. La mayoría de las aleaciones nobles y no nobles presentan valores más elevados al ser evaluados formando par con la aleación Ti-6Al-4V, excepción para V-Gnathus® Plus
2. Las aleaciones nobles presentan valores con una variación de corriente muy próxima a cero tanto ante el Ti cp como la aleación Ti-6Al-4V, con excepción de Ceparall®2 que, ante la aleación Ti-6Al-4 V, presenta valores elevados y muy diferentes.
3. Las aleaciones no nobles, Wironite y Remanium 2000, presentan diferencias significativas entre sí, en presencia de Ti-6Al-4V, con valores medios de Q, respectivamente de 3,867 y de 1,494 mC cm⁻². Ante el Ti cp los valores presentan también diferencias mas un poco menores
4. La aleación Dispersalloy ocupa la peor posición no sólo en relación a los valores sino también en relación al tipo de trayectoria.
5. Ante la aleación Ti-6Al-4V se observa que, a pesar de formar parte del grupo de las aleaciones nobles, la aleación Cerapall presenta valores de densidad de corriente galvánica que la aproximan más a las aleaciones no nobles

En relación a los resultados obtenidos mediante el análisis de superficie por SEM y EDS con respecto a los resultados obtenidos por otros autores, se observan numerosas coincidencias por más que las metodologías utilizadas puedan no ser exactamente las mismas. (273,290, 295, 297, 302,303)

Pueden observarse en las muestras analizadas por SEM heterogeneidades superficiales, que no obstante son distintas de los accidentes cavitarios que en algunas muestras revelan signos de corrosión localizada. El acabado superficial de todas las muestras, diferentes en cuanto a su constitución y dureza, fue efectuado siguiendo el mismo protocolo.

El análisis EDS es semicuantitativo, por lo que pueden aparecer diferencias en las muestras manipuladas en relación a una cuantificación estándar.

Estas alteraciones se deben a diferencias de densidad y peso atómico entre los elementos de las muestras preparadas para el trabajo.

La técnica ZAF permite corregir la ecuación que calcula la concentración de los elementos en la muestra y que da una estimación de elementos presentes en las muestras durante un periodo de exposición definido

$$C_{\text{Sepec}} = N_{\text{Sepec}}/N_{\text{Std}} \times C_{\text{Std}} = K \times C_{\text{Std}}$$

C_{Sepec} = concentración de los elementos de la muestra

C_{Std} = concentración de los elementos de la muestra estándar

N_{spec} y N_{Std} = picos formados en el intervalo de tiempo de exposición de las muestras.

La técnica de corrección ZAF utiliza tres factores:

Z- nº atómico del elemento – relacionado con la eficiencia con que cada elemento genera Rx, dependiendo de la profundidad a la que penetran los electrones en la muestra antes de perder la capacidad y la energía para excitar más Rx, así como de los electrones que se pierden sin excitar RX

A - absorción. La cantidad de Rx que emergen de la muestra es, el resultado de la distancia que han recorrido en el sólido y de la reducción resultante de la absorción

F – Fluorescencia- La fluorescencia no puede surgir en un elemento puro, pero si la muestra contiene varios elementos este efecto deberá ser considerado, sobre todo cuando están presentes elementos de nº atómico semejante, como por ejemplo la presencia de Cr=24, Mn=25, Fe= 26, Ni=28.

La pureza de un elemento puede ser evaluada calculando su ratio mediante la siguiente fórmula:

$$C_{\text{Sepec}} = K \times Z \times A \times F$$

Los valores calculados de esta forma son reintroducidos en la ecuación

$C_{\text{Sepec}} = N_{\text{Sepec}}/N_{\text{Std}} = K \times C_{\text{Std}}$ obteniéndose así valores que, a pesar de no ser totalmente precisos, son muy aproximados.

Amalgama / Ti cp y Amalgama / Ti-6Al-4V – Se observan signos evidentes de destrucción de la estructura superficial, presentando con el Ti cp, liberación de mercurio de la aleación y con la aleación Ti-6Al-4V separación de fases de la amalgama (que por EDS se comprueba ser AgHg y AgSn).

Ceparall® / Ti cp y Ceparall® / Ti-6Al-4V – Son identificadas cinco imágenes, de color negro, de aspecto cavitario (se percibe profundidad), con límites bien definidos, situadas en el centro de la imagen SEM en el caso de la muestra Cerapall / Ticp y menores y más dispersas en el par Cerapall / Ti-6Al-4V. Se encuentran también diferencias en los análisis EDS antes y después de efectuados los tests electroquímicos

Remanium®2000 / Ti cp y Remanium®2000 / Ti-6Al-4V – No se observan alteraciones significativas.

Wironite® extrahart / Ti cp y Wironite® extrart/ Ti-6Al-4V - No se observan alteraciones significativas excepto algunas manchas probablemente de oxidación en la muestra de Wironite de el par Wironite® extrart/ Ti-6Al-4V. Analizada cuantitativa y cualitativamente la aleación Wironite® extrart por microanálisis de Rx, se encontró una gran discrepancia entre los datos de composición mencionados por el fabricante y la realidad. Así, si el fabricante la presenta como una aleación Cromo-Cobalto-Molibdeno sin níquel ni berilio conforme a ISO 6871-1 y en la muestra del lote en el análisis EDS fue encontrado níquel (63,72 a 68,82%) pero no Cobalto, presentándose como una aleación Ni-Cr-Mo. Pontor® / Ti cp y Pontor2 Ti-6Al-4V – Sin alteraciones significativas con el Ti cp. Por el contrario si se observan signos de destrucción superficial en el par formado con la aleación de titanio.

Pagalin® / Ti cp y Pagalin2 /Ti-6Al-4V– En el par formado con titanio se observan manchas que sugieren oxidación, eventualmente relacionadas con el almacenamiento de las muestras. Además de esas manchas se constatan signos de destrucción de superficie generalizados, encontrados en los dos pares.

V-Gnathus® Plus/ Ti cp y V-Gnathus®Plus /Ti-6Al-4V – sólo se observan alteraciones de superficie en el par constituido con la aleación de Ti cp.

El galvanismo entre aleaciones ricas en Oro y Ti cp es despreciable esto coincide con Karov (78) y Scharnweber (148)

Esta evidencia ha sido apoyada posteriormente por varios trabajos. Así Oh et al (309) constata que el emparejamiento entre el Titanio y las aleaciones de Oro estudiadas han revelado una gran resistencia a la corrosión y niveles de toxicidad semejantes a los del Ticp..

Yamazoe et al (172) se refiere a una nueva aleación con resistencia a la corrosión mejorada por la adición de otro metal noble, el platino.

Demonn (44) confirma también la elevada resistencia del Oro a la corrosión. Ravanholt et al (310) incide en que la resistencia a la corrosión puede ser influenciada por la presencia de metales nobles así como oro y paladio en la composición de las aleaciones

Las aleaciones de Plata/Paladio presentan valores bajos de corriente, no siendo por ello muy significativos los efectos de la corrosión estos datos coinciden con Canay (311) y Viennat (312).

La aleación noble Cerapall®2, cuyos valores de OCP no son muy diferentes de la aleación Noble V-Gnathus®Plus, presenta un comportamiento al ser evaluada la densidad de corriente, aproximándose a las aleaciones no nobles.

El resultado es apoyado por el hecho de que el contenido del oro presente en esta aleación es relativamente bajo. De acuerdo con algunos estudios, la resistencia a la corrosión puede estar influenciada también por la presencia y contenido del oro. Lo cual vuelve a coincidir con Demonn, Ravanholt y Tuna (44, 310,313)

En relación a las aleaciones nobles, las diferencias encontradas en nuestro estudio están sustentadas por un trabajo realizado por Tuna et al que asocia

las aleaciones nobles y intenta clasificarlas de acuerdo con su resistencia a la corrosión. (314)

De las aleaciones no nobles, la aleación de Remanium® 2000 + presenta valores bajos de corriente formando par con el Ti cp.

Hultstrom et al (315) coinciden para los pares formados con Ti cp y aleación Ti-6Al-4V existe diferencia significativa entre las aleaciones Remanium®2000+ y Wironite®extrahart especialmente para el par con Ti cp.

También en el análisis microscópico se observa una pequeña alteración. Estas diferencias pueden ser explicadas por la cuantificación de la aleación Wironite®extrahart utilizada en este estudio, ya que esta aleación está constituida por Ni-Cr-Mo y no por Co-Cr-Mo.

Las aleaciones Ni-Cr presentan menos resistencia a la corrosión y mayor liberación de iones. Tuna et al (314) detectan unos valores similares a los nuestros

La aleación para amalgama, Dispersalloy® es la que presenta valores de corriente más elevados. Certosimo (11), Scharnweber (148) y Ravanholt (316), coinciden en este aspecto y asimismo los refrendan mediante los datos obtenidos por el análisis de superficie y por microanálisis de Rx.

A pesar de que nuestro trabajo está dedicado al estudio del comportamiento corrosivo entre variadas aleaciones en proximidad del Ti cp y de la aleación Ti - 6Al-4V, consideramos pertinente que al estudiar esta aleación se haga referencia a situaciones similares estudiadas sobre la relación de la amalgama con otras aleaciones diferentes al Titanio o a la aleación de Titanio y que comprueban su reducida resistencia a la corrosión. Tests semejantes, efectuados entre amalgama y aleaciones de Cr – Co, han demostrado situaciones de galvanismo con liberación de iones al medio, siendo aconsejada una planificación adecuada en la elección de materiales para rehabilitación.

Ciszewski et al (7) en su estudio llevado a cabo igualmente entre pares formados por amalgama y aleaciones de cromo-cobalto concluyen que también

en estas circunstancias los valores de densidad de corriente son altos y que surgen consecuencias del fenómeno corrosivo con liberación de iones a la saliva.

Por lo que se refiere a la diferencia encontrada entre los pares formados con las diferentes aleaciones y el Ti cp y las mismas y la aleación Ti-6Al-4V, en que los valores de corriente son superiores en la última situación, existen trabajos que refieren una mejora de la resistencia a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V cuando sobre ella se coloca una película de óxido de titanio, justificando así las diferencias encontradas con el trabajo de Karpagavalli (69)

La búsqueda bibliográfica que sirvió como soporte a este trabajo permitió también sintetizar información acerca de los efectos de los diversos metales utilizados en rehabilitación oral en el organismo o por acción de los iones liberados a consecuencia de las situaciones de corrosión o incluso por evaluación directa del efecto de los mismos en cultivos celulares.

Fue, así, posible conocer los efectos de citotoxicidad de varios de esos materiales.

Existen estudios que intentan asociar la liberación de iones de vanadio y de aluminio (a partir de dispositivos confeccionados con Ti-6Al-4V) con efectos indeseables en el organismo, sobre todo en determinadas condiciones, si bien las conclusiones revelan que los niveles de iones liberados no son tóxicos. No obstante, el hecho de que esos estudios hayan sido realizados *in vitro* aconseja el empleo de una gran prudencia en la extrapolación de esta información. Morais et al (317)

En relación al efecto de la liberación de iones, otro estudio llevado a cabo con aleaciones nobles y no nobles refiere que la liberación diaria a partir de los dispositivos se sitúa por debajo de los valores ingeridos tolerados por el organismo. López –Aliás JF et al (318)

Aleaciones antiguas de titanio, de las cuales el Ti-6Al-4V, y otras nuevas aleaciones han sido estudiadas en cuanto a su toxicidad, con intervalo de algunos años, evaluándose el efecto sobre elementos celulares; las

Conclusiones de esos estudios revelan que la citotoxicidad entre las nuevas aleaciones y la de Ti-6Al-4V, incluso el Titanio cp no son diferentes, con variaciones escasas; siendo estas nuevas aleaciones alentadoras por su alta resistencia a la corrosión. Kim TI et al (319) y Koike M et al (320)

Ha sido estudiado el efecto de iones metálicos liberados a partir de implantes ortopédicos, compuestos por tres tipos de aleaciones: Ti-6Al-4V, Co-Cr-Mo y Acero inoxidable (319). Las conclusiones obtenidas sugieren que las aleaciones Cr-Co-Mo y de acero están asociadas siempre a una toxicidad más moderada, mientras que la toxicidad de la aleación de Ti-6Al-4V está relacionada con la concentración más elevada de iones en las aleaciones estudiadas. Puleo DA et Huh WW. (321)

El conocimiento del efecto antibacteriano de prótesis intraóseas revestidas en plata planteó la cuestión del efecto de la plata en el comportamiento de los osteoblastos y en la osteointegración de los implantes. Fueron entonces comparados los efectos de la plata y del Ti-6Al-4V sobre líneas celulares de un osteosarcoma humano, evaluando el grado de proliferación celular y la producción de osteocalcina. Las conclusiones de este estudio revelaron que la plata en dosis de 5 a 10 mg activaba la producción de osteocalcina más que las mismas dosis de Ti-6Al-4V.

A dosis más elevadas, de 20 a 25 mg, la plata no es citotóxica y estimula la osteogénesis, pero la aleación Ti-6Al-4V es citotóxica en estas mismas dosis. También en este estudio se asocia la toxicidad de la aleación Ti-6Al-4V al valor de la concentración presente en el medio. Hards Jendrik et al (322)

Otro estudio comprueba la liberación de iones a partir de la aleación Ti-6Al-4V, pero también aquí la relación concentración / efecto está implícita, pues asocia los efectos sobre la proliferación de osteoblastos y su diferenciación a la concentración de iones en el medio. Añade sin embargo un nuevo dato: los iones de Aluminio influyen en los de Titanio en el efecto sobre la proliferación celular y la resolución puede pasar por un tratamiento térmico de superficie del dispositivo de Ti-6Al-4V, que desencadenará la formación de una película de cerámica que lo impermeabilizará. Saldana L et al (323)

Otro estudio muestra que de la asociación de titanio con oro resulta una aleación con excelentes propiedades químicas y también compatibilidad celular. Takahshi et al (324,325)

Al comparar algunas aleaciones utilizadas en rehabilitación dental, entre ellas Ti-6Al-4V y Titanio cp., obtenidas por proceso de fundición, los autores del trabajo concluyeron que las aleaciones de titanio no son tóxicas en comparación con las de Ni-Cr-Be, que sí lo son, lo que estaría relacionado con la composición de la aleación y no con los procesos de fundición. Faria et al (326,327)

Si bien no hemos cuantificado la liberación de iones metálicos, creemos que nuestro estudio está muy relacionado con estos parámetros de biocompatibilidad, ya que conociendo la composición de una aleación, su comportamiento electroquímico frente a los implantes de titanio y las variaciones en cuanto a su estructura superficial, podremos prever cuál o cuales serán los elementos liberados al organismo y de esta forma intuir el posible comportamiento citotóxico que esta aleación podría ocasionar al ponerla en contacto con el titanio o la aleación de Ti-6Al-2V

VII

CONCLUSIONES

7.1- Conclusiones

1-El Titanio cp y la aleación Ti-6Al-4V presentan un elevado grado de resistencia a la corrosión electroquímica, tanto en presencia de materiales metálicos nobles como no nobles. Siendo superior la del Ti cp.

2- De todas las aleaciones testadas, el Pagalin® y Pontor® y V-Gnathus®Plus fueron las que demostraron el mejor comportamiento en nuestro estudio

3- Las aleaciones de Pagalin® y Pontor® más adecuadas para confeccionar estructuras sobre implantes de Ti cp

4- La aleación V-Gnathus®Plus resulta la más idónea para estructuras sobre Ti-6Al-4V

5- La aleación Cerapall®2, la cuarta de las aleaciones nobles, por presentar valores medios de carga ($Q/mCcm^2$ con diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$), podrá estar indicada para estructuras sobre implantes de Titanio puro, pero no de Ti-6Al-4V.

6-La aleación Remanium®2000+ (Cr-Co) por el comportamiento demostrado está indicada para confeccionar estructuras tanto sobre implantes de Ti cp como sobre implantes de Titanio cp como sobre implantes de la aleación ti-6Al-4V.

7-El comportamiento de la aleación Wironit®extrahart indica que debe ser evitada en la confección de estructuras sobre implantes de Ti-6Al-4V

8- La presencia de amalgama cuando coexisten Titanio o Ti-6Al-4V deberá ser desaconsejada

9- En los tests electroquímicos efectuados se observa que la mayoría de las aleaciones testadas presenta valores de densidad de corriente más elevados al ser testadas con la aleación Ti-6Al-4V.

10- Ante lo expuesto, consideramos que la elección de los implantes confeccionados con la aleación Ti-6Al-4V deberá ser ponderada, y en el caso

de ser escogidos, deberá ser cuidadosa la elección de aleaciones para la confección de estructuras sobre estos implantes.

11- El análisis por EDS ha permitido obtener explicaciones e justificaciones para el comportamiento de las aleaciones Cerapall® (noble) y Wironite®extrahart (no noble)

12- El análisis por SEM ha permitido confirmar los resultados obtenidos en los testes el

BIBLIOGRAFIA

Bibliografia

1. Ditrichova D, Kapralova S, Tichy M, Ticha V, Dobesova J, Justova E, Ebert M, Pirek P. Oral lichenoid lesions and allergy to dental materials. *Biomed Pap Med Fac Univ Palacky Olomouc Czech Repu* 2007; 151(2):333-339.
2. Singh R, Dahotre NB. Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials. *J Mater Sci Mater Med* 2007; 18(5): 725-51.
3. Setcos JC, Babaei-Mahani A, Silvio LD, Mjor IAN, Wilson N.F. The safety of nickel containing dental alloys. *Dent Mater* 2006; 22(12): 1163-1168.
4. Anusavice KJ. Panorama dos materiais para aplicação dentária. In: *Phillips Materiais Dentários*. 11th ed e trad. Rio de Janeiro: Elsevier; 2005. p. 4-7.
5. Anusavice KJ. Panorama dos materiais para aplicação dentária. In: *Phillips Materiais Dentários*. 11th ed e trad. Rio de Janeiro: Elsevier; 2005. p. 4-7.
6. Eufinger H, Wehmoller M, Machtens E. Individual prostheses and reconstruction for mandibular resection and reconstruction. *Brit J Oral maxillofac Surg* 1977; 35(6):413-8.
7. Ciszewski A, Baraniak M, Urbanek-Brychczyńska M. Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium - based alloys. *Dent Mater* 2007; 23(10):1253-61
8. Boere G. Influence of fluoride on titanium in an acidic environment measured by polarization resistance techniques. *App. Biomater* 1995; 6(4):283-8
9. Costa MT, Lenza A, Gosch CS, Cosa I, Ribeiro-Dias F D. In Vitro Evaluation of Corrosion and Cytotoxicity of Orthodontic Brackets. *J Dent Res* 2007; 86(5): 441-445.
10. Al-Hity R, Kapert HF, Viennot S, Dalard F, Grosogogeat B. Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated? *Dent Mater* 2006; 23(6):679-687.
11. Certosimo AJ, O' Connor DP. Oral Electricity. *Gen Dent* 1988; 44 (4): 324-6
12. Bumgardner JD, Johansson BI. Galvanic corrosion and cytotoxic effects of amalgam and gallium coupled to titanium. *Eur J Oral Sci* 1996; 104 (3): 300-8.
13. Johansson BI, Bergman B. Corrosion of titanium and amalgam couples: effect of fluoride, area, size, surface preparation and fabrication procedures. *Dent Mater* 1995; (1):41-6.
14. Merritt L, Brown SA, Payer JH, Ryerson DM. (1991). Influence of bacteria on corrosion of metallic biomaterials. *Proceedings of the 17th annual meeting of Society for Biomaterials*; May 1991; Scottsdale, Arizona, USA, 1991. p.106-7.
15. Manda MG, Psyllaki P, Tsipas DN, Koidis PT. Observations on an in-vivo failure of a titanium dental implant/abutment screw system: a case report. *J Biomed Mater Res B Apply Biomater* 2009; 89(1)264-73.

16. House K, Sernetz F, Dymock D, Sandy JR, and Irenand AJ. Corrosion of orthodontic appliances-should we care? *Am J Orthod Dentofacial Orthp* 2008; 133(4): 584-92.
17. Fathi MH, Saleci M, Saatchi A, Mortazavi V, Moosavi SB. In vitro corrosion behaviour of metallic, and bioceramic –metallic coated stainless steel dental implants. *Dent Mater* 2003; 19(3):-188-98.
18. Messer RL, Tackas G, Mickalonis J, Brown Y, Lewis JB, Watch JC. Corrosion of machined titanium dental implants under inflammatory conditions. *J. Biomed Mater Res B Appl. Biomater* 2009; 88(2): 474-81.
19. Zhang BB, Zheng YF, Liu Y. Effect of Ag on the corrosion behaviour of Ti -Ag alloys in artificial saliva solutions. *Dent Mater* 2009; 25(5):672-7
20. Souza ME, Lima L, Lima CR, Zavaglia CA, Freire CM. Effects of pH on the electrochemical behaviour of titanium alloys for implant applications. *J Mater Sci Mater Med* 2009;20(2):549-52
21. Her Hsiung Huang, Lee. TH. Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti 6Al 4V alloys in artificial saliva with fluoride and / or bovine albumin. *Dent Mater* 2005; 21(8):749-55
22. Duffó GS, Farina SB. Corrosion behaviour of a dental alloy in some beverages and drinks. In: *Materials Chemistry and Physics. Elsevier; 2008*
23. Kao C-T, HUANG T-H. Comparison of Metals Ions Release from Metal Brackets. *AM J Orthop Dentofacial Orthop* 2001;120(1):68-75
24. JOO UH, OH KT, KIM KN. Electrochemical and ion release properties of orthodontic Nickel-Titanium-Silver wire. *Proceedings of the Hawaii Convention Center; 2004. Yonsei University, Seoul, South Korea; 2004*
25. Guioka C, Bourel C, Zinelis S, Silikas S, Silikas N, Eliades G. Titanium orthodontic brackets: structure, composition, hardness and ionic release. *Dent Mater* 2004; 20 (7):693-700.
26. Lim SD, Takada Y, Kim KH, Okuno. O Ions Release from Dental Amalgams in Contact with Titanium. *Dent Mater* 2003; 22(1): 96 – 110.
27. Huang HH, Chiu YH, Lee TH, SU KH, Wu SC, Yang HW, Su KH, Hsu. CC Ion release from NiTi orthodontic Wires in artificial saliva with various acidities. *Biomaterials* 2003; 24(20): 3585-3592.
28. Meningaud JP, Poupon J, Bertrand JCH, Chenevier CM, Galliot-Guilley M, Gilbert F. Dynamic study about metal release from titanium miniplates in maxillofacial surgery. *Int. J. Oral Maxillofac Surge* 2001; 30(3):185-188.
29. Wataha JC, Nelson K, Lockwood PE. Elemental release from dental 17, casting alloys into biological media with and without protein. *Dent Mater* 2001; 17(5):409-414.
30. Gil FJ, Sanchez LA, Espias A, Planell JA. In vitro corrosion behaviour and metallic ion release of different prosthodontic alloys. *Int Dent J* 1999; 49(6):361-36.
31. Bumgardner JD, Johansson BJ. Effects of titanium –dental alloy galvanic couples on cultured cells. *Eur Oral Sci* 1996;104(3):300-8

32. Parr R, Gardner K, Tooth RW. Titanium: the mystery metal of implant dentistry, dental materials aspects. *J Prosthet Dent* 1985; 54(3):410-4
33. Rubio JC, Garcia Alonso MC, Alonso C, Alobera MA, Clemente C, Munuera I, Escudero M. Determination of metallic traces in kidneys, livers, lungs and spleens of rats with metallic implants after a long implantation bone. *J Mater Sci Mater Med* 2008; 19 (1): 369-75.
34. O HC, Han JS, Bachle M, Jang JH, Shin SW, Kim DJ: Initial osteoblast -like cell response to pure titanium and zirconia / alumina ceramics. *Dent Mater* 2007;23(11):1349-55
35. Ardin BI, Dahl JE. Static Immersion and irritation tests of dental metal-ceramic alloys. *Eur J Oral Sci.* 2005; 113(1): 83-89
36. Adya N, Iam M, Ravindranath T, Mubeen Y, Saluja B. Corrosion in the titanium implants: literature review. *J I P S* 2005; 5(3):126-31.
37. Gioka C, Bourauel C, Zinelis S, Eliades T, Silikas N, Eliades G. Dental orthodontic brackets: structure, composition, hardness and ionic release. *Dent Mater* 2004;20(7):693-700
38. Rodriguez – Mercado JJ, Roldan-Reys E, Altamiro-Lozano .Electrochemical characterization of cobalt-based alloys using the mini-cellsystem. *Dent Mater* 2007; (23):369-373
39. Eliades T, Athanasiou A.E. In vivo aging of orthodontic alloys: implications for corrosion potential, nickel release, and biocompatibility. *Angle Orthod* 2002; 72(3):222-37.
40. Eliades T. Passiv film growth on titanium alloys: physic-chemical and biologic considerations. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1997; 12(5):621-7.
41. Martin MD, Broughton S, Drangsholt M. Oral lichen planus and dental materials: a case control study. *Contact Dermatitis* 2003; 48(6):331-6.
42. Zupancic RR, Legat A, Funduk N. Strength and corrosion resistance of brazed and laser -welded cobalt-chromium alloy joints. *J Prosthet Dent* 2006; 96(4):273-281
43. Schmalz G, Langer H, Schweikl H. Cytotoxicity of Dental Alloy Extracts and Corresponding Metal Salt solutions. *J Dent Res* 1998; 77(10): 1772-1778.
44. Demann ET, Stein, PS, Haubenreich JE. Gold as an implant in medicine and dentistry. *J Long Term Eff Med Implants* 2005; 15(6): 687-98.
45. Anusavice, J.K. J. Ouro para restaurações directas In: Phillips Materiais Dentários Saunders 11ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier 2005.p. 515-530.
46. Noort V. Casting alloys for metallic restorations, In: Introduction to Dental Materials. 2ª ed. Mosby; 2002. p.221 – 230.
47. Nascimento ML, Muller WD Carvalho CA, Tomás H. Electrochemical characterization of cobalt-based alloys using the mini- cell system. *Dent Mater* 2007; 23(3):369-373
48. Graig RC. Dental Materials Properties and Manipulation. Mosby. 8th ed. St 2004. Louis
49. Wataba JC. (2002). Alloys for prosthodontic restorations. *J. Prosthet Dent* 2002; (87):351-63.
50. Donalson JA. The use of Gold in Dentistry- An historical Overview. British Dental Association Museum, London UK. *Gol Bulletin*; 1980.

51. Linda CL, Lemons JE (1991). Bio degradation of Restorative Metallic Systems. Proceedings of the NIH Technology Assessment Conference on Effects and Side-effects of Dental Restorative Materials; 1991 August; National Institutes of Health, Bethesda, Maryland; 1991.p. 26-2.
52. Brugirard J, Depuy JG (1973). Study of electrochemical behaviour of gold dental alloys. *J Dent Res* 1973; (52): 828-83
53. Laub LW, Stanford JW. Tarnish and corrosion behaviour of dental gold alloys. *Gold Bull* 1981; (14): 13-1.
54. Meyer JM, Reclaru L. Electrochemical determination of the corrosion resistance of noble casting alloys. *J Mater Sci: Mater Med* 1995; (6): 534-540.
55. Kempf B. and Schmauder S. Thermodynamic modelling of precious metals alloys. *Gold Bulletin* 1998; 31(2).
56. Craig, G. R. (1998). *Ámbito e historia de los materiales de restauración*. In: Robert C Craig, Mosby. *Materiales de Odontología Restauradora*. 10ª ed. Madrid: Harcourt Brace; 1998.p.1-15
57. Marshal J S, Marshall GW, Anusavice JK (2005) *Amalgamas dentais*. In *Phillips Materiais Dentarios*. 11ª ed. e trad .Rio de Janeiro: Elsevier; 2005 p. 469-514.
58. Mahler DB, Adey JD, Marek M. Creep and corrosion of amalgam. *J. Dent. Res* 1982; 61(1):33.
59. Brannemark P I, Hansson O, Adell R, Breine U, Lidstrom J, Hallen O, Ohman Osseointegrated implants in teatment of edentulous jaw experience from a 10-year period.*Scand. J Reconstr Surg* 1997; 16 (Suppl.) :1-132.
60. Lautenschlager E P, Monaghan P. Titanium and Titanium alloys as dental materials. *Int Dent J* 1993; 43(3):245-253.
61. Dexter SC, Duquete D, Siebert JO, Videla HA. Use and limitations of electrochemical techniques for investigation microbiological corrosion. *Corrosion* 1991; (47):308-18.
62. Mansfield F, Little B. Technical reviews of electrochemical techniques applied to microbiologically influence corrosion. *Corros Aci*. 1991;(32):242-72.
63. Rodrigues DC, Urban RM, Jacobs JJ, Gilbert JL. In vivo severe corrosion and hydrogen embrittlement of retrieved modular body titanium alloy hip. *Implants.J Biomater Mater Res B Apply Biomater* 2009; 88(1).
64. Kang DK, Moon SK, OH KT, Choi GS, Kim KN. Properties of experimental titanium –silver-copper alloys for dental applications. *J.Biomed Mater Res B Apply Biomater* 2009; 90(1):446-51.
65. Knabe C, Schendel KU. The use of implant-supported titanium prostheses for treatment of periodontal compromised patients including functional and orthodontic therapy. Report of 2 cases. *Clin Oral Implants Res* 1997; 8(4)332-8.
66. Samaroo HD, Jing Lu, Webstar T J .Enhanced endotelial cell density on NiTi surfaces with sub-micron to nanometer roughness. *Int J Nanomedicine* 2008; 3(1): 75-82.

67. Aninwene GE, Chang Yao, Webster TJ. Enhanced osteoblast adhesion to drug coated anodized nanotubular titanium surfaces. *Int J Nanomedicine* 2008; 3 (2): 257-264.
68. Kwai S, Koike M, Okabe T. Modelling wear of cast Ti alloys. *Acta Biomater* 2007; 3(399): 383-389.
69. Karpagavalli RA, Chellamuthu P, Nguypen K. Corrosion behaviour and biocompatibility of nanostructured TiO₂ film on Ti6Al4V. *J Biomed Mater Res A* 2007; 15,83(4):1087-95
70. Vanzillotta PS, Sader MS, Bastos IN, Soares Gde A. Improvement of in vitro titanium biocompatibility by three different surface treatments. *Dental Mater* 2006; 22(3):275-282.
71. Ohkudo C, Hosoi T, Ford JP, Watanab Y. Effect of surface reaction layer on grindability of cast titanium alloys. *Dent Mat* 2006; 22(3):268-274.
72. Oliveira P C, Adabo G L, Ricardo R F, Rocha SS. The effect of mold temperature on castability of CP Ti and Ti-6Al-4V casting into phosphate bonded investment materials. *Dent Mat* 2006; 22(12):1098-102.
73. Lausmaa J, Kasemo B, Hanson. Accelerate dioxide grows on titanium implants during autoclaving by fluoride contamination. *Biomaterials* 1995; (6):23-7.
74. Al-Sadi S, Oshida Y, Andres CJ, Barco MT, Brown DT, Hovijitra S, Ito M, Nagasawa S, Yoshida T. Effects of coupling methods on galvanic corrosion behaviour of commercially pure titanium with dental precious alloys. *Biomed Mater Eng* 2005; 15(4) ,307-16.
75. Graig RG, Powers JM. *Materiais Dentários Restauradores*. 11^aed. São S. Paulo: livraria Santos. 2004
76. Anusavice. Overview of Materials for Dental Applications. In: *Philips Science of Dental Materials*. 11 ed. United States of America:Saunders-Elsevier;2006.p.6-9
77. Savigny P, Giroud E. Corrosion-titanium, stainless steels, chromium cobalt alloys amalgam-orthopaedic and dental applications In: *Metallic Biomaterials*. Kungl Tekniska Hogskolan;2002p 3-10
78. Karov J, Hinberg I. Galvanic corrosion of selected dental alloys. *J Oral Rehabil* 2001; 28(3): 212-9.
79. Reclaru L, Meyer JM. Study of Corrosion between a titanium implant and dental alloys. *J Dent* 1994; 22(3):159-68.
80. Konal RJ, Klaus G, Strub JR. Zirconia-implant-supported all-ceramic crowns withstand long-term load: a pilot investigation. *Clin Oral Implant Res* 2006;17(15):565-71
81. Piwowarczyk A, Ottl P, Lauer HC, Kuretzki TA. Clinical Report and Overview of Scientific Studies and Clinical Procedures Conducted on the 3MEspe Lava TM All Ceramic System: *Int J Prosthodont* 2005; 14(1):39-45.
82. Vult von Steyern P. All ceramic fixed partial dentures. Studies on aluminium oxide -and zirconium dioxide -based ceramic systems. *Swed Dent J Supply* 2005; (173): 1-69
83. Raigrodski JA. Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: a review of the literature. *J Prosthetic Dent* 2004; 92(6): 557-62. Review.

84. Persson M. Metal-Ceramic bond strength. *Acta Odontol. Sacand Oslo* ISSN 0001-6357 1996; (54):160-165.
85. Moffa JP, Lugassy AA, Guckes, AD, Gentleman L. An evaluation of non precious alloys for use with porcelain veneers. I. Physical Properties. *J Prosthetic Dent* 1973; (30):424-31.
86. Mackert RD, Parry EE, Evan, A.L, Fairhurst CW. The relationship between oxide adherence and porcelain- metal bonding. *J Dent Res* 1988; 67(2):474-8.
87. Herrmann M, Rottenegger R, Tinschert J, Marz R. The effects of corrosive environment on the porcelain-to-metal bond a fracture mechanics investigation. *Dent Mater* 1992; 8 (1):2-6.
88. Dodes JE. The amalgam controversy: Na evidence- based analysis. *J Am Dent Assoc* 2001; 132(3): 348-56.
89. Anusavice J. Quality evaluation of dental restorations: criteria for placement and replacement. *Fla Dent J* 1988; 59(2):30-1.
90. Mjor I A, Toffenetti F. Placement and replacement of restorations in Italy. *Oper Dent* 1992; 17(2):70-3
91. Bayne SC Dental biomaterials. Where are we and where are we going? .*J Dent Educ* 2005; 69 (5):571- 585
92. Sutow EJ, Mailliet WA, Taylor JC, Hall GC. In vivo currents of intermittently contacting dental amalgam and other metallic restorations. *Dent Mater* 2004; 20(9):823-31.
93. Schmalz G, Garhammer P. Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. *Dent Mater* 2002; 18(5): 360-406.
94. Locci P, Lilli C, Marinucci L, Calvitti M, Belcastro S, Staffoni N, Guerra M, Becccheti E. In vitro cytotoxic effects of orthodontic appliances . *J. Biom Mater Res apply Biomater* 2000; 53(5):560-7.
95. Jeremy LG. Novel electrochemical test for analysis of metallic biomaterials surfaces. *Medical Plastics and Biomaterials Magazine MPB* 1998; Article Index.
96. Pelsoczi-Kovács I, Kutsán G, Rauscher A, Fazekas A. The electrochemical behaviour of titanium and dental casting in modelling oral conditions. *Fogorv Sz* 2005; 98(6):251-5.
97. Zardiackas LD, Dellinger TM, Livingston M Peds. *Dental Materials In: Dental Clinics*. Philadelphia: Saunders -Elsevier; 2007.51(3).
98. Bundy, K.J, Zardiackas, L.D, L.D. Corrosion fatigue and stress - corrosion cracking. In *Metallic Biomaterials, ASM, Handbook Corrosion: materials, environments, and industries; ASM, International, Materials Park, and OH.*2006 ;(13 C): 853-890.
99. Wang J, Li N, Rao G, Han EH, Ke W. Stress corrosion cracking of Ni Ti in Artificial saliva. *Dent Mater* 2007; 23(2):133-7.
100. Grosogeat, B., Reclaru, L, L., Lissac, M., Dalard, F. Measurement and evaluation of galvanic corrosion between titanium/Ti6Al4V implants and dental alloys by electrochemical techniques and auger spectrometry. *Biomaterials* 1999; 20(10):933-41.
101. Ramsan V, Tamilselvi S, Nanjundan S, Rajendran N. Electrochemical Behaviour of Titanium and Titanium alloy in artificial saliva. *Trends Biomater Artif.Organs* 2005; 18(2): 137-140.

102. Vallés G, Melendi P, Saldana L, Rodriguez M, Munuera I, Vilaboa N. Rutile and titanium differently affect the production of osteoblastic local factors. *J Biomed Mater Res A* 2008; 84(2):324-36.
103. Popa MV, Vasilescu E, Drob P, Vasilescu C, Demetrescu I, Ionita D. Long-term assessment of the implant titanium material-artificial saliva. *J Mater Sci Mater Med* 2008; 19(1):1-9
104. Popa MV, Demetrescu P, Vasilescu E, Drob I, Ionita P, Vasilescu C. Evaluation of passive films on the titanium bioalloys in physiological electrolytes. In *Proceedings of ECS 210th Meeting*. 2006 Oct 28-Nov 3; Cancun, México
105. Nakamura H, Shim J, Butz F, Aita H, Gupta V, Ogawa T. Glycosaminoglycan degradation reduces mineralized tissue-titanium interfacial strength. *J Biomed Mater Res* 2006; 77(3): 478-86.
106. Nakamura H, Butz F, Saruwatari L, Ogawa T. A role for Proteoglycans in Mineralized Tissue-Titanium Adhesion. *J Dent Res* 2007; 86(29):147-152.
107. Bottino MA et al. Oxidação e corrosão na união dos implantes osseointegrados com diferentes ligas metálicas. *Pós-Grad. Fac Odontol* 1999; 2 (1): 76-84.
108. Géis – Gerstorfer J, Weber JG, Sauner KH. In vitro substance loss due to galvanic corrosion in Ti Implant / Ni-Cr supraconstruction systems. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1994; (9):449-23.
109. Greene NT, Machtlei EE, Horwitz J, Peled M. Fracture of dental implants: literature review and report a case. *Implant Dent* 2002; 11(2):137-43.
110. Olmedo D, Fernandez M, Guglielmi MB, Cabrini RL. Macrophages related to dental implant failure. *Implant Dent* 2003; 12(1): 75-80.
111. Costa, V. Estudo da influência das ligas metálicas de Ni-Cr e amalgama de prata com alto teor de cobre, sobre implantes osseointegrados e seus componentes (abutment- implantes de Ti Cp. em solução de NaCl a 0,9%. 127h. Tesis de doctorado -Departamento de Odontologia - Universidade de Taubé; Taubé. 2001
112. Brantley W. Solidificação e microestrutura dos metais William. In *Phillips Materiais Dentários*. 11ªed e trad. Saunders-Elsevier 2005. p. 99 a 101.
113. Jean P M, Gerard Z, Wilfried K. *Introduction to Material Science*, Elsevier 1992.
114. *Metals Handbook*. ASM International. 9 th edition; 1992. Vol1. P. 20.
115. William FS *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, McGraw-Hill. Portugal; 1988.
116. Tylecote RIF. *A history of metallurgy*. The Institute of Materials; 1977.
117. Alan, H. C. *Introdução à metalurgia*, Ed. Gulbenkian; 1975
118. Williams Z L. *Architectural metal surfaces*. Ed John Wiley and Sons. Inc; 2004
119. Brantley, A. W. Equilíbrio de fases das ligas fundidas. In: *Phillips Materiais Dentários*. Saunders. Elsevier. 11ªEd e Trad. 2005. p113-133
120. *Metals Handbook*. Desk edition. Metals Park, OH, American Society of Metals; 1991.

121. Van Vlack LH. Elements of materials science and engineering. Reading MA. 6 th ed. Addison-Wesley; 1999.
122. American National Standards Institute/American Dental Association. Biological evaluation of dental material. ANSI/ADA document 41 and 41a. New York. American National Standards Institute; 2001.
123. American National Standards Institute/ American Dental Association. Specification nº5 for dental casting alloy. Chicago American Dental Association; 1998
124. American Dental Association. Classification system for gast.alloys. J Am Dent Association 1984; 109,766
125. ADA Positions and Statements. Revised Classification System for Alloys for Fixed Prosthodontics. J Am Dent Assoc. 2003
126. ADA Council on Scientific Affairs. 2003.
127. Tabela periódica de elementos. <http://quimica12mp.no.sapo.pt/pdf/tabperiodica.pdf>
128. Tschernitschek H, Borchers L, Geurtsen W. Nonalloyed titanium as a bioinert metal-a review. Quintessence Int 2005; 36(7-8):523-30.
129. Henry JL, Anable WE, Schaller JL. Bureau of mines report of investigations NO.R17934. Albany NY; 1974.p.4-6.
130. Russel RW, Aaron F. Titanium to Prosthodontic applications: a review of literature. Quintessence Int 1996; 27(6): 401 a 408.
131. Brantley, A.W. Ligas trabalhadas e trefiladas. In Phillips Materiais Dentarios. Elsevier Editora. 2005. p. 613-616
132. Williams DF. Biocompatibility of clinical implant materials Boca Raton, FL, CRC Press, 1984.p.44-46.
133. Williams DF. Consensus and definitions in biomaterials. In: Advances in biomaterials-Implant materials in biofunction. Amsterdam: Elsevier Science Publishers; 1988.Vol 8 .p.11-16
134. Williams, D.F., Black, J., Doherty, P.J. Second consensus conference on definitions. In: Advances in Biomaterials: Biomaterial-Tissue Interfaces. Doherty PJ, Williams RL, Williams DF, et al. Eds. Amsterdam: Elsevier Science Publishers; 1992.vol 10.p.525-533
135. Vamadu CI, Hol PJ, Allouni ZE, Elsaied, Gjerdet N R. Formation of potential titanium antigens based on protein binding to titanium dioxide nanoparticles. Int J Nanomedicine 2008; 3 (1): 69-74.
136. Arslan H, Celikkan H, Ornek N, Oran, O, Ersoy A E, Aksu ML. Galvanic corrosion of titanium-based dental implants materials J Appl Electrochem 2008; 38(6):853-859
137. Ribeiro DA, Matsumoto MA, Padovan LE, Marques ME, Salvador DM Genotoxicity of corrosion evaluates obtained from endosseous implants. Implant Dent 2007; 16 (1): 101-9.
138. Kwai S C, Koike M, Okabe T. Modelling wear of cast Ti alloys. Acta Biomater 2007; 3(3): 383-389.
139. Nascimento ML, Muller WD, Carvalho AC, Tomás H. Electrochemical characterization of cobalt -based alloys using the mini-cell system. Den Mater 2007; 23(3):369-373.
140. Choudhary S, Hberstroh KM, Webster TJ. Enhanced functions of vascular cells on nanostructured Ti f or improved stent applications. Tissue Eng, 2007; 13(7):1421-30

141. Vanzillota, P.S., Sader, M.S., Bastos, I.N., Soares, G.A. Improvement of in vitro bioactivity by different surface treatments. *Dent Mater* 2006;22(3):275-282
142. Ohkudo C, Hosoi T, Ford JP, Watanabe I, Toshio HJ, Phillip F, Watanabe I. Effect of surface reaction layer on grindability of cast titanium alloys. *Dent Mater* 2006; 22(3):268-274.
143. Moura BC. *Mecânica dos Materiais*. Fundação Calouste Gulbenkian. 4ªEd.2006
144. Oliveira PC, Adabo GL, Ricardo FR., and Scknam R. The Effect of mold temperature on castibility of CP Ti and Ti-6Al-4V castings into phosphate bonded investments materials. *Dent Mater*2006; 22(12):1098-102.
145. Sttoeckel D, Pelton A, Duering T. Self expanding nitinol stents: material and design considerations. *Eur Radiol* 2004; 14(2):292-301. Xu X, Thadhani NS. Synthesis and characterization of nanostructured NiTi alloy. *Mater Aci Eng* 2004; (384):194-201.
146. Xu X, Thadhani NS. Synthesis and characterization of nanostructured NiTi alloy. *Mater Aci Eng* 2004; (384):194-201.
147. Yanagida H, Taira Y, Shimoe S, Atsuta M, Yoneyama T, Matsumara H. Adhesive bonding of titanium-alumina-niobium alloy with nine surface preparations and three self-curing resins. *Eur J Oral Sci* 2003; 111(2):170-174.
148. Scharnweber D, Burtner R, Rossler S, Worch H. Electrochemical behaviour of titanium-based materials – are there relations to biocompatibility? *Mater Sci Mater Med* 2002; 13(12):1215-20.
149. Armitage D, Parker TL, Grant DM. Biocompatibility and hemocompatibility of surface -modified NiTi alloys. *J. Biomedical Mater Res A* 2003; 66(1): 129-37.
150. Shabalovskaya SA. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of NiTi as an implant material. *Biomed Mater and Eng* 2002; 12(1): 69-109.
151. Scharnweber D, Beutner R, Rossler S, Worch H. Electrochemical behaviour of titanium-based materials- are there relations to biocompatibility. *J. Mater Sci Mater Med* 2002; 13(12): 1215-20.
152. Yamauchi R, Morita A, Tsuji T. Pacemaker dermatitis from titanium. *Contact Dermatitis* 2000;42(1):52-3.
153. Striezel R, Hosch A, Kalbfleisch H, Buch D. In vitro corrosion of titanium. *Biomaterials* 1998; 19(16): 1495- 1499.
154. Gilbert JL. Novel electrochemical technique for analysis of metallic biomaterials surfaces. In: *Medical and Biomaterials Magazine MPB Article Index*. 1988.
155. Afonso. *Interação entre biomateriais e tecido osseo*. Tese de Doutoramento em Medicina Dentária – Universidade do Porto: Medisa, Edições e Divulgações Científicas Lda, I; 1998.p.15-19.
156. Steinmann SG. Metal implants of titanium implants and surface reactions. *Injury* 1996; 27 Supply 3: SC16-22. Review.
157. Kathy LE, William AB, Edwin MG. An Initial Study of diffusion bonds between superplastics. Ti-6Al-4V for implant dentistry applications. *Proceedings of the 82 General Session of the IADR; 2004 March; Honolulu, Hawaii; 2004.*

158. Powers JM, Sakkaguchi R.I., (2006) In Graig Restorative Dental Materials, Ed .St.Louis; Elsevier.2006.p. 393-612.
159. Taché A, Gan L, Deporter D, Pilliar, RM.Effect of surface chemistry on the rate osteointegration of sintered porous-surfaceTi-6Al-4v implants
160. Ho WF, Ju CP, Lin JH.Structure and properties of
161. Hille G.H. Titanium for surgical Implants.J Mat 1996; 1,373-83.
162. ITO T .Titanium and its applications. Proceedings of the Proc. 2nd Int Symp on Titanium in Dentistry Kyoto; 1992: p.27-9.
163. Schutz, R.W.Titanium .In Process Industries Corrosion-The Theory and Practice
164. Schutz R W, Thomas DE.Corrosion of titanium and titanium alloys.In: ASM Metals Handbook, 9th ed. Corrosion Ohio: ASM International, Metals Park OH; 1978; (13):669-706.
165. Bannon BP, Mild EE.Titanium alloys for medical applications-Overview. AST.1981.
166. Walivaara B, Aaronson BO, Rodhal M, Lausmaa J, Tengavall P.Biomaterials 1994; 15(10),827-34
167. Okabe T, Hero H.The use of Titanium in dentistry.Cells Mater 1995; 5(2), 211-230.
168. Schmalz G, Garhammer P. Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. Dent Mater 2002; 18(5):396-406
169. Taira M, Moser JB, Greener EH.Studies of Ti alloys
170. Geurtsen W, Marx R. Use of titanium in conservative dentistry.ZWR 1900; 13(2): 977-80.
171. Weast RC, Bannon B.P.Materials Engineering, Reinhold Publishing Company.1981.
172. Yamazoe J, Nakagawa M, Matono Y, Takeuchi A, Ishikawa K. The development of Ti alloys for dental implant with high corrosion resistance and mechanical strength. Dental Mater J 2007; 26(2), 260-7.
173. Donachie MJ. Titanium: A Technical guide.2nd ed. Material Park, Ohio: ASM International.2003.
174. Watanabe I, Wataba JC, Lockwood PE., Shimizu, H., Cai, Z, Okabe, T.Citotoxicity of commercial and novel binary titanium alloys with and without a surface- reaction layer. J Oral Rehab 2004; 31(2):185-9.
175. Linda, L. ,Jack, E. L.Biodegradation of restorative Metallic Systems Adv Dent Res 1992;6(1):32-37
176. Singh R, Chowdhury SG, Tiwari SK, Dahotre NB. Laser surface processing of Ti-6Al-4V in gaseous nitrogen: corrosion performance in physiological solution. J Mater Sci Mater Med 2008;19(3):1363-9.
177. Bilhan H,Bilgin T,Cakir AF,Uksel B,Von Fraunhofer.The effect of Mucina ,IgA, Ureia and Lysozyme on the Corrosion Behaviour of Various Non -precious Dental Alloys and Pure Titanium in Artificial saliva.J Biomater Appl 2005.;22(3);197-221
178. Popescu S, Demetrescu I, Sarantopoulos C, Gleizes NA, Iordachescu D.The biocompatibility of titanium in a buffer solution: compared effects of a thin film of TiO₂ deposited by MOCVD and of

- collagen deposited from a gel. *J Mater Sci Mater Med* 2007; 18(10), 2075-83.
179. Assis SL, Rogero SO, Antunes RA, Padilha AF, Costa I. A comparative study of the in vitro corrosion behaviour and cytotoxicity of a superficies stainless steel, a Ti-13 Nb-13 Zr. alloy, and an austenitic stainless steel in Hank's solution. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2005 ;73(1):109-16
180. Kulmburg, A., Kutilin, P., Hochortler, G., Kapfenberg A corrosão de metais nobres e não nobres *ZWR*1995; 86(59): 544-550.
181. Sarmiento –González A, Encinar JR, Marchante–Gayón J.M., Sanz-Medel A. Titanium levels in the organs and blood of rats with a titanium implant, in the absence of wear, as determined by double -focusing ICP-MS. *Anal Bioanal Chem* 2009;393(1):335-43.
182. Zhang BB, Zheng YF, Liu Y. Effect of Ag on the corrosion behaviour of Ti-Ag alloys in artificial saliva solutions. *Dent Mater* 2009; 25(5):672-7.
183. Nakagawa M, Matono Y, Matsuya S, Udoh K, Ishikawa D. The effect of Pt and Pd alloying additions on the corrosion behaviour of titanium in fluoride -containing environments. *Biomaterials* 2005; 26(15): 2239-46.
184. Schiff N, Grosogeat B, Lissac M, and Dalard F. Titanium alloy orthodontics wires: electrochemical study in fluoride dental rinses. *Eur Cell Mater* 2005; 9 (1): 45-47.
185. Huang HH, Lee TH. Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva with fluoride and bovine albumin. *Dent Mater* 2005; 21(8):749-755.
186. Huang HH. Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behaviour of Ti-6Al-4V. *Biomater*.24 (2):275-282.
187. Miller J.D, Oshida Y, Ito M. Corrosion of Metal –Injection Molded Titanium in Three electrolytes. Proceedings of IADR/AADR/CADR, Metallic Prog. 82^a General Session. March 2004, Hawaii Convention Center. 2004
188. Takemoto S, Hattori M, Myoshinari K. E, ODA Y. Surface Characterization of solutions containing fluoride and albumin. *Biomaterials* 2005; 26(8):829-837.
189. Valentini V, Squarzone M, Barbin D, Catapano S, Pittau R. Evaluation of corrosion between titanium and noble metals. Proceedings of IADR/AADR/CADR 82^a General Session. March 2004, Hawaii Convention Center. 2004.
190. Laurent F, Grosogeat B, Reclaru L, Dalard .F, Lissac M. Comparison of corrosion behaviour in presence of oral bacteria. *Biomaterials* 2001; 22(16):2273-82.
191. Hosch A, Striezel R. Corrosion of titanium in synthetic salivas containing thiocyanato, chloride and fluoride. *Dutch Zahnartztlz* 1994; (49):767-769.
192. Mansfield F, Little B. Technical: Reviews of electrochemical techniques applied to microbiologically influence corrosion. *Corros Aci* 1991; (32)242-72.

193. McKellop HA, Sarmiento A, Schwinn CP, Ebramzadeh E. In vivo wear of titanium - alloy hip prostheses. *J Bone Joint Surg Am* 1990; 72(4) 512-17.
194. Brien WW, Salvati EA, Betts F, et al. Metals levels in cemented total hip arthroplasty. A comparison of well-fixed and loose implants. *Clin Orthop Relat Res* 1992 ;(276): 66-74.
195. Schliephake H, Lechmann H, Kunz U, Schmelzeisen R. Ultrastructural finding in soft -tissues adjacent to titanium plates used in jaw fracture treatment. *Int Oral Maxillofac Surg* 1993; 22(1): 20-5.
196. Torgersen S, Gjerdet N.R, Erichsen, ES, Bang G. Metal particles and tissue changes adjacent to minimplants. A retrieval study. *Acta Odontol Scand*, 1995; 53 (2); 65-71.
197. Arys A, Philippart C, Dourov N, He Y, Le QT, Pireaux JJ. Analysis of titanium dental implants after failure of osteointegration: combined histological electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy approach. *J. Biomed Mater Res* 1988;43(3):300-12
198. Flatelo RS, Johannessen A.C., Gronningsaeter AG, et al. Host response to titanium dental implant placement evaluated in a human oral model. *J Periodontol* 2006; 77(7):1201-10.
199. ODA Y, Hattori M, Kawada E, Yoshinari M, Takemoto S. Influence of pH on Titanium-Based Alloys Corrosion with Fluoride. Proceedings of IADR/AADR/CADR 82^a General Session. March 2004, Hawaii Convention Center. 2004
200. High WA, Ayers RA, Adams JR, Chang A, Fitzpatrick JE. Glaucomatous reaction to titanium alloy: an unusual reaction to ear piercing. *J Am Acad Dermatol* 2006; 55(4):716-20
201. Watanabe R, Nanko H, Fukuda S. Lymphocytoma cutis to piercing earrings' *Cutan Pathol* 2006; 33, Suppl 2: 16-9.
202. Thomas P, Bandall WD, Maier S, et al. Hipersensibility to titanium osteosynthesis with impaired fracture healing, eczema, and T-cell hyperresponsiveness in vitro: case report and review of the literature. *Contact Dermatitis* 2006; 55 (4):199-202.
203. Tamai K, Mitsumori M, Fujishiro S, et al. A case of allergic reaction to surgical Metal Clips inserted for postoperative boost irradiation in a patient undergoing breast-conserving therapy. *Breast Cancer* 2001; 8(1): 90-2.
204. Matthew I, Frame JW. Allergic responses to titanium. *Oral Maxillofac Surg* 1998; 56(12): 1466-7.
205. Yamauchi R, Morita A, Tsuji T. Pacemaker dermatitis from titanium . *Contact Dermatitis* 2000; 42 (1)52-3.
206. Woolley PH, Nasser S, Fitzgerald RH Jr. The immune response to implant materials in humans. *Clin Orthop* 1996 ;(326): 63-70.
207. Sicilia A, Cuesta S, Coma G, Arregui I, Guisasola C, Ruiz E, Maestro A. Titanium allergy in dental implant patients: a clinical study on 1500 consecutive patients. *Clin Oral Implants Res* 2008;19(8):823-35
208. Pocock GY, Richards CD *Fisiología Humana: La base de la Medicina*, Barcelona: Masson; 2002
209. Lugaz O, Pillias AM, Boireau – Ducept N, Faurion A. Time –intensity evaluation of acid taste in subjects with saliva high flow and low flow

- rates for acids of various chemical properties. *Chem Sences* 2005; 30(1):80-300.
210. Dodds MW, Johnson DA, Yeh CK. (2005). Health benefits of saliva: a review. *J Dent* 2005; 33(3):223-33.
211. Axelsson, P. Diagnosis and risk prediction of dental caries. Quintessence Publishing, Illinois, EUA 2000; Vol 2
212. Agha –Hosein F, Dizgah IM, Amirkhani S. The composition of unstimulated whole saliva of health dental students. *J Contemp Dent Pract.* 2006; 182(2):104-11.
213. Tanaka M, Masuda M. Concentration and individual variation of inorganic ions in unstimulated whole saliva. *Kokubyo Gakkai ZASSHI* 2000; 67(19), 46-51.
214. Ehak NN, Cecco SA, Csako G. Biochemical composition and electrolyte balance of “unstimulated” Whole human saliva. *Clin Chem Lab Med* 2000; 38(4):335-43.
215. Valtueña JMP. Balcells- La Clínica y el Laboratorio. 20^a ed. España: Elsevier Masson; 2006
216. Dechaume M, Goguel S, Poullain P. Human saliva: physical properties; chemical composition; cytology; bacteriology; serological properties; role. *Revue Stomatol* 1950; 51(8-9); 521-52.
217. Bourdarion G. Abrégé de Biomatériaux Dentaires. 2^a ed. Paris: Masson; 1990
218. Mabbox FO, Ponsonnet L, Morrier JJ, Jaffrezic N, Barsotti O. (2004). Surface free energy and bacterial retention to saliva-coated dental implants materials -an in vitro
219. WC Johnson WC- Department of Materials and Engineering – University of Virginia. In Principles of Galvanic Corrosion; 2006.
220. Johansson BI, Bergman B. Corrosion of titanium and amalgam couples: effect of fluoride, are, size, surface preparation and fabrication procedures. *Dent Mater* 1995; 11 (1): 41-6.
221. Reclaru L, Meyer JM. Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry. *Biomaterials* 1998 ,19(1-3):85-92.
222. Teixeira EC, Piascik JR, Stoner BR, Thompson JY. Dynamic fatigue and strength characterization of three ceramic Materials. *J Mater Sci Mater Med* 2007; 18(6): 1219-24.
223. Heeing L. A Century of Organic Electrochemistry. *J Electrochem Society* 2002; 149 (4) S: 21-S33.
224. Fontana MG. Corrosion Engineering, 3rd ed. New York: McGraw-Hill; 1999
225. Wang G, Cheng M. The preliminary study on the oxide film of pure titanium treated by anodic oxidation. *Zhonghua Kou Quiang Yi Xue Za Zhi*, 2001; 36(6): 427-30.
226. JL Gilbert. Novel electrochemical techniques for analysis of metallic biomaterials Surfaces. *Medical Plastics and Biomaterials Magazine MPB* article Index; [Http://www.devicelink.com/mpb/archive/98/05/004.html](http://www.devicelink.com/mpb/archive/98/05/004.html).
227. Kaneko T, Hattori M, Hasegawa K, Yoshinari M, Kawada E, and Oda Y. Influence of finishing on the properties of dental alloys. *Bull. Tokyo Dent Coll* 2000; 41(2): 49-57.

228. Zavanelli RA, Pessanha Henriques GE, Ferreira I, De Almeida Rollo JM. Corrosion-fatigue of commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloys in different storage environments. *J Prosthodont* 2000; 84(3):274-9.
229. Pourbaix M. Electrochemical corrosion of metallic biomaterials. *Biomaterials* 1984; 5:122-34
230. Akimov GV. Théories et méthodes d'essai de la corrosion des métaux. Dunod. Paris ; 1957
231. Lacroix, R. Introduction à la métallurgie dentaire. Propriétés électrochimiques des métaux. Cours Ecole Odontologique de Paris ; 1958
232. Johnson, W.C. Department of Materials and Engineering. University of Virginia. In Principles of Galvanic Corrosion, University of Virginia; 2006
233. Karov J, Hinberg I. Galvanic corrosion of selected dental alloys. *J Oral Rehabil* 2001; 28(3): 212-9.
234. Gilead E. Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists. New York: VCH Publishers Inc; 1993
235. Galland B. Corrosion et protection des métaux, Vol I et II, I.S.M.C.M., Paris ; 1978.
236. Cours d'électrochimie. In: Technologies des Matériaux. Ed. Faculté de Chirurgie Dentaire de Paris ; 1970. Vol I, II
237. Petri E. (2006). Avaliação in vitro do galvanismo entre implantes dentários e sistemas metálicos utilizados para reabilitação maxilo mandíbula. Tese de Mestrado. Taubaté, Unilau; 2006.p 46
238. Galland Y. Corrosion et protection des métaux, I.S.M.C.M. Paris 1077-1978 ; Vol I, II
239. Isaacs HS, Aspect of Corrosion *J Electrochem Society* 2002; 149(12): S85-S 87
240. Ravanholt G. Corrosion current and pH rise around titanium coupled to dental alloys. *Scand J Dent Res* 1988; 96(5):446
241. Oh KT, Kim Kn. Electrochemical properties of suprastructure galvanically coupled to titanium implants. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2004; 15, 70(2): 318-31.
242. Ramana M, Patel Ronak R. Correlation between corrosion pits and stresses in Al alloys. *Materials Letters* 2008;62(30): 4497-4499
243. Ishihara S, Aka S, Nan ZY, Goshima T, Sumada S. Prediction of corrosion fatigue lives of aluminium alloy on the basis of corrosion pit growth law. *Fatigue Fract Eng mater.* 2006; 29:472-80.
244. Burstein GT, Liu C, Souto RM. The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's physiological solution. *Biomaterials* 2005; 26(3):245-56
245. Huang HH, Chiu YH, Lee TH, Wu SC, Yang HW, Su CC, Hsu CC. Ion release from NiTi orthodontic Wires in artificial saliva with various acidities. *Biomaterials* 2003; 24(20): 3585-92.;
246. Harzer W, Schro A, Gedrange T, and Muschter F. Sensivity of titanium Brackets to the corrosive Influence of Fluoride- Containing Toothpaste and Tea. *Angle Orthodontist* 2001; 71(4): 318-23.
247. Walker MP, White RJ, Kula KS. Effect of fluoride prophylactic agents on the mechanical properties of nickel titanium –based

- orthodontic wires. *Am J Orthod. Dentofacial Orthop* 2005;127(6):662-9
248. Merritt L, Brown SA, Payer JH, Ryerson D. M. Influence of bacteria on corrosion of metallic biomaterials. Proceedings of the 17th annual meeting of Society for Biomaterials. May 1991. Scottsdale, Arizona. 106-7.
249. Bilhan H, Bilgin T, Cakir AF, Yuksel B, Von Fraunhofer, JA. The effect of mucina, IgA, ureia and lysozima on the corrosion behaviour of various non precious dental alloys and pure titanium in artificial saliva. *J. Biomater Apply* 2007;22 (3) , 197-221
250. Gil FJ, Canedo R, Padrós A, Bañeres MV, Arano JM. (2003). Freeing corrosion behaviour of ball-and socket joint on dental implants with different prosthodontic alloys. *Biomed Mater Eng* 2003, 13(1) .27-34.
251. Isaacs HS. Initiation of Stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in ductile thiosulfate solution. *J Electrochem Soc* 1988; 135(9): 2180-83
252. Normam A, Lemons JE. -Dental Implantation. In *Biomaterials Science: application of materials in medicine, biology and artificial organs*. S. Diego California: Elsevier Academic Press;2004.p.556-573
253. Horaswa N, Takahashi S, Marek M. Evaluation of corrosion degradation of amalgams by immersion and fracture test. *Dent Mater* 2003;22(4):452-9
254. Busalmen JP, Sanchez SR (2005). Electrochemical Polarization-Induced Changes in the Growth of Individual Cells and Bio films of *Pseudomonas fluorescens* (ATCC 17552). *Appl Environ Microbiol American Society* 2005; 71(10): 6235-40.
255. O'Brien WJ *Dental Materials and Their Selection*. Third edition. Quintessence Books; 2002.
256. Bayne SC. Dental Biomaterials: Where Are We and Where Are We Going? *J Dent Educ* 2005; 69 (5): 571-85.
257. Zardiackas LD. Seminar on biomaterials .Proceeding of the Science Education Partnership Award (SEPA) Program. 2006 July. Jackson State University, MS. 2006.
258. Ratner BD. The engineering of biomaterials exhibiting recognition and specificity. *J Mol Recognit* 1996 ; 9 (5-6) :617-25. Review
259. Geurtsen W Biocompatibility of dental alloys. *Crit Rev Oral Biol Med* 2002; 13(1):71-84. Review
260. Joska L, Marek M. Passivation of dental amalgams and mercury release. *Acta Medica (Hradec Kralove)* 2004;47(4):243-8
261. Marshal SJ, Marshal GW Jr. Dental amalgam: the materials *Adv Dent Res* 1992; 6:94-9
262. van Vuuren LJ, Odendaal JS, Pistoriu PC. Galvanic corrosion of dental cobalt-chromium alloys and dental amalgam in artificial saliva. *SADJ* 2008; 63(1): 034-8
263. Sociedade Americana de Materiais.
264. Pazos AR. Corrosão em fadiga de supraestruturas de Ni-Cr e Co-Cr acopladas a implantes de Titânio em meio Fluoretado. Tese de Mestrado. Unitaú.

265. Gil FJ, Canedo R, Padrós A, Baneres MV, Arano JM. Freeing corrosion behaviour of ball-and-socket joint on dental implants with different prosthodontic alloys. *Bio Med Mater Eng* 2003; 13(1): 27-324.
266. Cortada M, Ginner L, Costa S, Gil FJ, Rodriguez D, P Lannel JÁ. Galvanic Corrosion behaviour of titanium implants coupled to dental alloys. *J Mater Sci Mater Med* 2000; 11(5):287-93.
267. Associação Brasileira de Corrosão; 2004.
268. Karou J, Hinberg I. Galvanic corrosion of selected dental alloys. *J Oral Rehabil.* 2001; 28(3):212-9
269. Schiff N, Grosogeat B., Lissac M, Dalard F. Influence of Fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomater* 2002; 23 (9): 1995-2002.
270. Okaraki Y, Gotoh E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomater* 2005; 26: (1):11-21
271. Koh I, Oshida Y, Andrés CJ, Gregory RL. Effect of surface area ratios and bacteria on electrochemical behaviour of galvanically coupled titanium. *Int J Prosthodont* 2008; 21 (5), 433 – 6
272. Costa V. Estudo in vitro da influência das ligas metálicas Ni-Cr e Amalgama de prata de alto teor em cobre sobre implantes osseointegrados e seus componentes (abutment-implante de Titânio (TiCp) em solução de NaCl 0,9%, 127 F. Tese de Doutorado. Departamento de Odontologia, Universidade de Taubaté; 2001.
273. JOO UH, OH KT, KIM KN. Electrochemical and ion release properties of orthodontic Nickel-Titanium-Silver wire. *Proceedings of the Hawai Convention Center March 2004.* Yonsei University, Seoul, South Korea. 2004.
274. Shriver W, Diamond LE. Electromotive force and electric currents caused by metallic dental filling. *J. Dent Res* 1952; 31(2):205-29
275. Ciszewski A, Baraniak M, Urbanek-Brychczyńska M. Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium-based alloys. *Dent Mater.* 2007; 23(10):1256-61
276. Inada E. Estudos electroquímicos in vitro e in vivo da liga Níquel-cromo-Molibdênio aplicada em supraestruturas de implantes orais. Tese de Mestrado em Prótese Dentária. Faculdade de Odontologia da Universidade de S. Paulo; 2005
277. Ayad M, Vermilyea SG, Rosenstiel SF. Corrosion behaviour of as-received and previously cast high alloys. *J Prosthet Dent* 2008; 100(1):34-40.
278. Ayad M, Vermilyea SG, Rosenstiel SF. Corrosion behaviour of as-received and previously cast high alloys. *J Prosthet Dent* 2008; 100(1):34-40.
279. Al Hity RR, Kappert HF, Viennot S, Dalard F, Grosogeat B. Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated? *Dent Mater* 2007; 23(6): 679-87.
280. Viennot S, Lissac M, Malquarti G, Dalard F, Grosogeat B. Influence of casting procedures on the corrosion resistance clinical dental alloys containing palladium. *Act Biomater* 2006; 2(3): 321-30.

281. Zupancic R, Legat A, Nenad F .Tensile strength and corrosion resistance of brazed and laser -welded cobalt-chromium alloy joints. *J Prosthet Dent* 2006; 96(4):273- 82.
282. Eschler PY, Reclaru L, Luthy H, Blatter A, Larue C, Susz C. Bosch J. Corrosion testing of Cobalt -Chromium Dental Alloys doped with Precious Metals. *Eur Cell Mater* 2005; (9): 64-65
283. Reclaru L, Luthy H, Eschler PY, Blatter A, Susz C. Corrosion behaviour of cobalto -chromium dental alloys doped with precious metals. *Biomaterials* 2005; 26(21), 4358-65.
284. Koike M, Cai Z, Oda Y, Hattori M, Fujii H, Okabe T. Corrosion behaviour of cast Ti-6Al-4V alloyed with Cu. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2005; 73(2):368-74.
285. Liu IH, Lee TM, Hang CY, Liu CK. Effect of load deflection on corrosion behaviour of NiTi wire. *J Dent Res* 2007; 86(6): 539-43.
286. Videla HA, Herrera LK. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. *Int Microbiol* 2005;8(3):169-80
287. Gioka C, Bourauel C, Zinelis S, Eliades T, Silikas N, Eliades G. Titanium orthodontic brackets: structure, composition, hardness and ionic release. *Dent Mater* 2004;20(7):693-700
288. Farina SB, Duffó GS, Galvele JR. Corrosión bajo tensión de aleaciones HCP en soluciones en metanol. *Materia* 2003; 8(4):310-320.
289. Correa CB, Pires JP, Fernandes – Filho RB, Sartori R, Vaz LG. Fatigue and Fluoride adherence to titanium-based implant/ component surfaces. *J Prosthodont* 2009; 18 (5): 382.7.
290. Es –Souni M, Fischer-Brandies, Es – Souni M (2003) .On the in vitro biocompatibility of Elgiloy, a co-based alloy compared to titanium alloys. *J Orofac Orthop* 2003; 64(1):16-26.
291. Thoumelin-Chemia F, Lasfargues JJ. Unusual in vivo extensive corrosion of a low –silver amalgam restoration involving galvanic coupling: a case report. *Quintessence Int* 2003 34(4): 287-94.
292. Lim SDT, Kim KH, Okuno O. Ions released from dental amalgams in contact with titanium. *Dent Mater* 2003; 22(1): 96-110.
293. Gilbert JL Novel Electrochemical Tech for Analysis of Metallic Biomaterials Surfaces. *Medical Plastics and Biomaterials Magazine*. MpB1998; <http://www.devicelink.com/mpb/archive/98/05/004.html>
294. Sutow EJ, Maillet WA, Taylor JC, Millar M. Time-dependent corrosion potential newly- placed admixed dental amalgam restorations *Dent Mater* 2007; 23(5): 644-7
295. Cortada M, Ginner LL, Costa AS. Galvanic corrosion behaviour of titanium implants coupled to dental alloys. *J Mater Sci Mater Med* 2000; 11(5):287-93.
296. Marimon GF. Estudio in vitro de las alteraciones superficiales ocasionadas por la saliva artificiais en diferentes aleaciones utilizadas en prostodontia dentais. Tesis de Doctoral. UB; Edició: Secretaria de Estudiants i Docencia, Facultat de Medicina. 2005.
297. Thaer NM, Al Jabad AS. Corrosion behaviour of implant suprastructure dental alloys. *Dent Mat* 2003; 19 (1): 54-9.

298. Leung VW, Darvelel BW. Artificial salivas for in vitro studies of Dental Materials. *J Dent* 1997-84; 25(6): 475-84
299. Gal JY, Fovet Y, Adib-Yazid M. About a synthetic saliva for in vitro studies. *Talanta* 2001;53 (6):1103-15
300. Duffó GS, Quezada Castillo E. Development of an artificial Saliva Solution for studying the corrosion behaviour of dental alloys. *Corrosion Engineering section* 2004; 60(6): 549-602.
301. Quezada Castillo E. Determination of the Corrosion Susceptibility of Dental alloys. Ms.Sci.Thesis, Institute of Tecnologie UNSAM, Argentina. 1996.
302. Mareci D, Nemtoi G, Aelenei N, Bocanu C. The Electrochemical Behavior of Various Non- Precious Ni et Co Based Alloys in Artificial saliva. *Eur Cells Mat* 2005; 8(10): 1-7
303. Venugopalan R, Luccas LC. Evaluation of restorative and implant alloys galvanically coupled to titanium. *Dent Mater* 1998 14(3): 165-7.
304. ADA. Biocompatibility of dental alloys. *Am Dent Assoc* 2002; 133(6):759.
305. Prochazkova, J., Podzimek, S, Tomka, M., Kucerová, H, Mihaljevic, M, Hána, K, Mikosovsky, M., Stertz, I, Vinsová, J. (2006). Metal alloys in the oral cavity as a cause of oral discomfort in a sensitive patients. *Neuro Endocrinol Lett* 2006; 27 (1):53-58.
306. Boeckler AF, Ehring C, Morgan D, Gerstorfer J, Setz JM Géis - Gerstorfer. Corrosion of Dental Magnet Attachments for Removable Protheses on teeth and Implants. *J Prosthodont* 2009; 18(4):301-8
307. Olmedo DG, Tasat DR, Evelson P, Guglielmotti MB, Cabrini, RL. Biological response of tissues with macrophagic activity to titanium dioxide. *J Biomed Mater Res A* 2008;84(4):1087-93
308. Van Vuren LJ, Odendaal JS, Pistoriu PC. Galvanic Corrosion of dental cobalt -chromium alloys and dental amalgam in artificial saliva. *SADJ* 2008; 63(1):034-8.
309. Oh KT, Kang DK, Choi GS, Kim KN. Cytocompatibility and electrochemical properties of Ti-Au alloys for biomedical applications. *J Biomed Res B Appl Biomater* 2007; 8 (2): 230-6.
310. Ravanholt G, Jensen J. Corrosion investigation of two materials for implant supraconstruction coupled to a titanium implant, *Scand J Dent Res* 1981; 99(2):181-6.
311. Canay S, Oktemer M .In vitro corrosion behaviour of 13 prosthodontics alloys. *Quintessence Int* 1992; 23(4):245-87.
312. Viennot S, Dalard F, Lissac M, Grosgeat B. Corrosion resistance of cobalt-chromium and palladium - silver alloys used in fixed prosthetic restorations. *Eur J Oral Sci* 2005;113(1):90-5
313. Tuna SH, Pekmez NO, Keyf F, Canli F. The influence of pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys. *Dent Mater* 2009; 25(9):1096-103.
314. Manaranche C, Hornberger H. A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. *Dent Mater* 2007;27(11):1428-37
315. Hulterstrom M, Nilsson LF. Cobalt-chromium as Framework material in implant-supported fixed protheses: a 3-year follow-up. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1994; 9(4):119-23.

316. Ravanholt, G. (1988) Corrosion current and pH around titanium coupled to dental alloys. *Scand J Dent Res* 1998; 96 (5):466-72.
317. Morais LS, Serra GG, Muller CA, Andrade LR, Palermo EF, Elias CN, Meyers M Titanium alloy mini-implants for orthodontic anchorage: immediate loading and metal ion release. *Acta Biomater* 2007; 3(3):331-9.
318. López – Aliás JF, Martínez – Gomis J, Anglada JM, Peraire M. Ion release from dental casting alloys as assessed by a continuous flow system: nutritional and toxicological implications. *Dent Mater* 2006; 22(9): 832-7.
319. Kim TI, Han JH, Lee IS, LeeK H, Shin MC, Choi BB. New titanium alloys for biomaterials: a study of mechanical and corrosion properties and cytotoxicity. *Biomed Mater Eng* 1997; 7(4):253-63.
320. Koike M, Lockwood PE, Wataba JC, Okabe T. Initial cytotoxicity of novel titanium alloys. *J Biomed Mater Res B Appl* 2007; 83(2): 327-31.
321. Puleo DA, Huh WW. Acute toxicity of metal ions in culture of oestrogenic cells derived from bone marrow stromal cells. *J Appl Biomater* 1995; 6(2): 109-16.
322. Harges J, Streitburger A, Ahrens H, Gebert T, Winkelmann W, Battmann A, Gosheger G. The influence of elementary Silver versus Titanium Behaviour in vitro Using Human Osteosarcoma Cells. *Sarcoma* 2007; 26539
323. Saldana L, Barranco V, Garcia – Alonso MC, Vallés G, Escudero ML, Munuera L, Vilaboa N. Concentration –dependent effects of titanium and titanium aluminium ions released from thermally oxidized Ti-6Al-4V on human osteoblasts. *J Biomed Mater Res A* 2006; 77(2): 220-9.
324. Takahashi M, Kikuchi M, Takada M, Okuno O, Okabe T. Corrosion behaviour and microstructures of experimental Ti-Au alloys. *Dent Mater* 2004; 23(2), 109-16
325. Takahashi M, Kikuchi M, Okuno O. Mechanical properties and grindability of experimental Ti-Au alloys. *Dent Mater* 2004; 23(2): 203-10
326. Faria AC, Rosa AL, Rodrigues RC, Ribeiro RF. (2008). In vitro cytotoxicity of dental alloys and Ti Cp. Obtained by casting. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2008; 85(2): 504-8.
327. Faria AC, Rodrigues RC, Antunes RP, de Mattos Mda, Rosa AI, Ribeiro RF. Effect of temperature variation on the cytotoxicity of cast dental alloys and commercially pure titanium. *J Appl Oral Sci* 2009; 17(5): 421-6