

# INFLUÊNCIA DA MUCINA NO MECANISMO DE CORROSÃO DE UMA AMÁLGAMA DENTÁRIA EM SALIVA ARTIFICIAL

Ricardo Carvalho<sup>(1)</sup> e Christopher M. A. Brett<sup>(1) (\*)</sup>

Artigo submetido em Julho de 2008 e aceite em Outubro de 2008

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se a influência da adsorção da proteína mucina nas propriedades de superfície e na corrosão da amálgama dentária rica em cobre Tytin®. Diferentes concentrações da mucina, numa solução de saliva artificial inorgânica, de alta concentração iónica, foram estudadas para tempos de imersão de 4 horas e tempos de imersão mais longos até 96 horas. As técnicas utilizadas foram de potencial em circuito aberto e a sua variação com o tempo, curvas de polarização e espectroscopia de impedância electroquímica. Verificou-se a adsorção da mucina na superfície da amálgama, assim como o seu papel na prevenção da formação de uma camada de óxido passivo.

**Palavras chave:** Amálgamas Dentárias com Alto Teor de Cobre, Proteínas, Mucina, Corrosão

## INFLUENCE OF MUCIN ON THE CORROSION MECHANISM OF DENTAL AMALGAMS IN ARTIFICIAL SALIVA

### ABSTRACT

In this work the influence of adsorption of mucin protein on the surface properties and on the corrosion behaviour of the high-copper dental amalgam Tytin® has been studied. Different concentrations of mucin, in a solution of an inorganic, artificial saliva of high ionic concentration, were studied for immersion times of 4 hours and for longer immersion times up to 96 hours. Techniques used were open circuit potential and its variation with time, polarisation curves and electrochemical impedance spectroscopy. Evidence was found for the adsorption of mucin on the amalgam surface and also for its role in the prevention of the formation of a passive oxide layer.

**Keywords:** High Copper Dental Amalgams, Proteins, Mucin, Corrosion

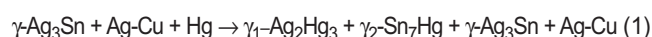
## 1. INTRODUÇÃO

As amálgamas dentárias têm sido usadas por dentistas em todo o mundo há quase 200 anos, e mesmo nos dias de hoje continuam a ser muito utilizadas em obturações devido à sua fácil aplicação e durabilidade comparada com as alternativas baseadas em materiais compósitos.

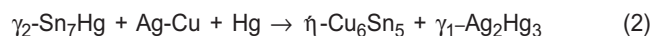
Estas amálgamas resultam da combinação de diferentes metais numa liga. Existem dois tipos de amálgama mais comuns: as amálgamas convencionais, que contêm uma baixa percentagem de cobre e um segundo tipo de amálgama em que o teor de cobre é mais elevado e que é actualmente mais usado. Este segundo tipo de amálgama é formado na reacção entre o mercúrio e uma liga metálica em forma de pó que normalmente contém mais de 12% de cobre além de prata e estanho como outros componentes principais [1].

Dependendo da técnica de produção das partículas constituintes das ligas em pó, as suas formas são classificadas como irregulares ("lathe cut"), esféricas ou uma mistura de partículas com diferentes formas.

Para as amálgamas ricas em cobre, ao adicionar o mercúrio líquido ao pó, a reacção principal é dada por [2]:



onde o aparecimento de  $\gamma\text{-Ag}_3\text{Sn} + \text{Ag-Cu}$  no membro direito mostra que nem todas estas fases reagiram com o mercúrio. A fase Sn-Hg, que apresenta uma resistência à corrosão relativamente baixa, sofre mais uma reacção de acordo com:



É formado um material com as novas microfases e os restos das partículas das ligas em pó que não reagiram.

A resistência à corrosão na cavidade oral representa um papel importante na escolha do material de restauração. Uma insuficiente resistência à corrosão leva ao aparecimento de porosidade e a uma diminuição das propriedades mecânicas desse mesmo material além de uma coloração inaceitável. Os produtos de corrosão na saliva podem danificar o sistema biológico, uma vez que a forma mais usual de um ser humano assimilar metais pesados é através da ingestão de comida e pela libertação destes subprodutos a partir de aplicações e aparelhos dentários [3]. Devido ao seu conteúdo metálico,

<sup>(1)</sup> Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal.

<sup>(\*)</sup> A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: brett@ci.uc.pt

particularmente o seu alto teor de mercúrio, as amálgamas dentárias ganham particular relevância neste contexto. Por este motivo, o estudo da corrosão e do desgaste das amálgamas dentárias têm ganho muito interesse nos últimos anos, como resultado da crescente preocupação relativamente à toxicidade proveniente dos produtos de corrosão na cavidade oral.

A saliva humana é composta por uma mistura de componentes orgânicos e inorgânicos, que pode ser simulada por uma solução de sais menos complexa, cuja composição é conhecida e reprodutível, para efectuar estudos de corrosão *in vitro*. Muitas salivas artificiais têm sido formuladas, com o objectivo de satisfazer diferentes exigências [4]. A Tabela 1 mostra algumas das salivas artificiais usadas.

**Tabela 1**

Composição de algumas soluções aquosas usadas como saliva artificial [1].

Componente	Concentrações / mM		
	Saliva Artificial [5]	AFNOR S90/071	Krebs-Ringer
Cl <sup>-</sup>	20,0	131	129
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	17,9	5,95	–
SCN <sup>-</sup>	5,15	3,40	–
HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,17	3,30	1,23
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	–	–	166
Na <sup>+</sup>	22,0	124	4,77
K <sup>+</sup>	25,3	21,0	2,53
Ca <sup>2+</sup>	–	–	1,23
Mg <sup>2+</sup>	–	–	–
Ácido láctico	4,95	–	–
pH	6,5	6,5	7,4

Normalmente, a amálgama liberta a maior parte dos iões metálicos e partículas para a saliva, embora numa quantidade minúscula, num período de tempo que vai desde as primeiras horas até algumas semanas após a aplicação na cavidade oral [6-10]. Relativamente à libertação a longo prazo, ocorre a oxidação lenta dos metais que possam difundir desde o interior da amálgama até à sua superfície [8-13], para dar os seus respectivos óxidos e sulfuretos que, por sua vez, se possam dissolver lentamente na superfície se o valor do pH local for suficientemente baixo [14].

Foi demonstrado em vários estudos que podem ocorrer diferentes mecanismos de corrosão e que a corrente de corrosão pode variar por várias ordens de grandeza, de acordo com a fase da amálgama que está exposta e a solução em que está imersa [15-17].

Westerhoff *et al.* [15] demonstraram, utilizando diversas amálgamas, a importância dos processos competitivos de adsorção de componentes orgânicos na superfície das amálgamas e formação de um óxido passivo. Conclusões semelhantes foram deduzidas em [16] na presença de ácido cítrico.

Estudos anteriores sobre as amálgamas dentárias têm sido efectuados por ensaios electroquímicos e por análise de superfície em solução salina de cloreto de sódio 0,9 % das fases individuais das amálgamas [18] além das amálgamas propriamente ditas [19-20] com o objectivo de correlacionar o comportamento da amálgamas com o das suas fases individuais. O papel do componente orgânico, ácido láctico, numa saliva artificial, igual àquele da Tabela 1, em adsorver na

superfície impedindo assim a formação de óxido, mas não o ião lactato, foi demonstrado [5,21] sendo assim evidenciado que o pH influencia não apenas a formação de óxido como também a adsorção de espécies orgânicas.

Moléculas orgânicas grandes como as glicoproteínas, podem ser de grande importância na determinação da velocidade de corrosão [22-24], dado que a adsorção de material orgânico na superfície do metal pode contribuir para a inibição da corrosão.

A mucina tem sido descrita como um proteína-modelo para os estudos da corrosão de amálgamas dentárias na cavidade oral. Mucinas são glicoproteínas de elevada massa molecular que existem na saliva e em secreções salivares e são, em termos do comportamento, polieletrólitos lineares e flexíveis caracterizados pela existência de múltiplas cadeias secundárias de oligo-carboidrato que dão origem a uma estrutura cilíndrica [25]. De acordo com [26] existem poucas referências aos efeitos da mucina e outros compostos orgânicos na saliva relativamente à corrosão, a maioria dos estudos tendo sido efectuada usando saliva sintética ou mesmo solução salina. Mezger *et al.* [27] investigaram o efeito da mucina numa saliva sintética e descobriram que a mucina torna o potencial de corrosão mais positivo, mas pareceu não apresentar qualquer efeito no que respeita a taxa de corrosão.

O objectivo deste estudo é investigar a influência da adsorção da proteína mucina nas propriedades electroquímicas da amálgama dentária Tytin<sup>®</sup> e na respectiva resistência à corrosão em saliva artificial. Recorreu-se ao estudo do potencial em circuito aberto e ao registo de curvas de polarização. Utilizou-se também a espectroscopia de impedância electroquímica, que demonstrou ser particularmente útil na interpretação dos complexos processos interfaciais que ocorrem na superfície da amálgama dentária.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Eléctrodos e Instrumentação

A amálgama dentária Tytin<sup>®</sup> FC (Kerr Dental, USA), foi preparada a partir de cápsulas plásticas com duas partes separadas por uma membrana, uma contendo mercúrio e a outra a liga em pó. A membrana foi partida e o conteúdo misturado por vibração mecânica para facilitar a reacção de amalgamação. O pó é composto por 59% Ag, 28% Sn e 13% Cu, e uma razão mercúrio/liga de ~43%.

A amálgama foi posta, após trituração manual durante 30 s em moldes cilíndricas de ~6mm de diâmetro e 3mm de espessura. Estes discos foram transformados em eléctrodos, colando um fio de cobre numa das faces com resina epoxídica contendo partículas de prata. Esta face e os lados do disco foram cobertos com resina epoxídica normal ficando apenas uma face descoberta com a área de 0,28 cm<sup>2</sup>.

Antes de qualquer ensaio a superfície exposta do eléctrodo foi polida em papel SiC até 1500 e 2000, e de seguida enxaguada com acetona e passada por água.

O sistema de três eléctrodos usado nestas medições electroquímicas inclui um eléctrodo de referência de calomelanos saturado (ECS) e um contra-eléctrodo de fio de platina em espiral.

As medições de potencial em circuito aberto e as curvas de polarização foram efectuadas com um potenciostato  $\mu$ -Autolab tipo II (Ecochemie, Holanda) controlado pelo software Gpes 4.9.

As medidas de impedância electroquímica foram realizadas utilizando um analisador de resposta de frequência Solartron 1250 com interface electroquímica Solartron 1286 (Solartron Analytical, UK). O controlo dos parâmetros utilizados durante os ensaios de espectroscopia de impedância, a aquisição e o tratamento dos dados obtidos foram efectuados por software Zplot 2.4 (Scribner Associates, USA). Os espectros de impedância foram registados a um potencial igual ao potencial em circuito aberto desde 65 kHz até 0,1 Hz, com 5 medidas por década de frequência e uma perturbação sinusoidal de 5 mV rms.

## 2.2 Soluções de Imersão

Foi utilizada uma saliva artificial, que contém 1,5 g KCl, 1,5 g NaHCO<sub>3</sub>, 0,5 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e 0,5 g KSCN por litro de solução. Foram adicionadas diferentes quantidades da proteína-modelo mucina, até à concentração máxima de 14 g L<sup>-1</sup>.

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade >18 MΩ cm obtida a partir de um aparelho Millipore Milli-Q. A temperatura foi de (25±1) °C.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados exemplos dos resultados obtidos para tempos de imersão até 96 horas na presença de diferentes concentrações da proteína mucina utilizando as técnicas de potencial em circuito aberto, curvas de polarização e espectroscopia de impedância electroquímica. Os resultados serão discutidos à luz dos obtidos anteriormente na ausência da mucina.

### 3.1 Potencial em Circuito Aberto

Medições do potencial em circuito aberto (OCP) foram efectuadas para evidenciar o efeito da mucina no mecanismo de corrosão da amálgama dentária sem mucina e com quantidades de mucina até um máximo de 14 g L<sup>-1</sup>.

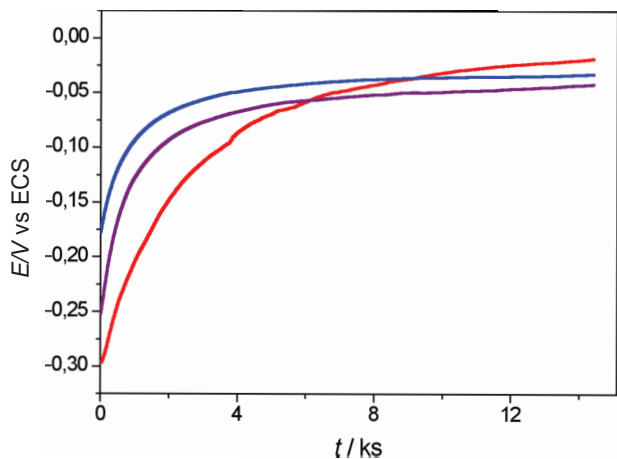


Fig. 1 – Variação do OCP com o tempo de imersão para três amostras distintas de amálgama dentária imersas em saliva artificial sem adição de mucina.

A Fig. 1 mostra a variação do OCP de 3 amostras de amálgama dentária distintas durante 4 h. Foram ensaiadas 6 amostras para investigar a reprodutibilidade entre as amostras e são mostrados os perfis que mais diferenças demonstraram. As diferenças são devidas à estrutura microfásica das amálgamas dentárias, e da fracção das diferentes fases expostas, assim como as zonas de fronteira entre as fases. A demonstração destas variações é importante pois reflecte diferenças no comportamento relativamente à corrosão das obturações aplicadas dentro da cavidade oral. Observa-se que para todos os ensaios durante os minutos iniciais há uma variação rápida para valores de potencial mais positivos.

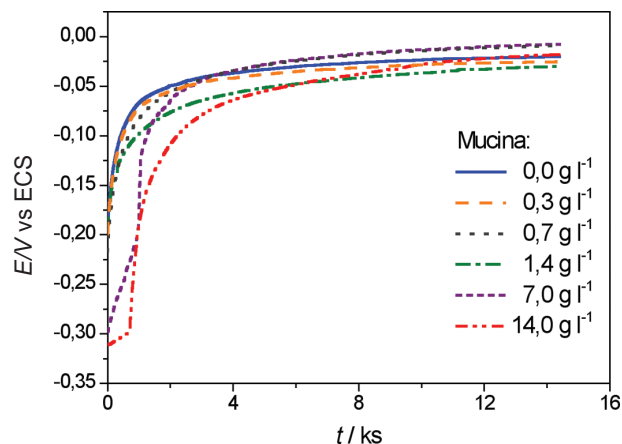


Fig. 2 – Variação do OCP com o tempo de imersão para uma amálgama dentária imersa em saliva artificial para diferentes concentrações de mucina.

Para evidenciar o efeito da presença da mucina na Fig. 2 mostra-se, numa das amostras de amálgama dentária, a variação do potencial em circuito aberto para diferentes concentrações da mucina. Após um primeiro aumento relativamente rápido durante aproximadamente 30 minutos, os valores de potencial começam a tornar-se quase constantes o que indica que as reacções catódica e anódica do processo de corrosão na superfície estão a chegar a um estado estacionário. O comportamento geral é indicativo do crescimento de um filme de óxido na superfície da amálgama e passivação [19] e a influência da mucina quando presente em maiores concentrações. É de notar, para a concentração maior da mucina de 14 g L<sup>-1</sup>, uma alteração inicial do potencial menos rápida sugere a adsorção da mucina que impede a formação da camada de óxido; para a concentração de 7 g L<sup>-1</sup> este fenómeno ocorre em menor extensão. Ao contrário do que sucedeu em outros trabalhos semelhantes [23], neste caso específico não se conseguiu observar a olho nu a presença de qualquer filme de passivação o que indica que, embora possa ser formado, terá uma espessura menor que em [23].

### 3.2 Curvas de Polarização

As curvas de polarização foram registadas após 4 h de imersão para determinar alguns parâmetros indicativos da velocidade de corrosão. Resultados típicos obtidos são mostrados na Fig. 3.

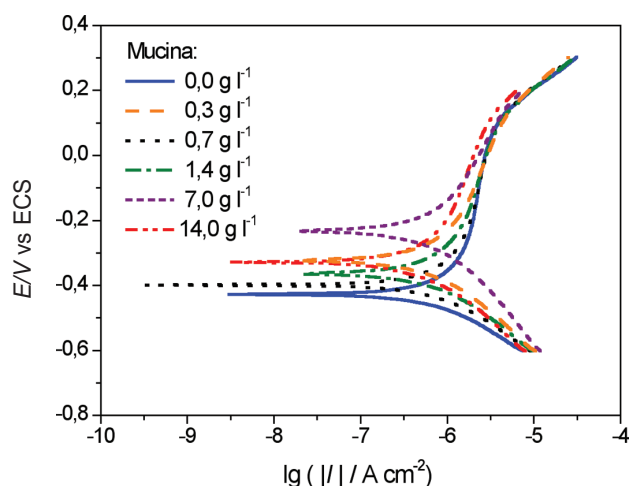


Fig. 3 – Curvas de polarização após 4 h de imersão em saliva artificial para diferentes concentrações de mucina.

Os valores do potencial de corrosão são mais positivos para as concentrações da mucina maiores, indicando uma maior protecção da superfície do eléctrodo. No electrólito sem mucina, o valor de potencial de corrosão obtido foi o mais negativo. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos da análise das curvas de polarização. As correntes de corrosão e resistência de polarização são calculadas a partir do ajuste dos dados pelo software do computador, este último dependendo dos declives de Tafel.

**Tabela 2**

Parâmetros deduzidos das curvas de polarização da Fig. 3\*

[mucina]/g L <sup>-1</sup>	$E_{cor,obs}$ / V vs ECS	$E_{cor,cal}$ / V vs ECS	$I_{cor}$ / $\mu$ A cm <sup>-2</sup>	$R_p$ / k $\Omega$ cm <sup>2</sup>
0,0	-0,427	-0,427	2,47	41,8
0,3	-0,322	-0,321	2,48	68,9
0,7	-0,398	-0,395	2,79	53,4
1,4	-0,364	-0,361	2,37	57,3
7,0	-0,232	-0,231	2,31	75,3
14,0	-0,328	-0,324	2,19	105,3

\*  $E_{cor}$ , potencial de corrosão;  $I_{cor}$ , corrente de corrosão;  $R_p$ , resistência de polarização.

De acordo com os valores da resistência de polarização o meio mais corrosivo é aquele em que a mucina não se encontra presente em solução, embora a corrente de corrosão, não seja a mais elevada. Isto mostra a dificuldade em interpretar os parâmetros obtidos nestes sistemas de comportamento electroquímico mais complexo. No entanto, é possível constatar que o efeito da mucina se faz sentir mais a partir de concentrações acima de 1,4 g L<sup>-1</sup>. Dado que a concentração média de mucina na cavidade oral, é de 1,4 g L<sup>-1</sup> [25], é mais importante avaliar o comportamento da amálgama para valores à volta desta concentração.

Há, portanto, evidência que a presença da mucina em solução apresenta um carácter inibidor, uma vez que, com a adição de mucina suficiente, se verifica um aumento do potencial de corrosão, aumento da resistência de polarização e diminuição da velocidade de corrosão.

Para uma melhor interpretação deste processo e para ver se estas constatações se verificam para tempos de imersão mais longos, imergiu-se o mesmo eléctrodo durante períodos de tempo de 4, 24, 48 e 96 horas em experiências diferentes, registando curvas de polarização no fim destes períodos e com o mínimo de polimento entre os ensaios de modo a garantir que a estrutura microfásica exposta não fosse alterada. Os gráficos obtidos são representados na Fig. 4.

É possível ver que os valores do potencial de corrosão se tornam mais negativos ao longo do tempo que deve ser devido, principalmente, a uma lenta dissolução do óxido e desadsorção da mucina.

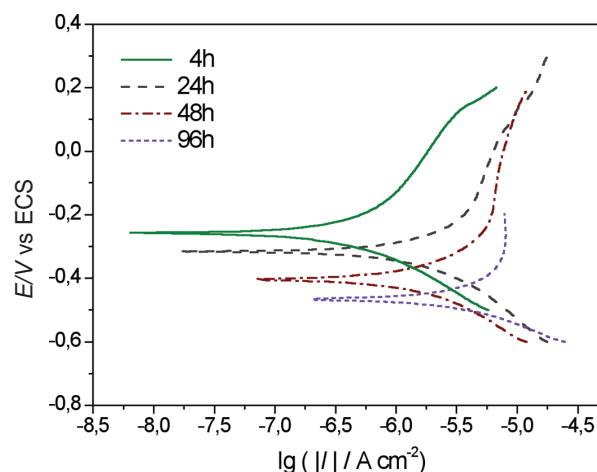


Fig. 4 – Curvas de polarização após 4, 24, 48 e 96 h de imersão em saliva artificial para uma concentração de 1,4 g L<sup>-1</sup> da mucina.

**Tabela 3**

Parâmetros deduzidos das curvas de polarização da Fig. 4\*

Tempo de imersão / h	$E_{cor,obs}$ / V vs ECS	$E_{cor,cal}$ / V vs ECS	$I_{cor}$ / $\mu$ A cm <sup>-2</sup>	$R_p$ / k $\Omega$ cm <sup>2</sup>
4	-0,258	-0,261	1,78	88,5
24	-0,316	-0,317	7,75	32,3
48	-0,404	-0,406	6,28	18,9
96	-0,466	-0,466	8,94	4,8

\*  $E_{cor}$ , potencial de corrosão;  $I_{cor}$ , corrente de corrosão;  $R_p$ , resistência de polarização.

Simultaneamente, o pH da solução torna-se um pouco mais elevado, de pH 7,8 ao fim de 4 h sobe até pH 8,9 ao fim de 96h mas a consequência normal seria de promover a formação de óxido. De acordo com os parâmetros da Tabela 3, quanto maior for o tempo de imersão mais rápido é o processo de corrosão. Nas primeiras 24 horas, há uma grande diminuição da resistência de polarização e um aumento significativo da velocidade de corrosão, o que não acontece na ausência da mucina [18,21], e que pode ser atribuído ao seu papel em impedir a formação de óxido. Após este período as mudanças são bastante menores.

É de notar que um aumento ou diminuição do valor de pH da saliva na cavidade oral pode tornar inactivas as proteínas salivares, p.e. mucina, e possivelmente iniciar a corrosão, mas é provável que estes desvios da quase-neutralidade não sejam suficientes para causar mais do que



efeitos-transiente. Ainda mais, eles devem ter pouco efeito em proteínas que tenham sido adsorvidas na superfície metálica do eléctrodo [26].

### 3.3 Espectros de Impedância

Foram registados espectros de impedância em soluções contendo diferentes concentrações de mucina após 4 h de imersão em saliva artificial. Em trabalhos anteriores mostrou ser uma ferramenta poderosa na interpretação dos processos que ocorrem na interface electrólito/amálgama [18,19,21]. Espectros obtidos no plano complexo constam da Fig.5a.

O ajuste dos espectros de impedância foi feito através da utilização de circuitos eléctricos equivalentes. Foi necessário o uso de um condensador não-ideal, por causa da não-uniformidade microscópica do eléctrodo, expressa através do expoente  $n$  de um elemento de fase constante, CPE. Um modelo semelhante foi também utilizado no estudo de fases individuais [18]. O circuito usado consta da Fig.5b.

Neste circuito,  $R_1$ CPE está relacionado com a camada de óxido formado na superfície do eléctrodo e/ou espécies adsorvidas, e a interface com a solução vem representada por  $R_2$ C. Outras combinações de elementos dos circuitos eléctricos, em particular a utilização de um segundo CPE, foram ensaiadas mas o ajuste não foi bem sucedido. Os valores obtidos estão na Tabela 4; os valores de  $R_\Omega$  são da ordem de  $40 \Omega \text{ cm}^2$ .

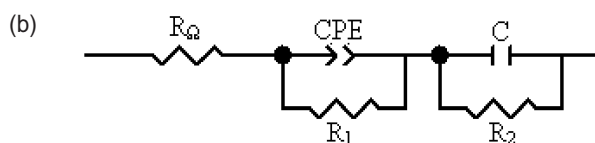
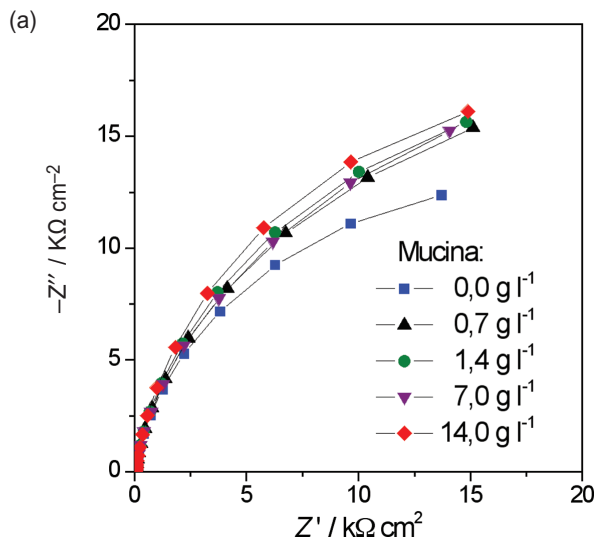


Fig. 5 – (a) Espectros de impedância no plano complexo para amálgama dentária imersa durante 4h em saliva artificial com diferentes concentrações de mucina. (b) Circuito eléctrico equivalente.

Tabela 4

Valores obtidos por ajuste dos espectros de impedância da Fig.5(a) ao circuito equivalente da Fig.5(b).

[mucina] / g L <sup>-1</sup>	$R_1$ / kΩ cm <sup>2</sup>	CPE / μF cm <sup>2</sup> s <sup>n-1</sup>	n	$R_2$ / kΩ cm <sup>2</sup>	C / μF cm <sup>-2</sup>
0,0	297	73,8	0,87	4,5	109
0,7	13,3	57,3	0,89	27,4	115
1,4	13,4	66,6	0,88	25,4	115
7,0	13,1	63,1	0,88	28,2	121
14,0	38,3	48,1	0,90	–	–

Os valores na Tabela 4 estão de acordo com aqueles que se obtiveram para o potencial de circuito aberto e para as curvas de polarização. A presença da mucina influencia o comportamento electroquímico da amálgama, uma vez que quando esta está presente em solução ( $\geq 0,7 \text{ g L}^{-1}$ ), a superfície da amostra apresenta uma maior resistência de polarização.

Relativamente à concentração mais elevada de mucina ( $\sim 14 \text{ g L}^{-1}$ ) um bom ajuste só foi possível eliminando  $R_2$ C. Esta situação anómala, que será investigada mais detalhadamente no futuro, pode ser explicada pela grande quantidade de mucina presente em solução, que por sua vez pode adsorver fortemente na superfície do eléctrodo, impedindo a transferência de carga com a solução. Isto pode explicar o aumento da resistência de polarização e por conseguinte uma maior protecção da amálgama à corrosão.

### 3.4 Comparação dos Resultados das Técnicas e com Estudos Anteriores

Os resultados obtidos pelas três técnicas estão de acordo e evidenciam a adsorção de mucina na amálgama

dentária Tytin® e o seu papel na formação de óxido. Como a mucina é um polieletrólito, é expectável a sua adsorção em superfícies metálicas. Foi mostrado anteriormente que o ácido láctico poderia ser adsorvido enquanto o ião lactato não adsorvia, a adsorção impedindo a formação da camada de óxido passivo [5,21]. No entanto, a mucina é uma molécula grande e complexa com muitos grupos ácidos e básicos pelo que efeitos de pH na adsorção não serão nítidos. No entanto, para grandes concentrações é possível que haja uma dissolução do óxido com substituição pela proteína. É provável que esta tendência seja lenta o que ajudaria a explicar o comportamento para tempos mais longos. Mais experiências necessitam ser realizadas para elucidar estes processos e investigar esta hipótese.

## 4. CONCLUSÕES

O comportamento electroquímico da amálgama dentária Tytin® é influenciado pela existência da mucina na solução de saliva artificial e varia ao longo do tempo de imersão. Para concentrações da mucina acima de  $1,4 \text{ g L}^{-1}$ , é

observada uma maior inibição à corrosão da amálgama. Estas experiências e as da reprodutibilidade mostram, igualmente, a necessidade de extrapolar com a máxima prudência os resultados obtidos *in vitro* para situações *in vivo*. Finalmente, é de salientar que as correntes de corrosão são muito baixas pelo que os possíveis efeitos de toxicidade para quem tem obturações de amálgamas dentárias são mínimos.

## AGRADECIMENTOS

Agradece-se o apoio da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, CEMUC® (Unidade 285).

## REFERÊNCIAS

- [1] C. M. A. BRETT, *Cienc. Tecnol. Mater.*, 17, 31 (2006).
- [2] R. G. CRAIG, *Restorative Dental Materials*, Mosby, St. Louis, MO, 93, 244 (1985).
- [3] World Health Organization, *Environmental Health Criteria 118, Inorganic Mercury*, Geneva, 1991.
- [4] J. Y. GAL, Y. FOVET and M. ADIB YADZI, *Talanta*, 53, 1103 (2001).
- [5] C. M. A. BRETT, I. IOANITESCU and F. TRANDAFIR, *Corros. Sci.*, 46, 2803 (2004).
- [6] B. M. ELEY, *Br. Dent. J.*, 175, 161 (1993).
- [7] D. BRUNE, N. GJERDET and G. PAULSEN, *Scand. J. Dent. Res.*, 91, 66 (1983).
- [8] M. MAREK, *J. Dent. Res.*, 69, 1167 (1990).
- [9] M. MAREK, *J. Dent. Res.*, 72, 1315 (1993).
- [10] R. I. HOLLAND, *Dent. Mater.*, 9, 99 (1993).
- [11] D. B. MAHLER, J. D. ADLEY and M. A. FLEMING, *J. Dent. Res.*, 73, 1663 (1994).
- [12] S. HALBACH, *J. Dent. Rest.*, 74, 1103 (1995).
- [13] D. B. BOYER, *Dent. Mater.*, 4, 89 (1998).
- [14] G. SANNA *et al.*, *Talanta*, 58, 979 (2002).
- [15] B. WESTERHOFF, M. DARWISH and R. HOLZE, *J. Appl. Electrochem.*, 22, 1142 (1992).
- [16] B. WESTERHOFF, M. DARWISH and R. HOLZE, *J. Oral Rehabil.*, 22, 121 (1995).
- [17] H. A. ACCIARI, E. N. CODARO and A. C. GUASTALDI, *Mater. Lett.*, 36, 148 (1998).
- [18] H. A. ACCIARI, A. C. GUASTALDI and C. M. A. BRETT, *Corros. Sci.*, 47, 635 (2005).
- [19] H. A. ACCIARI, A. C. GUASTALDI and C. M. A. BRETT, *Electrochim. Acta*, 46, 3887 (2001).
- [20] C. M. A. BRETT and I. MURESAN, *Key Eng. Mat.*, 459, 230 (2002).
- [21] C. M. A. BRETT and F. TRANDAFIR, *J. Electroanal. Chem.*, 572, 347 (2004).
- [22] G. C. CLARK and D. F. WILLIAMS, *J. Biomed. Mater. Res.*, 16, 125 (1982).
- [23] G. F. FINKELSTEIN and E. H. GREENER, *J. Oral Rehabil.*, 5, 95 (1978).
- [24] R. I. HOLLAND, *Scand. J. Dent. Res.*, 92, 93 (1984).
- [25] G. D. OFFNER and R. F. TROXLER, *Adv. Dent. Res.*, 14, 69 (2000).
- [26] H. BILHAN *et al.*, *J. Biomater. Appl.*, 22, 197 (2007).
- [27] P. R. MEZGER *et al.*, *J. Oral Rehab.*, 16, 589 (1989).