



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE RIBEIRÃO PRETO
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS DENTÁRIOS E
PRÓTESE



DANIELE MORAIS DIAS

**Análise da Degradação Química da Superfície de
Titânio Usinado Modificada com Quitosana**

DANIELE MORAIS DIAS

Análise da Degradação Química da Superfície de Titânio Usinado Modificada com Quitosana

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Reabilitação Oral.

Área de concentração: Reabilitação Oral

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Galo

Versão Corrigida

Ribeirão Preto,

2023

AUTORIZAÇÃO PARA REPRODUÇÃO

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO DO TEOR TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dias, Daniele Morais

Análise da Degradação Química da Superfície de Titânio Usinado Modificada com Quitosana. Ribeirão Preto, 2022.

54 f. : il. ; 30 cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto - FORP/USP. Área de concentração: Reabilitação Oral.

Orientador: Galo, Rodrigo.

Versão Corrigida

1. Titânio. 2. Quitosana. 3. Corrosão. 4. Implante Dentário. 5. Tratamento de Superfície.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Daniele Morais Dias

Análise da Degradação Química da Superfície de Titânio Usinado Modificada com Quitosana

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Odontologia.

Área de Concentração: Reabilitação Oral

Aprovada em: 14/02/2023

Banca Examinadora

1) Prof. Dr. Rodrigo Galo

Instituição: Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto - FORP/USP

Presidente da Banca/Orientador

Assinatura: _____

2) Prof.(a). Dr Paulo Simamoto Júnior

Instituição: Universidade Federal de Uberlândia

Julgamento: Aprovada

Assinatura: _____

3) Prof.(a). Dr. Dhelfeson Willya Douglas de Oliveira

Instituição: Faculdade de Ciências Biológicas e da Saúde - UFVJM

Julgamento: Aprovada

Assinatura: _____

4) Prof.(a). Dr.(a). Valéria Pagnano

Instituição: Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto - FORP/USP

Julgamento: Aprovada

Assinatura: _____

DADOS CURRICULARES

Daniele Morais Dias

Nascimento 11 de agosto de 1994 - Guar, São Paulo

Filiao Ademar Dias

Rosineia Gercina Morais dias

2012 – 2017: Graduao em Odontologia

Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Uberlândia - FO/UFU

2021 – 2023: Pos-Graduao em Reabilitao Oral, nível Mestrado.

Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo – FORP/USP.

Dissertao: "Análise da Degradao Química da Superfície de Titânio Usinado Modificada com Quitosana" (Bolsa CAPES).

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Galo

2022 – 2024 Curso de Especializao em Implantodontia

Fundao Odontológica de Ribeirão Preto - FUNORP/USP

"Não importa o quanto você bate, mas sim o quanto você aguenta apanhar e continuar. O quanto pode suportar e continuar tentando. É assim que se ganha".

(Rock Balboa)

Dedicatória

Dedico este trabalho à Deus, o qual esteve sempre presente em minha vida, tornando possível a concretização deste importante passo na minha carreira profissional.

Aos meus pais, Ademar e Rosinéia, por acreditarem em mim, pelo amor incondicional, mas, sobretudo, por apoiarem minhas decisões ao longo da caminhada.

À minha família e amigos, os quais foram fundamentais durante este processo. Em especial, minha irmã Daiane, sobrinha Liz, amigas Jennifer e Heloísa e ao meu namorado Rafael.

Agradecimientos

À Universidade de São Paulo o meu mais profundo e sincero agradecimento. Fazer parte dessa Instituição era um sonho desde a graduação e hoje, entendo o quão importante, significativo e abrangente são os caminhos que esta nos oferece.

À professora Dra Ana Paula Ramos por realizar a coorientação no trabalho de modo solícito e responsável. Aos colaboradores do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – FFCLRP/USP pela realização das análises complementares.

Agradeço também às responsáveis pelos laboratórios, Ana Paula e Juliana, as quais foram incrivelmente pacientes, disponíveis e fundamentais na construção deste trabalho.

À agência de fomento, CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior), por viabilizar o presente trabalho através da bolsa de estudo – Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço ao meu orientador, professor Dr Rodrigo Galo pela paciência, conhecimento compartilhado, disponibilidade e, principalmente, por fazer do meu mestrado algo prazeroso, leve e enriquecedor.

RESUMO

DIAS, D.M. Análise da degradação química da superfície de titânio usinado modificada com quitosana. Dissertação de Mestrado em Reabilitação Oral, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2022.

A fim de promover melhorias, diversos manejos podem ser realizados para modificar a superfície de implantes dentários. O presente trabalho avaliou a deposição de camadas de quitosana sobre a superfície de titânio usinado, por meio da técnica camada por camada (layer-by-layer ou LbL). Esta metodologia permitiu a formação de um filme de proteção a partir de multicamadas de polieletrólitos (PEMs), utilizando quitosana de baixo peso molecular Sigma . O comportamento da corrosão do titânio usinado foi analisado sem revestimento, em 08 e 12 bicamadas, utilizando solução de soro fisiológico com auxílio de um eletrodo de calomelano (SCE). As amostras foram obtidas através de compostos de titânio usinado, em formato cilíndrico, nas dimensões de 13,0 mm de diâmetro e 2,0 mm de espessura e foram polidas com lixas abrasivas até a granulação de 1200 na presença de água. Os testes eletroquímicos foram realizados através do potencial em circuito aberto (E_{corr}) por 1 hora e polarização anódica (i_{corr}) nos valores de potencial variando entre -500 milivolts (mV) e 2000 mV, com scan rate de 2 mVs^{-1} , com $n=5$. Análises complementares foram realizadas na superfície do Ticp por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), microscopia de confocal e espectroscopia de difração de RX (XRD), onde foi possível identificar as alterações que ocorreram na superfície do titânio. A respeito do crescimento dos filmes, um microscópio de força atômica (AFM) foi utilizado. Os dados foram analisados pelos testes de homogeneidade e, como a amostra apresentou distribuição normal, os testes paramétricos foram utilizados (ANOVA). Através do presente estudo pode-se concluir que a deposição de 08 camadas de titânio é mais interessante quando comparada a 12 camadas.

Palavras chaves: Titânio, quitosana, corrosão, implante dentário, tratamento de superfície.

ABSTRACT

In order to promote improvements, several managements can be performed to modify the surface of dental implants. The present work evaluated the deposition of layers of chitosan on the surface of machined titanium, using the layer-by-layer technique (layer-by-layer or LbL). This methodology allowed the formation of a protective film from polyelectrolyte multilayers (PEMs), using Sigma® low molecular weight chitosan. The corrosion behavior of machined titanium was analyzed without coating, in 08 and 12 bilayers, using saline solution with the aid of a calomel electrode (SCE). The samples were obtained from machined titanium compounds, in a cylindrical shape, with dimensions of 13.0 mm in diameter and 2.0 mm in thickness, and were polished with abrasive sandpaper to a grain of 1200 in the presence of water. Electrochemical tests were performed using open circuit potential (E_{corr}) for 1 hour and anodic polarization (icorr) at potential values ranging from -500 millivolts (mV) to 2000 mV, with a scan rate of 2 mVs⁻¹, with n =5. Complementary analyzes were carried out on the Ticp surface using scanning electron microscopy (SEM), confocal microscopy and X-ray diffraction spectroscopy (XRD), where it was possible to identify the alterations that occurred on the titanium surface. Regarding the growth of the films, an atomic force microscope (AFM) was used. Data were analyzed using homogeneity tests and, as the sample had normal distribution, parametric tests were used (ANOVA). Through the present study it can be concluded that the deposition of 08 layers of titanium is more interesting when compared to 12 layers.

Key Words: Titanium, chitosan, corrosion, dental implant, surface treatment

LISTA DE TABELAS

Tabela. 1	Delineamento experimental dos grupos estudados.	29
Tabela. 2	Dados eletroquímicos.....	32
Tabela. 3	Dados de rugosidade fornecidos pela microscopia de Força Atômica..	38

LISTADE IMAGENS

Imagem1: Conformação dos eletrodos.....	30
Imagem02: Aparelho Potenciostato FORP/USP	30
Imagem 03: Imagens obtidas através da Microscopia Confocal.....	34
Imagem 04: Imagens obtidas através do MEV em aumento de 2000x.....	36
Imagem 05: 12 Camadas de quitosana com corrosão em maior aumento	37
Imagem 06: Identificação das estruturas através do XRD.....	38
Imagem 07: Imagens obtidas através da Microscopia de Força Atômica	39

LISTADE SIGLAS

AFM: Microscópio de força atômica

Ecorr: Potencial em circuito aberto

EDS: Espectroscopia de dispersão de energia

Icorr: Polarização anódica

H₂O₂: Hidrogênio

HCl: Ácido clorídrico

LbL: Camada por camada

MEV: Microscópio eletrônico de varredura

OPS: Suspensão de sílica coloidal

PEMs: Multicamadas de polieletrólitos

SCE: eletrodo de calomelado

SLA: Ataque ácido

Ti: Titânio

Ticp: Titânio comercialmente puro

XRD: Difração de raio X

Sumário

1. INTRODUÇÃO	18
2. JUSTIFICATIVA	22
3. PROPOSIÇÃO	26
3.1 OBJETIVO GERAL	26
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
4. MATERIAL E MÉTODO	28
4.1 CONFECÇÃO DOS DISCOS DE TITÂNIO	28
4.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	28
4.3 MONTAGEM DAS CAMADAS POR MEIO DA TÉCNICA LBL	29
4.4 TESTES ELETROQUÍMICOS	31
4.4 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE	31
5. RESULTADOS	32
6. DISCUSSÃO	41
7. CONCLUSÃO	45
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

A utilização de implantes odontológicos é um dos métodos mais confiáveis, atualmente, para substituição de elementos dentários perdidos, apresentando um papel expressivo dentre as reabilitações orais protéticas (ASHTIANI, 2021). O sucesso deste tratamento depende diretamente da relação com o tecido ósseo circundante onde, o processo cicatricial envolve a secreção de citocinas juntamente com proteínas e células, sucedendo-se na formação do novo tecido ósseo através da secreção da matriz de colágeno, função realizada pelas células osteoblásticas (TERHEYDEN et al., 2012), fator fundamental para a osseointegração (CHENG et al., 2015).

Alguns indivíduos podem apresentar condições desfavoráveis para a instalação de implantes dentários, dentre estas, pode-se destacar a qualidade óssea precária, desordens sistêmicas e/ou hábitos deletérios (tabagismo) (Wu, 2021). Além disso, uma das principais problematizações da técnica ocorre pela presença de doenças periimplantares, como mucosite e periimplantite, as quais podem incorrer em inflamações reversíveis ou irreversíveis aos tecidos moles (ALNUFAIY, 2020). Estes fatores, isolados ou não, são capazes de acarretar no fracasso clínico, comprometer a longevidade do tratamento reabilitador e até mesmo, decorrer na falha do implante (HALLMANN, 2022).

Sabe-se que osseointegração é definida como uma conexão direta, estrutural e funcional entre osso e a superfície de um implante apto a receber carga funcional (BRANEMARK, 1997). Este processo é preditor do êxito implantar, pois deficiências estruturais durante este feito acarretam no insucesso desta prática (SURMENEV et al., 2014). Estudos demonstraram que as propriedades da superfície topográfica (porosidade e rugosidade) e composição química desempenham papel importante na resposta biológica dos implantes (SURMENEV et al., 2014; RIBEIRO et al., 2015).

Para que haja pleno desenvolvimento da osseointegração, aspectos como, material e geometria do implante, condições do tecido ósseo, técnica cirúrgica, conformação superficial e carga do implante (Albrektsson, 1981) devem ser levados em consideração. Estes fatores são cruciais para a adsorção de proteínas e adesão celular, durante os estágios mais avançados de resposta celular como em interações iniciais entre célula-material (SUL et al., 2006). Visto que, a adesão celular é um

estágio crítico para a proliferação e diferenciação, a topografia pode influenciar na formação das células, que de alguma maneira alterará a função celular (PAE et al., 2011; RIBEIRO et al., 2015).

Os metais, como titânio comercialmente puro (Ticp) e as ligas derivadas, ainda são os materiais mais comumente empregados na confecção de implantes dentários justamente por possuírem propriedades mecânicas estáveis, alta resistência à corrosão e biocompatibilidade adequada (VIEIRA et al., 2006; ELIAS et al., 2015; KULKARNI et al., 2015; SHIBATA; TANIMOTO, 2015). Estas características são explicadas pela natural formação da camada de óxidos sobre a superfície, através de películas extremamente finas que variam de 5-6nm (BRONZE-UHLE et al., 2019). Portanto, dessa maneira, haverá a proteção do titânio (Ti) contra os fluídos orais, bem como, redução na liberação de íons pelo processo corrosivo (LÓPEZ et al., 2011).

É importante salientar que mesmo em contato com o ar, a camada protetora alcança uma estabilidade categórica sobre a superfície (SUL et al., 2002). Todavia, esta por si só, não é capaz de evitar a corrosão à longo prazo (BRONZE-UHLE et al., 2019). Sendo assim, este fator comprometerá as propriedades tribométricas do titânio, que são consideradas deficientes (FERNANDES et al., 2006; VIEIRA et al., 2006; MATHEW et al., 2012a) e podem estar relacionadas aos indesejados efeitos biológicos deletérios.

O processo de degradação química ocorre por meio da liberação de íons e outros subprodutos derivados da deterioração do material ao redor dos tecidos adjacentes (BAYÓN et al., 2015; FOJT et al., 2013), resultando assim em inúmeros efeitos adversos não somente no corpo humano -infecções, osteólise, reabsorção óssea – como também, aoimplante – fratura, rejeição e ossointegração inefetiva (BAYÓN et al., 2015; BRONZE-UHLEetal., 2019).

Assim sendo, quanto maior, compacta e estável for a camada protetora, melhor será a resistência à corrosão dos implantes dentários (OKAZAKI et al., 2005; GABRIEL et al., 2012). Em síntese, parte-se da premissa de que promover melhorias neste processo de formação da película sobre superfície do Ti possa ser interessante, vantajoso e benéfico à conjuntura implantar.

No decorrer do processo fisiológico da mastigação, micro movimentos podem ocorrer na interface entre o osso/implante, capazes de promover degastes mecânicos na zona de contato (LICAUSI et al., 2013). Esta coesão entre cargas mastigatórias e a

própria corrosão do meio bucal, que é um ambiente hostil, influencia nas condições químicas e mecânicas dos metais. Este processo contínuo e complexo de degradação dos implantes é denominado como tribocorrosão (VIEIRA et al., 2006; BARÃO et al., 2011; GOLVANO et al., 2015).

Este fenômeno promove uma transformação irreversível do material devido à ação simultânea da corrosão e do desgaste mecânico (adesão, abrasão e fadiga) durante um contato tribológico (LANDOLT et al., 2001), ao ponto que a degradação do material é resultado de um complexo sinergismo estabelecido entre os processos químicos, eletroquímicos e mecânicos, sendo as interações que ocorrem em um sistema tribocorrosivo de difícil projeção (LANDOLT et al., 2001; STACK; ABDULRAHMAN, 2010; MATHEW et al., 2012b).

Assim como na corrosão, o processo triboquímico também implica na liberação de subprodutos de corrosão, como íons metálicos e partículas oriundas do processo de desgaste (GIL, 2000), que suscita reações biológicas adversas resultando em reabsorção óssea local, falha do implante (AZZI; SZPUNAR, 2007) e, conseqüentemente, comprometimento da interação celular, vida útil e durabilidade dos implantes dentários (SALDAÑA; VILABOA, 2010).

Quando há a ruptura ou dano da camada protetora de óxido existente na superfície dos implantes dentários, ocorre o aumento da taxa de corrosão no local exposto. Associado ao processo de corrosão acelerado pelo desgaste, o ambiente corrosivo pode afetar a formação e as propriedades físicas das partículas destacadas durante o desgaste (BARRIL et al., 2004). Além disso, dependendo das características das partículas, o processo de degradação química pode acelerar/desacelerar a remoção mecânica de material da superfície do Ti (LANDOLF et al., 2001). Durante o processo de desgaste, ainda ocorre o fenômeno de repassivação e despassivação da camada protetora de óxidos, na região do contato (MISCHLER et al., 1998), promovendo a perda de material por ambos os mecanismos (eletroquímico e mecânico) (MATHEW et al., 2012b; RUNA et al., 2013).

Em suma, o Ti é considerado um material que está sujeito ao processo natural de envelhecimento de sua estrutura, afetando diretamente uma das características imprescindíveis que é a bioatividade (ATT et al., 2009; AITA et al., 2009). Dessa forma, é um desafio desenvolver um implante dentário ideal (tanto no sentido estrutural como microbiológico) que possa efetivamente promover a osseointegração

enquanto inibe a formação e a atividade do biofilme bacteriano, sendo de fundamental importância criar métodos que possam acelerar o processo de cicatrização nos locais em que os mesmos foram instalados (HATOKO et al., 2019), de modo que permita intensificar a adaptação dos tecidos duros e moles ao redor até mesmo de seus componentes, afim de aprimorar a função e estética.

A partir desta perspectiva as diferentes técnicas de modificações de superfície, como tratamentos químicos, térmicos e eletroquímicos, irrompem como uma alternativa para superar a maioria desses problemas. Estas técnicas são capazes de produzir estruturas mais resistentes à corrosão e tribocorrosão (GARCIVAZJAZI et al., 2014), com propriedades biológicas otimizadas (ALVES et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2015) capazes de aprimorar o reparo ósseo e a superfície de contato entre os implantes e o tecido ósseo adjacente (ALBREKTSSON; WENNERBERG, 2004a; ALBREKTSSON; WENNERBERG, 2004b).

O afimco nas pesquisas por evoluções que permitam o reparo de tecidos biológicos danificados, seja em situações patológicas ou clínicas, exprime uma discussão eminente no panorama atual através da utilização de biomateriais (AHSAN, 2018). Estes, podem ser definidos como sendo substâncias de origem natural, sintética ou semi-sintética que permitem serem alojados em ambientes biológicos sem danos (Fakhri, 2020).

Dentre suas funcionalidades, interagir com os sistemas biológicos (ZHU et al., 2001; RATNER et al., 2013), estabelecer resposta apropriada entre o hospedeiro e uma aplicação biológica específica (RATNER et al., 2013) e melhorar a resposta biológica através de diferentes tratamentos de superfície que proporcionem bioatividade e capacidade de osseointegração (JEMAT et al., 2015) exprimem grau de importância relevante.

Vários são os tratamentos superficiais através de biomateriais aplicados nos implantes dentários e estes possuem como principais vantagens a melhoria da fixação mecânica do implante durante sua instalação, estrutura ideal para manutenção do coágulo sanguíneo, bem como promoção da cicatrização óssea (PILLIAR, 1998).

Um dos diversos meios utilizados, ocorre através do tratamento ácido o qual visa limpar e descontaminar a superfície do Ti, alterando assim as propriedades físico-químicas (COCHRAN et al., 1998). Já o tratamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), promove a deposição de apatita na superfície do Ti, ajudando na bioatividade

da superfície (PAN et al., 1998).

Além disso, pode ser citado também o método combinado de ácido sulfúrico e H_2O_2 que tem sido utilizado no controle de oxidação/reoxidação química de óxido reprodutível, tornando-a imóvel às reações covalentes de moléculas bioativas (NANCI et al., 1998). Este tratamento permite a formação de uma rede nanoestruada na superfície do metal, aumentando a expressão de algumas proteínas em cultura celular (DE OLIVEIRA; NANCI, 2004). Assim como, o tratamento químico simples, como a utilização de H_2O_2 ou ácido clorídrico (HCl), possuem um bom potencial para formação óssea através da deposição de apatita e apresentam a vantagem de formar uma camada de gel de titânio bioativo em superfícies complexas (ZHANG et al., 2012).

O jateamento também é um método utilizado para alteração de superfície do Ti e promove o aumento na adesão de células odontoblásticas (ANSELME, 2000), atuando na melhora do processo de osseointegração dos implantes. O grande efeito positivo do processo de jateamento é atribuído ao aumento na rugosidade da superfície (GUO; MATINLINNA; TANG, 2012), pois, essa técnica promove o aumento da carga elétrica negativa na superfície, o que colabora com a interação entre o Ti e o tecido ósseo (GUO; MATINLINNA; TANG, 2012).

Há ainda, a possibilidade da atuação em conjunto do jateamento com partículas maiores e ataque ácido (SLA), objetivando melhorar a superfície dos implantes (LEE et al., 2012), o que propicia maior eficiência no processo de deposição de tecido ósseo e aumento nos valores de torque (CHANG et al., 2015).

De modo geral, os processos de tratamento de superfície (texturização) têm atuado bem na resposta biológica e na fixação de implantes dentários comparativamente àqueles que não tiveram a superfície modificada (ALBREKTSSON; WENNERBERG, 2004a, ALBREKTSSON; WENNERBERG, 2004b). Os processos de texturização envolvem a modificação na composição e rugosidade da superfície, podendo aumentar o potencial de liberação de íons para o meio biológico (COELHO et al., 2009). Desse modo, aumentar a taxa de sucesso dos implantes dentários a partir da alteração das propriedades da superfície estimulando a osseointegração e diminuindo o período de cicatrização, são os principais objetivos na implantodontia (El-Banna, 2020).

Atualmente, a quitosana, um biomaterial de origem polimérica, natural e

catiônica, derivada da desacetilação da quitina, está sendo utilizada como material para texturização de superfície de titânio (WANG et al., 2014). A quitina é extremamente abundante na natureza, extraída dos exoesqueletos de crustáceos, insetos e paredes celulares de fungos. Sua estrutura molecular é formada pelas unidades d-glucosamina e N-acetil-d-glucosamina, ligadas por ligações β -1,4 glicosídicas - estrutura esta que confere a sua biodegradabilidade (MUXIKA et al., 2017). É frequentemente utilizada no condicionamento de tecidos ósseos e cartilagens por apresentar características desejáveis como biocompatibilidade, biofuncionalidade e ausência de toxicidade (KUMARI et al., 2017).

O grau de desacetilação deste grupo, define o grau de interação com o metal (que somente é viável pela existência do par de elétrons livres de nitrogênio), portanto, grupo amino da quitosana é mais acetilado que o da quitina. Além do mais, a quitosana é altamente solúvel e pode ser dissolvida em meio ácido afim de formar polímeros catiônicos, que são então combinados com ânions naturais ou sintéticos, como DNA, proteínas, lipídios ou polímeros sintéticos carregados negativamente, como o ácido poliacrílico. (XIA, 2008).

Além disso, a quitina apresenta-se potencialmente eficaz no combate a algumas bactérias como *Escherichia coli* e *Streptococcus mutans*, por exemplo, pois no momento em que é dissolvida em meio ácido os grupos amino presentes no protonato da cadeia e no polímero tornam-se catiônicos, permitindo sua interação com diversos tipos de moléculas, responsáveis pela atividade antimicrobiana, por meio da interação com as membranas celulares carregadas negativamente dos microrganismos (MUXIKA et al., 2017).

Ainda dentre seus benefícios, a quitosana apresenta capacidade de ativar macrófagos e neutrófilos, estimular a atividade celular fibroblástica, tais como, detectar fatores de crescimento, ativar a produção de citocinas e colágeno, bem como ativar os processos de angiogênese (WIECKIEWICZ et al., 2016).

Em síntese, o efeito hemostático da quitosana pode induzir a adesão e agregação plaquetária e ativar a coagulação sanguínea endógena. Ainda pode controlar o sangramento pela adsorção do plasma e da coagulação dos glóbulos vermelhos. Essas características permitem que a mesma promova o processo de coagulação e cicatrização de feridas e estimule a formação de tecido de granulação e reepitelização (ZHANG, 2021).

A utilização da quitosana como um biomaterial através de um revestimento sobre a superfície implantar pode afetar a interface óssea, alterando o módulo de elasticidade e, assim, reduzindo o desajuste entre a superfície do implante e o osso alveolar, resultando em uma diminuição das áreas de concentração de tensões (HUSAIN et al, 2017). O revestimento de quitosana pode potencialmente ser usado para transportar vários antibióticos para entrega localizada ao redor da área do implante. Logo, é válido ressaltar o próspero desenvolvimento de scaffolds à base de quitosana em combinação com biomoléculas naturais e drogas na regeneração óssea (LÓPEZ-VALVERDE, 2022).

A técnica camada por camada (LbL) visa a automontagem versátil para formular multicamadas de polieletrólitos (PEMs) a partir de atrações eletrostáticas entre os componentes montados, ou seja, elementos constituintes com carga oposta. Esta vem sendo utilizada em diversos estudos como, por exemplo, para o armazenamento de energia por Xiang et al., 2012, na engenharia de tecidos e células por Shukla e Almeida (2014) e atualmente, aponta-se amplamente utilizada para a modificação da superfície de implantes dentários de titânio.

A formação de multicamadas complexas de polieletrólitos em superfícies sólidas pode ser realizada por adsorção consecutiva de poliânions e policátions por meio de interações eletrostáticas. Este revestimento multicamadas possui estrutura laminada, propriedades semipermeáveis e seletivas, que devem carregar e transportar agentes antibacterianos (HONGBIN, 2014).

Espera-se que a técnica camada por camada possa promover a adesão, proliferação e diferenciação de células ósseas na superfície de titânio e melhorar a osseointegração e as propriedades antibacterianas dos implantes de titânio (RENOUD et al., 2012). Os PEMs podem alterar a hidrofiliabilidade dos implantes dentários fazendo com que acelerem a diferenciação e maturação dos osteoblastos, o que contribuirá para a aceleração da osseointegração (GOVINDHARAJULU et al., 2017).

2. JUSTIFICATIVA

Ao contrário do que se pensa, apesar de apresentar-se como uma metodologia simples, de fácil acesso e de não requerer materiais especiais, a técnica layer by layer permite controlar a morfologia do filme formado de acordo com a espessura desejada e é capaz de transmitir substâncias para exercer os efeitos biológicos em torno do implante.

Dessa forma, o papel dos tratamentos de superfície quanto ao processo de degradação química é controverso, pois poucos são os estudos que verificam com a devida atenção, o comportamento do Ti no ambiente oral quando nessa situação. Através dos fatos apresentados, o presente trabalho irrompeu com o intuito de desenvolver um revestimento, a partir da quitosana como agente modificador da superfície implantar, através da técnica de montagem camada por camada (LbL), por meio da deposição de diferentes camadas de quitosana na superfície de titânio usinado em contato com soro fisiológico.

Além disso, as propriedades estruturais e químicas do Ticp também foram avaliadas. Os resultados do estudo proposto forneceram dados iniciais sobre o efeito da quitosana depositada com relação ao comportamento corrosivo do Ticp, que auxiliará no desenvolvimento futuro de superfícies que tenham melhor resistência a esse processo químico de degradação.

3. Proposição

3.1 Objetivo Geral

Objetivo geral deste trabalho foi avaliar o processo de corrosão do titânio usinado, frente às modificações de superfície por quitosana, através da técnica camada por camada (LbL) em meio aquoso (soro fisiológico).

3.2 Objetivos Específicos

1. Avaliar a degradação química através dos testes eletroquímicos de polarização anódica (i_{corr}) e potencial em circuito aberto (E_{corr});
2. Avaliar a superfície por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raio (XRD);
3. Avaliar a formação das imagens de alta resolução e valores de rugosidade através de cortes ópticos através do aparelho CONFOCAL;
4. Avaliar a formação das camadas e o comportamento corrosivo em todas as amostras através da Microscopia de Força Atômica (AFM);
5. Avaliar a influência da quantidade das camadas de revestimento através da técnica camada por camada (LbL).

4. Material e Método

4.1 Confeção dos discos de titânio

Os espécimes em forma de discos foram confeccionados a partir de bastões de titânio comercialmente puro usinado pré fabricados e cortados nas dimensões Ø13x2 mm em forma de discos (Dentaurum, Inspringen, Alemanha).

Em seguida, foi realizado o polimento metalográfico, como preconizado por Caio et al. (1999), em equipamento para polimento (Lixadeira e Politriz, Modelo PFL, FORTEL Ind. e Com LTDA, São Paulo, SP – Brasil) iniciando-se com lixa d'água de granulação 180, evoluindo para 240, 360, 400, 600, 800, 1200 e 2000, na presença de água, com velocidade média de 600 rpm e força controlada de 0,5 kgf. Por fim, as amostras foram submetidas à sequência de suspensão de diamante de 3 µm, 1 µm (Strues, Glasgow, UK) e 0,25 µm, de sílica coloidal 0,06 µm e de alumina 0,05 µm (Strues, Glasgow, UK), finalizadas com roda de pano e solução OSP (Suspensão de sílica coloidal – SiO₂ – 0,04µm) +H₂O a 30%.

Após seguir todas as etapas do polimento, para que a remoção de resíduos da etapa anterior seja realizada de forma efetiva, as amostras foram lavadas em água destilada e submetidas à limpeza com álcool isopropílico em aparelho de ultrassom durante três (3) ciclos de trinta (30) minutos cada e secas, em seguida, com jatos de ar quente e papel absorvente por 2 minutos para que a umidade não interfira no processo de adesão.

4.2 Preparação da amostra

Para realizar o tratamento da superfície de titânio, foi necessário preparar as soluções responsáveis pela formação dos filmes. Sendo assim, foi adicionado em um béquer 2,5 mL de ácido acético (Glass-Lab) e 0,25 mg de quitosana de alto peso molecular Sigma[®] - Aldrich Saint Louis, MO, EUA a 0,1% (p/v) dissolvidos em 250mL de água Milli-Q[™]. Em outro béquer, foi depositado 0,5 g de ácido poliacrílico também dissolvido em 250 mL de água Milli-Q[™], obtendo-se uma solução contendo 0,2% de ácido.

É importante salientar que as soluções foram aquecidas entre 40-60°C e em constante agitação, sendo 4 horas a quente, pois a quitosana se dissolve em temperaturas mais elevadas e 24 horas em temperatura ambiente, para completa

dissociação das partículas, uma vez que estas se tornam mais solúveis quando em aquecimento.

Em sequência, foi necessário filtrar as soluções utilizando um filtro JET BIOFIL^R- Guangzhou Jet, com auxílio de uma seringa de 10 mL em dois balões de 250 mL cada. Por fim, o volume foi ajustado de acordo com o menisco dos recipientes.

4.3 Montagem das camadas LbL

A montagem LbL na superfície do titânio foi realizada em pH 3,5 o que proporcionou uma superfície carregada negativamente e moléculas de quitosana catiônicas carregadas positivamente (RAMOS, 2009). Assim, a quitosana atraída eletrostaticamente formou a primeira camada estabilizada no titânio.

Com o auxílio de uma bomba infusora, por meio de sua plataforma elevadora, o disco foi imerso em uma solução contendo polieletrons com carga negativa para formar a primeira monocamada por meio de absorção, no caso, a solução de ácido poliacrílico. Em sequência, realizou-se a lavagem durante 05 minutos para retirada dos elétrons fracamente ligados ou não ligados utilizando-se água Milli-QTM, esta etapa caracteriza-se por evitar a contaminação cruzada de polieletrons com carga oposta.

Logo após, o substrato foi imerso na solução de polieletrons com carga positiva para formar a segunda monocamada por meio da absorção, através da solução de quitosana com ácido acético. Assim, formou-se a primeira bicamada, e desse modo, o processo foi repetido até a realização das bicamadas necessárias para o projeto, no caso 08 e 12.

Nesse sentido, a metodologia para confecção dos filmes consistiu na formação de multicamadas por meio da adsorção alternada consecutiva de polieletrólitos aniônicos e catiônicos imersos em uma determinada solução por um período de vinte (20) minutos cada. É importante salientar que, entre cada deposição, o filme necessariamente foi seco com auxílio de um jato de ar a partir de uma seringa tríplice e compressor, a fim de que o mesmo permanecesse uniforme ao longo de todo o processo.

Foram depositadas oito (8) camadas no primeiro momento onde houve um padrão de crescimento e espessura dos filmes. Posteriormente, deposições adicionais

com doze (12) camadas foram executadas e assim, a análise comparativa entre os grupos foi viabilizada, como mostra a Tabela 1.

Tabela1: Delineamento experimental dos grupos estudados.

Grupo Experimental	Deposição de Quitosana	N amostral
Controle	0	n= 5
Grupo 1	8 camadas	n= 5
Grupo 2	12 camadas	n= 5

4.4 Testes Eletroquímicos

Os testes eletroquímicos foram realizados utilizando uma clula de três eletrodos: eletrodo de calomelano como referência (SCE-B20B110; Radiometer Analytical, Copenhagen, Dinamarca), titânio como eletrodo de trabalho e a platina como o eletrodo auxiliar (wire B35M110; Radiometer Analytical, Copenhagen, Dinamarca).

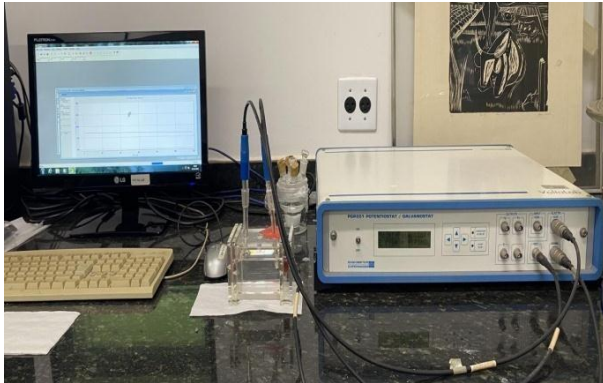
A primeira análise de degradação foi realizada através da medida do potencial de circuito aberto (OCP), que é o potencial de equilíbrio do metal no ambiente (eletrólito), soro fisiológico. O tempo para atingir o equilíbrio depende da composição do metal e do acabamento superficial, não havendo especificação de norma técnica para estabelecer o tempo de ensaio. Para este estudo, após alguns testes preliminares, adotou-se uma hora.

As medidas eletroquímicas foram realizadas por meio de um potenciostato (PGP 201 Radiometer Analytical, Copenhagen, Dinamarca) controlado por computador, Voltmaster-4 software (Voltmaster, Radiometer Analytical, Copenhagen, Dinamarca).

A normalidade dos dados obtidos foi verificada por meio do teste Shapiro-Wilk a qual foi identificada e, então, as análises estatísticas por meio do teste ANOVA foram empregadas. O teste de Duncan ($p \leq 0,05$) foi utilizado para múltiplas comparações,

com auxílio do software SPSS para Windows, versão 20.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, EUA).

Figura1: Potenciostato e conformação dos eletrodos: Titânio, calomelano e platina em sequência.



Fonte: Arquivo pessoal, 2022.

As amostras foram imersas na solução de soro fisiológico (composta por cloreto de sódio – NaCl – a 0,9% em 500 mL) durante uma (01) hora e o potencial em circuito aberto (OCP) foi mensurado antes de cada teste eletroquímico potenciodinâmico de polarização. Importante ressaltar que as amostras do grupo controle foram limpas em álcool e enxaguadas em água destilada previamente aos testes de corrosão. Em seguida, o teste potenciodinâmico foi realizado com início nos valores de potencial entre -500 mV a +2000 mV com scan rate de 2 mVs^{-1} , a partir da densidade de corrente de corrosão ($i_{\text{corr}} - \mu\text{A/cm}^2$) e pelo potencial de corrosão ($E_{\text{corr}} - \text{mV}$), valor no qual a densidade de corrente muda de catódica para anódica. O teste foi repetido nas cinco (05) amostras em cada condição experimental.

O objetivo de avaliar os valores do potencial em circuito aberto é que este dado fornece informações da cinética das reações na superfície da amostra. Já os valores obtidos pelos testes potenciodinâmicos de polarização abrange o estado eletroquímico da superfície da liga metálica.

4.5 Análise da Superfície

4.5.1 Microscopia de confocal por varredura a laser

A rugosidade de superfície foi avaliada com o auxílio do aparelho CONFOCAL (LEXT OLS4000 3D) Microscópio de mensuração a laser localizado no Departamento de Odontologia Restauradora da FORP/USP, antes e após a deposição do biomaterial. Esta técnica também permitiu a obtenção de imagens de alta resolução através de cortes ópticos e a reconstrução tridimensional da topografia da amostra das superfícies de interesse antes e após o processo corrosivo nas situações desejadas no estudo.

4.5.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Difração de RX

As superfícies das amostras, controle e com deposição de quitosana, foram avaliadas antes e depois do teste potenciodinâmico em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (JSM-610F, JEOL, Tokyo, Japan) e investigadas por Difração de Raio-X (difratômetro Bruker-AXS D5005 equipado com tubo selado de cobre de 2,2 kW).

4.5.3 Microscópio de Força Atômica (AFM)

Foi utilizado o Microscópio de Força Atômica (Microscópio Flex AFM Nano Surf) com controlador C300, resolução de imagem de 256, 512 até 1024 pixels e velocidade de aquisição de 0,25 Hz a 1 Hz, e as imagens foram processadas através o programa Gwyddion – Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - FFCLRP/USP. Esta análise foi baseada no conceito de perfilometria de superfície, onde a ponteira permite escanear a topografia da amostra a fim de mapear a topografia e conformação do crescimentodos filmes de quitosana.

5. Resultados

5.1 Dados Eletroquímicos

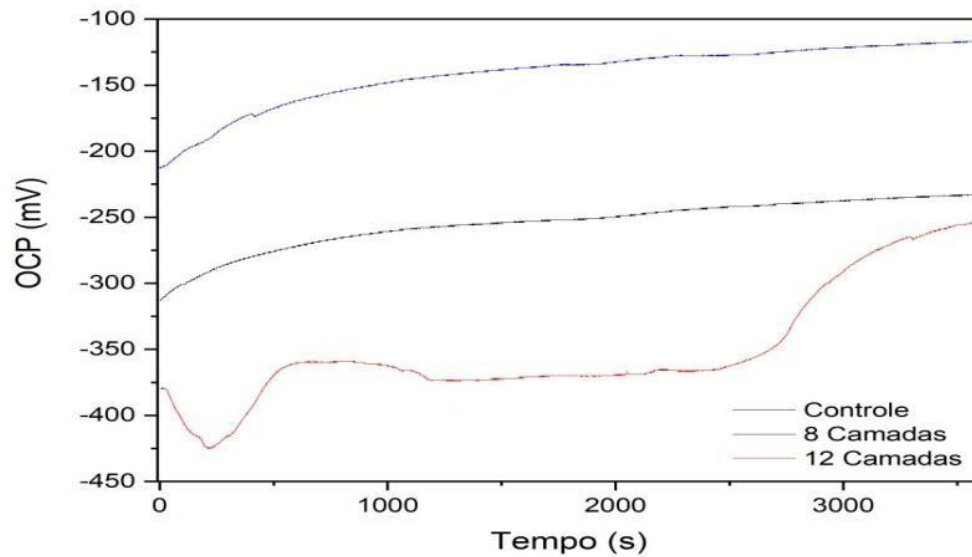
Os valores obtidos através dos ensaios de degradação química estão apresentados abaixo, atingidos a partir dos dados de polarização potenciodinâmica (tabela 02). Estes dados permitem identificar o comportamento eletroquímico do titânio frente à adição do revestimento de quitosana. Os valores integrais das amostras estão como anexo.

Tabela 02: Dados eletroquímicos obtidos através do aparelho Potenciostato. A, B: Letras maiúsculas diferentes nas colunas indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ($P < 0,05$); a, b: Letras minúsculas diferentes nas linhas indicam diferença estatística pelo teste Tukey ($P < 0,05$); Letras iguais não diferem entre si significativamente.

Amostras	E (i=0) mV	i_{corr} uA/cm ²	OCPmV
Controle	-300,3	0,0536 ^a	-227 ^{ab}
08 Camadas	-340,06	0,1711 ^b	-160 ^b
12 Camadas	-314,16	0,1768 ^b	-275 ^a

O gráfico apresentado na figura 02 demonstra a evolução das curvas de OCP de acordo com a evolução do tempo. É possível observar que a curva do grupo controle (linha em preto), tem início em torno de -330 mV e evoluiu para potenciais mais positivos à medida que o tempo de imersão em solução fisiológica aumentou. O grupo contendo 08 camadas de quitosana (linha em azul) apresentou potenciais de início do contato com o eletrólito em -225 mV, valores maiores que o grupo controle, mas a evolução para potencial foram similares. Isto é, houve uma tendência à proteção contra a corrosão, mais relevante que no primeiro caso. Em contrapartida, o grupo de 12 camadas de quitosana (linha em vermelho), apresentou uma queda abrupta dos potenciais no início do experimento, permaneceu em potenciais mais negativos e evoluiu para valores similares ao grupo controle ao final do teste.

Figura 02: Gráfico de OCP, no qual: Linha Preta controle, Linha Azul 08 camadas e Linha vermelha 12 camadas de quitosana.



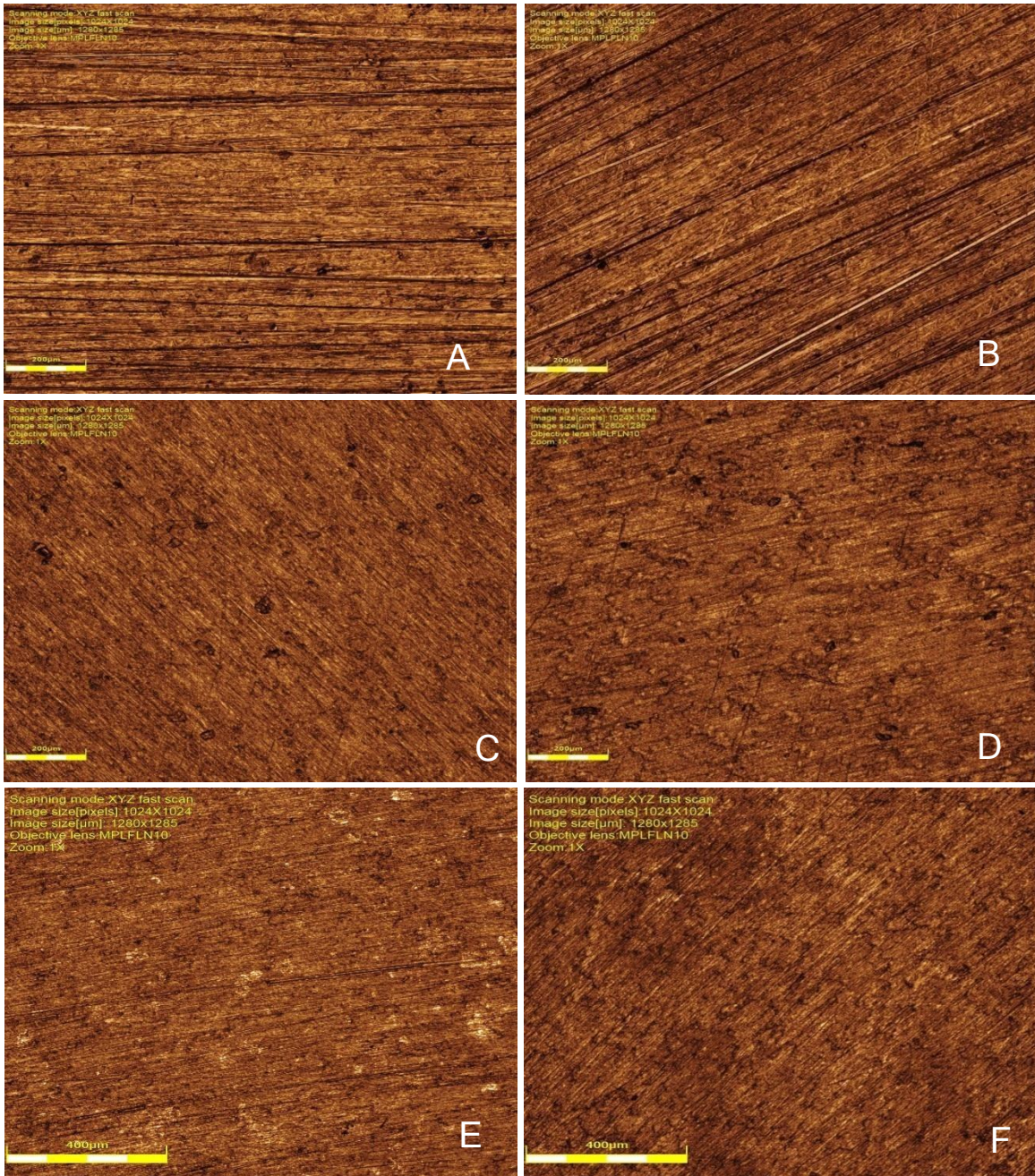
Fonte: Arquivo pessoal, 2022.

5.2 Microscopia CONFOCAL:

As imagens obtidas pela microscopia confocal estão apresentadas na figura 3 e foram realizadas por meio de três medições, por amostra, em aumento de 1000x.

Com base nas figuras, as imagens B, D e F, as quais demonstram o comportamento do processo corrosivo nas situações de interesse: sem quitosana, 08 camadas e 12 camadas nas amostras é possível identificar que no grupo controle, o processo corrosivo gera maiores danos à superfície quando comparados aos demais. No entanto, ainda assim, o processo corrosivo aconteceu em todos os grupos estudados.

Figura 03: Imagens obtidas através da Microscopia Confocal, nas quais: A) Controle sem corrosão, B) Controle corroído, C) Grupo 08 camadas sem corrosão, D) 08 camadas corroído, E) 12 camadas sem corrosão, F) 12 camadas corroído.

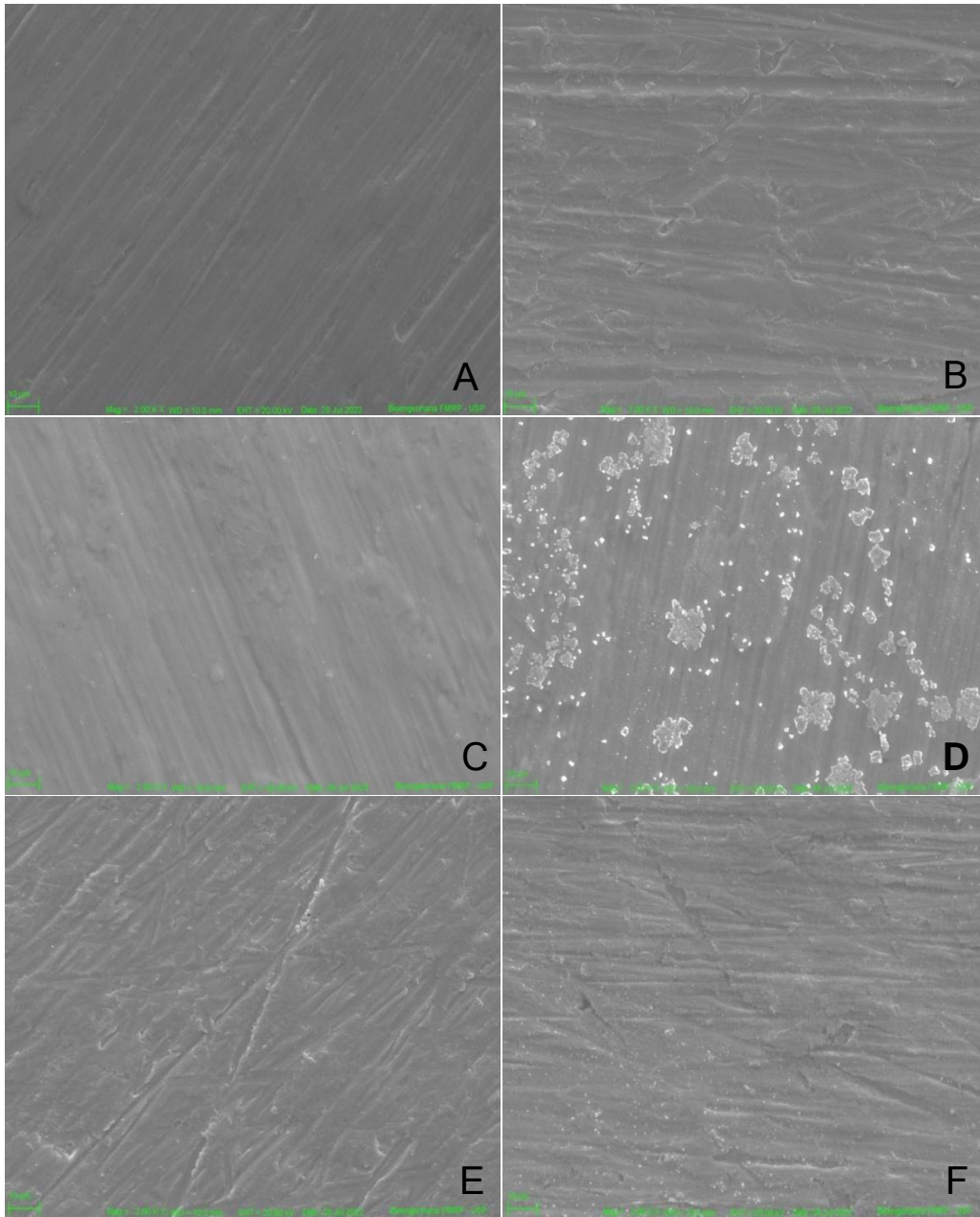


Fonte: Arquivo pessoal, 2022.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

A figura 04 apresenta a conformação da superfície amostral para todas as condições de interesse, antes e após o processo corrosivo por meio da microscopia eletrônica de varredura. É possível identificar que, no grupo de 08 camadas com corrosão, houve a formação de pequenos rompimentos do revestimento depositado o que pode ser interessante para os fins desejados. Em contrapartida, no grupo de 12 camadas, mesmo após o processo corrosivo, o biomaterial manteve-se em posição.

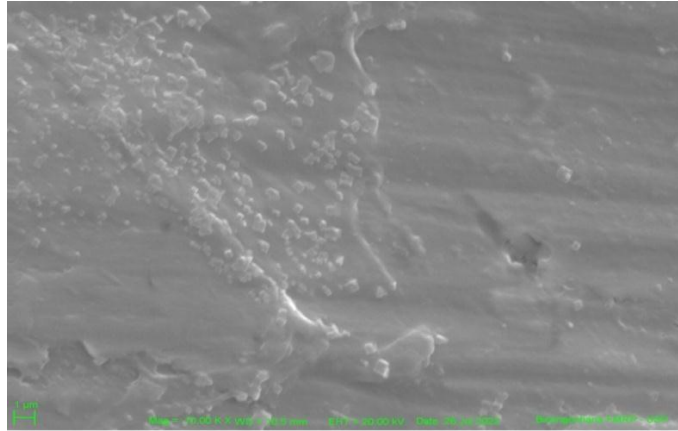
Figura 04: Imagens obtidas através do MEV em aumento de 2000x, nas quais: A) Controle sem corrosão, B) Controle corroído, C) Grupo 08 camadas sem corrosão, D) 08 camadas corroído, E) 12 camadas sem corrosão, F) 12 camadas corroído.



Fonte: Arquivo pessoal, 2022.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura abaixo (figura 05), do grupo de 12 camadas com corrosão apresenta-se em maior aumento e elucida a situação final do processo corrosivo da superfície de titânio usinado, onde é possível identificar a dissolução do revestimento de quitosana realizado em maior quantidade.

Figura 05: 12 camadas corroído em maior aumento(10000x).



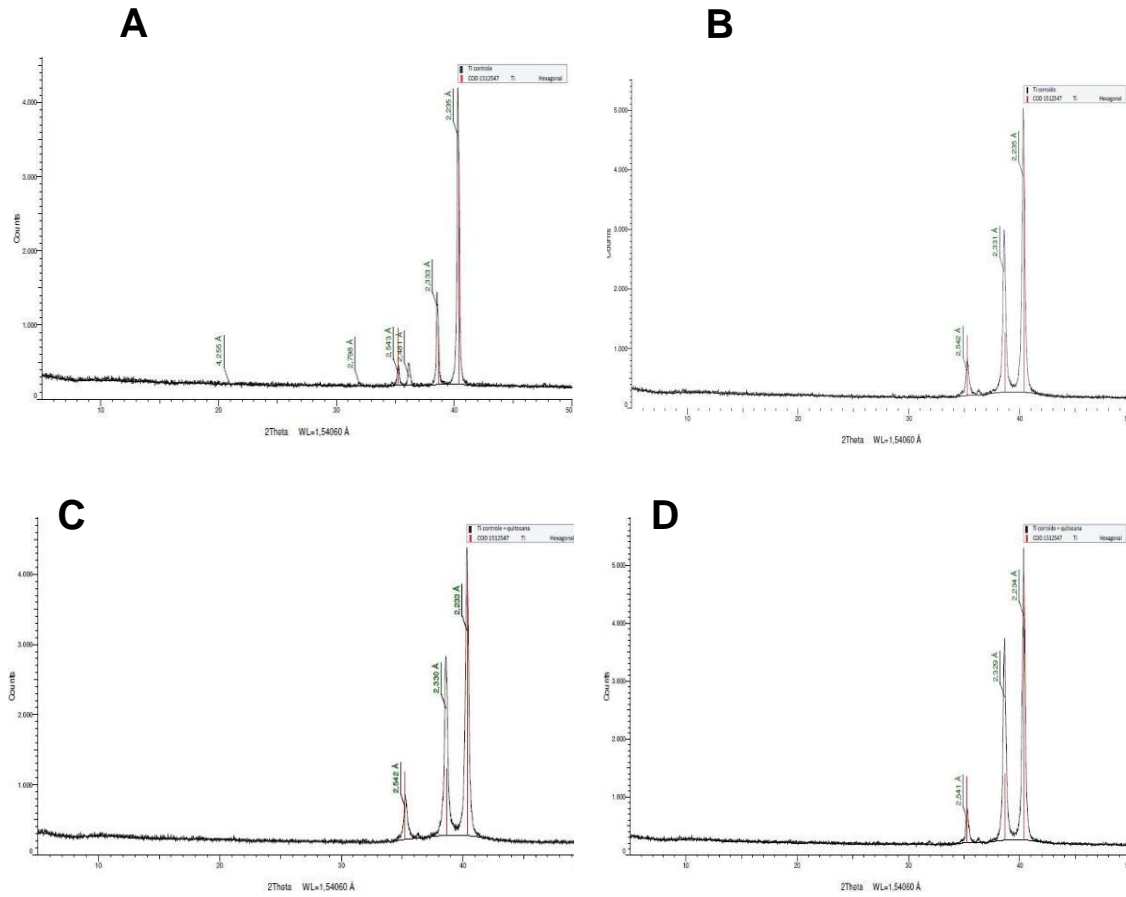
Fonte: Arquivo pessoal, 2022.

5.4 Difração de Raio X:

As amostras de titânio dos grupos controle, 08 e 12 camadas foram examinadas por meio da análise de difração de raio X (XRD) que proporcionou informações detalhadas a respeito das partículas de composição da superfície.

Os picos demonstraram que em todas as situações de interesse, os mesmos componentes estruturais foram encontrados, antes e após o processo de corrosão (figura 6).

Figura 06: Identificação das estruturas através do XRD, nas quais: A) Titânio controle, B) Titânio controle corroído, C) Titânio + quitosana sem corrosão, D) Titânio + Quitosana corroído.

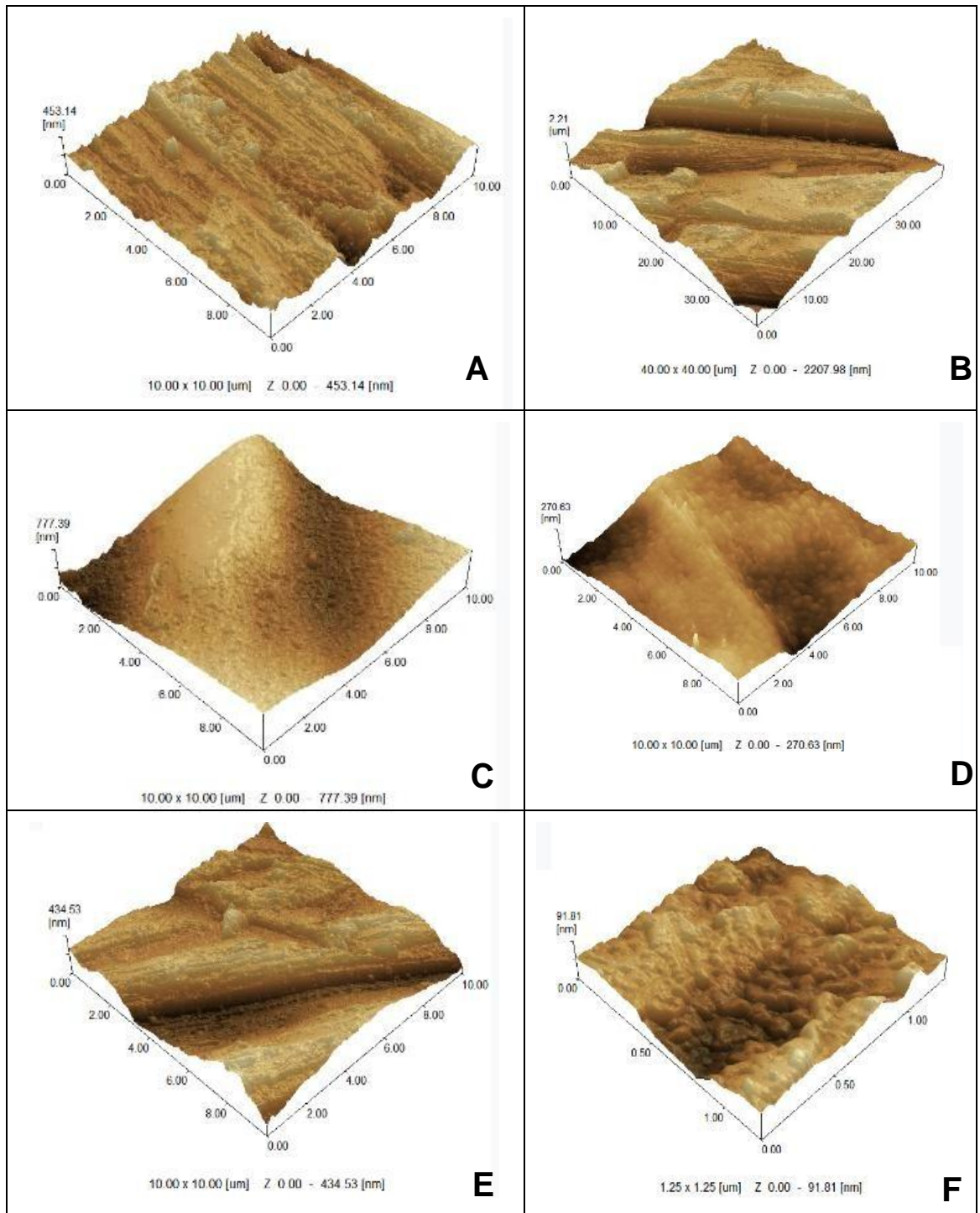


Fonte: Arquivo pessoal, 2022.

5.5 Análise Microscopia de Força Atômica (AFM):

A figura abaixo ilustra as imagens obtidas através da microscopia de força atômica com relação à composição superficial das amostras:

Figura 07: Imagens obtidas através da Microscopia de Força Atômica, nas quais: A) Controle sem corrosão, B) Controle corroído, C) Grupo 08 camadas sem corrosão, D) 08 camadas corroído, E) 12 camadas sem corrosão, F) 12 camadas corroído.



Fonte: Arquivo pessoal, 2022

Quando se compara a superfície do grupo controle sem corrosão (figura A) com a do grupo controle corroído (figura B), é possível identificar a degradação do titânio através da erosão e formação de ranhuras na imagem.

Com a deposição de 08 camadas do revestimento (figuras C e D), o processo de degradação também acontece, no entanto, de maneira menos agressiva, uma vez que a superfície mantém-se linear, não havendo degradação de todas as camadas de quitosana.

Já no grupo com 12 camadas depositadas (figuras E e F), o processo de corrosão se dá de modo que a conformação do revestimento é afetada exacerbadamente.

Esta microscopia também permitiu obter os valores de rugosidade em todas as superfícies de interesse, os quais estão apresentados na tabela 03:

Tabela 03: Dados de rugosidade fornecidos pela microscopia de Força Atômica.

Amostra	AFM [nm]
Controle Sem corrosão	166,090
Controle Com corrosão	338,110
08 camadas sem corrosão	143,900
08 camadas com corrosão	261,483
12 camadas sem corrosão	118,371
12 camadas com corrosão	104,172

6. Discussão

O sucesso clínico dos implantes dentários pode ser afetado por suas propriedades físicas e químicas, biocompatibilidade e, principalmente, resistência à corrosão. Tais características podem influenciar diretamente na interação do material com as proteínas e células do organismo do indivíduo (SOARES, 2021).

A corrosão é definida como a liberação de elementos constituintes de materiais distintos para o meio (MARIANO, 2009). O fenômeno de degradação, conhecido como corrosão eletroquímica (acometida na cavidade oral), acontece pela presença de saliva ou outro fluido, atuando como eletrólito (FERRO, 2017), derivando na destruição dos materiais odontológicos.

O meio aquoso salivar acaba se tornando um eletrólito complexo, em que pode variar devido às concentrações dos componentes salivares, pH, tensão superficial e capacidade tampão, os quais variam de indivíduo para indivíduo (FERRO, 2017).

Há relatos de que íons metálicos oriundos deste processo podem ser encontrados no tecido circundante ao implante dentário (OLMEDO, 2003). O acúmulo destas partículas leva à perda de tecido ósseo, e conseqüentemente, falha estrutural e mecânica do mesmo (CAMPS-FONT, 2015). Descoloração dos tecidos moles, dor ou inchaço também podem ser apontados como danos ocasionados aos tecidos marginais (NOUMBISSI, 2019).

Nesse sentido, a resistência à corrosão é considerada uma das propriedades mais importantes, não somente para os implantes dentários, como também aos diversos materiais odontológicos (DELGADO-RUIZ, 2018).

O potencial de circuito aberto (OCP) permitiu avaliar a tendência à corrosão do titânio usinado frente a três situações distintas: sem recobrimento, revestidos com 08 e 12 camadas de quitosana. Valores maiores indicam uma alta tendência de o material resistir à corrosão, logo, quanto menores os valores do OCP, menor será resistência à corrosão (MIN HSU, 2021). Ao observar a figura 02, o grupo controle (-227 mV) e o grupo com 08 camadas (-160 mV), ao longo de 1 hora de imersão, apresentaram valores mais positivos, indicando uma maior tendência a resistir à corrosão.

Em contrapartida, no grupo com 12 camadas de revestimento (-275 mV), foram identificadas variações no potencial em circuito aberto, apresentando valores com potenciais mais negativos, indicando uma alta tendência à corrosão. Este fator pode

estar associado à degradação da superfície de quitosana, observada na figura 4F, no qual houve uma maior degradação das camadas de quitosana, o que pode ter contribuído para um aumento na tendência a corrosão desse material, após os ensaios eletroquímicos. Dessa forma, nota-se que o grupo de 08 camadas de quitosana apresentou menor tendência à corrosão, quando potencial em circuito aberto.

Para compreender a cinética do processo corrosivo que ocorre nas superfícies dos espécimes foi realizada a mensuração dos valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). Para o grupo controle, o i_{corr} apresentou uma variação estatisticamente significativa ($0,0536 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) quando comparado aos grupos com deposição de quitosana com oito (08) camadas ($0,1711 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e 12 camadas ($0,1768 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Logo, é possível entender que, ambos os revestimentos, para o ensaio potenciodâmico, foram inferiores quando comparados ao grupo controle, sem nenhuma deposição.

O presente estudo demonstra que quando o titânio foi recoberto com a quitosana a densidade de corrente aumentou, desencadeando menor resistência à corrosão. No entanto, quando Hameed et al., 2021 realizou a formação de filmes de revestimento a partir da hidroxiapatita, em que o grupo revestido apresentou menor intensidade de corrente e conseqüentemente, menor tendência à corrosão. Pode-se entender que diante desta situação, há uma interação entre a quitosana e o titânio a qual não é capaz de propiciar maior proteção como se esperava.

Os dados eletroquímicos obtidos no experimento apresentaram-se em consonâncias às imagens obtidas por meio das análises em MEV, confocal e AFM, e comprovam que de fato há alteração na conformação da superfície dos corpos-de-prova quando a quitosana foi utilizada como material de revestimento.

Segundo a análise dos espécimes realizada por meio do do aparelho CONFOCAL, é possível identificar que quando o grupo controle foi submetido à corrosão (figura 3B), houve a formação de ranhuras em diversos planos. Por outro lado, os demais grupos estudados (figuras 3D e 3F), possuíram comportamentos diferentes. A respeito do primeiro padrão de revestimento (08 camadas), a quantidade de ranhuras na superfície parece ser menor, apresentando ainda, pequenos círculos em sua estrutura. No segundo, 12 camadas, a imagem se projeta em maior volume, mas não tão diferente da sua composição anteriormente à corrosão (figura 3E).

A figura 04 apresenta o comportamento do grupo controle, 08 e 12 camadas de

quitosana antes e após o processo corrosivo, por meio da microscopia de força atômica. O grupo controle sem corrosão (figura 4A) apresenta-se como uma superfície lisa, polida e regular, enquanto, controle com corrosão (figura 4B), observa-se ranhuras e deformidades derivadas do processo de degradação.

Quando a quitosana é adicionada para a formação de 08 camadas sem corrosão (figura 4C), verifica-se a presença de elevações arredondadas que podem ser provenientes da sucessão de deposições. No entanto, quando submetida ao processo de degradação, estas regiões apresentam pequenos rompimentos do revestimento, previamente apontados pelas imagens de CONFOCAL (figura 4D).

Ao realizar o mesmo processo de deposição da quitosana, agora com 12 camadas, a superfície sem corrosão (figura 4E) apresenta-se com maior formação desses pontos, porém, não são identificados rompimentos do biomaterial, no grupo corroído (figura 4F), indicando que este grupo poderia apresentar maior resistência à corrosão. Entretanto, após os ensaios eletroquímicos, houve a desconfiguração do revestimento, o que promoveu a degradação química das camadas aplicadas. Esse comportamento pode ser observado na figura 05, em que a amostra com 12 camadas apresenta um aumento da degradação devido ao processo de corrosão, que aconteceu de modo intenso quando submetido ao processo *in vitro*, certificando de que, dentro destas condições, ocorre maior deterioração da superfície.

Mediante aos valores obtidos através da análise de rugosidade realizada a partir do AFM, nota-se que os dados deste parâmetro para o grupo controle, como já esperado, aumentaram após o processo corrosivo (338,110nm). Entretanto, quando o titânio se encontra revestido pela quitosana em 08 camadas, verifica-se uma diminuição da rugosidade frente ao grupo controle (261,483 nm), que confirma a ação de proteção realizada pelo tal.

No entanto, quando este comportamento é observado no grupo com 12 camadas, os valores permanecem praticamente inalterados antes e após o processo de corrosão, 118,371 e 104,172 nm, respectivamente. O que pode ser explicado devido à degradação da quitosana presente na superfície.

Por meio do AFM, pôde-se comprovar que a construção do revestimento de quitosana utilizando a técnica camada por camada (LbL) foi capaz de se conformar à superfície do titânio com êxito. Previamente ao processo de degradação química, os espécimes foram avaliados e apresentaram volumes diferentes para ambos os grupos revestidos (figura 7C e 7E), ilustrando a evolução da construção das camadas.

Contudo, após o processo corrosivo houve uma menor deformação, para a superfície com oito camadas, quando comparada ao grupo de 12 camadas (Figura 7D e 7F), apontando dentro dessa situação, que o revestimento não consegue manter-se em posição. Este fator pode ser entendido por não haver benefícios maiores, aos quais já não alcançados através da deposição de oito camadas, quando se pensava na formulação de um revestimento mais espesso.

Por outro lado, a ruptura do revestimento pode ser extremamente atraente no que se diz respeito à formação de scaffolds. A quitosana é apontada como ótimo agente cicatrizante (WANG, 2021) podendo atuar como tal e simultaneamente, no transporte de partículas de interesse (antibióticos, por exemplo) para o sítio cirúrgico, já que nessa situação, se romperia da superfície com maior facilidade (ZHANG, 2021). Sendo assim, através da liberação de um subproduto à base do revestimento de quitosana, proveniente do processo de rompimento, promoveria diferenciação osteogênica e atuaria contra a resposta e reação inflamatórias (SUKPAITA, 2021).

Esta combinação foi utilizada pelos pesquisadores Mattioli-Belmonte et al., 2014 os quais prepararam um revestimento à base de quitosana carregado com ciprofloxacina em superfícies de titânio, para a liberação *in situ* do antibiótico. Como principais resultados, este revestimento foi capaz de inibir o crescimento de *Staphylococci aureus*, sem prejudicar a viabilidade, adesão ou expressão de células osteoblásticas.

Apesar do trabalho apresentar algumas limitações com relação à análise comparativa de resultados na literatura, o que pode ser definido como um viés deste estudo, a hipótese nula pôde ser comprovada de que a quitosana pode atuar de maneira protetiva frente às agressões do meio quando depositada sobre a superfície de titânio.

7. Conclusão

Através deste estudo conclui-se que a formação de rupturas no revestimento com 08 camadas, somada ao fato de que no grupo com 12 camadas o biomaterial apresentou menor resistência à corrosão, pode-se dizer que 08 camadas seria a quantidade ideal de deposições para a finalidade desejada e que a técnica camada por camada é promissora na formação de filmes de revestimento a partir da quitosana. No entanto, se faz necessária a realização de mais estudos que sejam capazes de avaliar as demais funcionalidades deste biomaterial quando na aplicação sobre a superfície do titânio.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AITA, H.; HORIN.; TAKEUCHI, M.; SUZUKI, T.; YAMADA, M.; ANPO, M.; OGAWA, T. The effect of ultraviolet functionalization of titanium on integration with bone. **Biomaterials**, v.30, n.6, p.1015-1025, 2009. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.11.004
2. ALLAIN J.P., ECHEVERRY-RENDÓN M., PAVÓN J.J., ARIAS S.L. Nanostructured biointerfaces. In: Selimovic Š., editor. **Nanopatterning and Nanoscale Devices for Biological Applications**. CRC Press; Boca Raton, FL, USA: 2017. pp. 41-72.
3. ALBREKTSSON T.; BRÅNEMARK P.I.; HANSSON H.A.; LINDSTRÖM J. Osseointegrated titanium implants. Requirement for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. **Acta Odontol Scand**, v. 52, n. 2, p. 155-170, 1981. DOI: 10.3109/17453678108991776.
4. ALBREKTSSON, T.; WENNERBERG, A. Oral implant surfaces: Part 1- review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them. **International Journal of Prosthodontics**, v. 17, n. 5, p. 536-43, 2004.
5. ALBREKTSSON, T.; WENNERBERG, A. Oral implant surfaces: Part 2—review focusing on clinical knowledge of different surfaces. **International Journal of Prosthodontics**, v.17, n.5, p.544-64, 2004.
6. ALIPAL J., SAIDIN S., ABDULLAH H.Z., IDRIS M.I., Lee T.C. Physicochemical and Cytotoxicity Studies of a Novel Hydrogel Nanoclay EPD Coating on Titanium Made of Chitosan/Gelatin/Halloysite for Biomedical Applications. **Mater. Chem. Phys.** 2022; 290:126543. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126543
7. ALNUFAIY, BANNA M.; LAMBARTE, RHODANNE NICOLE A.; AL-HAMDAN, KHALID S. The osteogenic potential of chitosan coated implant: an in vitro study. **Journal of Stem Cells & Regenerative Medicine**, v. 16, n. 2, p. 44, 2020. DOI: 10.46582/jsrm.1602008.
8. ALVES, S. A.; BAYÓN, R.; IGARTUA, A.; VITERI, V.S.; ROCHA, L.A. Tribocorrosion behaviour of anodic titanium oxide films produced by plasma electrolytic oxidation for dental implants. **Lubrication science**, v.26, n.7-8, p.500-513, 2014. DOI: 10.1002/lsc.1234

9. ANSELME, K. Osteoblast adhesion on biomaterials. **Biomaterials**, v. 21, n. 7, p. 667-681, 2000. DOI: 10.1016/S0142-9612(99)00242-2
10. ASHTIANI, R.E.; ALAM, M.; TAVAKOLIZADEH, S.; ABBASI, K. The Role of Biomaterials and Biocompatible Materials in Implant-Supported Dental Prosthesis. **Evid Based Complement Alternat Med**, v. 21, 2021. DOI: 10.1155/2021/3349433
11. ATT, W.; HORI, N.; IWASA, F.; YAMADA, M.; UENO, T.; OGAWA, T. The effect of UV-photofunctionalization on the time-related bioactivity of titanium and chromium-cobalt alloys. **Biomaterials**, v. 30, n. 26, p. 4268-4276, 2009. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.04.048
12. AZZI, M.; SZPUNAR, J. A. Tribo-electrochemical technique for studying tribocorrosion behavior of biomaterials. **Biomolecular engineering**, v. 24, n. 5, p. 443-446, 2007. DOI: 10.1016/j.bioeng.2007.07.015
13. BARÃO, V.A.; MATHEW, M.T.; ASSUNÇÃO, W.G.; YUAN, J.C.; WIMMER, M.A.; SUKOTJO, C. The role of lipopolysaccharide on the electrochemical behavior of titanium. **Journal of dental research**, v. 90, n. 5, p. 613-618, 2011. DOI: 10.1177/0022034510396880
14. BARRIL, S.; MISCHLER, S.; LANDOLT, D. Influence of fretting regimes on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 wt.% sodium chloride solution. **Wear**, v. 256, n. 9-10, p. 963-972, 2004. DOI: 10.1016/j.wear.2003.11.003
15. BAYÓN, R.; IGARTUA, A.; GONZALEZ, J. J.; DE GOPEGUI, UR. Influence of the carbon content on the corrosion and tribocorrosion performance of Ti-DLC coatings for biomedical alloys. **Tribology international**, v. 88, p. 115-125, 2015. DOI: 10.1016/j.triboint.2015.03.007
16. BRÅNEMARK, R.; ÖHRNELL, L.; NILSSON, P.; THOMSEN, P. Biomechanical characterization of osseointegration during healing: an experimental in vivo study in the rat. **Biomaterials**, v. 18, n. 14, p. 969-978, 1997. DOI: 10.1016/S0142-9612(97)00018-5
17. BRONZE-UHLE, E.S.; DIAS, L.F.G.; TRINO, L.D.; MATOS, A.A.; DE OLIVEIRA, R.C.; LISBOA-FILHO, P.N. Physico chemical characterization of albumin mobilized on different TiO₂ surfaces for use in implant materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 564, p. 39-50, 2019. DOI:

10.1016/j.colsurfa.2018.12.028

18.CAIO, Z.; NAKAJIMA, H.; WOLDU, M.; BERGLUND,A.; BERGMAN, M.; OKABE, T.

In vitro corrosion resistance of titanium made using different fabrication

methods. **Biomaterials**, v. 20, n. 2, p. 183-190, 1999. DOI:10.1016/s0142-

9612(98)00160-4

19.CAMPS-FONT, O.; FIGUEIREDO, R.; VALMASEDA-CASTELLÓN, E.; GAY-

ESCODA, C.CAMPS-FONT, Octavi et al. Post operative infections after dental implant placement: prevalence, clinical features, and treatment. **Implant dentistry**, v. 24, n. 6, p.

713-719, 2015. DOI: 10.1097/ID.0000000000000325

20.CHANG, Y. C.; FENG, S. W.; HUANG, H. M.; TENG, N. C.; LIN, C. T.; LIN, H. K.;

WANG, P. T.; CHANG, W. J. Surface analysis of titanium biological modification with

glow discharge. **Clinical implant dentistry and related research**, v. 17, n. 3, p. 469-

475, 2015. DOI: 10.1111/cid.12141

21.CHEN, X; SHAH K, DONG S.; PETERSON, L.; LA PLANTE, E. C.;SANT, G.

Elucidating the corrosion-related degradation mechanisms of a Ti-6Al-4V dental implant.

Dental Materials. V 36, Issue 3, 2020, Pg 431-441. DOI: 10.1016/j.dental.2020.01.008

22.CHENG, K.; YU, M.; LIU, Y.; GE, F.; LIN, J.; WENG, W.; WANG, H. Influence of

integration of TiO₂ nanorods into its nanodot films on pre-osteoblast cell responses.

Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,v.126, p.387-393, 2015.

DOI:10.1016/j.colsurfb.2014.12.002

23.CHENG, Y. C.; LIN, D. H.; JIANG, C. P. Application of uniform design to

improvedental implant system. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v. 26, n. s1,

p.S533-S539, 2015. DOI: 10.3233/BME-151343

24.COCHRAN, D. L.; SCHENK, R. K.; LUSSI, A.; HIGGINBOTTOM, F. L.; BUSER, D.

Bone response to unloaded and loaded titanium implants with a sandblasted andacid-etchedsurface: A histometric study in the canine mandible. **Journal of Biomedical**

Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials.

V40, n.1, p.1-11, 1998. DOI: 10.1002/(SICI)1097- 4636(199804)40:1<1::AID-

JBM1>3.0.CO;2-Q

25.COELHO, P. G.; ASSIS, S. L.; COSTA, I.; THOMPSON, V. P. COELHO, Paulo G. et

- al. Corrosion resistance evaluation of a Ca-and P-based bioceramic thin coating in Ti-6Al-4V. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 20, n. 1, p. 215-222, 2009.
- 26.** DEOLIVEIRA, P.T.; NANJI, A. Nanotexturing of titanium-based surfaces up regulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells. **Biomaterials**. 2004 Feb; 25 (3): 403-13.
- 27.** DELGADO-RUIZ, R.; ROMANOS, G. Potential causes of titanium particle and ion release in implant dentistry: a systematic review. **International journal of molecular sciences**, v. 19, n. 11, p. 3585, 2018.
- 28.** EL-BANNA, A.; BISSA, M.W.; KHURSHID, Z.; ZOHAIB, S.; ASIRI, F.Y.I.; ZAFAR, M.S. Surface modification techniques of dental implants. In: **Dental Implants**. Woodhead Publishing, 2020. p. 49-68. DOI: 10.1016/b978-0-12-819586-4.00004-4
- 29.** ELIAS, C. N.; FERNANDES, D. J.; RESENDE, C. R. S.; ROESTEL, J. Mechanical properties, surface morphology and stability of a modified commercially pure high strength titanium alloy for dental implants. **Dental Materials**, v. 31, n. 2, p. e1-e13, 2015. DOI:10.1016/j.dental.2014.10.002
- 30.** FERNANDES, A.C.; VAZ, F.; ARIZA, E.; ROCHA, L.A.; RIBEIRO, A.R.L.; VIEIRA, C.; RIVIÉRE, J. P.; PICHON, L. Tribocorrosion behaviour of plasma nitrided and plasma nitrided+ oxidised Ti6Al4V alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n.22-23, p. 6218-6224, 2006. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.069.
- 31.** FERRO, K. J., Editor and Chairman, Glossary of Prosthodontic Terms Committee The glossary of prosthodontic terms. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 117, n5, p. E1-E105, 2017. DOI: 10.1016/j.prosdent.2016.12.001
- 32.** FOJT, J.; JOSKA, L.; MÁLEK, J. Corrosion behaviour of porous Ti-39Nb alloy for biomedical applications. **Corrosion science**, v.71, p.78-83, 2013. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.03.007
- 33.** FUSAYAMA, T.; KATAYORI, T.; NOMOTO, S. Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. **Journal of Dental Research**, v. 42, n. 5, p. 1183-1197, 1963. DOI:10.1177/00220345630420051301
- 34.** GAAFAR M.S., YAKOUT S.M., BARAKAT YF, SHARMOUKH W. Electrophoretic deposition of

hydroxyapatite/chitosan nanocomposites: the effect of dispersing agents on the coating properties.

RSC Adv. 2022 Sep 28;12 (42): 27564-27581. DOI: 10.1039/d2ra03622c

35. GABRIEL, S. B.; PANAINO, J. V. P.; SANTOS, I. D.; ARAUJO, L. S.; MEI, P. R.; DEALMEIDA, L.H.; NUNES, C.A. Characterization of a new beta titanium alloy, Ti-12Mo-3Nb, for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v.536, p.S208-S210, 2012. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.11.035

36. GARCIA-CABEZON, C.; GODINHO, V.; SALVO-COMINO, C.; TORRES, Y.; MARTIN-PEDROSA, F. Improved Corrosion Behavior and Biocompatibility of Porous Titanium Samples Coated with Bioactive Chitosan-Based Nanocomposites. **Materials (Basel)**. 2021 Oct 22;14(21):6322. DOI: 10.3390/ma14216322

37. GARSIVAZJAZI, M. R.; GOLOZAR, M. A.; RAEISSI, K.; FAZEL, M. Evaluation of corrosion and tribocorrosion of plasma electrolytic oxidation treated Ti-6Al-4V alloy. **Surface and Coatings Technology**, v.244, p.29-36, 2014. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.01.042

38. GIL, F.J.; RODRÍGUEZ, D.; PLANELL, J.A.; CORTADA, M.; GINER, L.; COSTA, S. Galvanic corrosion behavior of titanium implants coupled to dental alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 11, n. 5, p. 287-293, 2000.

39. GOLVANO, I.; GARCIA, I.; CONDE, A.; TATO, W.; AGINAGALDE, A. Influence of fluoride content and pH on corrosion and tribocorrosion behavior of Ti13Nb13Zr alloy in oral environment. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.49, p.186-196, 2015. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2015.05.008

40. GOVINDHARAJULU, J. P.; CHEN, X.; LI, Y.; CABELLO, J. C. R.; BATTACHARYA, M.; APARICIO, C. Chitosan-recombinamer layer-by-layer coatings for multifunctional implants. **International Journal of Molecular Sciences**, v.18, n.2, p.369, 2017. DOI: 10.3390/ijms18020369

41. GUO, C. Y.; MATINLINNA, J. P.; TANG, A. T. H. A novel effect of sand blasting on titanium surface: static charge generation. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.26, n.23, p. 2603-2613, 2012a. DOI: 10.1080/01694243.2012.691007

42. GUO, C. Y.; MATINLINNA, J. P.; TANG, A. T. H. Effects of surface charges on dental implants:

past, present, and future. **International Journal of Biomaterials**, v. 2012, 2012b. DOI: 10.1155/2012/381535

43. HALLMANN, L.; GERNGRO, MD. Chitosan and its application in dental implantology. **Journal of Stomatology, Oral and Maxillofacial Surgery**, 2022. DOI: 10.1016/j.jormas.2022.02.006.

44. HAMEED, H. A.; HASAN, H. A.; ALAM, M. K. Evaluation of Corrosion Behavior by Measuring Passivation Current Density of Dental Implant Coated with Bioceramic Materials. **BioMed Research International**, v. 2021, 2021. DOI: 10.1155/2021/9934073

45. HATOKO, M.; KOMASA, S.; ZHANG, H.; SEKINO, T.; OKAZAKI, J. UV treatment improves the biocompatibility and antibacterial properties of crystallized nanostructured titanium surface. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n.23, p.5991, 2019. DOI: 10.3390/ijms20235991

46. HONGBIN, L. V.; CHEN, Z.; YANG, X.; CEN, L.; ZHANG, X.; GAO, P. Layer-by-layer self-assembly of minocycline-loaded chitosan/alginate multilayer on titanium substrates to inhibit biofilm formation. **Journal of dentistry**, v. 42, n. 11, p. 1464-1472, 2014. DOI: 10.1016/j.jdent.2014.06.003

47. HUSAIN, S.; AL-SAMADANI, K. H.; NAJEEB, S.; ZAFAR, M.S.; KHURSHID, Z.; ZOHAID, S.; QASIM, S. B. Chitosan biomaterials for current and potential dental applications. **Materials**, v. 10, n. 6, p. 602, 2017. DOI: 10.3390/ma10060602.

48. JARIYA, S.A.I.; RAVICHANDRAN, K.; NARAYANAN, T.S.N.S. Development of Novel Multi-Functional Composite Coatings on Titanium: Evaluation of Structural Characteristics, Bioactivity and Corrosion Behaviour. **Journal of Alloys and Compounds**. 2021; 855:157290. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157290

49. JEMAT, A.; GHAZALI, M.J.; RAZALI, M.; OTSUKA, Y. Surface modifications and their effects on titanium dental implants. **BioMed Research International**, v. 2015, 2015. DOI: 10.1155/2015/791725

50. Jian Y., Yang C., Zhang J., Qi L., Shi X., Deng H., Du Y. One-Step Electrodeposition of Janus Chitosan Coating for Metallic Implants with Anti-Corrosion Properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V, 641, 20 May 2022, 128498. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128498

51. KULKARNI, M.; FLASKER, A.; LOKAR, M.; POLJŠAK, K. M.; MAZARE, A.; ARTENJAK, A.; CUCNIK, S.; KRALJ, S.; VELIKONJA, A.; IGLIČ, V. K.; SEMRL, S. S.; SCHMUK, I. P.; IGLIČ, A. Binding of plasma proteins to titanium dioxide nanotubes with different diameters. **International journal of nanomedicine**, v. 10, p. 1359, 2015. DOI: 10.2147/IJN.S77492
52. KUMARI, S.; TIYYAGURA, H. R.; POTTATHARA, Y. B.; SADASIVUNI, K. K.; PONNAMMA, D.; DOUGLAS, T. E. L.; SKIRTACH, A. G.; MOHAN, M. K. Surface functionalization of chitosan as a coating material for orthopaedic applications: A comprehensive review. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117487, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117487
53. LANDOLT, D.; MISCHLER, S.; STEMP, M. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. **Electrochimica acta**, v. 46, n. 24-25, p. 3913-3929, 2001. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00679-X
54. LEE, Y. J.; CUI, D. Z.; JEON, H. R.; CHUNG, H. J.; PARK, Y. J.; KIM, O. S.; KIM, Y. J. Surface characteristics of thermally treated titanium surfaces. **Journal of periodontal & implant science**, v. 42, n. 3, p. 81-87, 2012. DOI: 10.5051/jpis.2012.42.3.81.
55. LICAUSI, M. P.; MUÑOZ, A. I.; BORRÁS, V. Influence of the fabrication process and fluoride content on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V biomedical alloy in artificial saliva. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 20, p. 137-148, 2013. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2013.01.019
56. LIN M. H., WANG Y. H., KUO C. H., OU S. F., HUANG P. Z., SONG T. Y., CHEN Y. C., CHEN S. T., WU C. H., HSUEH YH, FAN F. Y. Hybrid ZnO/chitosan antimicrobial coatings with enhanced mechanical and bioactive properties for titanium implants. **Carbohydrate Polymers**, v. 257, 2021, 117639. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117639
57. LÓPEZ, M. F.; JIMÉNEZ, J. A.; GUTIÉRREZ, A. XPS characterization of surface modified titanium alloys for use as biomaterials. **Vacuum**, v. 85, n. 12, p. 1076-1079, 2011. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.03.006
58. LÓPEZ-VALVERDE, N.; ARAGONESES, J.; LÓPEZ-VALVERDE, A.; RODRÍGUEZ, C.; MACEDO DE SOUSA, B.; ARAGONESES, J. M. Role of chitosan in titanium coatings: trends and new generations of coatings. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 10, 2022. DOI: 10.3389/fbioe.2022.907589

59. MARIANO, N. A.; OLIVEIRA, R. G.; FERNANDES, M. A.; RIGO, E. C. S. Corrosion behavior of pure titanium in artificial saliva solution. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 14, p. 878-880, 2009.
60. MATHEW, M. T.; BARAO, V. A.; YUAN, J. C.; ASSUNCAO, W. G.; SUKOTJO, C.; WIMMER, M. A.. What is the role of lipopolysaccharide on the tribocorrosive behavior of titanium?. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 8, p.71-85, 2012a. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2011.11.004
61. MATHEW, M.T.; ABBEY,S.; HALLAB,A.J.; HALL,A.J.; SUKOTJO, C.; WIMMER,M. A. Influence of pH on the tribocorrosion behavior of CpTi in the oral environment: synergistic interactions of wear and corrosion. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 100, n. 6, p. 1662-1671, 2012b. DOI:10.1002/jbm.b.32735
62. MATTIOLI-BELMONTE, M.; COMETA, S.; FERRETTI, C.; IATTA, R.; TRAPANI, A.; CECI, E.; FALCONI, M.; DE GIGLIO, E. Characterization and cytocompatibility of an antibiotic/chitosan/cyclodextrins nanocoating on titanium implants. **Carbohydrate polymers**, v. 110, p. 173-182, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.03.097
63. MISCHLER, S.; DEBAUD, S.; LANDOLT, D. Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems. **Journal of the Electrochemical society**, v. 145, n.3, p.750, 1998.
64. MOLAEI A., AMADEH A., YARI M., REZA AFSHAR M. Structure, apatite inducing ability, and corrosion behavior of chitosan/halloysite nanotube coatings prepared by electrophoretic deposition on titanium substrate. **Materials Science and Engineering: C Mater Biol Appl**, 2016 Feb; 59:740-747. DOI: 10.1016/j.msec.2015.10.073
65. MUXIKA, A.; ETXABIDE, A.; URANGA, J.; GUERRERO, P.; DE LA CABA K. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.105, p.1358-1368, 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.07.087
66. NANJI, A.; WUEST, J.D.; PERU, L.; BRUNET, P.; SHARMA, V.; ZALZAL, S.; MCKEE, M. D. Chemical modification of titanium surfaces for covalent attachment of biological molecules. **Journal of BioMaterials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society**

for **Biomaterials**, v. 40, n. 2, p. 324-335, 1998. DOI: 10.1002

67. NOUMBISSI, S.; SCARANO, A.; GUPTA S. A literature review study on atomic ions dissolution of titanium and its alloys in implant dentistry. **Materials**, v. 12, n. 3, p. 368, 2019. DOI: 10.3390/ma12030368.

68. OKAZAKI, Y.; GOTOH, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. **Biomaterials**, v.26, n.1, p.11-21, 2005. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.005

69. OLIVEIRA, F. G.; RIBEIRO, A.R.; PEREZ, G.; ARCHANJO, B. S.; GOUVEA, C. P.; ARAÚJO, J. R.; CAMPOS, A. P. C.; KUZNETSOV, A.; ALMEIDA, C. M.; MARU, M.M.; ACHETE, C.A.; PONTTHIAUX, J.; ROCHA, L.A. Understanding growth mechanisms and tribocorrosion behaviour of porous TiO₂ anodic films containing calcium, phosphorous and magnesium. **Applied Surface Science**, v. 341, p. 1-12, 2015. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.02.163

70. PAE, A.; KIN, S.S.; KIM, H.S.; WOO, Y.H. Osteoblast-like cell attachment and proliferation on turned, blasted, and anodized titanium surfaces. **International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v.26, n.3, 2011.

71. PA, N J.; LIAO, H.; LEYGRAF, C.; THIERRY, D.; LI, J. Variation of oxide films on titanium induced by osteoblast-like cell culture and the influence of an H₂O₂ pretreatment. **Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials**, v.40, n.2, p.244-256, 1998. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4636(199805)40:2<244::AID-JBM9>3.0.CO;2-L

72. PAWLOWSKI L., BARTMANSKI M., MIELEWCZYK-GRYN A., ZIELINSKI A. Chitosan/Poly (4-Vinylpyridine) Coatings Formed on AgNPs-Decorated Titanium. **Materials Letters**. 2022; 319:132293. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132293.

73. PAWLOWSKI, Ł.; BARTMASKI, M.; MIELEWCZYK-GRYN, A.; ZIELINSKI, A. Effects of Surface Pretreatment of Titanium Substrates on Properties of Electrophoretically Deposited Biopolymer Chitosan/Eudragit e 100 Coatings. **Coatings**. 2021; 11:1120. DOI: 10.3390/coatings11091120

74.PAWLOWSKI, L.; ROSCISZEWKA, M.; MAJKOWSKA-MARZEC, B.; JAZDZEWSKA, M.; BARTMANSKI, M.; ZIELINSKI, A.; TYBUSZEWSKA, N.; SAMSEL, P. Influence of Surface Modification of Titanium and Its Alloys for Medical Implants on Their Corrosion Behavior. **Materials (Basel)**. 2022 Oct 27;15(21):7556. DOI: 10.3390/ma15217556

75.PILLIAR, R. M. Overview of surface variability of metallic endosseous dental implants: textured and porous surface-structured designs. **Implant dentistry**, v. 7, n. 4, p. 305-314, 1998.

76.PUPIM, D.; PEIXOTO, R. F.; MACEDO, A.P.; PALMA-DIBB, R.G.; MATOSSA, M.G. C.; GALO, R. Influence of the Commercial Mouthwashes on the Corrosion Behaviour of Dental Alloy. **Materials Research**. 2022; 25:e20210385. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2021-0385

77.RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMONS, J.E.Introduction – biomaterials science: anevolving, multidisciplinary end eavor. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine; Wagner, W.,Sakiyama-Elbert,S.,Zhang,G.,Yaszemski,M., Eds**, p.3-19, 2013.

78.RENOUD,P.;TOURY,B.; BENAYOUN,S.; ATTIK,G.; BRIGITTE,G.B. Functionalization of titanium with chitosan via silanation: evaluation of biological and mechanic performances.**PLoS ONE**, v.7, n. 7, e39367, 2012. DOI: 10.1371/journal.pone.0039367

79.RIBEIRO, A.R.; OLIVEIRA, F.; BOLDRINI, L.C.; LEITE, P.E.; FALAGAN-LOTCSCH, P.; LINHARES, A.B.R.; ZAMBUZZI,W.F.; FRAGNEAUD, B.; CAMPOS, P. C.; GOUVÊA, C. P.; ARCHANJO, B. S.; ACHETE, C. A.; MARCANTONIO, J. R.E.; ROCHA, L.A.; GRANJEIRO, J.M. Micro-arcoxidation as a tool to develop multifunctional calcium-rich surfaces for dental implant applications. **Materials Science and Engineering: C**, v.54, p.196-206, 2015. DOI: 10.1016/j.msec.2015.05.012

80.RUNA, M. J.; MATHEW, M. T.; ROCHA, L. A. Tribocorrosion response of the Ti6Al4Valloys commonly used in femoral stems. **Tribology International**, v. 68, p. 85-93, 2013. DOI: 10.1016/j.triboint.2013.09.022

81.SALDAÑA, L.; VILABOIA, N. Effects of micrometric titanium particles on osteoblastattachment and cytoskeleton architecture. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 4, p.

1649-1660, 2010. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.10.033

82. SHUKLA, A.; ALMEIDA, B. Wiley Interdiscip. **Nanomedical Nanobiotechnol**, v. 6, p. 411-421, 2014. DOI:10.1002/wnan.1269

83. SHUKLA, S.K.; MISHRA, A.K.; AROTIBA, O.A.; MAMBA, B.B. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v 59, p. 46-58, 2013

84. STACK, M. M.; ABDULRAHMAN, G. H. Mapping erosion-corrosion of carbon steel in oil exploration conditions: Some new approaches to characterizing mechanisms and synergies. **Tribology International**, v.43, n.7, p.1268-1277, 2010. DOI: 10.1016/j.triboint.2010.01.005

85. SHIBATA, Y.; TANIMOTO, Y. A review of improved fixation methods for dental implants. Part I: Surface optimization for rapid osseointegration. **Journal of prosthodontic research**, v.59, n.1, p. 20-33, 2015. DOI: 10.1016/j.jpor.2014.11.007

86. SUKPAITA, T.; CHIRACHANCHAI, S.; PIMKHAOKHAM, A.; AMPORNARAMVETH, R.S. Chitosan-Based Scaffold for Mineralized Tissues Regeneration. **Marine Drugs**, v. 19, n. 10, p. 551, 2021. DOI: 10.3390/md19100551

87. SUL, Y. T.; JOHANSSON, C.; KANG, Y.; JEONG, Y.; ALBREKTSSON, T. Bone reactions to oxidized titanium implants with electrochemical anion sulphuric acid and phosphoric acid incorporation. **Clinical implant dentistry and related research**, v.2, p.78-87, 2002. DOI: 10.1111/j.1708-8208.2002.tb00156.x

88. SUL, Y. T.; JEONG, Y.; JOHANSSON, C.; ALBREKTSSON, T. Oxidized, bioactive implants are rapidly and strongly integrated in bone. Part 1 – experimental implants. **Clinical oral implants research**, v17, n5, p 521-526, 2006. DOI: 10.1111/j.1600-0501.2005.01230.x

89. SURMENEV, R. A.; SURMENEVA, M. A.; IVANOVA, A. A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis – a review. **Acta Biomaterialia**, v.10, n.2, p.557-579, 2014. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.10.036

90. TERHEYDEN, H.; LANG, N. P.; BIERBAUM, S.; STADLINGER, B. Osseointegration-communication of cells. **Clinical oral implants research**, v. 23, n. 10, p. 1127-1135, 2012. DOI: 10.1111/j.1600-0501.2011.02327.x
91. TOZAR A., KARAHAN İ.H. A comprehensive study on electrophoretic deposition of a novel type of collagen and hexagonal boron nitride reinforced hydroxyapatite/chitosan biocomposite coating. **Applied Surface Science**, 452 (2018), pp. 322-336
92. IEIRA, A. C.; RIBEIRO, A. R. L.; ROCHA, L. A.; CELIS, J. P. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. **Wear**, v. 261, n.9, p.994-1001, 2006. DOI: 10.1016/j.wear.2006.03.031
93. IA, W.; LIU, P.; LIU, J. Advance in chitosan hydrolysis by non-specific cellulases. **Bioresource technology**, v. 99, n. 15, p. 6751-6762, 2008. DOI:10.1016/j.biortech.2008.01.011
94. IANG, Y.; LU, S.; JIANG, S.P. Layer-by-layer self-assembly in the development of electrochemical energy conversion and storage devices from fuel cells to supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 7291-7321, 2012.
95. Wang CH, Cheng JH, Liu CC, Fang TJ, Hong ZJ, Chang SJ, Fan GY, Hsu SD. Procoagulant and Antimicrobial Effects of Chitosan in Wound Healing. **International Journal Molecules Science**. 2021 Jun 30; 22(13):7067. DOI: 10.3390/ijms22137067
96. WANG, Z.; ZHANG, X.; GU, J.; YANG, H.; NIE, J.; MA, G. Electrodeposition of alginate/chitosan layer-by-layer composite coatings on titanium substrates. **Carbohydrate polymers**, v.103, p.38-45, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.12.007
97. WIECKIEWICZ, M.; WOLF, E.; RICHTER, G.; MEISSNER, H.; BOENING, K. New concept of polymethyl methacrylate (PMMA) and polyethylene terephthalate (PET) surface coating by chitosan. **Polymers**, v. 8, n. 4, p. 132, 2016. DOI:10.3390/polym8040132
98. WU, D. T.; MUNGUIA-LOPEZ, J.G.; CHO, Y.W.; MA, X.; SONG, V.; ZHU, Z.; TRAN, S.D. Polymeric scaffolds for dental, oral, and craniofacial regenerative medicine. **Molecules**, v. 26, n. 22, p. 7043, 2021. DOI: 10.3390/molecules26227043

99. ZHANG, C.; HUI, D.; DU, C.; SUN, H.; PENG, W.; PU, X.; LI, Z.; SUN, J.; ZHOU, C. Preparation and application of chitosan biomaterials in dentistry. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 167, p. 1198-1210, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.11.073
100. ZHANG, B.; QIU, K.J.; WANG, B.L.; LI, L.; ZHENG, Y.F. Surface characterization and cell response of binary Ti-Ag alloys with CP Ti as material control. **Journal of Materials Science & Technology**, v.28, n.9, p.779-784, 2012. DOI: 10.1016/S1005-0302(12)60130-3
101. ZHU, X.; KIM, K. H.; JEONG, Y. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial. **Biomaterials**, v.22, n.16, p. 2199-2206, 2001. DOI:10.1016/S0142-612(00)00394-X