

Incorporação de nanopartículas de prata em Zamac 5 anodizado

Ben-hur Riedi da Silva¹ 
Sandra Raquel Kunst² 
Luana Góes Soares¹ 
Tamires Lovato¹ 
Guilherme José Schneider¹ 
Débora Rech Volz¹ 
Ana Luiza Ziulkoski¹ 
Juliane Deise Fleck¹ 
Cláudia Trindade Oliveira^{1*} 

Resumo

O Zamac é uma liga de zinco, alumínio, magnésio e cobre, amplamente utilizada para produzir objetos de uso comum, como maçanetas, torneiras e corrimões. Esses objetos são potenciais mecanismos de transmissão de vírus e bactérias em locais com alto trânsito de pessoas. Nesse sentido, diversos estudos mostram que nanopartículas de prata (AgNPs) possuem espectro antimicrobiano, e podem inertizar agentes virais e bacterianos. Portanto, este trabalho trata da incorporação de nanopartículas de prata em amostras de Zamac 5, anodizadas e seladas. Para tanto, as amostras de Zamac 5 foram anodizadas em 0,3 M de ácido oxálico, e posteriormente seladas (por 15 e 30min) em extrato vegetal a base de *Psidium guajava L.* + 0,1 mM de nitrato de prata (AgNO₃). As amostras foram analisadas quanto à morfologia e mapeamento químico por meio de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Além disso, foram realizados ensaios de crescimento bacteriano com *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* nas amostras de Zamac 5. Os resultados mostraram que houve incorporação de prata (Ag) em formato de partículas e aglomerados de partículas, dispostas homogeneamente na superfície das amostras. Contudo, o aumento do tempo de selagem, em extrato vegetal contendo AgNO₃, das amostras de Zamac 5 anodizadas, reduziu (30% em média) a formação do biofilme de *Pseudomonas aeruginosa* na análise do comportamento antimicrobiano.

Palavras-chave: Zamac 5; Incorporação; Nanopartículas de prata; Selagem.

Incorporation of silver nanoparticles in anodized Zamac 5

Abstract

Zamac is a non-ferrous alloy, with considerable resistance to mechanical efforts. The alloy is widely used to produce objects in common use, such as door handles, faucets and handrails. These objects are potential transmission mechanisms for viruses and bacteria in places with high traffic of people. In this sense, several studies show that silver nanoparticles (AgNPs) have an antimicrobial spectrum. The objective of this work was to incorporate silver nanoparticles in Zamac 5 samples, anodized and sealed. Thus, the Zamac 5 samples were anodized in 0.3 M oxalic acid, and subsequently sealed in a plant extract based on *Psidium guajava L.* + 0.1 mM silver nitrate (AgNO₃). Morphological analyzes and chemical mapping using Scanning Electron Microscope (SEM) were performed to evaluate the incorporation mechanisms. In addition, bacterial growth assays were performed with *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*. The results show that there was incorporation of silver (Ag) in the form of particles and agglomerates of particles, homogeneously arranged on the surface of the samples. However, it is concluded that the incorporation of silver element particles (Ag) in anodized Zamac 5, with the increase in the time of sealing the samples in plant extract, showed a reduction (30% on average) of the biofilm formed by *Pseudomonas aeruginosa* in the analysis of antimicrobial behavior.

Keywords: Zamac 5; Embedding; Silver nanoparticles; Sealing.

¹Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, Brasil.

²Projeto de Fixação de Recursos Humanos, Nível A (RHA/E), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, Sapucaia do Sul, RS, Brasil.

*Autor correspondente: cto@feevale.br



1 Introdução

Zamac é uma liga não-ferrosa constituída basicamente por 4 elementos químicos: Zinco, Alumínio, Magnésio e Cobre, que dão origem ao seu nome [1]. A liga possui denominações próprias conforme composição elementar, sendo o Zamac 5 o mais utilizado comercialmente [2]. Sua alta fluidez permite ser associado a processos de obtenção de peças mais ágeis, como fundição e injeção sob pressão, com vasta aplicação industrial, tais como maçanetas, torneiras e corrimões [3-5]. No entanto, peças de Zamac obtidas por injeção sob pressão apresentam porosidades, o que exige que industrialmente seja feita eletrodeposição de revestimentos metálicos [6]. Com isso, pesquisas recentes apontam o processo de anodização como uma alternativa para minimizar ou fechar os poros do Zamac, além de conferir resistência à corrosão [7,8]. Por outro lado, percebe-se uma escassez de estudos na linha de controle e transmissão de agentes infecciosos entre a população, como vírus e bactérias ativos em superfícies contaminadas [9], o que tem impulsionado pesquisas em nanopartículas de prata (AgNPs). Nesse contexto, extratos vegetais tem se mostrado importantes aliados à obtenção de nanopartículas de prata, que agem como agentes redutores de baixa ou nula toxicidade no lugar dos reagentes convencionais. Esses extratos possuem moléculas que são capazes de reduzir os íons Ag^+ em nanopartículas (NPs) em apenas uma etapa [10]. A vantagem desse método consiste na aderência das biomoléculas redutoras, produzidas pelas plantas, na superfície das NPs, garantindo estabilidade e proteção. Baixo custo de produção e alto rendimento também são características vantajosas da síntese verde [11]. Para a produção das NPs utilizando esse método, o extrato vegetal é misturado em uma solução aquosa de um sal metálico, normalmente o nitrato de prata, onde ocorre a redução química ou biorredução, resultando em nucleação das NPs [11]. No entanto, a maior dificuldade da síntese de AgNPs é obter suspensões coloidais estáveis, pois ocorre o crescimento das partículas por agregação. O processo de agregação acontece porque as AgNPs são muito pequenas e sua superfície de contato é muito grande, assim elas se aglomeram para minimizar a área total, formando partículas secundárias diminuindo a tensão de interface do sistema [12]. A agregação das nanopartículas pode ser evitada através da utilização de espécies chamadas de estabilizadores, as quais absorvem nas superfícies das nanopartículas, produzindo uma camada auto-organizada que evita a interação. Outra forma de garantir a estabilidade das nanopartículas é através da utilização de íons boroidreto e citrato de sódio, que, assim como os estabilizadores, absorvem nas superfícies, criando repulsões eletrostáticas entre as nanopartículas. Mas, para que isso ocorra, é necessário adicionar esses reagentes em excesso [13]. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho é incorporar nanopartículas de prata em amostras de Zamac 5 anodizado, por meio de selagem em extrato vegetal a base de *Psidium guajava L.*

2 Materiais e métodos

2.1 Preparação da superfície das amostras de Zamac 5

As amostras de Zamac 5 foram previamente desengraxadas, por meio de imersão em uma solução contendo 100g/L NaOH, por 10s.

2.1 Anodização das amostras de Zamac 5

Após o desengraxe, as amostras de Zamac 5 foram anodizadas em 0,3 M ácido oxálico (marca Neon com pureza de 99,5%) com auxílio de uma fonte de tensão (0-300V e 0-500mA), conectada a um computador com software para registro dos dados. As amostras de zamac foram anodizadas em modo galvanostático com densidade de corrente de 10mA/cm², até o potencial atingir 100V, passando a modo potenciostático, por tempos de 20, 50 e 110 s. Como cátodo, foram utilizadas 2 placas de grafite, sendo que, as condições de anodização dessa etapa estão indicadas na Tabela 1.

2.2 Selagem das amostras de Zamac 5 anodizadas para incorporação de nanopartículas de prata

Para incorporação de nanopartículas de prata, as amostras anodizadas foram seladas em extrato vegetal à base de *Psidium guajava L.* acrescido de nitrato de prata (AgNO_3 da marca Synth com pureza de 99,5%) por tempos de 15 e 30min.

Para obtenção do extrato vegetal, 2 g de folhas de *Psidium guajava L.* foram trituradas e imersas em 100 mL de água Milli-Q. O extrato foi fervido por 30 min. a 90 °C e resfriado à temperatura ambiente. Posteriormente, o extrato foi agitado a 10.000 rpm, durante 20 min. Por fim, a extração obtida foi filtrada usando papel de filtro Whatman n° 1, e o filtrado foi coletado em um Erlenmeyer de 250 mL e armazenado em temperatura ambiente para uso posterior. A partir disso, foi feita a inserção de 0,1 mM de AgNO_3 no extrato frio sob agitação. O extrato contendo AgNO_3 foi aquecido, sob agitação até atingint 90 °C, com posterior imersão das amostras de Zamac anodizado. A nomenclatura das amostras está descrita na Tabela 2, em que Z = Zamac, 20A, 50A e 110A = tempo de anodização e 15S e 30S = tempo de selagem.

2.3 Caracterizações das amostras

Para caracterização morfológica foi utilizado MEV, modelo JSM-6510LV, marca Jeol. Para efetivação das

Tabela 1. Parâmetros de anodização das amostras de Zamac 5

Amostra	Concentração de ácido oxálico [molar]	Tempo de anodização (s)
1	0,3 M	20 s
2	0,3 M	20 s
3	0,3 M	50 s
4	0,3 M	50 s
5	0,3 M	110 s
6	0,3 M	110 s

Tabela 2. Nomenclatura atribuída às amostras de Zamac após anodização e selagem

Nomenclatura	Tempo de anodização (segundos)	Tempo de selagem (minutos)
A) Z-20A-15S	20	15
B) Z-20A-30S	20	30
C) Z-50A-15S	50	15
D) Z-50A-30S	50	30
E) Z-110A-15S	110	15
F) Z-110A-30S	110	30

análises ao MEV, foi necessária a metalização das amostras, utilizando alvo de ouro para condução elétrica e obtenção das imagens. Este procedimento evita o acúmulo de carga negativa revelando a topografia da superfície. A camada metalizada deve ser contínua e fina (menor do que 20 nm). Após a metalização das amostras, foram realizadas análises de morfologia em vista de topo.

O mapeamento químico foi realizado nas amostras em vista de topo após a selagem por 15 e 30 min. Foram realizados ensaios de crescimento bacteriano com *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* nas amostras de Zamac anodizadas e seladas e comparadas com o Zamac puro sem revestimento. Suspensões (na escala 0,5 de MacFarland) de cada uma das cepas bacterianas foram inoculadas sobre a superfície das amostras, separadamente e em duplicatas, e mantidas apoiadas sobre meio de cultivo semissólido em incubação a 37 °C por 72 horas. Após esse período, as placas foram cuidadosamente lavadas com solução salina, coradas com cristal violeta, e o biofilme obtido foi quantificado por espectrofotometria a 570 nm.

Os resultados foram comparados por ANOVA de 1 via seguida de pós-teste de Tukey, considerando significativos valores de p menores que 0,05.

3 Resultados e discussão

3.1 Análise morfológica de topo das amostras de zamac 5 anodizadas e seladas

A Figura 1 mostra as micrografias ao MEV das amostras de Zamac 5 anodizadas em ácido oxálico 0,3 M e posteriormente seladas em extrato vegetal à base de *Psidium guajava* L.+ 0,1 mM de AgNO₃.

De acordo com a Figura 1, a amostra anodizada por 20 s e selada em extrato vegetal por 15 min. ((A)Z-20A-15S), apresenta morfologia pouco rugosa, sem fissuras e com numerosos pontos distribuídos aleatoriamente ao longo da superfície (setas vermelhas). Nota-se uma clara distinção dessas características nas amostras ((B)Z-20A-30S), ((C) Z-50A-15S), ((D)Z-50A-30S), ((E)Z-110A-15S) e ((F)Z-110A-30), que apresentaram maior rugosidade e o surgimento de fissuras (setas amarelas). Contudo, a principal diferença observada quando compara-se a morfologia da amostra (A),

com as amostras (B, C, D, E e F), está relacionada com os pontos obtidos na amostra (A), que se tornaram aglomerados (com aparência de flocos) nas amostras (B, C, D, E e F), (setas azuis), indicando uma provável hidratação da camada anodizada. Ao comparar todas as amostras apresentadas na Figura 1, é possível notar uma semelhança quanto à disposição dos pontos (partículas) e aglomerados discutidos, que se depositaram aleatoriamente por toda superfície das amostras. Possivelmente, o método de selagem realizado e a alta porosidade do Zamac 5, são os principais fatores que ocasionaram uma cobertura completa desses pontos e aglomerados.

Para melhor entendimento da influência do método de selagem nas amostras de Zamac 5 utilizadas neste estudo, também é importante entender os efeitos que a anodização promove às peças acabadas da liga. Portanto, na Figura 2 são apresentadas micrografias de uma amostra de Zamac 5 anodizada nos mesmos parâmetros das amostras ((A) Z-20A-15S) e ((B)Z-20A-30S), sem passar pelo posterior processo de selagem [4].

De acordo com a Figura 2, observa-se que a camada superficial formada pela anodização do Zamac 5, também apresenta morfologia rugosa. Entende-se que esse filme protetivo é composto por cristalitos de oxalato de zinco, com formatos bem definidos e uniformemente distribuídos [4].

Conforme demonstrado na Figura 1, nenhuma das amostras de Zamac 5 utilizadas nesse estudo, apresentaram em sua micrografia, os cristalitos de oxalato de zinco observados por Milcharek et al. [4], indicando sua hidratação com o processo de selagem.

Outro aspecto importante a ser discutido está relacionado com a porosidade das peças acabadas produzidas a partir do Zamac 5. Sabe-se que no âmbito industrial, essa desvantagem é comumente sanada submetendo-as aos processos de lixamento e polimento, que tratam a superfície das peças [14]. Ressalta-se que esses processos são realizados em peças de Zamac 5 puras, ou seja, ainda não anodizadas ou seladas.

Nesse sentido, a Figura 3 contém micrografias obtidas ao MEV de dois estudos recentes realizados com amostras de Zamac 5 puras, submetidas aos tratamentos mecânicos citados [4,15].

A Figura 3 permite observar os riscos transversais que surgem na superfície das peças de Zamac 5 puras, quando são submetidas aos tratamentos mecânicos (lixamento e polimento). Admite-se assim, que as imperfeições superficiais oriundas do processo de fabricação (poros), bem como, dos tratamentos superficiais (riscos), não interferem na formação dos cristalitos de oxalato de zinco demonstrados na Figura 2 [4,14,15].

Nesse sentido, os pontos e aglomerados bem distribuídos, observados em todas as amostras deste estudo, apresentadas na Figura 1, possivelmente estão associados à morfologia do Zamac 5 após a anodização.

Com o auxílio da Figura 4, é possível verificar como uma camada anódica de baixa rugosidade influencia na adsorção de elementos na superfície de um material,

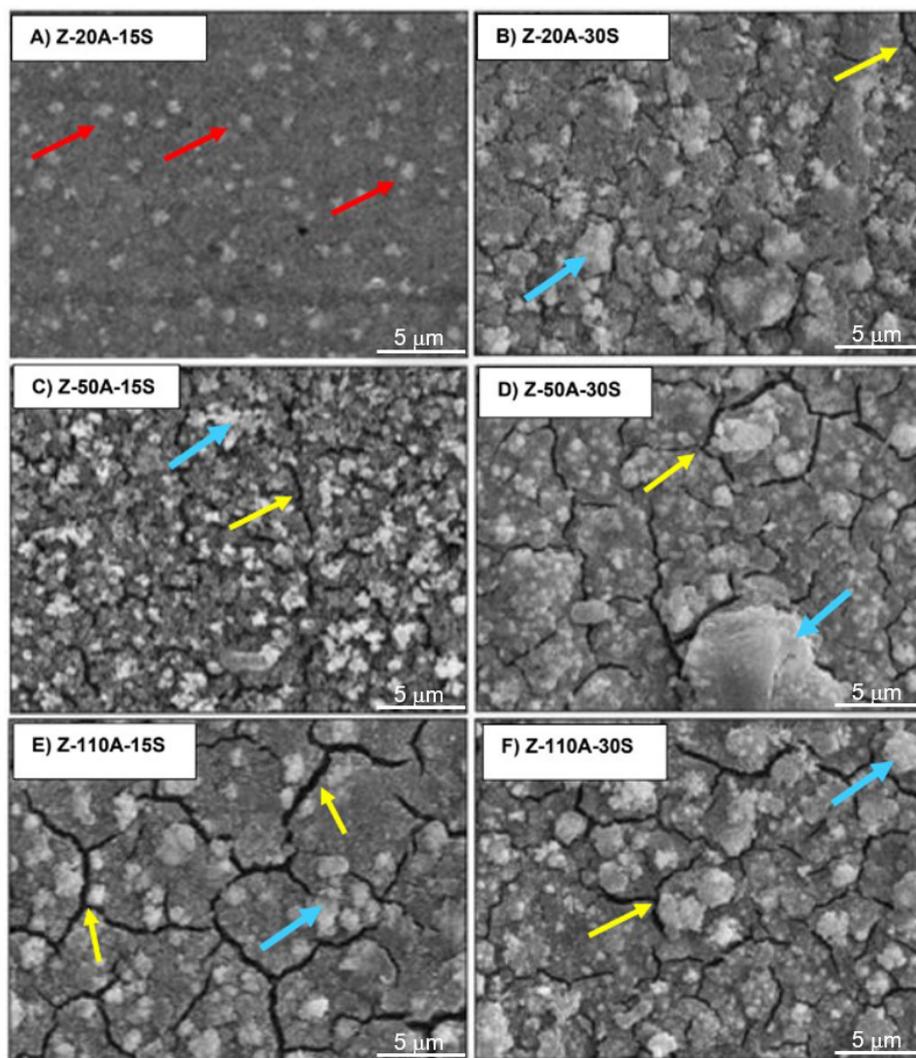


Figura 1. Micrografias em vista de topo das amostras (A) Z-20A-15S; (B) Z-20A-30S; (C) Z-50A-15S; (D) Z-50A-30S; (E) Z-110A-15S; (F) Z-110A-30S na magnitude 5000x.

nesse caso, mais especificamente quanto à disposição dos elementos incorporados.

Logo, a Figura 4 contém a micrografia obtida ao MEV de uma amostra de titânio anodizado, também selada em extrato vegetal à base de *Psidium guajava L.* + 0,1 mM de AgNO_3 .

A anodização foi realizada em 62% de ácido cítrico, com densidade de corrente 10 mA/cm² [16].

Observa-se claramente na Figura 4, a morfologia pouco rugosa, com adsorção superficial de aglomerados (círculo amarelo) em formato de *clusters*, ou seja, contendo distribuição não aleatória com maior concentração em um ponto específico. Os autores comentam que o resultado obtido provavelmente está relacionado à baixa rugosidade do filme anódico do titânio [16].

A discussão justifica a distribuição aleatória dos numerosos pontos observados na amostra ((A)Z-20A-15S), bem como, dos aglomerados observados nas amostras ((B)Z-20A-30S), ((C)Z-50A-15S), ((D)Z-50A-30S), ((E)

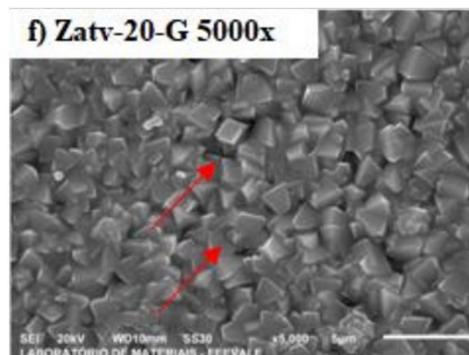


Figura 2. Micrografias obtidas ao MEV de uma amostra de Zamac 5 apenas anodizada, por 20 s em ácido oxálico 0,3 M, na magnitude 5000x [4].

Z-110A-15S) e ((F)Z-110A-30), Figura 1. Ressalta-se que a distinção entre pontos e aglomerados (discutida anteriormente), foi realizada devida à notável diferença

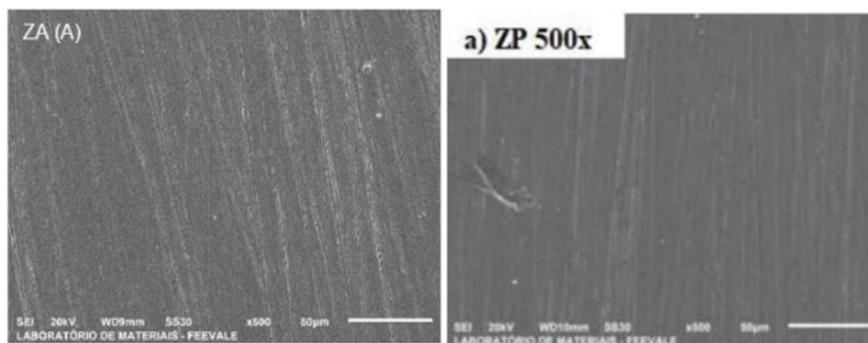


Figura 3. Micrografia das amostras de Zamac 5 puras, lixadas e polidas, ambas com magnificação 500x [4,15].

morfológica, mais especificamente quanto ao formato dos elementos adsorvidos na superfície de cada uma, sendo que, a única que apresentou pontos ao invés de aglomerados, foi a amostra ((A)Z-20A-15S).

Os pontos observados em grande quantidade na micrografia da amostra ((A)Z-20A-15S), possivelmente são nanopartículas de prata (AgNPS), sintetizadas a partir do nitrato de prata (AgNO_3) presente no extrato vegetal, que desempenha um efeito redutor. Sabe-se que as folhas de *Psidium guajava L.* possuem compostos fenólicos que ajudam a obter efeitos versáteis, tanto redutores como oxidantes. Para comprovar essa teoria os extratos aquosos das folhas da *Psidium guajava L.* foram caracterizados quanto aos teores de clorofila A e B, carotenoides e compostos fenólicos totais. Os teores médios de clorofila A e B foram, respectivamente, 0,397 mg/g e 0,470 mg/g. Enquanto para os carotenoides obteve-se, em média, 0,160 mg/g. Os teores de compostos fenólicos totais foram determinados pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, sendo expressos como equivalente a pirogalol g/100 mL de solução extrativa. Assim, obteve-se média de 0,1895% para soluções extrativas obtidas a temperatura ambiente, e 0,2336% para aquelas obtidas por infusão. Após anodização, esses teores diminuíram para 0,1493% e 0,1963%, respectivamente, comprovando que os compostos fenólicos atuaram como agentes redutores no processo de anodização. De acordo com Di et al. [17], nanopartículas de prata (AgNPs) se depositam de maneira mais organizada em estruturas porosas, que funcionam como uma espécie de mecanismo receptor. Nesse contexto, o efeito redutor do extrato vegetal a base de *Psidium guajava L.*, aliado à superfície rugosa do Zamac 5, proporcionaram condições mais favoráveis para sintetização e incorporação de nanopartículas de prata (AgNPs).

A obtenção de uma camada superficial aparentemente hidratada, percebida nas amostras ((B)Z-20A-30S), ((C)Z-50A-15S), ((D)Z-50A-30S), ((E)Z 110A-15S) e ((F)Z-110A-30), já foi relatada em alguns estudos realizados com alumínio [18] e inclusive com Zamac 5 anodizado com posterior selagem em água [19].

Outro relato de superfícies hidratadas foi descrito por Ono e Asoh [18], que realizou uma comparação entre 2 amostras de alumínio (99,99%), em que a primeira foi

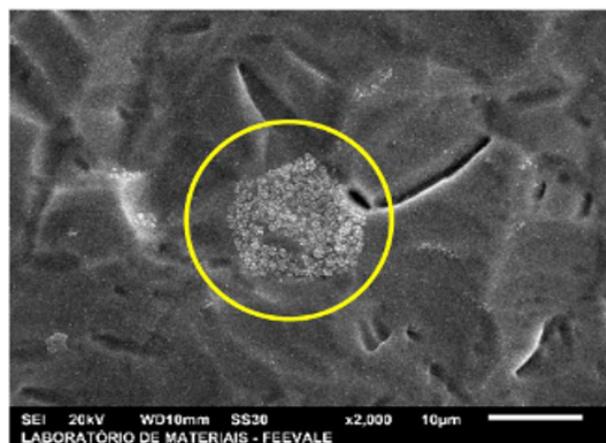


Figura 4. Micrografia de uma amostra de titânio anodizado em 62% de ácido cítrico com posterior selagem em extrato vegetal + 0,1 mM de AgNO_3 [16].

somente anodizada em ácido oxálico 0,3 M, e, a outra foi anodizada nos mesmos parâmetros com posterior selagem em água filtrada à 90 °C, por 10 min.

O autor descreve que a amostra selada apresentou uma camada de alumina hidratada em formato de flocos, também conhecida como boemita ($\text{AlOOH}/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

3.2 Mapeamento químico

A Figura 5 apresenta o mapeamento químico dos elementos Alumínio (Al), Oxigênio (O) e Zinco (Zn), realizado nas amostras ((A)Z-20A-15S), ((B)Z 20A-30S), ((C)Z-50A-15S), ((D)Z-50A-30S), ((E)Z-110A-15S) e ((F)Z-110A-30). Para um entendimento mais didático, considera-se (A, C e E) as amostras seladas por 15 min., e (B, D e F) as seladas por 30 min.

Nota-se que, apesar do Zamac 5 ser constituído por 4% de (Al), todas as amostras apresentaram distribuição abundante do elemento em sua superfície. Conforme relatado por Kunst et al. [20], a cobertura obtida pela anodização é composta por oxalato de zinco e óxidos de alumínio e zinco.

Entende-se que os óxidos de alumínio (Al_2O_3) presentes no filme anódico, por vezes referidos como

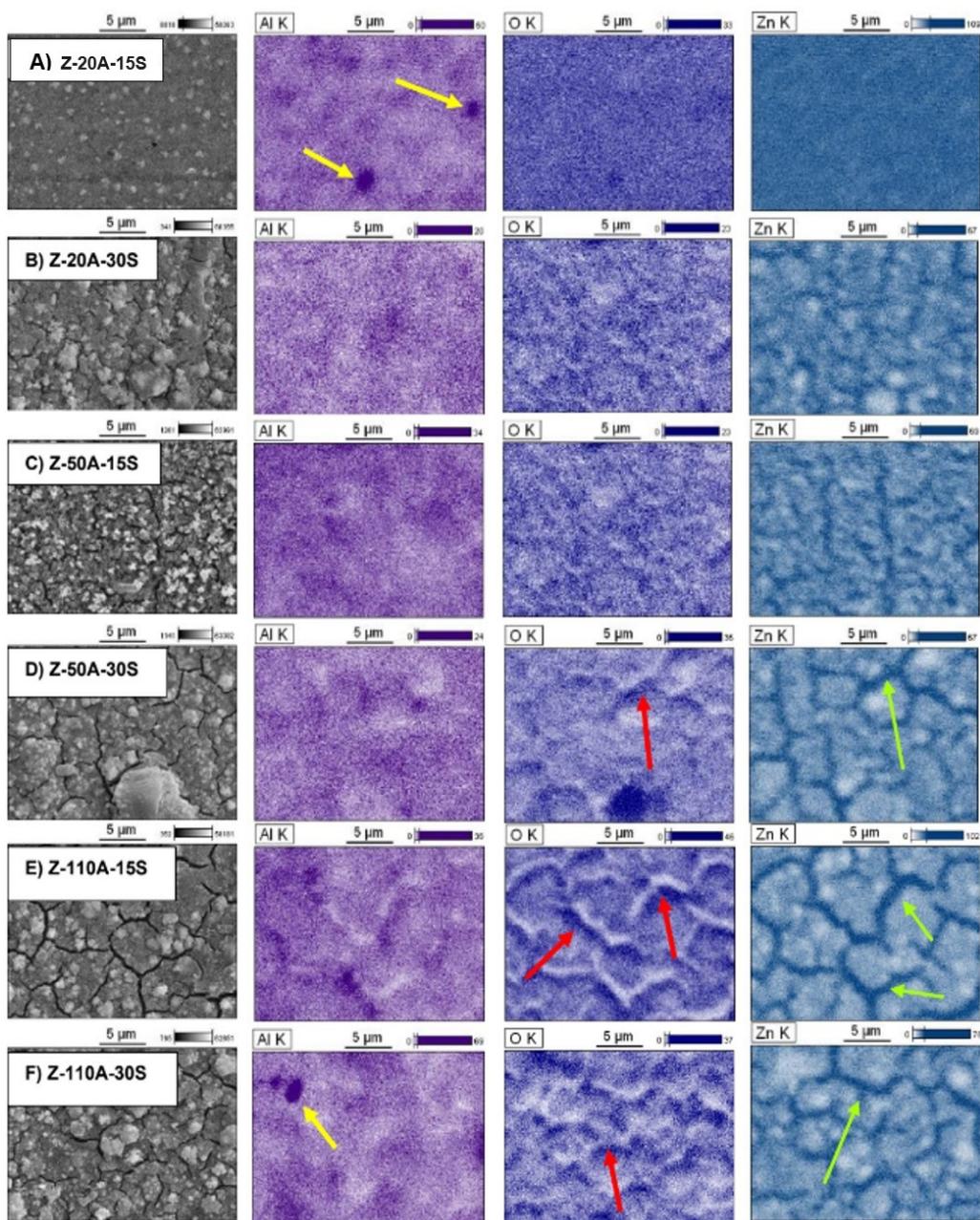


Figura 5. Resultados do mapeamento químico realizado nas amostras (A) Z-20A-15S; (B) Z-20A-30S; (C) Z-50A-15S; (D) Z-50A-30S; (E) Z-110A 15S; (F) Z-110A-30.

alumina, formam-se na interface material/camada quando íons de alumínio (Al_3^+) encontram íons de oxigênio (O_2^-) [20].

Contudo, ao observar os resultados apresentados na Figura 5, e comparar o mapeamento químico do alumínio nas amostras seladas por 30 min. (B, D e F), com a amostras seladas por 15 min. (A, C e E), nota-se que o aumento do tempo de selagem não influenciou de forma significativa nos resultados obtidos, pois todas as amostras apresentaram aspectos semelhantes.

Outro resultado interessante relacionado ao mapeamento químico do elemento (Al), pode ser observado com clareza nas amostras ((A)Z-20A-15S) e ((F)Z-110A-30), Figura 5.

Observa-se uma aglomeração do elemento (Al) em pontos específicos, sinalizados pelas setas amarelas. Possivelmente, essa aglomeração com maior concentração é composta de óxidos de alumínio (Al_2O_3).

De acordo com a Figura 5, é possível observar o mapeamento químico dos elementos (O) e (Zn) em todas as amostras, assim como o (Al). Visivelmente, a amostra ((A)-20A-15S) diferiu-se das demais por apresentar tonalidade superior, indicando uma maior concentração dos elementos (Zn e O) em uma faixa de 5 µm. Os resultados distintos observados nas amostras ((B)Z-20A-30S), ((C) Z-50A-15S), ((D)Z-50A-30S), ((E)Z-110A-15S) e ((F)

Z-110A-30), elucidam a influência do método de selagem, que hidrata a superfície das respectivas amostras, promovendo o surgimento de fissuras. Nesse sentido, nota-se que há uma maior concentração de oxigênio (O) nos limites externos das fissuras, indicado pelas setas vermelhas na Figura 5. Quanto ao zinco (Zn), observa-se maior concentração nos locais das fissuras, expondo a camada superficial do Zamac 5, sinalizados pelas setas verdes. Observa-se, portanto, que o mapeamento químico dos elementos Alumínio (Al), Oxigênio (O) e Zinco (Zn), apresentados na Figura 5, indica que o método de selagem em extrato vegetal, que influencia na hidratação dos cristalitos de oxalato de zinco, bem como, na hidratação dos óxidos de zinco (ZnO) e alumínio (Al₂O₃). Contudo, o desempenho do método de selagem quanto à

incorporação de nanopartículas de prata (AgNPs) ainda não foi comprovado. Portanto, a Figura 6 exibe os resultados obtidos a partir do mapeamento químico do elemento Prata (Ag), nas amostras (A)Z-20A-15S, ((B)Z-20A-30S), ((C)Z-50A-15S), ((D)Z-50A-30S), ((E)Z-110A-15S) e ((F)Z-110A-30), após a selagem em extrato vegetal a base de *Psidium guajava L.* + 0,1 mM de AgNO₃.

De acordo com os resultados da Figura 6, é possível afirmar que houve a incorporação de prata em todas as amostras apresentadas ((A)Z-20A-15S), ((B)Z-20A-30S), ((C)Z-50A-15S), ((D)Z-50A-30S), ((E)Z-110A-15S) e ((F)Z-110A-30). Contudo, não se pode afirmar que tais incorporações são de nanopartículas de prata (AgNPs), mas sim, de partículas e aglomerados de prata (Ag).

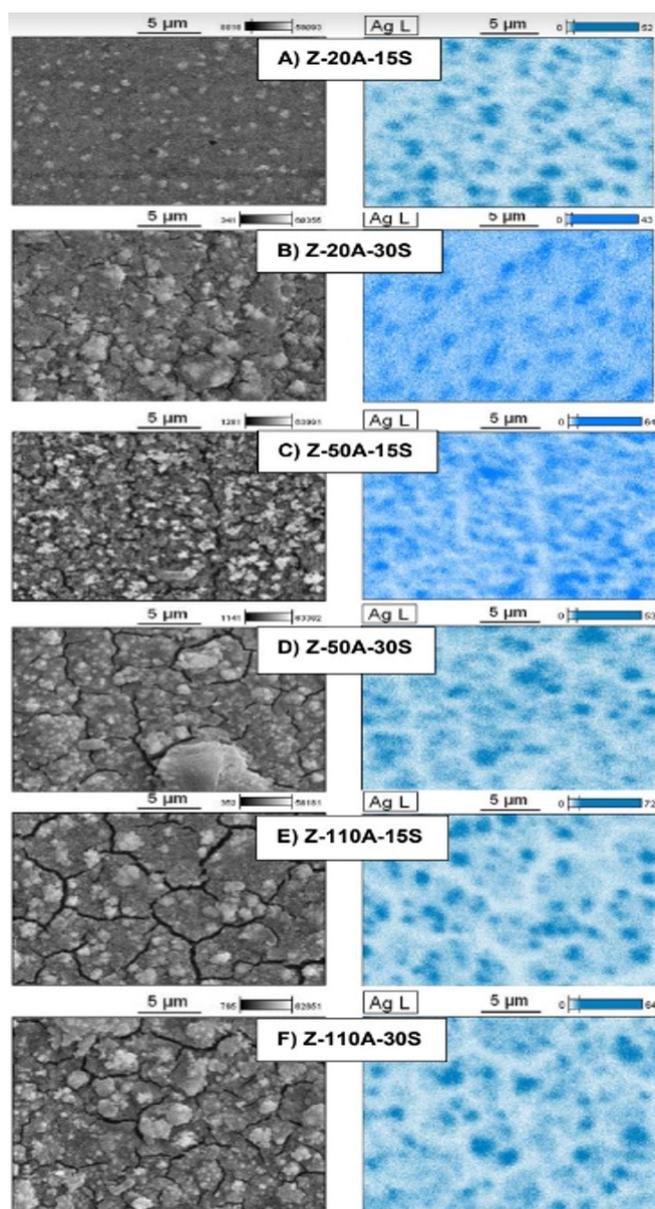


Figura 6. Mapeamento químico do elemento Prata (Ag) nas amostras seladas em extrato vegetal a base de *Psidium guajava L.* + 0,1mM de AgNO₃ em tempos distintos: (A, C, E) 15 min; (B, D, F) 30 min.

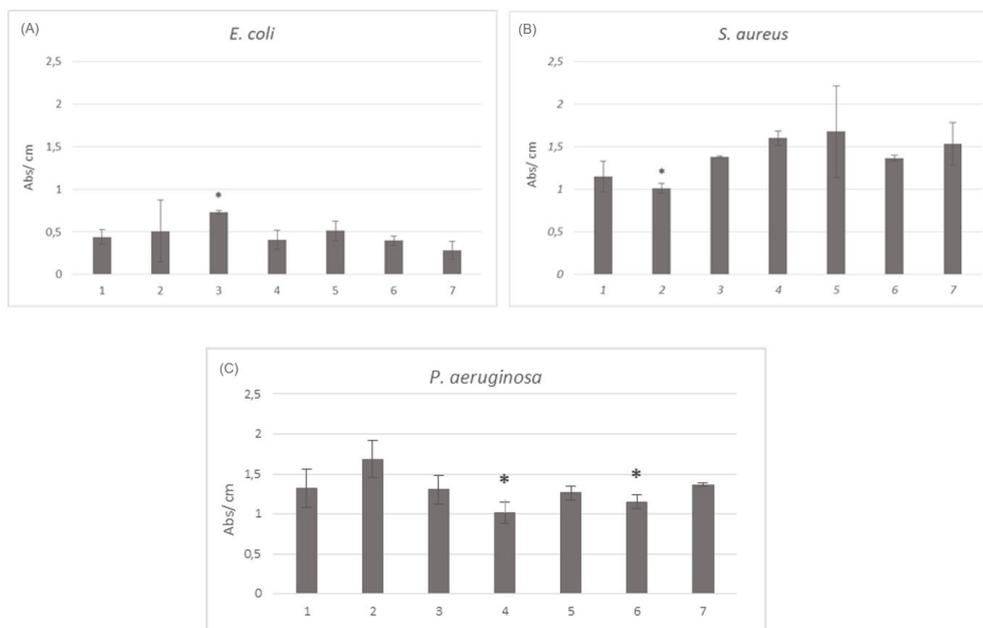


Figura 7. Gráficos dos ensaios de crescimento bacteriano com (A) *Escherichia coli*; (B) *Staphylococcus aureus*; e (C) *Pseudomonas aeruginosa* para as 6 amostras, sendo a amostra 1 = Z-110A-30s, amostra 2 = Z-110A-15s, amostra 3 = Z-20A-30s, amostra 4 = Z-20A-15s, amostra 5 = Z-50A-30s, amostra 6 = Z-50A-15s e amostra 7 = Zamac sem revestimento. *Representa diferença estatística em relação ao Zamac sem revestimento para $p < 0,05$ (ANOVA de 1 via e pós-teste de Tukey).

Flores et al. [21] relata que existe um limite para incorporação de partículas, pois a quantidade de incorporação por unidade de área depende do tamanho das partículas. As tonalidades mais acentuadas da cor azul indicam os pontos e aglomerados de maior concentração do elemento prata (Ag).

De acordo com a Figura 6, observa-se que os tempos de anodização e selagem não influenciaram na incorporação da prata, uma vez que os resultados são semelhantes.

3.3 Análise do comportamento antimicrobiano da superfície

Foram realizados ensaios de crescimento bacteriano com *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* para as 6 amostras, sendo a amostra 1 = Z-110A-30s, amostra 2 = Z-110A-15s, amostra 3 = Z-20A-30s, amostra 4 = Z-20A-15s, amostra 5 = Z-50A-30s, amostra 6 = Z-50A-15s e a amostra 7 = Zamac sem revestimento. Os resultados estão apresentados na forma de gráficos na Figura 7.

Nos resultados obtidos para *E. coli* (Figura 7A) não foi observada redução do biofilme para as amostras anodizadas em nitrato de prata em relação ao Zamac puro. Para *S. aureus* (Figura 7B), a amostra selada em 110A-15seg demonstrou uma diminuição de 35% do biofilme quando comparado ao Zamac puro. Já para *Pseudomonas aeruginosa* (Figura 7C) ocorreu redução de 26% e 16% do biofilme formado para as anodizações em 20 e 50A com 15seg, respectivamente. Considerando que *P. aeruginosa* é um microorganismo responsável por grande parte das infecções pós-cirúrgicas que envolvem implantes, em função de sua característica de

metabolismo anaeróbico facultativo, superfícies de implantes que auxiliem na inibição de crescimento dessa bactéria são particularmente interessantes [22]. Estes resultados estão de acordo Moser et al. [23] em que os autores também verificaram em seu estudo que os biofilmes de *P. aeruginosa* têm sido associados com resposta imune inflamatória no local dos implantes, com reflexos sistêmicos.

4 Conclusão

Os resultados das micrografias obtidas ao MEV demonstraram que o método de selagem aparentemente hidratou as superfícies das amostras ((B)Z-20A-30S), ((C)Z-50A-15S), ((D)Z-50A-30S), ((E)Z-110A-15S) e ((F)Z-110A-30), e desse modo, apresentaram alta rugosidade, surgimento de fissuras e deposição de aglomerados distribuídos homogeneamente.

Essas características, não foram visualizadas na micrografia da amostra ((A)Z20A-15S), anodizada e selada nos menores tempos propostos. Neste caso, a amostra apresentou morfologia de aspecto mais liso, sem aparentes fissuras e com partículas ou pontos também distribuídos aleatoriamente. Deduz-se que o tempo de selagem não foi suficiente para ocasionar a hidratação dos óxidos, bem como, o aparecimento de fissuras e evolução das partículas para aglomerados.

Portanto, a única semelhança notada entre todas as amostras, ao observar às respectivas micrografias em MEV, foi a disposição homogênea dos pontos ((A)Z20A-15S)) e aglomerados ((B)Z-20A-30S), ((C)Z-50A-15S), ((D)

Z-50A-30S), ((E)Z-110A-15S) e ((F)Z-110A-30)) incorporados. Entende-se que a rugosidade da superfície influenciou nesse resultado.

Analisando os resultados do mapeamento químico, fica claro que a selagem em extrato vegetal corrobora com a hidratação dos cristaltos de oxalato de zinco (Zn), bem como, na hidratação dos óxidos de Zinco (ZnO) e alumínio (Al_2O_3). As análises de mapeamento químico mostram que grande parte da concentração dos aglomerados é do elemento prata (Ag). Porém, apesar da prata (Ag) estar presente na superfície das amostras, não é possível afirmar que ocorreu a incorporação de nanopartículas de prata (AgNPS), pois seu tamanho não pode ser definido, e o mapeamento demonstra outros elementos na superfície, que podem ou não estar presentes nos aglomerados.

Notou-se também, que o tempo de selagem não é um fator muito significativo para incorporação da prata na superfície do Zamac 5. Como a concentração de nitrato de prata ($AgNO_3$) foi sempre a mesma (0,1 mM), as amostras seladas por 15 minutos apresentaram aparentemente a mesma concentração de prata das amostras seladas por 30 minutos.

Portanto, conclui-se que a incorporação de nanopartículas de prata em Zamac 5 anodizado depende da rugosidade superficial, e não depende do tempo de selagem em extrato vegetal a base de *Psidium guajava L.*

Nos resultados obtidos para a análise do comportamento antimicrobiano da superfície ocorreu redução (30% em média) do biofilme formado por *Pseudomonas aeruginosa* (responsável por grande parte das infecções pós-cirúrgicas que envolvem implantes, em função de sua característica de metabolismo anaeróbico facultativo, superfícies de implantes que auxiliem na inibição de crescimento dessa bactéria) com o aumento do tempo de selagem em solução contendo nitrato de prata.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CNPq, entidade do governo brasileiro focada na formação de recursos humanos. Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: CAPES, FAPERGS e FINEP.

Referências

- 1 International Zinc Association. Engineering in Zinc, today's answer. Durham: IZA; 2020.
- 2 American Society for Testing and Materials. ASTM B240-13: standard specification for Zinc and Zinc-Aluminum (ZA) alloys in ingot form for foundry and die castings. West Conshohocken: ASTM International; 2013.
- 3 Boss A. Processo de cromação do Zamac: discussão, inovações, tendências e otimização do processo. Revista Tratamento de Superfícies. 2013;180:28-37.
- 4 Milcharek FR, Kunst SR, Oliveira CT, Hernandez PCJ. Surface characterization of anodized Zamac 5. Research, Social Development. 2022;16:e61111637702.
- 5 Dienstmann FK, Fuhr LT, Scheffel LF, Carone CLP, Morisso FDP, Schneider EL, et al. Tratamento térmico em Zamac visando diminuir defeitos de porosidade. Tecnológica em Metalurgia, Materiais e Mineração. 2021;18:e2070.
- 6 Fuhr L, Bianchin A, Vecchia F, Morisso FDP, Moura ÂBD, Martins RM, et al. Influência dos defeitos de solidificação na resistência à corrosão do Zamac 5 obtido por injeção sob pressão. Matéria. 2020;25(2):e12630.
- 7 Su Z, Zhou W. Porous anodic metal oxides. Science Foundation in China. 2008;16(1):16-36.
- 8 Rashid K, Khadom A. Sulfosalicylic/oxalic acid anodizing process of 5854 aluminum-magnesium alloy: influence of sealing time and corrosion tendency. Results in Chemistry. 2022;4:100289.
- 9 Peng Z, Wu D, Wang W, Tan F, Wang X, Chen J, et al. Effect of metal ion doping on ZnO nanopowders for bacterial inactivation under visible-light irradiation. Powder Technology. 2017;315:73-80.
- 10 Sharma VK, Yngard RA, Lin Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. Advances in Colloid and Interface Science. 2009;145(1-2):83-96.
- 11 Mittal AK, Chisti Y, Banerjee UC. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. Biotechnology Advances. 2013;31(2):346-356.
- 12 Klabunde KJ. Nanoscale materials in chemistry. New York: Wiley Interscience; 2001. 287 p.
- 13 Mulfinger L, Solomon SD, Bahadory M, Jeyarajasingam AV, Rutkowsky SA, Boritz C. Synthesis and study of silver nanoparticles. Journal of Chemical Education. 2007;84(2):322-325.
- 14 Bianchin ACV, Maldaner GR, Fuhr LT, Beltrami LVR, Malfatti CF, Rieder ES, et al. A model for the formation of niobium structures by anodization. Materials Research. 2017;20(4):1010-1023.
- 15 Costa CD. Selagem de Zamac anodizado [trabalho de conclusão de curso]. Novo Hamburgo: Universidade Feevale; 2022.

- 16 Fernandes M, Kunst SR, Morisso FDP, Carús LA, Ziulkoski AL, Oliveira CT. Inserção de nanocargas de prata em superfície de titânio anodizado. *Research, Social Development*. 2022;11(7):e13711729690.
- 17 Di H, Qiaoxia L, Yujie Z, Jingxuan L, Yan W, Yinchun H, et al. Ag nanoparticles incorporated tannic acid/nanoapatite composite coating on Ti implant surfaces for enhancement of antibacterial and antioxidant properties. *Surface and Coatings Technology*. 2020;399:126169.
- 18 Ono S, Asoh H. Mechanism of hot water sealing of anodic films formed on aluminum. *Corrosion Science*. 2021;181:109221.
- 19 Zhu P, Ma Y, Li K, Liang Z, Yang B, Huang W, et al. Sealing of anodized AA2099-T83 Al-Cu-Li alloy with layered double hydroxides for high corrosion resistance at reduced anodic film thickness. *Surface and Coatings Technology*. 2020;394:125852.
- 20 Kunst SR, Bianchin ACV, Mueller LT, Santana JA, Volkmer TM, Morisso FDP, et al. Model of anodized layers formation in Zn-Al (Zamak) aiming to corrosion resistance. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;12:831-847.
- 21 Flores CY, Diaz C, Rubert A, Benítez GA, Moreno MS, Mele MAFL, et al. Spontaneous adsorption of silver nanoparticles on Ti/TiO₂ surfaces: antibacterial effect on *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;350(2):402-408.
- 22 Prié H, Meyssonier V, Kerroumi Y, Heym B, Lidove O, Marmor S, et al. *Pseudomonas aeruginosa* prosthetic joint-infection outcomes: prospective, observational study on 43 patients. *Frontiers in Medicine*. 2022;9:1039596.
- 23 Moser C, Jensen PO, Thomsen K, Kolpen M, Rybtke M, Lauland AS, et al. Immune responses to *pseudomonas aeruginosa* biofilm infections. *Frontiers in Immunology*. 2021;12:625597.

Recebido em: 27 Mar. 2023

Aceito em: 4 Set. 2023