



Inserção de óxido de cobre em zamac anodizado

Gabriel Bruschi e Silva¹ Luana Góes Soares¹ Gabriela Rehbein¹ Sandra Raquel Kunst² Ana Luiza Ziulkoski¹ Cláudia Trindade Oliveira^{1*} 

Resumo

Os dois últimos anos foram marcados pela incidência de casos de COVID-19 no mundo, em que o Brasil foi o 14º país, ultrapassando a marca de 29 milhões de casos. Sabe-se que o vírus é transmitido pelo ar e sua permanência em superfícies tem sido relatada com duração de até 72 horas, especialmente em superfícies metálicas e plásticas. Isso tem impulsionado pesquisas que visam minimizar o efeito de micro-organismos, não só de vírus, mas também de bactérias, principalmente pelo contato. Com isso, o uso de nanopartículas de prata e cobre tem se intensificado, principalmente devido ao seu abrangente espectro de ação antimicrobiana e bactericida. Levando em consideração a região do Vale dos Sinos, que atua fortemente na produção de insumos metálicos, tais como puxadores, metais sanitários etc., esse trabalho teve como objetivo a incorporação de nanopartículas de cobre em zamac anodizado. Para tanto, amostras de Zamac foram anodizadas e seladas em extrato vegetal contendo adições de CuCl_2 . As amostras foram caracterizadas quanto à morfologia e quanto ao efeito bactericida em *Escherichia Coli*. A amostra selada (ZS) apresentou fissuras na superfície contendo cristallitos menos definidos que na amostra somente anodizada (ZA), decorrente de um processo aparente de hidratação. A amostra de zamac anodizada apresentou melhor desempenho bactericida entre todas as amostras, ou seja, menor proliferação de *Escherichia coli*, o que foi atribuído a presença dos oxalatos de zinco, óxidos de zinco e alumínio, formados durante a anodização apresentando uma atividade fotocatalítica antibactericida.

Palavras-chave: Cobre; Anodização; Zamac; Covid-19.

Insertion of copper oxide in anodized zamac

Abstract

The last two years were marked by the incidence of COVID-19 cases in the world, in which Brazil was the 14th country, surpassing the mark of 29 million cases. It is known that the virus is transmitted through the air and its presence on surfaces has been reported to last up to 72 hours, especially on metal and plastic surfaces. This has driven research that aims to minimize the effect of microorganisms, not only viruses, but also bacteria, mainly through contact. As a result, the use of nanoparticles has intensified, mainly due to their comprehensive spectrum of antimicrobial and bactericidal action. Taking into account the Vale dos Sinos region, which is heavily involved in the production of metallic inputs, such as handles, sanitary metals, etc., this work aimed to incorporate of silver and copper nanoparticles into anodized zamac. To this end, Zamac samples were anodized and sealed in plant extract containing additions of CuCl_2 . The samples were characterized in terms of morphology and bactericidal effect on *Escherichia Coli*. The sealed sample (ZS) showed cracks on the surface containing less defined crystallites than in the anodized-only sample (ZA), resulting from an apparent hydration process. The anodized zamac sample showed the best bactericidal performance among all the samples, that is, less proliferation of *Escherichia coli*, which was attributed to the presence of zinc oxalates, zinc and aluminum oxides, formed during anodization, presenting antibacterial photocatalytic activity.

Keywords: Copper; Anodizing; Zamac; Covid-19.

¹Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, ICET, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, Brasil.

²Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, Brasil.

*Autor correspondente: cto@feevale.br



1 Introdução

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), em 2021 o Brasil é o 14º país com mais casos de COVID-19 no mundo, ultrapassando a marca de 29 milhões de casos. Sabe-se que o vírus é transmitido pelo ar e sua permanência em superfícies tem sido relatada com duração de até 72 horas, especialmente em superfícies metálicas e plásticas. Isso tem impulsionado pesquisas com o uso de nanopartículas metálicas para o combate a micro-organismos, devido a suas propriedades únicas e seu desempenho contra diversas doenças. Dentre as nanopartículas citadas na bibliografia, as de cobre foram as que mais se destacaram, principalmente devido ao seu abrangente espectro de ação antimicrobiana e sua eficácia comprovada contra a SARS-CoV [1,2].

Nesse contexto, a Região do Vale dos Sinos insere-se com forte atuação na área metal mecânica. Peças têm sido fabricadas principalmente em zamac, devido a propriedades de baixo custo em comparação ao latão, por exemplo [3]. O zamac apresenta baixo ponto de fusão o que permite uma variedade de aplicações principalmente em peças de geometria complexa e com riqueza de detalhes [4]. Seu uso estende-se ao setor de moda, como fivelas e enfeites, metal sanitário, como cruzetas e torneiras, no setor moveleiro, como puxadores, entre outros. Atualmente os processos de tratamentos superficiais em zamac visam melhorar sua resistência à corrosão sem levar em consideração a contaminação por vírus e bactérias, que pode ocorrer ao toque [5].

O Zamac (liga de zinco) foi desenvolvido pela empresa New Jersey Zinc Company no ano de 1929 e ganhou seu devido espaço na década de 40. Na 2ª Guerra Mundial, o zamac começou a ser adotado para fabricação de rolamentos, devido à escassez de cobre, que era uma das principais matérias primas da época. O seu uso em processos de injeção sob pressão e na produção de rolamentos ocorre devido as suas propriedades mecânicas notáveis, afinidade com lubrificantes utilizados em rolamento, e baixo coeficiente de atrito. Na década de 60, ligas de zinco e o Zamac propriamente já eram muito utilizadas nos EUA no processo de fundição sob pressão, assim como outras ligas de alumínio e magnésio [6,7].

No entanto, análises de resistência à corrosão mostraram que o Zamac tem se revelado bastante deficiente. Estudos de Fuhr et al. [8], relataram que a baixa resistência à corrosão

ocorre principalmente devido à porosidade causada na liga durante a obtenção de peças por meio de injeção sob pressão. Com o objetivo de reduzir a porosidade, própria do Zamac, alguns processos são realizados de modo a preencher esses poros. Dentre eles podemos citar o processo de anodização.

Um estudo realizado por Kunst et al. [9] mostrou que o processo de anodização do zamac produz a formação de revestimento com melhor desempenho anticorrosivo quando comparado com zamac não anodizado. Este efeito foi atribuído às características do revestimento que induzem à formação de produtos de corrosão protetores sobre a superfície do zamac.

Já Ben-hur et al. [10] apresentaram que é possível a incorporação de nanocargas de prata em superfícies de zamac anodizadas somente pela imersão da amostra em eletrólitos contendo prata durante 20 minutos a 90 °C. Além disso, a incorporação de nanocargas de prata foi observada por meio de selagem em amostras porosas de zamac 5.

Sendo assim, esse trabalho se propõe a incorporar nanopartículas de cobre em zamac anodizado [11,12]. Para tanto, amostras de zamac foram anodizadas e seladas em extrato vegetal contendo adições de CuCl_2 . As amostras foram caracterizadas quanto à morfologia e quanto ao efeito bactericida em *Escherichia Coli*. A adição de cobre nas amostras de zamac anodizado ocorreu na forma de óxido de cobre e não como nanopartículas.

2 Materiais e métodos

O material utilizado neste trabalho foi o zamac 5, injetado sob pressão e fornecido pela Empresa Franci Galvânica. O zamac obtido foi lixado e polido industrialmente com composição química de absorção atômica mostrada na Tabela 1.

2.1 Preparação das amostras

Inicialmente foi necessário lixar superficialmente as amostras de zamac, com lixas d'água de carbetto de silício (SiC), na seguinte sequência granulométrica: 400, 600, 800, 1200, 2400 e 3000. Para realizar tal procedimento, uma lixadeira orbital KRAFTtech K-3130C foi utilizada em conjunto com as lixas de granulometria de 80 a 1200, e uma politriz modelo Polipan-U também foi utilizada em conjunto com as lixas de granulometria de 2000, 2400 e

Tabela 1. Composição química das amostras de Zamac

Parâmetro	Resultado (%)	LQ - Limite de Quantificação (mg/L)		Técnica
		Limite de Quantificação em mg/L		
Alumínio	3,2446	0,823		Absorção atômica
Cobre	0,6231	0,013		Absorção atômica
Magnésio	0,0383	0,003		Absorção atômica
Zinco	95,3846	0,010		Absorção atômica

300. Posteriormente, estas amostras foram polidas com pasta de alumina com grãos de 1 µm, na politriz, antes de serem lavadas [12].

2.2 Anodização

As amostras foram anodizadas por 5 min, com cátodo de grafite em 0,3 M de $C_2H_2O_4$, uso de uma fonte de tensão de 300 V–500 mA, com aplicação de 10 mA/cm² e 100 V iniciando em modo galvanostático. As amostras apresentaram uma área superficial média de 4,31 cm². Para facilitar a identificação das amostras, foram classificadas da seguinte maneira:

- Amostra ZP = Amostra de Zamac Puro;
- Amostra Z.5 = Amostra de Zamac Anodizado por 5 min em 0,3 M de $C_2H_2O_4$.

2.3 Selagem

A selagem das amostras foi realizada em eletrólito de extrato vegetal a base de *Psidium guajava*, o qual foi elaborado de acordo com a PATENTE BR 10 2019 027581 2. Nesta etapa também foi adicionado o $CuCl_2$ com variação de concentração. Em selagens térmicas de alumínio, o mecanismo de bloqueio dos poros, que pode ser total ou parcial, consiste basicamente na reação de hidratação da camada de alumina, cujo produto acaba por preencher a estrutura porosa, aumentando sua resistência à corrosão. Abaixo estão descritas as nomenclaturas (Tabela 2) dos tipos

de selagem de superfície que foram feitas para cada amostra de zamac, após o processo de anodização. A Figura 1 mostra uma fotografia da coloração do extrato vegetal de *Psidium guajava* contendo diferentes concentrações de $CuCl_2$. Não foi possível obter a fotografia do extrato de *Psidium guajava* contendo 0,1 mM $CuCl_2$.

- ZA = Zamac Anodizado;
- ZS = Zamac Selado com extrato vegetal (*Psidium guajava*);
- ZS0,1 = Zamac Selado com extrato vegetal (*Psidium guajava*) COM 0,1 mM $CuCl_2$;
- ZS1,0 = Zamac Selado com extrato vegetal (*Psidium guajava*) COM 1,0 mM $CuCl_2$;
- ZS10 = Zamac Selado com extrato vegetal (*Psidium guajava*) COM 10 mM $CuCl_2$;
- ZS50 = Zamac Selado com extrato vegetal (*Psidium guajava*) COM 50 mM $CuCl_2$.

2.4 Caracterização das amostras

Para análise morfológica foi utilizado um microscópico eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6510LV. As amostras foram avaliadas por meio de seção transversal, antes e após o processo de decapagem, e também nas amostras anodizadas e seladas em vista de topo. A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi usada para identificar os elementos químicos presentes nas amostras. A atividade

Tabela 2. Nomenclatura das amostras

Nomenclatura	Tipos de selagem
ZA	Zamac Anodizado
ZS	Zamac Selado com extrato vegetal (<i>Psidium guajava</i>)
ZS 0,1	Zamac Selado com extrato vegetal (<i>Psidium guajava</i>) contendo 0,1 mM $CuCl_2$
ZS1,0	Zamac Selado com extrato vegetal (<i>Psidium guajava</i>) contendo 1,0 mM $CuCl_2$
ZS10	Zamac Selado com extrato vegetal (<i>Psidium guajava</i>) contendo 10 mM $CuCl_2$

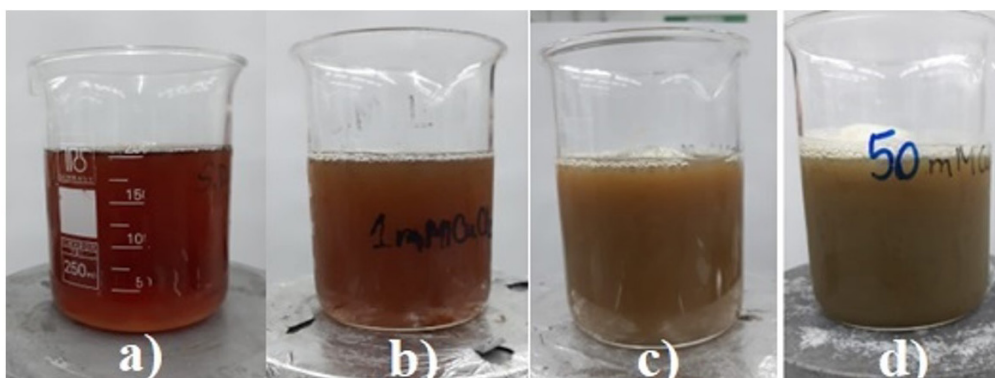


Figura 1. Coloração do extrato vegetal *Psidium guajava* x Concentração de $CuCl_2$. (a) Extrato vegetal + 0,1 mM $CuCl_2$; (b) Extrato vegetal 1,0 mM $CuCl_2$; (c) Extrato vegetal + 10 mM $CuCl_2$; (d) Extrato vegetal + 50 mM $CuCl_2$.

bactericida das amostras de zamac não anodizado, zamac anodizado, zamac anodizado e selado com extrato vegetal com 0,1 mM CuCl_2 e com 1,0 mM CuCl_2 , foram obtidas através de testes biológicos, utilizando ensaios de microtitulação por densidade óptica da bactéria *Escherichia coli* ATCC 25922. Os testes foram desenvolvidos no Laboratório de Citotoxicidade da Universidade Feevale.

3 Resultados e discussões

3.1 Análise morfológica do zamac anodizado

A Figura 2 mostra a morfologia da peça de zamac 5 obtida pelo processo de injeção sob pressão, após lixamento e polimento industrial. É possível observar a presença de algumas ranhuras na superfície da amostra, o que já era esperado, devido ao processo de preparação superficial da amostra.

Observa-se que a amostra anodizada não apresentou mais as ranhuras oriundas do lixamento e polimento industrial (Figura 2). Isto mostra que o processo de anodização preencheu as imperfeições da superfície da amostra de zamac. No estudo de Bianchin [12], as amostras de zamac foram lixadas com lixas sic até granulometria # 4.000 e polidas com alumina para obter um acabamento espelhado. Depois disso, as amostras foram anodizadas nas mesmas condições deste trabalho, por 5 minutos em 0,3 M de ácido oxálico com aplicação de 100 V. Os autores, por sua vez, observaram que, após finalizado o processo de anodização, as imperfeições que existiam na superfície do zamac não estavam mais presentes. No entanto, estudos mostraram que, independentemente de qual for a preparação das superfícies das amostras de zamac, ocorre a cobertura completa da superfície do zamac no processo de anodização. Isso pode ser explicado devido à formação do óxido a partir da superfície do metal durante o processo de anodização, resultando na completa cobertura da superfície anodizada [13,14].

3.2 Micrografia e mapeamento químico em vista de topo das amostras ZA, ZS, ZS0,1, ZS1,0, ZS10, ZS50, com aumento de 500x, 5000x e 10000x

A seguir serão mostradas as micrografias e análises de composição química por EDS (Figura 3) da amostra de zamac após o processo de anodização, selagem com extrato vegetal e selagem com extrato vegetal 0,1, 1,0, 10 e 50 mM CuCl_2 , respectivamente.

Na Figura 3 (ZA) observa-se a formação de cristallitos originados no processo de anodização. Durante a imersão de zinco em ácido oxálico, ocorre uma cobertura inicial de oxalato de zinco nas amostras imersas, a qual é decorrente da concentração de eletrólito. Os autores verificaram que a maior cobertura do revestimento ocorre para uma concentração de 0,1 M de ácido oxálico e com o aumento da concentração para 1 M ocorre a dissolução do revestimento [15].

Já a amostra selada (ZS) apresentou fissuras (setas amarelas) na superfície contendo cristallitos menos definidos que na amostra somente anodizada (ZA), decorrente de um processo aparente de hidratação. Além disso, também foi observada a presença de oxigênio, zinco e alumínio na amostra selada (ZS) em *Psidium guajava* (Figura 4). Na selagem com água de amostras de zamac anodizadas em 0,3 M ácido oxálico, durante 5, 30 e 60 minutos, (Figura 4), foi observado uma superfície aparentemente mais homogênea em relação ao zamac não selado. O que pode ser um indicativo de que o processo de selagem provoca uma hidratação na superfície da amostra [16]. Possivelmente devido à presença de compostos fenólicos nos extratos das folhas de *Psidium guajava*, e como tal, apresentam átomos de oxigênio em sua composição que podem promover ou induzir processos de complexação ou adsorção eletrostática na superfície de espécies metálicas como Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} , por exemplo [17]. Neste caso, como o Zinco está presente no oxalato de zinco na forma de Zn^{2+} (ZnC_2O_4), é possível que tenha ocorrido somente a hidratação, mantendo o zinco com número de oxidação $^{2+}$. Com a adição de 0,1 mM CuCl_2 ,

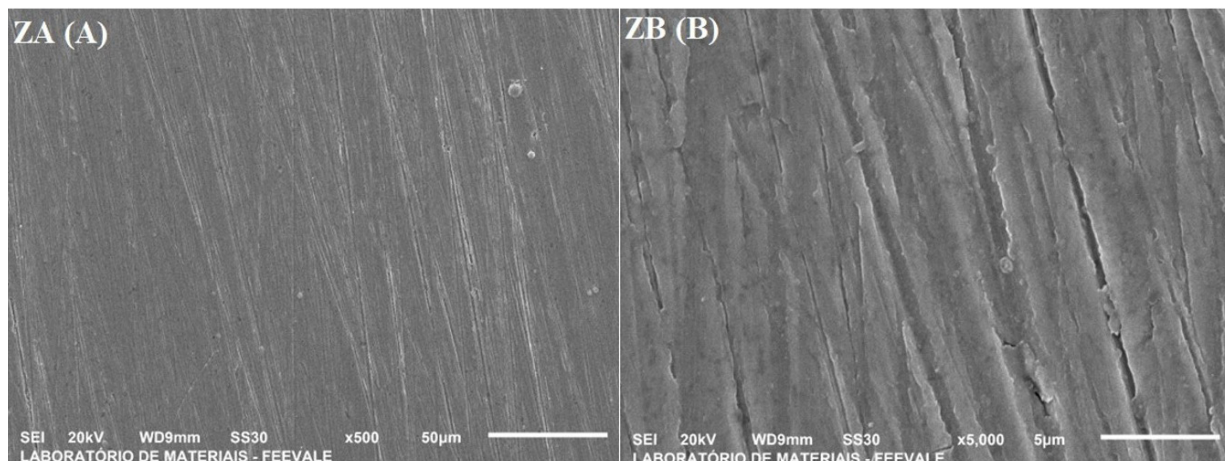


Figura 2. Micrografia em vista de topo do zamac 5 puro em aumento de: (A) 500 X; (B) 5.000X, respectivamente.

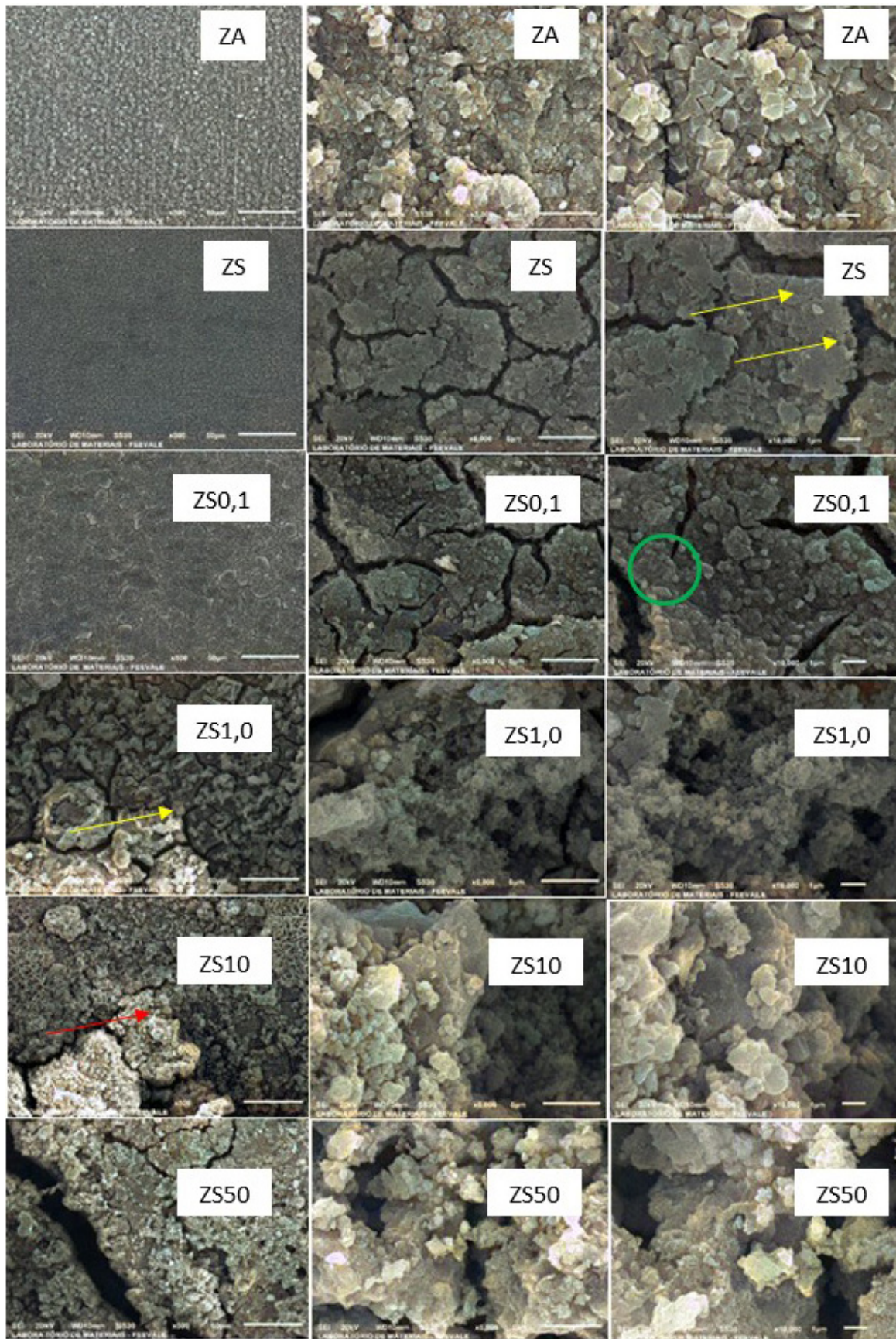


Figura 3. Imagens de MEV (microscopia eletrônica de varredura) obtidas com elétrons secundários (aspecto morfológico) em vista de topo das amostras ZA, ZS, ZS0,1, ZS1,0, ZS10, ZS50, com aumento de 500X, 5000X e 10000X, respectivamente.

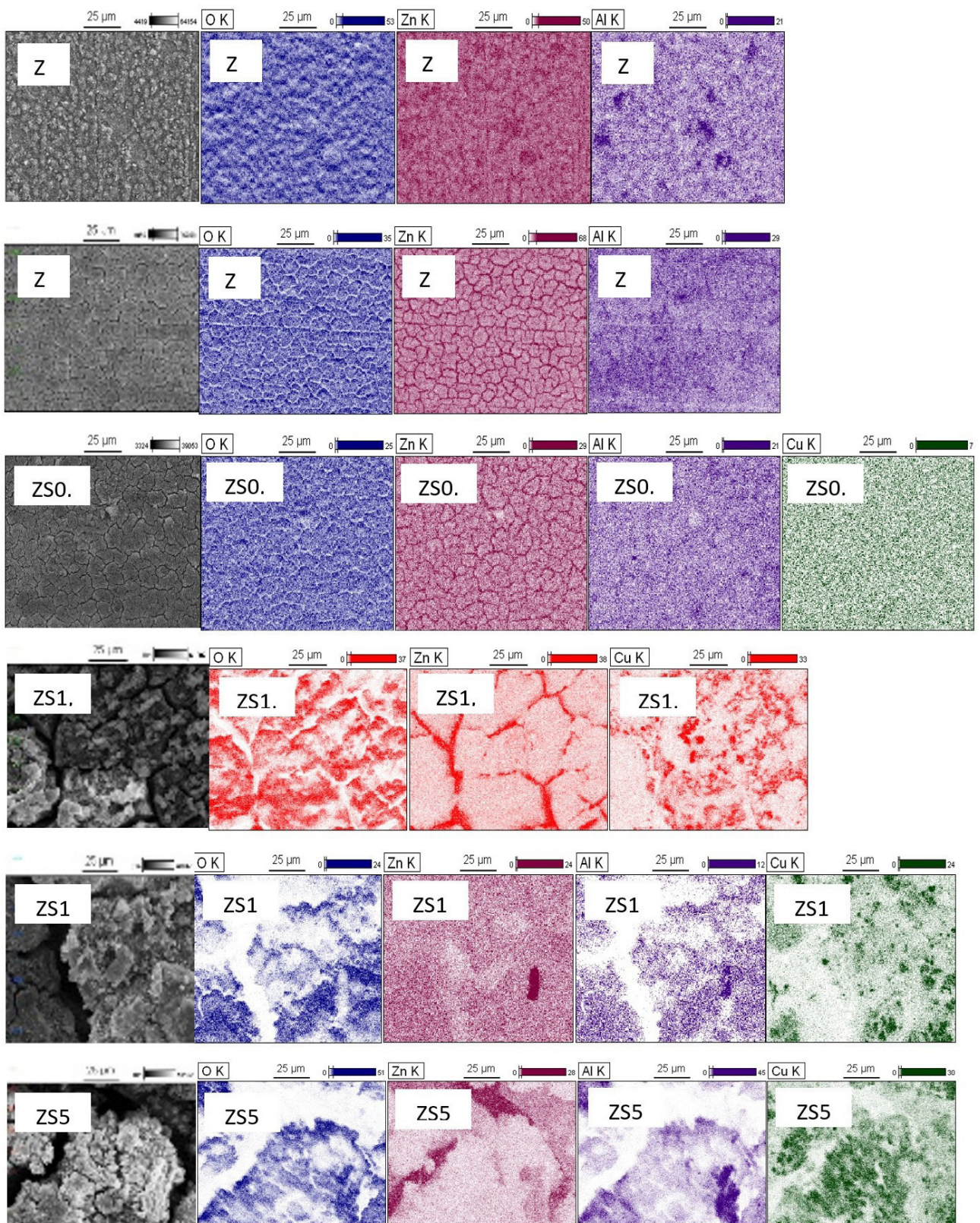


Figura 4. Mapeamento químico das micrografias obtidas ao MEV das amostras ZA, ZS, ZS0,1, ZS1,0, ZS10, ZS50, com aumento de 500x, 5000x e 10000x.

(ZS0,1) parece que as trincas ficaram mais evidentes do que na amostra sem adição de nano carga. Demonstrando

a presença de pequenos aglomerados de formato esférico (círculos verdes) na superfície, Figura 3 (ZS0,1).

De acordo com o mapeamento químico (Figura 4), se observa que a quantidade de cobre é pouco expressiva, e que não se pode afirmar que estes aglomerados sejam de cobre. Pois, é possível que a quantidade de CuNPs não tenha sido suficiente para a deposição na superfície do zamac anodizado. No caso deste trabalho, a inserção de 0,1 mM de CuCl_2 no extrato de *Psidium guajava*, observado visualmente, praticamente manteve a cor original do extrato. Já para a amostra selada em extrato vegetal contendo 1 mM CuCl_2 (ZS1,0), se observa uma superfície com trincas maiores (setas amarelas) quando comparada à amostra ZS0,1, além de maior acúmulo de material, na forma de aglomerados de cristalitos dissolvidos, observados em magnificação de 10.000x. As análises de composição química, Figura 4, mostraram a presença de cobre na superfície do zamac, além de oxigênio e zinco. No entanto, o oxigênio parece mais distribuído na superfície da amostra do que o zinco, que aparece nas trincas do zamac anodizado. Através da análise morfológica, observa-se que o cobre depositado na superfície se apresenta na forma de óxido. O cobre na forma de óxido é mais estável que o cobre puro, o que causa a aglomeração de nanopartículas de cobre sem agentes protetores razoáveis. No entanto, para evitar a oxidação do cobre e a obtenção de CuNPs, se utiliza extrato vegetal como agente redutor. Além disso, a concentração de Cu^0 depende da concentração do agente redutor, bem como do tempo de incubação e da temperatura [18]. Por esta razão, é possível que a quantidade de agente redutor não tenha sido suficiente para garantir a síntese das CuNPs, gerando a formação de óxido de cobre na superfície. No entanto, esse comportamento (relativo a pouca quantidade de agente redutor) foi intensificado com as maiores concentrações de CuCl_2 , para 10 e 50 mM CuCl_2 conforme apresentada nas imagens. Portanto, talvez a concentração ideal de CuCl_2 para obtenção de CuNPs em extrato de *Psidium guajava* seja entre 0,1 e 1 mM CuCl_2 .

3.3 Efeito biológico

A Figura 5 mostra os resultados do teste de proliferação e citotoxicidade medindo a atividade celular metabólica da bactéria *Escherichia coli* (*E. Coli*) ATCC 25922.

Observa-se que as amostras de zamac anodizadas e seladas com CuCl_2 apresentaram maior proliferação das bactérias, e consequentemente, pior desempenho bactericida em comparação ao zamac puro e anodizado. Ao analisar somente as amostras contendo CuCl_2 , se observa que a amostra com maior concentração (1,0 mM CuCl_2), apresentou melhor desempenho. Isso sugere, que o efeito de proliferação da bactéria *Escherichia coli* pode estar associado ao tamanho da partícula ou do aglomerado de cobre [18]. No caso deste trabalho, os clusters de cobre não foram suficientes para inibir o efeito da bactéria. Portanto é possível que exista uma tendência bactericida de que as amostras com maior quantidade de CuNPs incorporadas apresentem melhor desempenho.

Por outro lado, a amostra de zamac anodizada apresentou melhor desempenho bactericida, ou seja, menor

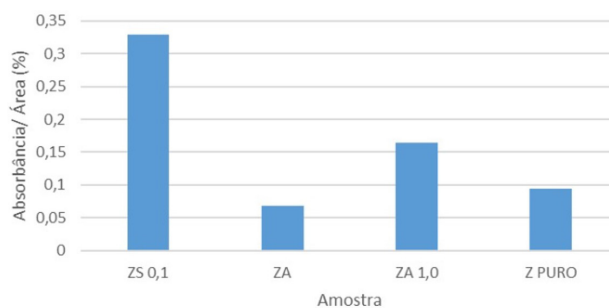


Figura 5. Resultados do teste de proliferação e citotoxicidade da bactéria *Escherichia coli*.

proliferação de *Escherichia coli*. Em 2017, Peng et al. [19], mostraram que ZnO dopado com alumínio apresentou atividade fotocatalítica antibactericida. Os autores atribuíram esse efeito ao aumento da concentração de defeitos (vacância de oxigênio), facilitando a geração de espécies reativas de oxigênio e inibindo a recombinação de pares elétron-buraco, levando a morte da bactéria. Por outro lado, recentemente, Raghavendra et al. [20] mostraram que nano partículas de óxido de zinco apresentaram boa atividade antibacteriana para *Escherichia coli*. Os autores citam que as nanopartículas de ZnO podem ser responsáveis pela ruptura da membrana celular bacteriana e expulsão de conteúdos citoplasmáticos, culminando na morte da bactéria. Embora o mecanismo claro da bioatividade do ZnO seja desconhecido, muitos mecanismos possíveis foram propostos pelas pesquisas; (i) Um mecanismo possível é a atração eletrostática entre o ZnO de natureza abrasiva e a bactéria que facilita a ligação direta do ZnO e mata a célula [21], (ii) penetração direta de nanopartículas de ZnO na superfície e dano à célula [22], (iii) geração de íons Zn^{2+} a partir de ZnO e danos às bactérias [23] e (iv) geração de espécies orgânicas reativas como $\bullet\text{OH}$, H_2O_2 e O^{2-} que danificam a atividade bacteriana [24,25]. Como o zamac anodizado contém oxalato de zinco e óxidos de zinco e alumínio em sua superfície é possível que a camada anodizada seja responsável pelo melhor efeito bactericida observado [26].

4 Conclusão

A amostra selada (ZS) apresentou fissuras na superfície contendo cristalitos menos definidos que na amostra somente anodizada (ZA), decorrente de um processo aparente de hidratação. Com a adição de 0,1 mM CuCl_2 , (ZS0,1) parece que as trincas ficaram mais evidentes do que na amostra sem adição de nano carga. A amostra selada em extrato vegetal contendo 1 mM CuCl_2 (ZS1,0), apresentou superfície com trincas maiores quando comparada à amostra ZS0,1, além de maior acúmulo de material, na forma de aglomerados de cristalitos dissolvidos. A incorporação de CuCl_2 ao extrato vegetal fez com que a quantidade de agente redutor (no extrato vegetal) não tenha sido suficiente para garantir a síntese das

CuNPs, gerando a formação de óxido de cobre na superfície do zamac anodizado após a selagem. No entanto, esse comportamento (relativo a pouca quantidade de agente redutor) foi intensificado com as maiores concentrações de CuCl_2 , para 10 e 50 mM CuCl_2 . As amostras de zamac anodizadas e seladas com CuCl_2 apresentaram maior proliferação das bactérias, e conseqüentemente, pior desempenho bactericida em comparação ao zamac puro e anodizado. Comparando somente as amostras anodizadas e seladas com CuCl_2 , é possível que exista uma tendência bactericida para amostras com maior quantidade de CuNPs do que as estudadas neste

trabalho. A amostra de zamac anodizada apresentou melhor desempenho bactericida entre todas as amostras, ou seja, menor proliferação de *Escherichia coli*, o que foi atribuído a presença dos oxalatos de zinco, óxidos de zinco e alumínio, formados durante a anodização.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: CNPq e CAPES.

Referências

- 1 Organização Mundial da Saúde. Atualizações epidemiológicas semanais. Brasília: OMS; 2021. p. 1-4. (Boletim Técnico).
- 2 van Doremalen N, Bushmaker TM, Morris DH, Holbrook MG, Gamble A, Williamson BN, et al. Aerosol and surface stability of SARS-CoV-2 as compared with SARS-CoV-1. *The New England Journal of Medicine*. 2020;382(16):1564-1567. <http://doi.org/10.1056/NEJMc2004973>.
- 3 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. <http://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0392>.
- 4 Dieter FB, Scheffel LF, Morisso FDP, Carone CLP, Kunst SR, Führ LT, et al. Análise dos efeitos da adição de alumina (Al_2O_3) na microestrutura e dureza do zamac 5 fundido por gravidade. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2020;17(4):e1963. <http://doi.org/10.4322/2176-1523.20201963>.
- 5 Bianchin ACV, Kunst SR, Mueller LT, Ferreira JZ, Morisso FDP, Carone CLP, et al. Influence of the anodization process on zamak. *Materials Research*. 2020;23(4):e20190601. <http://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0601>.
- 6 Milcharek FR, Kunst SR, Oliveira CT, Hernandez PCJ. Surface characterization of anodized Zamac 5. *Research. Social Development*. 2022;16:e61111637702.
- 7 Dienstmann FK, Fuhr LT, Scheffel LF, Carone CLP, Morisso FDP, Schneider EL, et al. Tratamento térmico em Zamac visando diminuir defeitos de porosidade. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2021;18:e2070. <http://doi.org/10.4322/2176-1523.20212070>.
- 8 Fuhr LT, Bianchin ACV, Vecchia FD, Morisso FDP, Moura ABD, 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. <http://doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1030>.
- 9 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. <http://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.027>.
- 10 Ben-hur RS, Kunst SR, Soares LG, Lovato T, Schneider GJ, Volz DR, et al. Incorporation of silver nanoparticles into anodized Zamac 5. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2023;20:e2854.
- 11 Indira K, Mudali UK, Nishimura T, Rajendran NA. Review on TiO_2 nanotubes: influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2015;1(4):28. <http://doi.org/10.1007/s40735-015-0024-x>.
- 12 Bianchin ACV. Otimização do processo de anodização a partir da patente BR 10 2019 0049 26 0, visando a resistência à corrosão de Zamac 5 [dissertação]. Novo Hamburgo: Universidade Feevale; 2019.
- 13 Costa CD. Selagem de zamac anodizado [trabalho de conclusão de curso]. Novo Hamburgo: Universidade Feevale; 2022.
- 14 Kowalski D, Kim D, Schmuki P. TiO_2 nanotubes, nanochannels and mesosponge: self-organized formation and applications. *Nano Today*. 2013;8(3):235-264. <http://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.04.010>.
- 15 Ramos-Fernandez EV, Redondo-Murcia A, Grau-Atienza A, Sepúlveda-Escribano A, Narciso J. Clean production of Zeolitic Imidazolate Framework 8 using Zamak residues as metal precursor and substrate. *Journal of Cleaner Production*. 2020;260:121081. <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121081>.

- 16 Mahmoodi S, Elmi A, Hallaj Nezhadi S. Copper nanoparticles as antibacterial agents. *Journal of Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research*. 2018;6(1):1-7. <http://doi.org/10.4172/2329-9053.1000140>.
- 17 Wu J, Wu Y, Yuan Y, Xia C, Saravanan M, Shanmugam S, et al. Eco-friendly, green synthesized copper oxide nanoparticle (CuNPs) from an important medicinal plant *Turnera subulata* Sm. and its biological evaluation. *Food and Chemical Toxicology*. 2022;168:113366. <http://doi.org/10.1016/j.fct.2022.113366>. PMID:35977621.
- 18 Zanoni ET. Avaliação da atividade antimicrobiana e adsorvidade de nanopartículas de sílica dopadas com CuO. *Matéria*. 2019;24(1):e12309.
- 19 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. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.03.052>.
- 20 Raghavendra VB, Shankar SM, Govindappa M, Pugazhendhi A, Sharma M, Nayaka SC. Green synthesis of Zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) for effective degradation of dye, polyethylene and antibacterial performance in waste water treatment. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2022;32(2):614-630. <http://doi.org/10.1007/s10904-021-02142-7>.
- 21 Stoimenov PK, Klinger RL, Marchin GL, Klabunde KJ. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agentes. *Langmuir*. 2002;18(17):6679-6686. <http://doi.org/10.1021/la0202374>.
- 22 Brayner R, Ferrari-Iliou R, Brivois N, Djediat S, Benedetti MF, Fiévet F. Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. *Nano Letters*. 2006;6(4):866-870. <http://doi.org/10.1021/nl052326h>. PMID:16608300.
- 23 Laskowski RA, Creed JA, Raghupathi R. Pathophysiology of Mild TBI: implications for altered signaling pathways. In: Kobeissy FH, editor. *Brain neurotrauma: molecular, neuropsychological, and rehabilitation aspects*. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis; 2015. chap. 4. PMID: 26269903.
- 24 Gao P, Zhang H, Dinavahi R, Li F, Xiang Y, Raman V, et al. HIF-dependent antitumorigenic effect of antioxidants in vivo. *Cancer Cell*. 2007;12(3):230-238. <http://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.08.004>.
- 25 Jehad M, Yousef E, Danial N. *In vitro* antibacterial activity and minimum inhibitory concentration of zinc oxide and nano-particle zinc oxide against pathogenic strains. *Journal of Health Sciences*. 2012;4:38-42.
- 26 Mushtaq SO, Ruhani S, Ankush AAS, Sanjay K, Kamlendra A, Chandra SY, et al. Green synthesis of ZnO nanoparticles from saffron corm extract and their bactericidal activity. *Materials Today: Proceedings*. 2022;69:74-81.

Recebido em: 7 Mar. 2023

Aceito em: 17 Out. 2024