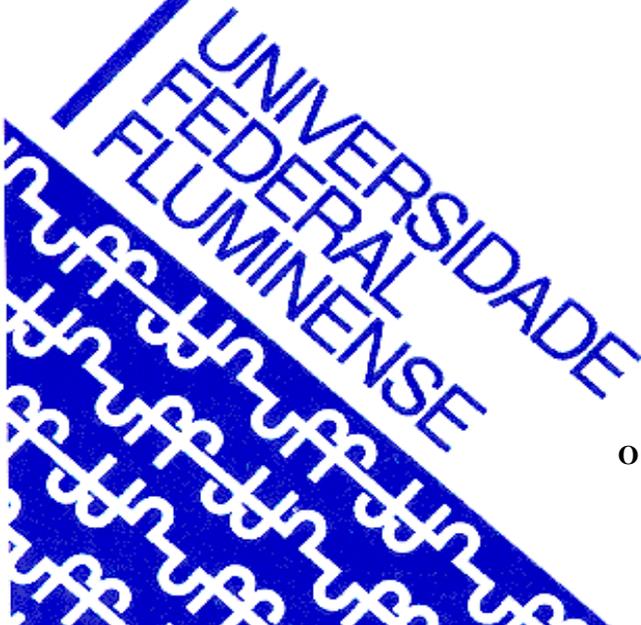




UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO TECNOLÓGICO
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Caracterização estrutural e morfológica de revestimentos anódicos formados sobre a liga de magnésio AZ31 em eletrólitos contendo partículas de zeólitas dispersas



Aluna: Talita Izaias da Silva
Orientador: Prof. Dr. Sc. Elivelton Alves Ferreira
Coorientador: Prof. Dr. Sc. Jeferson Almeida Dias

Volta Redonda
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

Talita Izaias da Silva

Caracterização estrutural e morfológica de revestimentos anódicos formados sobre a liga de magnésio AZ31 em eletrólitos contendo partículas de zeólitas dispersas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sc. Elivelton Alves Ferreira
Coorientador: Prof. Dr. Sc. Jeferson Almeida Dias

Volta Redonda
2022

Talita Izaias da Silva

Caracterização estrutural e morfológica de revestimentos anódicos formados sobre a liga de magnésio AZ31 em eletrólitos contendo partículas de zeólitas dispersas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Dissertação aprovada em 28 de outubro de 2022.

Elivelton Alves Ferreira

Assinado de forma digital por Elivelton Alves Ferreira
DN: cn=Elivelton Alves Ferreira, o=Universidade Federal Fluminense,
ou=Universidade Federal Fluminense, email=eliveltonalves@id.uff.br, c=BR
Dados: 2022.10.29 17:39:03 -03'00'

Professor Elivelton Alves Ferreira, D. Sc. - Orientador
UFF – Universidade Federal Fluminense



Professora Sheila Cristina Canobre, D. Sc.
UFU – Universidade Federal de Uberlândia

Glaucio Soares da Fonseca
glauciofonseca@id.uff.br:30137753861

Assinado de forma digital por Glaucio Soares da
Fonseca glauciofonseca@id.uff.br:30137753861
Dados: 2022.11.03 11:32:22 -03'00'

Professor Gláucio Soares da Fonseca, D. Sc.
UFF - Universidade Federal Fluminense

Volta Redonda
2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e companheiro, Anderson, Viviane, Vitor e Pedro que me oferecem apoio e carinho em todo tempo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a YHWH por ter me permitido a existência nesse planeta e por me dar porções de discernimento e sabedoria a cada dia.

Aos meus pais e irmão por serem um ponto de apoio constante mesmo em tempos difíceis e muitas vezes sem entender as minhas motivações. Vocês são a minha força motora para buscar sempre mais conhecimento.

Aos meus parentes próximos, especialmente à tia Lúcia e tio Eli que sempre me escutaram com atenção mesmo sem entender muitas vezes.

Aos meus amigos Allisson, Tainá, Bianca, Letícia, Thalita, Laíse, Stephanie, Bonilha, Joyce, Caroline, João, Manuel Gustavo e Carolina. Agradeço pelas conversas, pelos conhecimentos compartilhados, pelos dramas tolerados e pela companhia quando possível. Em especial à Bhetina pelo suporte na CSN e carinho com as palavras.

Aos professores Renata Luz Martins e Mendelssolm Dister de Pietre por fornecerem as zeólitas estudadas e pela colaboração nas discussões do trabalho.

Ao meu companheiro, Pedro Felizardo, pelo incentivo em todas as jornadas, pelos lanches nos dias que trabalhei e estudei até tarde, pelo carinho, cuidado e atenção nas dificuldades e principalmente pela leveza que traz e trouxe em todo tempo.

Ao professor Elivelton Alves Ferreira por toda paciência e dedicação durante a orientação. Por todo empenho e auxílio para conseguir amostras, reagentes, locais de análises, equipamentos. O senhor foi um super incentivo para que eu conseguisse chegar ao final com maior entendimento sobre o tema. Agradeço pelas discussões e indicações de referências.

Agradeço ao professor Jeferson Almeida Dias pela colaboração e coorientação e pelo auxílio na análise Raman e ao Instituto de Ciência, Tecnologia e Inovação da Universidade Federal de Lavras pela disponibilização do equipamento.

Ao professor Gilmar Clemente Silva pela liberação do potenciostato para análises de EIS. A Talita Gama e à professora Andersan S. Paula do IME pelos ensaios de DRX. Ao professor Ladário da Silva do ICEx pela utilização de equipamentos para anodização.

À CSN com apoio do Alberto Nei Carvalho Costa para realização de algumas análises de EIS e todas as análises de MEV com EDS.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Agradeço ao PPGEM pelas aulas disponibilizadas e por essa oportunidade incrível.

EPÍGRAFE

“E não vos conformeis com este século, mas transformai-vos pela renovação da vossa mente, para que experimenteis qual seja a boa, agradável e perfeita vontade de Deus.”

Apóstolo Paulo
(Romanos 12:2)

RESUMO

Zeólitas são aluminosilicatos que apresentam estrutura microporosa uniforme e altos teores de sílica com módulo de elasticidade similar aos ossos humanos. Além disso, por não apresentar toxicidade em meio fisiológico, possuem muito potencial para serem utilizadas na forma de bioimplantes ósseos no auxílio da reestruturação de fraturas. Nesse sentido, as ligas de magnésio que já têm sido muito utilizadas para aplicações em diversas indústrias, também apresentam um potencial para a área médica, devido a características como sua baixa densidade e boas propriedades mecânicas. No entanto, a resistência à corrosão em meio fisiológico dessas ligas é baixa e, por isso, muitos estudos têm sido realizados a fim de promover melhorias através do crescimento de revestimentos. Neste trabalho, foi investigada a incorporação de um filme formado por uma técnica econômica e ecológica chamada de anodização sobre uma liga de magnésio AZ31 a partir de uma solução de eletrólito contendo partículas de zeólitas HZSM-5 e Faujasita dispersas. Foi realizada a caracterização morfológica do revestimento formado e a possibilidade de utilização de seus micro poros como reservatórios de inibidores de corrosão com a prata. Foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica que mostraram uma melhora na resistência à corrosão e a superfície foi caracterizada quanto a sua morfologia e estrutura com análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) juntamente com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) sendo possível observar a incorporação apenas das zeólitas HZSM-5, o que pode ter acontecido devido à troca iônica realizada nas zeólitas Faujasita que as inativaram durante o procedimento de anodização. Foi realizada a análise de Difractometria de Raios X (DRX) que comprovou os picos característicos de zeólitas nos revestimentos. E por fim, a última confirmação foi obtida com a análise de Espectroscopia Raman. A análise de Perfilometria de contato possibilitou a obtenção de um filme com rugosidade média de 54,29 μm e espessura média de 18,82 μm . Por fim, foi possível inferir que as zeólitas HZSM-5 foram incorporadas no substrato anodizado a 90V e 25°C e apresentaram pouca melhoria na resistência a corrosão das ligas. No entanto, com o teste de adsorção bacteriana, não foi detectada a presença de colônia no filme e foi possível detectar a incorporação dos íons de prata no revestimento poroso formado, o que pode trazer melhores resultados de resistência a corrosão e de característica antibacteriana.

Palavras-chave: ligas de magnésio; corrosão; anodização; revestimentos; zeólitas.

ABSTRACT

Zeolites are aluminosilicates that have a uniform microporous structure and high silica content with a modulus of elasticity similar to human bones. In addition, as they do not present toxicity in a physiological environment, they have great potential to be used in the form of bone bioimplants to aid in fracture restructuring. In this sense, magnesium alloys, which have already been widely used for applications in several industries, also have potential for the medical field, due to characteristics such as their low density and good mechanical properties. However, the corrosion resistance in physiological medium of these alloys is low and, therefore, many studies have been carried out in order to promote improvements through the growth of coatings. In this work, the incorporation of a film formed by an economical and ecological technique called anodization on a magnesium alloy AZ31 from an electrolyte solution containing particles of dispersed zeolites HZSM-5 and Faujasite was investigated. The morphological characterization of the formed coating and the possibility of using its micropores as reservoirs of corrosion inhibitors with silver was carried out. Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements were performed, which showed a small improvement in corrosion resistance and the surface was characterized in terms of its morphology and structure with Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes together with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and it was possible to observe the incorporation only of the HZSM-5 zeolites, which may have happened due to the ion exchange performed in the Faujasite zeolites that inactivated them during the anodization procedure. X-Ray Diffraction (XRD) analysis was performed, which confirmed the characteristic peaks of zeolites in the coatings. And finally, the last confirmation was obtained with Raman Spectroscopy analysis. The contact profilometry analysis made it possible to obtain a film with an average roughness of 54.29 μm and an average thickness of 18.82 μm . Finally, it was possible to infer that the HZSM-5 zeolites were incorporated into the anodized substrate at 90V and 25°C and showed little improvement in the corrosion resistance of the alloys. However, with the bacterial adsorption test, the presence of colony in the film was not detected and it was possible to detect the incorporation of silver ions in the porous coating formed, which can bring better results of corrosion resistance and antibacterial characteristic.

Key words: magnesium alloys; corrosion; anodizing; zeolites.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
2.	OBJETIVOS.....	21
2.1.	Objetivo Geral	21
2.2.	Objetivos Específicos	21
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1.	Magnésio e suas ligas	22
3.2.	Biomateriais.....	23
3.3.	Zeólitas	25
3.4.1.	HZSM-5.....	28
3.4.2.	Faujasita.....	29
3.4.3.	Zeólitas como agente antibacteriano	31
3.4.	Corrosão e tratamentos anticorrosivos	33
3.3.2.	Corrosão de ligas de magnésio	34
3.5.	Anodização	37
4.	Materiais e metodologia	40
4.1.	Materiais	40
4.2.	Metodologia.....	40
4.2.1.	Oxidação anódica a microarco	40
4.3.	Caracterização do revestimento.....	42
4.3.1.	Análises realizadas no revestimento.....	42
a.	MEV com EDS.....	42
b.	Perfilometria de contato.....	43
c.	DRX.....	43
d.	Raman.....	45
e.	Ensaio Eletroquímico	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1.	Análises morfológicas por MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura e análises de composição química por EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva	48
5.1.1.	Análises morfológicas por MEV do substrato metálico antes do processo de anodização	

5.1.2. Análises morfológicas por MEV do substrato metálico após o processo de anodização	49
5.1.3. Análises da composição química por EDS do substrato metálico após o processo de anodização com eletrólito contendo hexametáfosfato de sódio sem zeólitas dispersas	52
5.1.4. Análises morfológicas por MEV do substrato metálico após o processo de anodização com zeólitas do tipo Faujasita dispersas.....	55
5.1.5. Análises da composição química por EDS do substrato metálico após o processo de anodização com eletrólito contendo hexametáfosfato de sódio com zeólitas do tipo Faujasita dispersas.	57
5.1.6. Análises morfológicas por MEV do substrato metálico após o processo de anodização com zeólitas do tipo HZSM-5 dispersas.....	60
5.1.7. Análises da composição química por EDS do substrato metálico após o processo de anodização com eletrólito contendo hexametáfosfato de sódio com zeólitas do tipo HZSM-5 dispersas	63
5.1.8. Análises morfológicas por MEV dos cortes transversais do substrato metálico após o processo de anodização das amostras sem zeólitas	66
5.1.9. Análises morfológicas por EDS dos cortes transversais do substrato metálico após o processo de anodização das amostras sem zeólitas HZSM-5 dispersas	69
5.1.10. Análises morfológicas por MEV dos cortes transversais do substrato metálico após o processo de anodização das amostras com zeólitas HZSM-5 dispersas.....	69
5.1.11. Análise morfológica por EDS dos cortes transversais do substrato metálico após o processo de anodização das amostras com zeólitas HZSM-5 dispersas.....	72
5.2. Determinação da rugosidade e espessura dos revestimentos por análise de Perfilometria por contato	74
5.3. Caracterização estrutural dos revestimentos por Difractometria de Raios-X	76
5.4. Caracterização estrutural dos revestimentos por Espectroscopia Micro-Raman.....	78
5.5. Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	82
5.6. Análise morfológica por MEV e EDS das amostras revestidas com zeólitas, com e sem a presença de íons Ag, após os ensaios de crescimento bacteriano.....	88
6. CONCLUSÕES	93
7. TRABALHOS FUTUROS	94
8. REFERÊNCIAS	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas de 2 tipos de zeólitas selecionadas (de cima para baixo: faujasita X e Y e ZSM-5 ou silicato-1) e as dimensões de seus sistemas de microporos.	26
Figura 2 - Estrutura das zeólitas ZSM-5.....	28
Figura 3 - Esquemas de revestimentos epóxi a) sem zeólitas b) com zeólitas ZSM-5.....	29
Figura 4 - Estrutura da zeólita tipo FAU e suas supercavidades. As 3 camadas diferentes de sodalitos são mostradas com as letras A, B e C, sendo a camada A mostrada em cinza.	30
Figura 5 – Representação esquemática do processo de liberação e precipitação de óxido/hidróxido de cério na inclusão intermetálica.....	31
Figura 6 - Análise de MEV de zeólitas após adsorção de Staphilococos aureus por 1 h. a) H-USY, b) K-FER e c) Na-BEA. As células de Staph. aureus estão indicadas por setas brancas.....	33
Figura 7 - Linha do tempo dos desenvolvimentos científicos e tecnológicos sobre corrosão de Mg indicando marcos históricos desde ao isolamento do metal Mg em 1808.....	35
Figura 8 - Diagrama de fase Mg-Al.....	36
Figura 9 - Imagens ICT (reconstrução 3-D) mostrando a degradação de pinos de liga ZX50 Mg não tratados (a – h) e revestidos com MAO (i – p) após a implantação, em função do tempo	39
Figura 10 – Esquema e imagem da célula eletroquímica montada para realização do procedimento de oxidação anódica no substrato com eletrólitos com e sem zeólitas	41
Figura 11 - Montagem do sistema eletroquímico para realização da técnica de oxidação anódica a microarco	42
Figura 12 - Equipamento MEV FEI Company, modelo Quanta 3D com filamento de FEG, instalado no Centro de Pesquisas da CSN com EDS	43
Figura 13 - Difratorômetro PANalytical modelo X'Pert PRO MRD localizado no Instituto de Engenharia do Exército no Rio de Janeiro	44
Figura 14 - Esquema de utilização dos raios x em amostras metálicas	44

Figura 15 - Esquema mostrando a célula eletroquímica montada para a obtenção a realização dos ensaios eletroquímicos em solução de Ringer	46
Figura 16 - Chapas de AZ31 revestidas com zeólitas, com e sem íons Ag, co-cultivadas com 50 mL de suspensão bacteriana	47
Figura 17 - Imagem de topo obtida com microscópio eletrônico de varredura da liga AZ31 ampliada em 500x (a) e 1000x (b).....	48
Figura 18 - Imagens de topo de MEV e EDS da liga AZ31 anodizada em solução sem zeólitas dispersas em ampliações de 200x (a), 500x (b), 1000x (c) e 1500x (d).....	50
Figura 19 - Espectro EDS da amostra anodizada com hexametáfosfato de sódio sem zeólitas dispersas a) no ponto 1 e b) no ponto 2 da Figura 18 d)	52
Figura 20 - Gráfico de percentual em massa dos elementos químicos encontrados no espectro EDS da amostra anodizada sem zeólitas dispersas.....	53
Figura 21 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da amostra sem zeólitas dispersas em ampliação de 1500 vezes	54
Figura 22 - Imagens de topo de MEV e EDS da liga AZ31 anodizada em solução com zeólitas do tipo faujasitas dispersas em ampliações de 200x (a), 500x (b), 1000x (c) e 1500x (d).	55
Figura 23 - Espectro EDS da amostra anodizada com hexametáfosfato de sódio com zeólitas Faujasita dispersas no ponto 1 (a) e no ponto 2 (b).....	58
Figura 24 – a) Gráfico de percentual em massa dos elementos químicos encontrados no espectro EDS da amostra anodizada com zeólitas do tipo Faujasita dispersas; b) Esquema de desativação das Faujasitas	59
Figura 25 - Imagens de topo de MEV e EDS da liga AZ31 anodizada em solução com zeólitas do tipo HZSM-5 dispersas em ampliações de 200x (a), 500x (b), 1000x (c) e 1500x (d).	61
Figura 26 - Espectro EDS da amostra anodizada com hexametáfosfato de sódio com zeólitas HZSM-5 dispersas no ponto 1 (a) e no ponto 2 (b).....	63
Figura 27 - Gráfico de percentual em massa dos elementos químicos encontrados no espectro EDS da amostra anodizada com zeólitas do tipo HZSM-5 dispersas	64

Figura 28 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da amostra com zeólitas HZSM-5 dispersas em ampliação de 1500 vezes	65
Figura 29 - Imagens transversais de MEV da liga AZ31 anodizada em solução sem HZSM-5 dispersa. Ampliações de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 5000x (d)	67
Figura 30 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da amostra sem zeólitas dispersas em ampliação de 5000 vezes	69
Figura 31 - Imagens transversais de MEV e EDS da liga AZ31 anodizada em solução com HZSM5 dispersa. Ampliações de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 5000x (d)	70
Figura 32 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da amostra com zeólitas HZSM-5 dispersas em ampliação de 5000 vezes	73
Figura 33 - Rugosidade dos filmes formados por anodização à 90V em solução a) de hexametáfosfato de sódio e b) em solução de hexametáfosfato de sódio e zeólitas HZSM-5 dispersas	75
Figura 34 – Espessura dos filmes formados por anodização à 90V em solução a) de hexametáfosfato de sódio e b) em solução de hexametáfosfato de sódio e zeólitas HZSM-5 dispersas	76
Figura 35 – Difratoograma obtido do substrato, da zeólita HZSM-5, do substrato anodizado a 90 V com e sem zeólita HZSM-5 dispersa e em 120 V com zeólita HZSM-5 dispersa ..	78
Figura 36 - Caracterização estrutural: a) Espectro Raman da zeólita HZSM-5 comercial. b) Estrutura típica de uma zeólita do tipo ZMS-5	79
Figura 37 - Espectroscopia Raman obtido das amostras anodizadas com zeólitas dispersas do tipo Faujasita, sem zeólitas e com zeólitas do tipo HZSM-5	81
Figura 38 - Diagramas de Bode $\log Z $ vs. $\log f$ (A) e $-\theta$ vs. $\log f$ (B) da liga AZ31 com revestimentos, sem e com a presença da zeólita HZSM5 eletrodepositadas por eletroforese, em solução de Ringer	84
Figura 39 - Diagrama de Nyquist da liga AZ31 com revestimentos, sem e com a presença da zeólita HZSM5 eletrodepositadas por eletroforese, em solução de Ringer. Na Figura é apresentado também o diagrama ampliado da região de altas frequências	85

Figura 40 - Circuitos Elétricos Equivalentes (CEE) utilizados nos ajustes aos dados de EIS das amostras a) anodizadas em solução de hexametáfosfato de sódio sem zeólitas e b) em solução de hexametáfosfato de sódio com zeólitas HSM-5 dispersas	87
Figura 41 - Imagens de topo de MEV em ampliações de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c) da liga AZ31 recoberta com zeólitas do tipo HZSM-5 e presença de íons prata após estarem presentes no meio de cultura de bactérias	88
Figura 42 - Espectro EDS da liga AZ31 recoberta com zeólitas do tipo HZSM-5 e presença de íons prata após estarem presentes no meio de cultura de bactérias	90
Figura 43 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da liga AZ31 recoberta com zeólitas do tipo HZSM-5 e presença de íons prata após estarem presentes no meio de cultura de bactérias em ampliação de 5000 vezes	91

LISTA DE TABELAS

Quadro 1 - Nomenclatura de acordo com ASTM para os elementos majoritários das ligas de magnésio.....	22
Quadro 2 - Propriedades mecânicas de implantes de Mg-Zn.....	25
Quadro 3 - resumo dos trabalhos realizados com revestimentos antibacterianos em diferentes materiais como substrato	32
Quadro 4 - Composição química da liga de magnésio AZ31	40
Quadro 5 - Composição da solução de Ringer	46
Quadro 6 - Valores equivalentes dos parâmetros do circuito elétrico obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais. Os valores de % de erro para cada elemento do circuito são mostrados entre parênteses	87

LISTA DE ABREVIATURAS

AC	Corrente alternada
ASO	Anodic Sparking Oxidation
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CaP	Fosfato de Cálcio
CEE	Circuito Elétrico Equivalente
CP	Curva de Polarização
CPE_{ox}	Elemento de fase constante do filme de óxido
DC	Corrente direta
DL	Dupla camada elétrica
DRX	Difratometria de Raios-X
E	Potencial de eletrodo
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E_{ocp}	Potencial de Circuito Aberto
i	Densidade de corrente
MAO	<i>Microarc Oxidation</i> (Anodização)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Mg(OH)₂	Hidróxido de magnésio
Mg²⁺	Íons de magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
Mg₂SiO₄	Silicato de Magnésio
PEO	<i>Plasma Electrolytic Oxidation</i> (Anodização)
R_s	Resistência da Solução
R_{ct}	Resistência de transferência de cargas dentro da camada porosa óxido/hidróxido
R_{ox}	Resistência iônica da solução dentro do filme de óxidos
R_{po}	Resistência da solução
SiC	Carbeto de Silício
SiO₂	Dióxido de Silício
SiO₃²⁻	Silicato

1. INTRODUÇÃO

O magnésio e suas ligas têm aplicação consolidada em diversas indústrias tais como a aeroespacial, a bélica e a automotiva devido a uma excelente gama de propriedades, dentre elas: baixa densidade, elevada razão resistência-peso, ótima estabilidade dimensional e boas condutividades térmica e elétrica (AMBAT, AUNG e ZHOU, 2000; ACHARYA e SHETTY, 2019). Aliando isso ao fato de serem biocompatíveis, esses materiais vêm ganhando um novo destaque: a utilização como biomateriais, especialmente em implantes ortopédicos (CHA, HAN, *et al.*, 2013).

No entanto, o magnésio é extremamente reativo e a sua resistência à corrosão torna-se um grande problema devido aos filmes formados por uma camada interna de óxido de magnésio (MgO) e uma camada porosa externa de hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂) não serem tão protetivos quanto àqueles que se formam nos aços inoxidáveis, apesar de serem muito mais espessos (CAO, SONG e ATRENS, 2016). Embora o magnésio seja frequentemente utilizado em ligas com adição de alumínio, manganês e zinco com o intuito de melhorar essa a resistência a corrosão, ainda assim, é indispensável a realização de um tratamento superficial adicional para atingir a resistência necessária para muitas aplicações (REVIE, 2000).

É conhecido que um material metálico sob corrosão tem suas propriedades mecânicas e químicas comprometidas, inutilizando sua aplicação ou, até mesmo, causando falha em serviço. Para remediar esse problema o procedimento de anodização tem sido uma técnica muito utilizada para formar filmes protetivos sobre ligas de magnésio. Tais filmes constituem óxidos porosos com excelente resistência à corrosão em potenciais relativamente elevados (FUKUDA e MATSUMOTO, 2004).

A oxidação a microarco (do Inglês, *Micro-Arc Oxidation*, MAO) ou ainda, oxidação eletrolítica por plasma (*Plasma Electrolytic Oxidation*, PEO) é uma técnica de anodização que consiste na formação de revestimentos cerâmicos de grande destaque na proteção de substratos de magnésio graças à sua ótima aderência ao substrato e excelente resistência ao desgaste. Essa técnica é considerada uma das maneiras mais econômicas e ecológicas de melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste do magnésio e suas ligas (HUSSEIN, NIE e NORTHWOOD, 2013). Contudo, esses filmes formados sobre o magnésio não têm obtido tanto sucesso quanto aqueles formados sobre o alumínio, por exemplo, tendo em vista que o óxido de magnésio é mais solúvel em água que o óxido de alumínio e somente provê proteção do substrato em meio alcalino (REVIE, 2000).

Por estes motivos, apesar das ligas de magnésio apresentarem baixa densidade e baixa toxicidade há ainda a necessidade de desenvolvimento de uma proteção anticorrosiva que possibilite a sua utilização como biomaterial, exercendo a sua função de forma efetiva (CHEN e CUI, 2019; ACHARYA e SHETTY, 2019; CAO, SONG e ATRENS, 2016; NARAYANAN, PARK e LEE, 2014; MURAKAMI, HINO, *et al.*, 2008; SONG, 2004). Nesse sentido alguns trabalhos têm estudado a estabilidade das ligas de magnésio e recentemente têm buscado por revestimentos anticorrosivos que permitam uma melhoria no desempenho dessas ligas em meio fisiológico. (CHEN e CUI, 2019; NASHRAH, KAMIL, *et al.*, 2019; NARAYANAN, PARK e LEE, 2014; SALMAN, 2013; LIANG, SRINIVASAN, *et al.*, 2009; MURAKAMI, HINO, *et al.*, 2008; FUKUDA e MATSUMOTO, 2004).

Nashrah, Kamil *et al* (2019) estudaram a eletrodeposição de um filme de óxidos na superfície da liga de magnésio AZ31 por MAO levando em consideração a rugosidade da superfície. Por outro lado, Hussein, Nie e Northwood (2013) estudaram o efeito do tempo de aplicação do potencial durante a anodização para o crescimento do eletrólito. Shokouhfar e Allahkaram (2016) demonstraram a incorporação de nanopartículas de dióxido de silício (SiO_2) em um substrato de titânio puro para o aprimoramento destes revestimentos a fim de futuramente utilizá-los como revestimentos inteligentes que liberem inibidores de corrosão no local de iniciação do processo corrosivo. Por fim, Fatimah, Kim *et al* (2020) utilizaram um eletrólito contendo os íons silicato (SiO_3^{2-}) devido a possibilidade de penetração no óxido formando o silicato de magnésio (Mg_2SiO_4) (FATIMAH, KIM, *et al.*, 2020). A partir destes estudos citados e somando se o fato de que as zeólitas são compostos formados por Si e Al, torna-se interessante o estudo de sua contribuição diretamente para o aumento da resistência a corrosão e/ou para utilização como reservatórios de inibidores de corrosão.

Vale ressaltar que ao pesquisar em bases de dados tais como Portal de Periódicos Capes, Web of Science, Science Direct, sobre aumento de resistência à corrosão de substratos metálicos, são encontrados centenas de milhares de artigos, quando o refinamento é feito para ligas de magnésio são encontrados milhares de artigos. No entanto, quando a busca foi realizada em meados de Dezembro de 2020 na base de dados Periódicos CAPES e foi direcionada para os termos *Corrosion Magnesium alloys and Zeolites* esse número foi reduzido para apenas 127 artigos encontrados para os últimos 10 anos. Dentre os quais não foram encontrados trabalhos que discorressem a respeito de revestimentos formados anodicamente com zeólitas. Apenas alguns artigos contendo zeólitas em Silano (ROTELLA e CANDAMANO, 2020), zeólitas

prensadas a quente (SONG, JING, *et al.*, 2011) ou ainda zeólitas em revestimentos de epóxi (ZHANG, WU, *et al.*, 2019).

A relevância desse trabalho está na proposição do uso das zeólitas incorporadas no revestimento anódico para a proteção contra corrosão. Os revestimentos de zeólita são geralmente depositados via método hidrotérmico *in situ* em peças relativamente pequenas. Apenas um processo de deposição à pressão atmosférica para revestimento de zeólita poderá ser amplamente adotado pela indústria de acabamento de superfície para aplicações anticorrosivas (CAI e YAN, 2008). Portanto, a eletrodeposição via anodização pode ser um método adequado para aplicações em nível industrial uma vez que se trabalha na temperatura ambiente utilizando banhos eletrolíticos de baixo custo. Destaca-se a seguir que é possível tirar proveito de vários fatos bem conhecidos sobre as zeólitas: Primeiramente que a maioria delas não é tóxica e algumas composições são até mesmo usadas em aplicações de alimentos e medicamentos (XIE, SONG, *et al.*, 2008). Em segundo lugar, as zeólitas com alto teor de sílica são termicamente e quimicamente estáveis. Terceiro, as micropartículas de zeólitas podem ser usadas como reservatórios de inibidores de corrosão. Por exemplo, se o inibidor de corrosão for os íons de Ce^{3+} , pelo próprio processo de corrosão na superfície do metal, há uma alteração do pH na solução localmente, causando a liberação do inibidor que precipita nas áreas catódicas (DIAS, LAMAKA, *et al.*, 2012).

Quanto ao potencial uso como agente bactericidas, a inserção de qualquer implante pode levar a infecções bacterianas sobre e ao redor da superfície do biomaterial. Embora os protocolos antissépticos rigorosos tenham reduzido significativamente a taxa de infecções, a porcentagem de infecções pós-operatórias ainda é de até 3%. Uma abordagem simples e promissora para reduzir ainda mais o risco dessas infecções é fabricar superfícies antimicrobianas por meio de tratamentos específicos sendo uma das propostas a utilização de revestimentos de zeólita contendo agentes bactericidas tais como os íons Ag^+ (WANG, WANG, *et al.*, 2011) (WANG, ZHOU, *et al.*, 2021) No entanto, há de considerar a concentração desses íons inseridos nos implantes para que não seja uma quantidade tóxica para o corpo humano. Durán, Rolim, *et al.* (2018) estudaram nanopartículas de prata (de tamanho aproximado de 56nm) em ratos e neste estudo observou-se que em uma concentração de até 30 mg kg^{-1} não havia efeito adverso observável, no entanto em maiores concentrações observou-se perda de peso nos animais. Por isso, caso a incorporação dos íons prata seja realizada nos implantes de

biomateriais, é importante considerar um limite de concentração liberada de tais íons no ambiente fisiológico.

Em suma, caso se torne viável a incorporação de partículas de zeólitas provenientes do eletrólito no filme de óxido anódico, este projeto apresentará uma nova abordagem para o desenvolvimento de sistemas de revestimento de proteção ativa através da preparação dos revestimentos inteligentes – tais revestimentos que liberem um agente anticorrosivo e/ou antibacteriano no meio fisiológico, pelo processo de MAO sobre a liga de magnésio AZ31 em eletrólitos contendo partículas dissolvidas de zeólitas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o efeito do eletrólito contendo partículas de zeólitas no aumento da resistência à corrosão ou para utilização como revestimentos inteligentes formados por oxidação anódica, uma técnica de aprimoramento de superfície, sobre a liga biocompatível de magnésio AZ31 (3% de Al, 1% de Zn e 0,3% de Mn), devido à sua larga utilização e importância.

2.2. Objetivos Específicos

- a. Formar uma camada de filmes óxidos biocompatíveis espessos por anodização em amostras da liga de magnésio AZ31 em imersão em soluções contendo zeólitas HZSM-5 e Faujasita;
- b. caracterizar a camada de óxidos formada em relação à estrutura e morfologia, para avaliação da incorporação das zeólitas;
- c. avaliar as propriedades de filmes anódicos crescidos sobre a liga AZ31 em uma solução de ringer que simula os sais presentes no ambiente fisiológico correlacionando esses resultados às medidas eletroquímicas e, conseqüentemente, à resistência à corrosão;
- d. avaliar a morfologia do filme formado com um inibidor de corrosão, a prata por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia dispersiva (EDS), Perfilometria de contato, Difractometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Micro Raman;
- e. avaliar a adesão de íons prata, que possuem efeito antibacteriano nos revestimentos contendo zeólita pela análise de MEV com EDS.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Magnésio e suas ligas

Magnésio é o metal de engenharia mais leve, com densidade de aproximadamente $1,7\text{g/cm}^3$, que é significativamente menor do que a do alumínio ($2,77\text{g/cm}^3$), do titânio ($4,57\text{g/cm}^3$) e do ferro ($7,97\text{g/cm}^3$). Além de ser o oitavo elemento mais abundante na crosta terrestre (ESMAILY, SVENSSON, *et al.*, 2017). Devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas, tais como: baixa densidade, boa performance mecânica, biocompatibilidade, alta capacidade de armazenar hidrogênio, e potencial teórico para funcionar em baterias, as ligas de magnésio são muito utilizadas nos setores aeroespacial, de transporte, eletrônicos 3c: computadores, consumidores e comunicações, biomédico e de energia (SONG, SHE, *et al.*, 2020).

Acontece que o magnésio puro é raramente utilizado em aplicações industriais de engenharia, no entanto, para melhorar as suas propriedades mecânicas e outras, são feitas ligas através da adição de elementos como alumínio, manganês, zinco, zircônio, silício cálcio e terras raras. São designadas diferentes siglas para os elementos majoritários componentes dessas ligas, conforme a Quadro 1. As ligas AZ31 (3% de Al, 1% de Zn e 0,3% de Mn) estão sendo vastamente usadas em artigos recentes devido ao fato de oferecerem uma boa combinação de maleabilidade, ductilidade e resistência à corrosão (ABATTI, 2017; SALMAN, 2013; REVIE, 2000).

Quadro 1 - Nomenclatura de acordo com ASTM para os elementos majoritários das ligas de magnésio

Elemento	Designação	Elemento	Designação
Alumínio	A	Níquel	N
Bismuto	B	Chumbo	P
Cobre	C	Prata	Q
Cádmio	D	Cromo	R
Terras Raras	E	Silício	S
Ferro	F	Estanho	T
Tório	H	Ítrio	W
Zircônio	K	Antimônio	Y
Lítio	L	Cálcio	X
Manganês	M	Zinco	Z

Fonte: Adaptado de (ABATTI, 2017).

Essas ligas de magnésio passaram a ser utilizadas como materiais para implantes ortopédicos durante a década de 30 por sua ótima biocompatibilidade. No entanto, à época, foram descartados como biomateriais permanentes devido a sua alta taxa de corrosão, problemas associados à evolução de hidrogênio e sua dificuldade em manter a integridade mecânica (NARAYANAN, PARK e LEE, 2014). Para melhorar a má resistência à corrosão das ligas de magnésio e possibilitar a utilização como bioimplantes permanentes, podem ser usadas algumas técnicas para revesti-las tais como: deposição eletroquímica, a conversão de revestimentos, a anodização, a inserção de revestimentos cerâmicos ou orgânicos. Dentre todos esses, a anodização é uma técnica de baixo custo e pouca geração de resíduos que produz um filme não-condutor, denso, durável, resistente a abrasão e resistente especialmente à corrosão. Outro ponto importante é que ao ajustar os parâmetros de anodização, tais como corrente e temperatura, é possível controlar a espessura do filme formado e sua aparência (SALMAN, 2013).

3.2. Biomateriais

O termo biomaterial vem sendo definido de diferentes formas por diversos autores ao longo dos últimos anos. Neste trabalho, usaremos a definição de acordo com Pires (2015) de que biomateriais são dispositivos que podem entrar em contato com sistemas biológicos e são constituídos de compostos de origem sintética ou natural, assim como de materiais naturais quimicamente modificados.

Inicialmente tinha-se por objetivo a obtenção de materiais biocompatíveis que pudessem substituir um tecido danificado e prover suporte mecânico, com mínima resposta biológica do paciente. Com o passar do tempo, buscou-se aumentar a vida do implante por sua interação com a interface do tecido hospedeiro. Em seguida, focou-se no desenvolvimento de materiais biodegradáveis, com capacidade de serem incorporados ou absorvidos (após dissolução) pelo tecido hospedeiro. Mais recentemente, tem-se trabalhado com o conceito de biomimética, que seria a busca por materiais que participem de forma ativa no processo de recuperação, atuando no tecido de forma específica, com estimulação em nível celular (PIRES, BIERHALZ e MORAES, 2015).

A importância de biomateriais metálicos na engenharia de regeneração de tecidos é atribuída a junção de várias de suas propriedades como alta resistência mecânica, degradação controlada, atividade antimicrobiana e na sua capacidade de formar diferentes ligas e

amalgamas. Essas características associadas a inovações na fabricação de biomateriais metálicos pavimentou o caminho para a regeneração de tecidos de formatos e tamanhos desejados para a utilização em ossos, cartilagem, dentes e na engenharia de tecidos cardiovasculares (BHASKAR, RAO, *et al.*, 2021). Nesse sentido da biodegradação, vale ressaltar que os produtos da degradação de magnésio são rapidamente excretados do organismo e não apresentam toxicidade apreciável. Portanto, se as taxas de corrosão forem controláveis, é possível obter implantes que dispensem a remoção posterior, como por exemplo, *stents* vasculares, parafusos e hastes usadas no tratamento de fraturas (PIRES, BIERHALZ e MORAES, 2015).

Abaixo algumas vantagens da utilização de Mg como implante biodegradável de acordo com Narayanan (2014) e Bhaskar, Rao et al (2021):

- I. Não apresenta toxicidade para o corpo humano e a dissolução do mesmo não causa efeitos adversos por ser um elemento essencial e presente em grande escala no corpo. Inclusive, a presença de Mg com a biodegradação do revestimento pode ser algo benéfico do ponto de vista fisiológico, uma vez que a sua deficiência contribui para doenças cardiovasculares;
- II. a liberação de íons como Zn, Ca, Sr, Al e Mg no sistema esquelético é considerada como um benefício para o fortalecimento e crescimento dos ossos, devido ao fato de participarem em reações metabólicas e em mecanismos biológicos. Além de ser um cofator para muitas enzimas e estabilizar as estruturas de DNA e RNA;
- III. sua densidade específica e módulo de Young são mais próximas dos ossos do que a dos metais comumente utilizados nesses implantes, o que possibilitaria um decréscimo na tensão interfacial osso/implante, estimularia crescimento do osso e aumentaria a estabilidade a impactos;
- IV. propriedades físicas e mecânicas do Mg comparadas com qualquer outro implante metálico ou feito de polímero o torna mais adequado a reparação dos ossos. Ele apresenta maior resistência à fratura do que cerâmicas, além de ser mais resistente do que plásticos biodegradáveis, e ter um módulo elástico mais favorável do que os metais usados na biomedicina atual.

No quadro 2 é possível observar uma comparação entre as propriedades mecânicas de implantes de titânio e de magnésio-zinco para implantes chamados de *Stents* que ajudam a

restaurar o fluxo sanguíneo na artéria coronária. Vale ressaltar que, para implantes, é desejável que se utilize materiais com valores baixos de módulo de Young para diminuir o impacto do implante no tecido (BHASKAR, RAO, *et al.*, 2021; ZHANG, ZHANG, *et al.*, 2010; NIINOMI, TAKAYUKI, *et al.*, 2015).

Quadro 2 - Propriedades mecânicas de implantes de Mg-Zn

Implante metálico	Aplicação	Módulo de Young (GPa)	Resistência a deformação (MPa)	Alongamento (%)	Resistência a tração (MPa)
Ti	Stents	100-120	310-490	10-20	380-640
Mg-Zn	Stents	42	170	19	280

Fonte: Adaptado de (BHASKAR, RAO, *et al.*, 2021).

3.3. Zeólitas

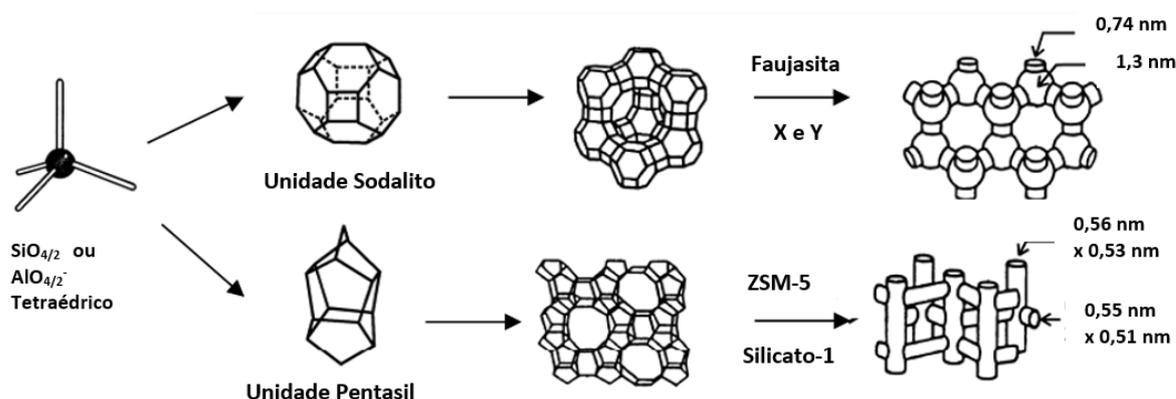
O termo zeólitas foi utilizado para nomear uma classe de minerais naturais em 1756 por Crönsted, e se originou do grego *zeo* que significa ebulir e *lithos* que significa pedra, devido ao fato de serem aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos que liberam vapor de água quando são aquecidas. Atualmente, esse termo refere-se a um número grande de minerais tanto naturais como sintéticos (TEIXEIRA, 2020; FOLETTO, KUHNEN e JOSÉ, 2000).

De acordo com Sels e Kustov (2016), as zeólitas são materiais inorgânicos nano porosos formados por tetraedros TO_4 (T= Si, Al, P), que apresentam uma utilização industrial variada. Até junho de 2013, 206 tipos de zeólitas foram identificadas pela Comissão de Estruturas da Associação Internacional de Zeólitas – IZA. As zeólitas são classificadas como aluminossilicatos por serem compostos cristalinos de alumínio, silício e oxigênio. A estrutura desses materiais é formada por uma rede de tetraedros que geram cavidades ou poros, como se fossem recipientes. Estes recipientes permitem transferências de íons que são limitados pelo diâmetro dos poros, logo, estes poros funcionam como peneiras moleculares devido as suas dimensões (CALDEIRA, SANTOSA, *et al.*, 2016).

Na Figura 1 é possível encontrar imagens de algumas zeólitas juntamente com seus sistemas e a dimensão de seus poros. A primeira imagem é de uma Faujasita, composta de várias unidades de sodalitos que são cubos-octaédricos também conhecidos de *β -cage*. Elas apresentam razão Si/Al no tipo X entre 1 e 1,5 e no tipo Y maiores do que 1,5. Enquanto as

zeólitas ZSM-5 são compostas de muitas unidades de pentasil – que são oito anéis de cinco membros, em que seus vértices podem ser Al, Si ou O. Essas unidades são ligadas entre si por ligações de oxigênio formando suas cadeias (WEITKAMP, 2000).

Figura 1 - Estruturas de 2 tipos de zeólitas selecionadas (de cima para baixo: faujasita X e Y e ZSM-5 ou silicato-1) e as dimensões de seus sistemas de microporos



Fonte: Adaptado de (WEITKAMP, 2000).

Dentre as principais características interessantes das zeólitas está o fato de possuírem poros de diâmetro uniformes com largura de dimensões de ordem molecular. Outro fato relevante é a troca iônica que uma zeólita pode fazer devido a sua estrutura porosa ser negativamente carregada. Essa troca ocorre de forma simples: as zeólitas ficam em suspensão em uma solução aquosa de algum sal contendo o cátion desejado. Em alguns casos, a troca iônica não ocorre devido ao cátion ser muito volumoso para entrar nos poros da zeólitas ou o sal contendo o cátion na valência desejada é muito instável ou insolúvel em água (TEIXEIRA, 2020; WEITKAMP, 2000).

As zeólitas são uma classe de óxidos cristalinos com canais uniformes que variam de 0,3 nm a 2,0 nm de diâmetro. Elas são usadas extensivamente como adsorventes, catalisadores e agentes de troca iônica. Uma vez que se torne viável a incorporação desse material presente no eletrólito no filme formado por anodização, este projeto apresenta uma nova abordagem para desenvolver sistemas de revestimento de proteção ativa sobre a liga de magnésio AZ31 com eletrólitos contendo partículas de zeólitas dissolvidas. (REVIE, 2000).

A proposição do uso das zeólitas para a proteção contra corrosão tira proveito de vários fatos bem conhecidos sobre elas. De acordo com Calabrese e Proverbio (2019), a porosidade estrutural das zeólitas fornece propriedades funcionais versáteis como:

- I. seletividade;

- II. capacidade de armazenamento de íons e moléculas;
- III. alta área superficial e volume de poros;
- IV. excelente estabilidade térmica e química.

Se essas propriedades forem alinhadas, elas podem estender os campos de aplicação das zeólitas para diversas indústrias (CALABRESE e PROVERBIO, 2019). Outro fato interessante é que a maioria apresentam baixa toxicidade e algumas composições são até mesmo usadas em aplicações de alimentos e medicamentos. Além disso, as zeólitas com alto teor de sílica são termicamente e quimicamente estáveis e as micropartículas de zeólitas podem ser usadas como reservatórios de inibidores de corrosão. Por exemplo, podem ser usados inibidores de corrosão como os íons de Ce^{3+} , uma vez que o processo de corrosão altera o pH da solução localmente, causando a liberação do inibidor que precipita nas áreas catódicas (DIAS, LAMAKA, *et al.*, 2012; CAI e YAN, 2008).

Shokouhfar e Allahkaram (2016) estudaram como as nanopartículas se incorporam e modificam os revestimentos de compósitos cerâmicos preparados sobre titânio por MAO em eletrólitos contendo nanopartículas de SiC e SiO₂. O processo foi realizado com o auxílio de um potenciostato usando uma fonte de alimentação pulsada. Finalmente, investigou-se o efeito da adição de nanopartículas na morfologia da superfície, espessura, composição química e de fases dos revestimentos. Os resultados obtidos mostraram que a adição de nanopartículas (7,5 g/L) nos eletrólitos não teve efeito na espessura do revestimento das amostras. No entanto, causou uma redução no tamanho dos micro poros e na rugosidade da superfície dos revestimentos obtidos por MAO. Concluiu-se também que as nanopartículas são incorporadas ao revestimento por meio das forças eletroforéticas e das micro faíscas.

Segundo Wei et al. (2015), para servirem de micro-nano-recipientes, alguns requisitos devem ser observados, como por exemplo:

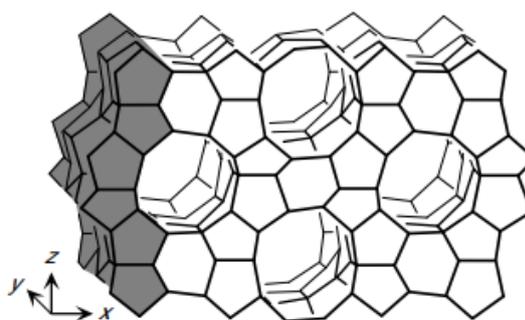
- I. estabilidade química e mecânica;
- II. compatibilidade química com a matriz do revestimento;
- III. capacidade de carga efetiva;
- IV. deve limitar a liberação acidental do inibidor;
- V. possuir seletividade corrosiva e
- VI. liberar o inibidor esperado apenas quando o pH do meio for propício para a corrosão, oferecendo uma liberação controlada.

3.4.1. HZSM-5

As zeólitas ZSM-5 tem esse nome proveniente de um acrônimo da língua inglesa que seria *Zeolite Socony Mobil*, e o número cinco indica a sua porosidade em angström. Normalmente, elas possuem poros medianos (~6 Å) com canais tridimensionais e um sistema de canais retos e senoidais que se intersectam. Ela se caracteriza por possuir um valor de proporção de silício para alumínio maior do que 15, sendo considerado um alto valor. Sua estrutura pode ser descrita em termos de unidades de pentasil e pode ser vista na Figura 2 e sua célula unitária apresenta a fórmula: $[\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}]$. (CALDEIRA, SANTOSA, *et al.*, 2016)

É possível observar ainda na Figura 2, que cada unidade de pentasil se une para formar as cadeias de pentasil e uma imagem espelhada dessas cadeias se conectam por meio de pontes de oxigênio para formar conjugados com 10 anéis vazios. Esses anéis ligados de pentasil são ligados de forma paralela em relação ao eixo y e anéis sinusoidais ao longo do eixo x. Como as aberturas são diferentes, cada zeólita apresenta uma seletividade (CEJKA, BEKKUM, *et al.*, 2007; FOLETTO, KUHNEN e JOSÉ, 2000).

Figura 2 - Estrutura das zeólitas ZSM-5

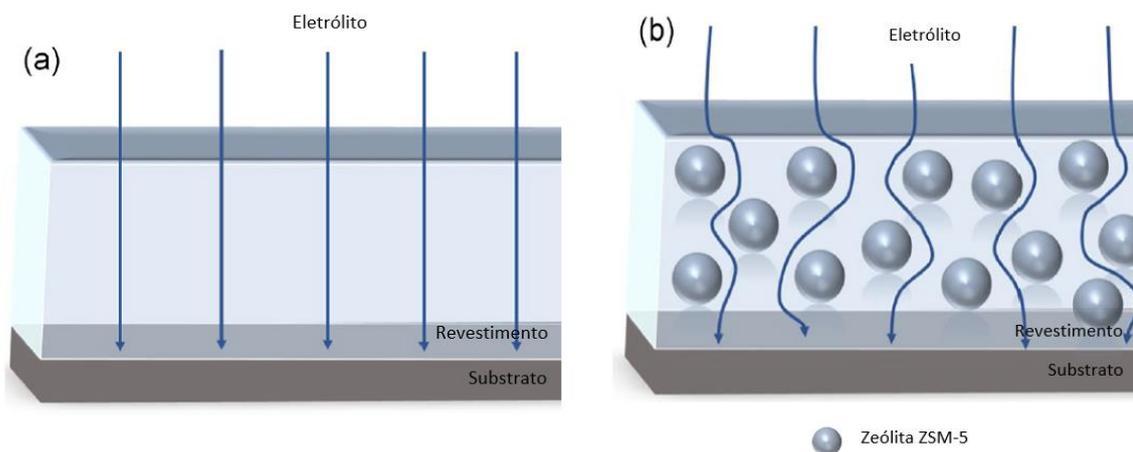


Fonte: (CEJKA, BEKKUM, *et al.*, 2007).

Aplicações recentemente interessantes de zeólitas na proteção contra corrosão de metais foram relatadas utilizando revestimentos epóxis. Elas foram realizadas devido aos micro poros serem distribuídos ordenadamente e por isso, permitir trocas iônicas específicas, tais como Wang et al (2019) que utilizaram zeólitas ZSM-5 adicionadas no revestimento epóxi na superfície da liga Mg-Li. Pela técnica de difratometria de raios X (DRX) e do microscópio eletrônico de varredura (MEV) estudaram a morfologia e as propriedades estruturais das zeólitas ZSM-5. Na Figura 3 é mostrado um esquema representando a passagem de um eletrólito possivelmente corrosivo pelo revestimento epóxi e pelo revestimento epóxi contendo

zeólitas. Pode-se inferir que há as zeólitas apresentam uma barreira entre o substrato e a solução que dificulta o contato sendo, portanto, um fator positivo para um revestimento anticorrosivo.

Figura 3 - Esquemas de revestimentos epóxi a) sem zeólitas b) com zeólitas ZSM-5



Fonte: Adaptado de (Wang et al. 2019).

Zhang, Liu e Li (2022) realizaram um estudo de revestimentos orgânicos inteligentes com uma resina epóxi e zeólitas NaX com cério, que é um agente inibidor de corrosão, em liga de magnésio AZ31 para proteção ativa. Neste trabalho as micropartículas de zeólitas aderiram ao filme formado e apresentaram uma boa habilidade de restauração após um processo corrosivo. No entanto, algumas características do revestimento epóxi não são tão benéficas para bioimplantes, como por exemplo, esse tipo de revestimento apresenta uma superfície uniforme e pouco porosa, o que dificulta a adesão óssea para regeneração. Outro ponto importante está na estabilidade e biocompatibilidade dos revestimentos cerâmicos com zeólitas que este trabalho visa incorporar. Aliando às conclusões tiradas por Zhang, Liu e Li (2022) de que os inibidores de corrosão tais como prata e cério podem bloquear e diminuir áreas catódicas e também suprimir a reação de evolução de hidrogênio, tem-se um potencial muito alto de utilização desses revestimentos para bioimplantes.

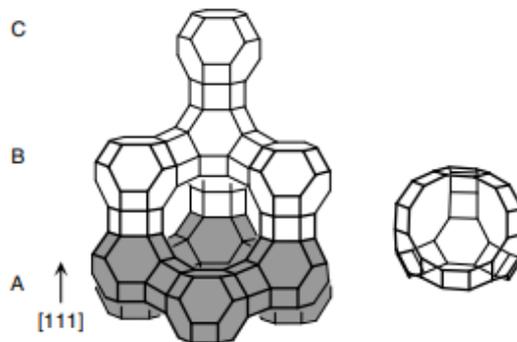
3.4.2. Faujasita

De acordo com (CEJKA, BEKKUM, *et al.*, 2007), as zeólitas do tipo Faujasita apresentam a seguinte fórmula:



Elas são denominadas desta forma em referência ao mineral anômalo que provém. A sua estrutura, conforme pode ser visto na Figura 4 tem o formato de gaiolas que são arranjadas como os átomos de carbono em um diamante, sendo linkadas através de 6 átomos, o que cria as supercavidades contendo 4 tetraedros orientados com 12 poros e uma estrutura 3D ao longo de $\langle 110 \rangle$.

Figura 4 - Estrutura da zeólita tipo FAU e suas supercavidades. As 3 camadas diferentes de sodalitas são mostradas com as letras A, B e C, sendo a camada A mostrada em cinza.



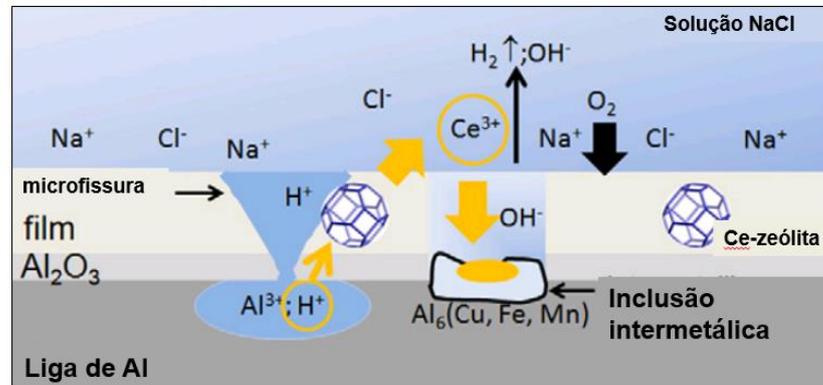
Fonte: (CEJKA, BEKKUM, *et al.*, 2007).

Como pode ser visto, as zeólitas do tipo faujasita apresentam duas estruturas secundárias de construção: prismas hexagonais e octaedros truncados (cavidade sodalita). A unidade sodalita é conectada a quatro prismas hexagonais por meio das faces hexagonais, resultando em uma supercavidade com quatro anéis de doze membros orientados tetraedricamente com diâmetro de 0,74 nm. Cada cela unitária apresenta 192 tetraedros $(\text{Si, Al})\text{O}_4$ (MOTTA, 2016).

Dias, Lamaka *et al* (2012) desenvolveram revestimentos a partir de sol-gel modificados com cargas de zeólitas Faujasita para proteção ativa contra corrosão de uma liga de alumínio. Neste estudo eles verificaram a melhora na resistência à corrosão quando estavam presentes nos revestimentos zeólitas com íons cério incorporados em sua estrutura.

Na Figura 5 é representado um mecanismo de ação do cério que é liberado pela zeólita Faujasita durante o processo de corrosão. Neste mecanismo o Ce^{3+} migrou das micropartículas de zeólita para o ambiente circundante e precipitou na inclusão intermetálica, desacelerando a reação catódica e reduzindo a progressão posterior da corrosão (DIAS, LAMAKA, *et al.*, 2012).

Figura 5 – Representação esquemática do processo de liberação e precipitação de óxido/hidróxido de cério na inclusão intermetálica.



Fonte: Adaptado de (Dias et al, 2012).

3.4.3. Zeólitas como agente antibacteriano

Além de considerar as características mecânicas e físicas que as ligas metálicas têm como potencial para utilização como biomateriais para implantes em humanos, outro ponto muito relevante a ser considerado é a capacidade de redução de infecções por meio de propriedades antibacterianas. De acordo com (HADZHIEVA e BOCCACCINI, 2022) as infecções bacterianas são a principal causa de falhas dos bioimplantes e estão associadas a altas taxa de hospitalização, cirurgias de revisão de alto preço, além do aumento da taxa de morbidade e até mesmo de mortalidade. Nesse sentido, existem algumas abordagens sobre revestimentos antibacterianos que já foram consideradas, dentre elas:

- i. abordagem passiva – bacteriostático: que consiste em reduzir as anexações de bactérias plactônicas na superfície dos implantes baseadas em topografia de superfícies e/ou química.
- ii. abordagem ativa – bactericida: que consiste no desenvolvimento de revestimentos que atuam no sentido de impedir a adesão de bactérias e a formação de um biofilme. Essa abordagem pode ser realizada com a utilização de agentes orgânicos (antibióticos, compostos fitoterápicos) ou agentes bactericidas inorgânicos (nanopartículas metálicas, vidros bioativos, nanotubos de carbono, óxidos de grafeno e outros). Dentre os estudos encontrados, a maior parte deles se referia a aços inoxidáveis e ligas de titânio, como pode ser visto no quadro 3. Esses trabalhos iniciam a discussão da utilização de revestimentos para ligas já utilizadas e que necessitam de operações para sua retirada. O que não precisaria acontecer com as ligas de magnésio, logo, mais um ponto relevante

para este trabalho, é o estudo de revestimentos para bioimplantes degradáveis no meio fisiológico.

Quadro 3 - resumo dos trabalhos realizados com revestimentos antibacterianos em diferentes materiais como substrato

Revestimento	Substrato	Agente antibacteriano	Agente Patogênico
Fosfato de Cálcio - CaP	Ti-6Al-4V	Ag Nanopartícula	S.aureus
Albumina de soro bovino / chitosan	Ti-6Al-4V	Au Nanopartícula	E coli. Bacillus subtilis S. aureus
Álcool Polivinílico - PVA	Aço Inox 316 L	Zn/Mg/Si-HA	S. aureus
BG/nanotubos de TiO2	Ti	Óxido de grafeno	S. aureus E. coli

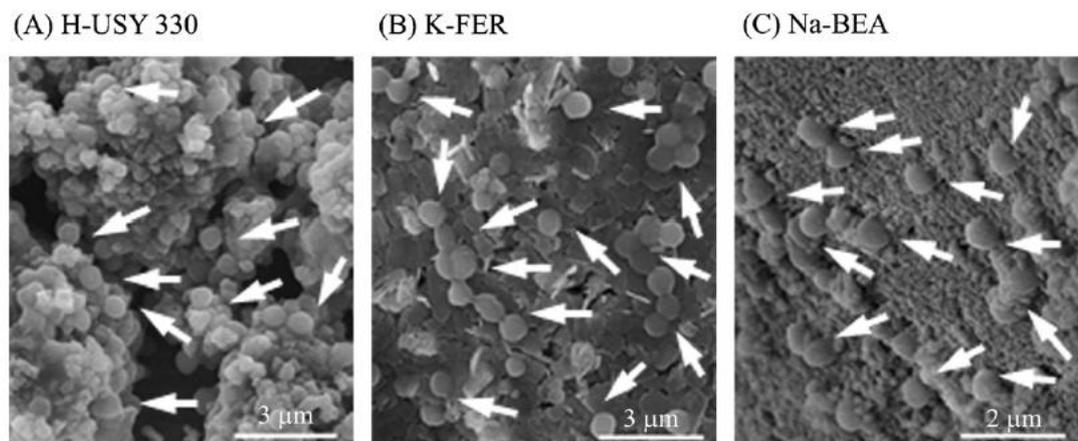
Fonte: Adaptado de (HADZHIEVA e BOCCACCINI, 2022).

No contexto de bioimplantes ósseos alguns estudos têm sido realizados para avaliar a possibilidade de realizar inclusão de íons metálicos na estrutura dos revestimentos a fim de combater infecções bacterianas e estimular a reintegração dos ossos tais como (Cu, Ag, Ce) (HADZHIEVA e BOCCACCINI, 2022).

Kubota, Nakabayashi *et al.* (2008) se interessaram por zeólitas devido às suas características de peneiras moleculares que podem realizar troca iônica e ainda por suas características catalíticas. A proporção de Si/Al é um parâmetro usado para denotar a hidrofobicidade da zeólitas, sendo que as razões mais altas indicam um maior grau de hidrofobicidade e menor capacidade de troca iônica. Por variar muito a estrutura de zeólita para zeólita, algumas podem adsorver seletivamente biopolímeros como proteínas, DNA e RNA, e podem ser usadas como carreadores dessas moléculas. No estudo destes autores, foi levantada a possibilidade de utilizar zeólitas como carreadores de bactérias, conforme mostrado na Figura 6. Na imagem foi possível avaliar a morfologia das bactérias adsorvidas no revestimento que apresentaram formatos bem arredondados, facilmente identificados na análise de MEV. Ainda neste trabalho de referência, foi possível observar que alguns tipos de zeólitas mais hidrofóbicas adsorveram poucos tipos de bactérias, o que traz um ponto importante. Caso as zeólitas sejam utilizadas como filmes protetivos anticorrosivos, há a possibilidade de atuarem repelindo as bactérias que poderiam se depositar em um implante comum. Teoria também defendida por

Wang, Wang *et al.* (2011) quando propuseram a utilização de zeólitas como revestimentos anticorrosivos em ligas de titânio. Foi realizada a troca iônica de íons prata com o meio que simulava o ambiente fisiológico. Neste estudo, foi mostrado que a presença desses íons dificultou a proliferação de bactérias no material e, além disso, as próprias zeólitas apresentaram um comportamento super hidrofóbico que atua como repelente de colonização de bactérias. Por esses pontos, surge a necessidade de testar como é o comportamento antibacteriano de zeólitas que não só possuem potencial benéfico para o crescimento dos ossos, mas também, podem atuar ativamente na proteção do material metálico e do ambiente do implante para o hospedeiro.

Figura 6 - Análise de MEV de zeólitas após adsorção de *Staphilococos aureus* por 1 h. a) H-USY, b) K-FER e c) Na-BEA. As células de *Staph. aureus* estão indicadas por setas brancas



Fonte: Adaptado de (KUBOTA, NAKABAYASHI, *et al.*, 2008).

3.4. Corrosão e tratamentos anticorrosivos

De acordo com Oldham, Myland e Bond (2013), o significado principal do termo “corrosão” refere-se à oxidação indesejada de metais pelo ambiente. Como há uma destruição gradual da infraestrutura, a corrosão é um impedimento econômico considerável na utilização de metais. Além disso, a corrosão pode ser definida de forma geral como a deterioração de propriedades úteis de materiais que interagem com um meio. Ou ainda pode ser definida como um ataque destrutivo e não-intencional a um metal, tendo natureza eletroquímica e normalmente iniciando na superfície do material. Diz-se que é de natureza eletroquímica devido as reações químicas que ocorrem por meio da transferência de elétrons de uma espécie química para outra (DHAWAN, BHANDAR, *et al.*, 2020; CALLISTER-JR. e RETHWISCH, 2009).

Os agentes atmosféricos usuais de corrosão são o oxigênio e a água. No entanto, há algumas formas de diminuir a vulnerabilidade de um metal à corrosão o qual envolvem revesti-lo com alguma graxa, tinta ou ainda eletro depositar um metal menos corrosivo em sua superfície. Há ainda uma técnica eletroquímica muito utilizada na indústria de metais que envolve a aplicação de um revestimento através da pintura/deposição eletrostática chamada de anodização. Nesse tratamento, as partículas negativas estão em suspensão aquosa, as paredes do tanque contendo o material a ser depositado se comporta como um catodo e o objeto a ser tratado funciona como um anodo. A partícula negativa migra para o objeto submerso e adere ao mesmo. Esse revestimento ocorre de forma muito homogênea devido a deposição ocorrer preferencialmente em áreas mal cobertas, enquanto áreas bem cobertas atraem menos corrente (OLDHAM, MYLAND e BOND, 2013). Para a utilização de metais, como já dito anteriormente, muitas vezes é necessária a promoção de um revestimento metálico anticorrosivo para criar uma barreira entre o substrato metálico e o ambiente. Alguns revestimentos chamados de conversão são produzidos com uma corrosão controlada do metal para produzir um produto aderente que proteja o substrato de uma corrosão subsequente. Dentro dessas possibilidades, a anodização é uma das técnicas mais simples e econômicas utilizadas para geração desses revestimentos (ROBERGE, 2019).

E por fim, para analisar a resistência desses revestimentos podem ser feitas algumas medidas que de acordo com Tait (1994), essas medidas de corrosão eletroquímica podem ser realizadas em qualquer momento após um metal ser submergido em um eletrólito.

3.3.1. Corrosão de ligas de magnésio

O magnésio foi identificado como um metal em 1808 pelo físico escocês Joseph Black em 1755 e, como pode ser visto na Figura 7, foi isolado apenas em 1808 por Davy. No entanto, sua utilização como implante biodegradável só foi feita pela primeira vez em 1878 por Huse como fios de ligadura para impedimento de sangramentos em pacientes humanos. No entanto, a rápida corrosão e a liberação de hidrogênio, notada por muitos cirurgiões, trouxe questionamentos quanto a sua biocompatibilidade.

Figura 7 - Linha do tempo dos desenvolvimentos científicos e tecnológicos sobre corrosão de Mg indicando marcos históricos desde ao isolamento do metal Mg em 1808



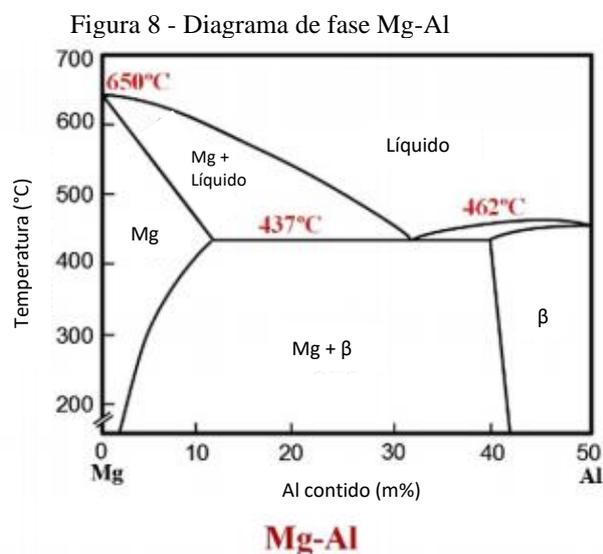
Fonte: (ESMAILY, SVENSSON, *et al.*, 2017).

Os principais avanços no que tange à questão de corrosão de ligas de Mg também podem ser observados na Figura 7. Em 2015, por exemplo, notou-se a demonstração de uma liga de Mg-Li ultraleve e um pouco mais resistente à corrosão, oferecendo resistência por um filme protetivo e uma boa trabalhabilidade a frio (ESMAILY, SVENSSON, *et al.*, 2017).

A corrosão de ligas de magnésio depende de algumas circunstâncias, tais como (FELIU-JR) e LLORENTE, 2015):

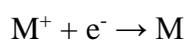
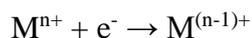
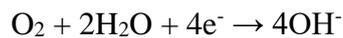
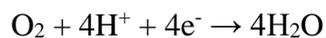
- i. composição e microestrutura da liga e
- ii. propriedades do filme desenvolvido no meio em que a liga foi exposta.

Em vista da importância das ligas de Mg-Al, o diagrama de fase correspondente é mostrado na Figura 8, como um exemplo. Uma microestrutura solidificada de ligas de Mg-Al fundida consiste em grãos de α -Mg (hexagonal com grupo espacial $P6_3/mmc$, $a = 0.32$ nm e $c = 0.521$ nm), e pode incluir porosidades e regiões secundárias de α -Mg ou regiões Inter dendríticas. As últimas regiões são decoradas com fase de partículas β intermetálicas ($Mg_{17}Al_{12}$) com estrutura cristalina cúbica (grupo espacial 143 m, $a = 1.056$ nm) (ESMAILY, SVENSSON, *et al.*, 2017).



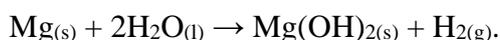
Fonte: Adaptado de (ESMAILY, SVENSSON, *et al.*, 2017).

Em se tratando dos processos de oxidação e redução, a corrosão metálica tem como base somente algumas poucas reações gerais, independente do metal propenso a se corroer (CALDEIRA, 2011):



Onde M representa um metal qualquer.

A provável reação global de corrosão primária para magnésio em solução aquosa é:

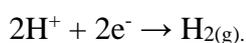


Esta reação geral pode ser descrita em termos de reações anódica e catódicas, como se segue:

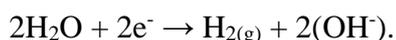
Reação anódica: dissolução de magnésio



Reação catódica: reação de desprendimento de hidrogênio



Uma reação subsequente formando íons OH^- pode ocorrer:



Em geral, o produto de corrosão do magnésio resultante a partir da reação anódica depende do meio e pode incluir carbonato, hidróxidos, sulfetos e/ou compostos sulfato (REVIE, 2000).

3.5. Anodização

O tratamento de anodização, segundo Salman (2013), é um processo de oxidação eletrolítica em que a superfície do metal é convertida em um filme protetivo com decoração e propriedades funcionais desejáveis. É chamado dessa forma porque o metal é tratado como um anodo em um circuito elétrico.

Em meados de 1940, a empresa Dow Chemical Company desenvolveu o DOW 17, que foi o primeiro revestimento anodizado em magnésio, através de uma solução de eletrólito contendo dicromato de sódio, bifluoreto de amônio e ácido fosfórico. No entanto, esse revestimento ainda era pouco resistente à corrosão. (SALMAN, 2013)

As ligas de magnésio podem ser anodizadas, no entanto, a proteção obtida é limitada devido ao grau de cobertura que o MgO proporciona que é de 0.81 (i.e., razão Pilling-Bedworth que determina a densidade da camada através da razão do volume de óxido formado pelo volume do metal consumido). Por este motivo, os revestimentos anodicamente formados em ligas de magnésio são porosos e duros com uma grossa camada superficial. (SEVERINO, COUTO, *et al.*, 2012; SALMAN, 2013).

Estudos mais recentes apontam que a anodização é um processo rápido e efetivo para a produção de revestimentos do tipo cerâmicos em metais permitindo a formação de uma camada anticorrosiva grossa e adesiva (FATIMAH, YANG, *et al.*, 2019).

A propriedade do revestimento anódico formado depende de alguns fatores como a composição do substrato, o potencial aplicado, a composição do eletrólito e a sua temperatura. Pode-se controlar tanto o potencial aplicado quanto a corrente aplicada. Durante o controle de potencial, a corrente cai conforme o tratamento vai sendo realizado devido a formação do filme anódico. Já com o controle da corrente, o potencial se eleva para manter a densidade de corrente aplicada enquanto o filme isolante é crescido (SALMAN, 2013).

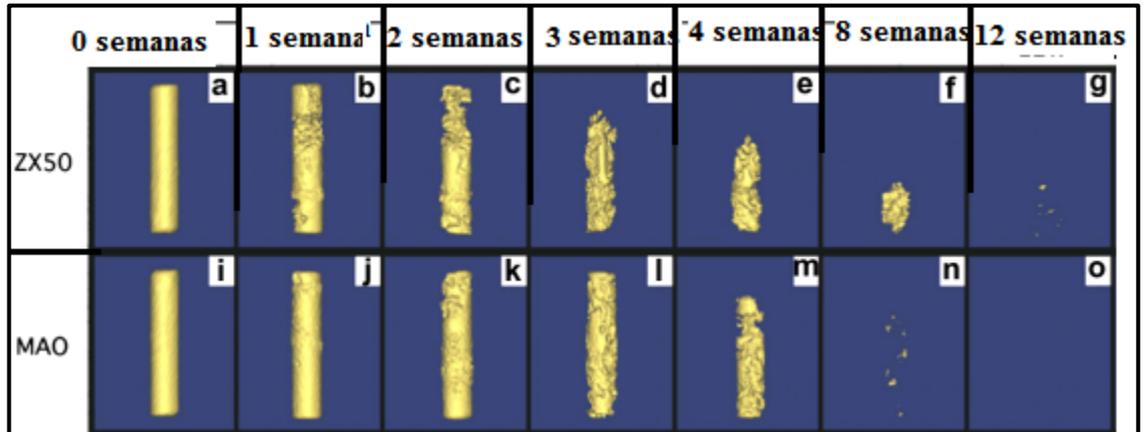
A eficiência desses revestimentos depende fortemente de dois fatores: da sua composição, diretamente determinada pelo grau de incorporação de espécies do eletrólito influenciado pela temperatura, e das características do substrato metálico como: microestrutura e composição química (FATIMAH, KIM, *et al.*, 2020).

A influência de eletrólitos em altas temperaturas tem sido alvo de estudo, recentemente por alguns autores como Fazel (2018) e Fatimah (2020) que focaram seus estudos em temperaturas abaixo de zero. No entanto, o presente estudo tem o objetivo de avaliar e estudar a influência de um eletrólito contendo zeólitas para a formação destes filmes.

Esforços significativos foram direcionados para a melhoria de propriedades durante o processo de MAO. Para este fim, algumas investigações foram realizadas para densificar os revestimentos anodizados, adicionando nanopartículas ao revestimento de eletrólito (SHOKOUHFAR e ALLAHKARAM, 2016).

Fischerauer, Kraus *et al* (2013) estudaram a degradação de pinos de liga ZX50 Mg não tratados e revestidos com MAO, implantados em fêmures de ratos por meio de medições de micro-TC. As imagens micro-CT (reconstrução 3-D) do pino de liga de Mg registradas em função do tempo são mostradas na Figura 9. É evidente que tanto os pinos da liga de Mg não anodizados quanto os revestidos com MAO degradam com o tempo e desaparecem completamente após 12 semanas. Uma taxa lenta de degradação durante as primeiras semanas e uma degradação acelerada em estágios posteriores torna-se o revestimento MAO um tipo de modificação de superfície promissora para aplicação biomédica.

Figura 9 - Imagens ICT (reconstrução 3-D) mostrando a degradação de pinos de liga ZX50 Mg não tratados (a – h) e revestidos com MAO (i – p) após a implantação, em função do tempo



Fonte: (Fischerauer et al, 2013).

4. Materiais e metodologia

4.1. Materiais

Para o experimento realizado nesta pesquisa foram utilizadas amostras da liga de magnésio AZ31 fornecida pela importadora de produtos metalúrgicos Zincomag em forma de chapa polida. Sua composição é apresentada no Quadro 4, contendo os elementos Al (alumínio), Zn (zinco), Mn (manganês), Fe (ferro), Cu (cobre), Ni (níquel), Si (silício), Ca (cálcio) e Mg (magnésio).

Quadro 4 - Composição química da liga de magnésio AZ31

Elemento	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Ca	Mg	Outras impurezas
Peso %	3,0	1,0	0,6	0,003	0,01	0,001	0,08	0,04	64,537	0,30

Fonte: (FERNANDES, 2018).

Em termos de propriedades mecânicas, as chapas apresentavam limite de Resistência de 270 MPa, Limite de escoamento de 180 MPa e alongamento de 15%. Para a realização do procedimento de anodização a chapa foi cortada em placas menores de 30x20x4mm³. Foi utilizado contra eletrodo de platina e preparadas soluções de eletrólitos contendo 20 gL⁻¹ de hexametáfosfato de sódio e 20 gL⁻¹ de zeólita (LU, BLAWERT, *et al.*, 2015). A preparação das soluções foi realizada da seguinte forma: três soluções foram preparadas, sendo a primeira chamada de branco contendo apenas hexametáfosfato de sódio que já vem sendo utilizado na literatura para preparar revestimentos anticorrosivos (SALMAN, 2013). A segunda solução foi preparada com hexametáfosfato de sódio e 20 gL⁻¹ de zeólita do tipo HZSM-5 e a terceira solução contendo hexametáfosfato de sódio e 20 gL⁻¹ de zeólita do tipo Faujasita.

4.2. Metodologia

4.2.1. Oxidação anódica a microarco

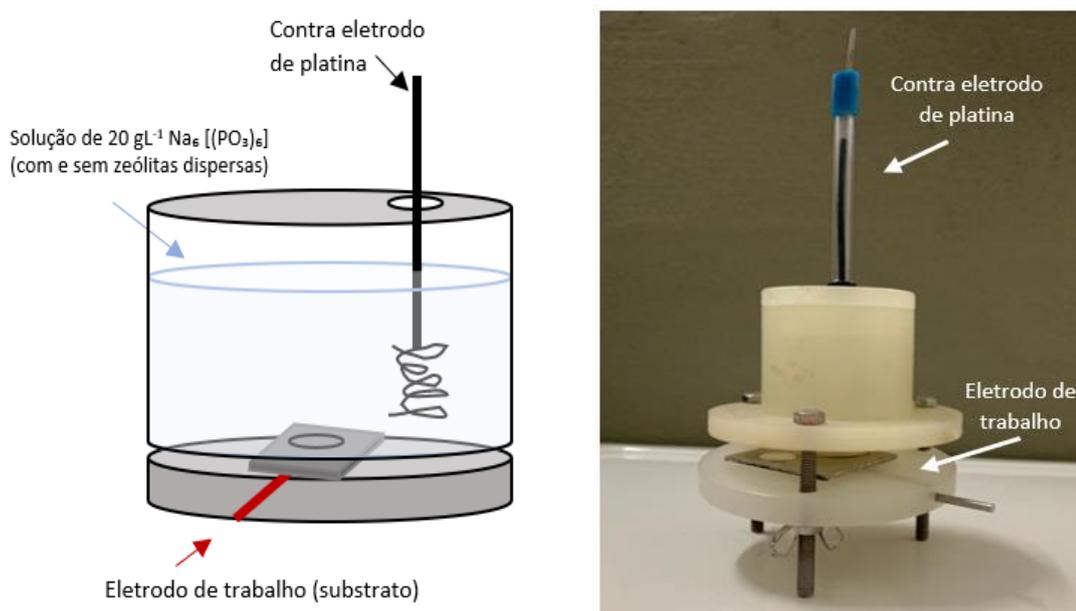
Esse procedimento é realizado através do tratamento da superfície da amostra a fim de gerar a maior aderência possível do revestimento desejado à superfície do substrato. Para isso, as chapas de liga de magnésio AZ31 foram lixadas com uma lixa de carvão de silício com 600 de granulação. Em seguida, foi conduzido o procedimento de formação da camada de

revestimento de acordo com Salman (2013) a 25°C, que consiste na parte principal do tratamento.

Para realizar a oxidação anódica à microarco, foi utilizada uma célula eletroquímica de politetrafluoroetileno - PTFE contendo o eletrólito de hexametáfosfato sem e com zeólitas HZSM-5 e Faujasita. Nesta célula foram acoplados dois eletrodos: o eletrodo de trabalho e o eletrodo de Pt como contra eletrodo, conforme mostrado na Figura 10.

O eletrodo de trabalho foi acoplado em um compartimento na parte inferior da célula mantendo contato direto com a amostra, o substrato metálico. Já o contra eletrodo foi inserido em um orifício presente na parte superior da célula na solução do eletrólito mantendo contato com a amostra através de uma área circular delimitada por um “o-ring” de 2 cm² de diâmetro

Figura 10 – Esquema e imagem da célula eletroquímica montada para realização do procedimento de oxidação anódica no substrato com eletrólitos com e sem zeólitas



Fonte: Própria autora.

Foram realizadas anodizações mantendo o controle do potencial nos seguintes valores: 30V por 60s, outras amostras à 90V por 60s e por fim amostras à 120V por 60s. Para o potencial de 30V foi utilizada uma fonte da marca Microquímica Equipamentos Ltda, modelo MQFTE55A. Em 90V foi montado um sistema com três fontes de 30V em série, conforme mostrado na Figura 11, e para as anodizações à 120V foi montado um esquema similar, porém com 4 fontes em série.

Figura 11 - Montagem do sistema eletroquímico para realização da técnica de oxidação anódica a microarco



Fonte: Própria autora.

4.3. Caracterização do revestimento

4.3.1. Análises realizadas no revestimento

Para a caracterização do revestimento foram realizadas as seguintes análises: Perfilometria de contato (rugosidade e espessura), Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia Micro-Raman, e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

a. MEV com EDS

Por fim, como pode ser visto na Figura 12, para a análise de MEV com EDS foi utilizado o equipamento MEV FEI Company modelo Quanta 3D com filamento de FEG, instalado no Centro de Pesquisas da CSN e o detector utilizado foi o de elétrons retroespalhados (BSED), e a tensão utilizada foi de 15 kV. Essa análise foi utilizada para obter micrografias do filme a fim de determinar a morfologia e os componentes do revestimento, uma vez que a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS permite a identificação e quantificação dos elementos presentes na camada de interesse.

Figura 12 - Equipamento MEV FEI Company, modelo Quanta 3D com filamento de FEG, instalado no Centro de Pesquisas da CSN com EDS



Fonte: Própria autora.

b. Perfilometria de contato

Para a análise de rugosidade e espessura foi utilizado o equipamento perfilômetro/rugosímetro Dektak 150 da fabricante Veeco no laboratório de Filmes Finos (LFF) do IME utilizando os parâmetros: modo Hills & Valleys, comprimento de varredura de 2500 μm , por um tempo de duração de 30 segundos, força de 1mg e alcance de 1000 μm .

A obtenção de um perfil de rugosidade é uma análise importante pois traz informações acerca da aderência do revestimento formado. Apesar de não haver uma regra única que determine a altura ideal do perfil de cada revestimento, utiliza-se dados baseados em exigências atuais no Brasil para revestimentos em geral e pinturas.

c. Difractometria de Raios X - DRX

Para a difratometria de Raios-X, como pode ser visto na Figura 13, foi utilizado o difratômetro da marca PANalytical, modelo X'Pert PRO MRD, instalado no Instituto Militar de Engenharia, localizado na cidade do Rio de Janeiro. A radiação usada foi de Co com $K\alpha = 1,789010 \text{ \AA}$ e o equipamento operou com corrente de 40 mA e voltagem de 40 KV. A varredura foi feita de acordo com a literatura desde 20° a 0° , com passo de $0,02^\circ$ por 300 segundos. Essa

análise foi utilizada para a identificação dos óxidos da camada de revestimento formado pela oxidação a micro arco (CALDEIRA, SANTOSA, *et al.*, 2016).

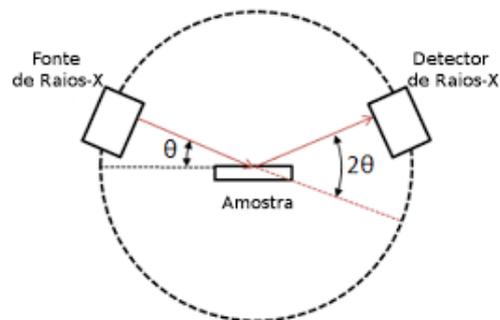
Figura 13 - Difratorômetro PANalytical modelo X'Pert PRO MRD localizado no Instituto de Engenharia do Exército no Rio de Janeiro



Fonte: (FERNANDES, 2018).

Essa técnica do esquema mostrado na Figura 14 é utilizada para determinar o tamanho e a geometria da célula unitária a partir das posições angulares dos picos de difratometria e o arranjo dos átomos dentro da célula a partir das intensidades relativas desses picos.

Figura 14 - Esquema de utilização dos raios x em amostras metálicas



Fonte: (CALLISTER-JR. e RETHWISCH, 2009).

De acordo com Callister (2002), a difração de raios x ocorre quando uma onda emitida sobre a superfície metálica encontra obstáculos regularmente separados que são capazes de dispersar a onda e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Além disso, a difração é consequência de relações de fase estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos. O difratômetro, então, é um aparelho usado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração da amostra. À medida que o contador se move a uma velocidade angular constante, o registrador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado em função do valor de 2θ (CALLISTER, 2002). Dessa forma, para analisar o resultado da análise, o difratograma obtido das zeólitas HZSM-5 foi comparado com a base de dados ICSD – Inorganic Crystal Structure Databasel que contém informações de compostos inorgânicos de estrutura cristalina, sua nomenclatura, propriedades cristalográficas e referências bibliográficas de onde foram extraídas as informações.

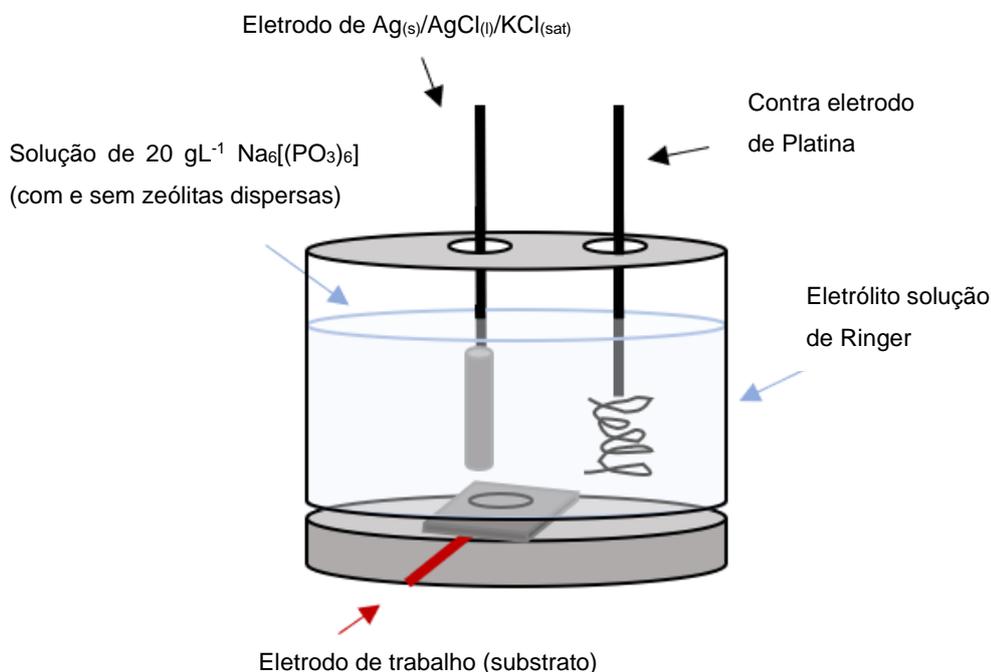
d. Raman

A análise Micro Raman foi realizada em um espectrômetro LabRam Jobin Yvon Horiba com um laser de He-Ne (632.8 nm). Foi utilizada uma lente objetiva de 50 ampliações para focar o laser nos filmes protetivos formados. O tempo para obtenção do espectro foi de 50s e 10 acumulações.

e. Ensaio Eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos foi montada a célula eletroquímica de Tait, composta de três eletrodos mostrada na Figura 15, sendo o eletrodo de trabalho a amostra, o contraeletro de platina e o eletrodo de referência de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)} / \text{KCl}_{\text{sat}}$. Vale ressaltar que a de Cloreto de Potássio precisa estar saturada para a análise de impedância para que a atividade dos íons cloreto não varie de forma que o potencial de célula deste eletrodo possa ser usado como referência durante a análise. A área de contato entre a amostra e a solução foi delimitada por um *o-ring* de $0,2 \text{ cm}^2$ – tamanho bem menor do que o *o-ring* utilizado na anodização para que esta análise fosse realizada no centro do revestimento formado a fim de garantir que o ensaio eletroquímico foi performado na superfície do revestimento e não em alguma área de interface revestimento-metal.

Figura 15 - Esquema mostrando a célula eletroquímica montada para a obtenção a realização dos ensaios eletroquímicos em solução de Ringer



Fonte: Própria autora.

Para realização da análise foi utilizado um potenciostato da marca Solartron analytical conectado a um computador para aquisição e registro de dados por meio do software ModuLab ECS. Foi realizada por 1 hora em uma taxa de varredura de $0,166 \text{ mV/s}$, iniciando em $-0,15\text{V}$. Todas as medidas foram conduzidas em um eletrólito que simula o meio fisiológico do corpo humano, a solução de ringer cuja composição é mostrada no quadro 5.

Quadro 5 - Composição da solução de Ringer

Solução de Ringer (100mL)	
NaCl	0,86g
CaCl₂	0,03 g
KCl	0,033 g

Fonte: Adaptado de Ferreira, (2015).

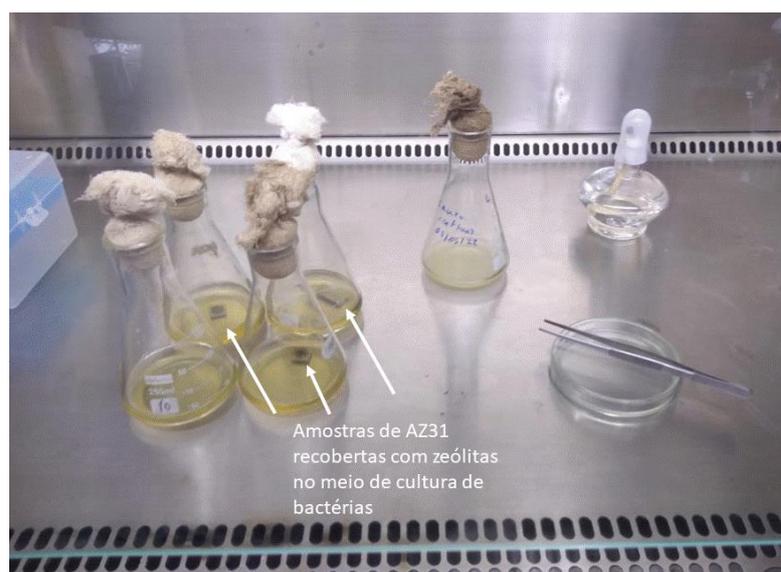
Para a realização da análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) a frequência foi variada de 100 KHz a 10 mHz , e foi aplicado um potencial alternado E_{ac} de 10 mV e potencial contínuo E_{dc} igual ao potencial de circuito aberto. Ambos os testes foram

realizados em amostras de referência que não passaram pelo processo de anodização e na amostra anodizada. Os resultados foram analisados através da montagem de um circuito elétrico equivalente utilizando o software Z-view. Finalmente, utilizando o mesmo equipamento e amostra, foram conduzidos experimentos de polarização potenciodinâmica após a estabilização do OCP por 1 hora na solução de Ringer.

f. Avaliação antibacteriana do revestimento

A avaliação da presença de *Staphylococcus aureus* (bactérias que são reconhecidos por estarem envolvidos em infecções relacionadas a implantes e aparelhos médicos) foi avaliada via MEV. As chapas de AZ31 revestidas com zeólitas, foram imersas em solução de nitrato de prata para avaliação com e sem íons Ag. Em seguida foram co-cultivadas com 50 mL de suspensão bacteriana, conforme Figura 16. Após incubação a 37°C por 24 h, as amostras foram lavadas com solução fisiológica, fixadas em formaldeído 5% (v/v) por 15 min (QING, LI, *et al.*, 2020). Posteriormente, as amostras foram desidratadas em uma série de soluções de etanol por 15 minutos cada e em seguida as amostras foram totalmente secas e recobertas de Au por pulverização.

Figura 16 - Chapas de AZ31 revestidas com zeólitas, com e sem íons Ag, co-cultivadas com 50 mL de suspensão bacteriana



Fonte: Própria autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

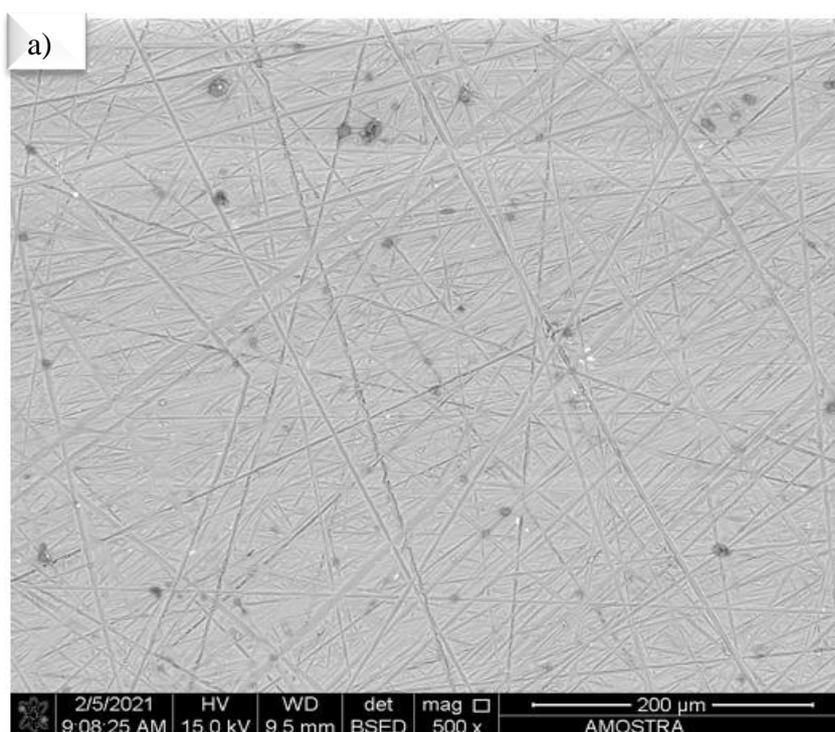
Nesta seção são discutidos os resultados de caracterização das amostras da liga de magnésio AZ31 contendo os revestimentos formados anodicamente com e sem zeólitas, demonstrando sua incorporação e associando à resistência à corrosão.

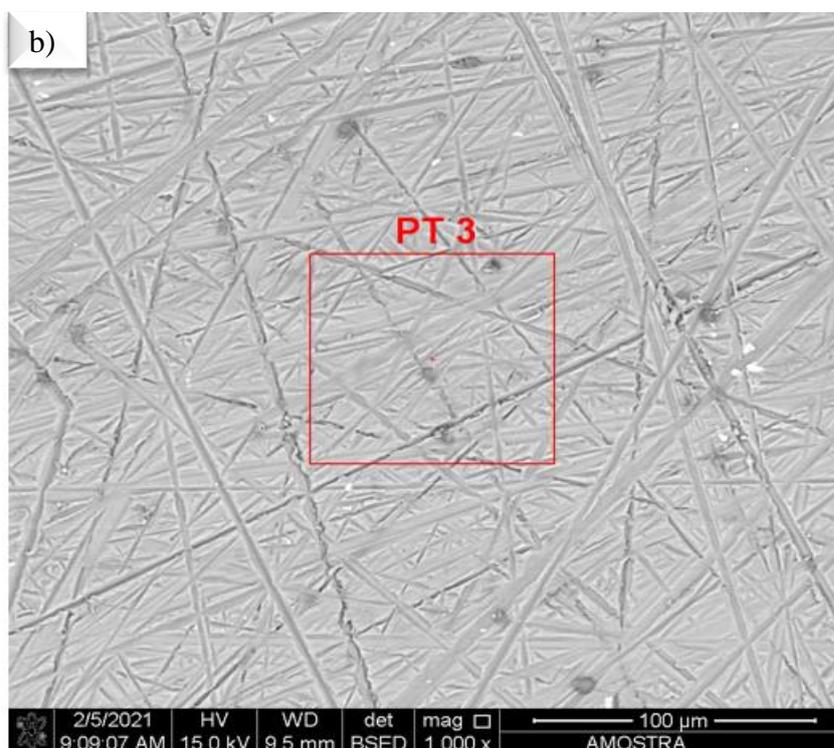
5.1. Análises morfológicas por MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura e análises de composição química por EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva

5.1.1. Análises morfológicas por MEV do substrato metálico antes do processo de anodização

Foram realizadas análises de MEV/EDS para investigar a morfologia do substrato metálico antes do processo de anodização a fim de obter um ponto de partida para as análises dos revestimentos formados posteriormente. Na Figura 17 a) e b) é possível observar que a superfície de topo da amostra de liga AZ31 que para o processo de anodização foi lixada a fim de conferir maior aderência ao revestimento a ser formado. Nesse sentido é possível observar que a superfície foi de fato lixada e preparada e apresenta linhas de desgaste em sua extensão. Nesse caso, para demonstrar o desgaste realizado para a incorporação do filme formado, a amostra não foi polida.

Figura 17 - Imagem de topo obtida com microscópio eletrônico de varredura da liga AZ31 ampliada em 500x (a) e 1000x (b)





Fonte: Própria autora.

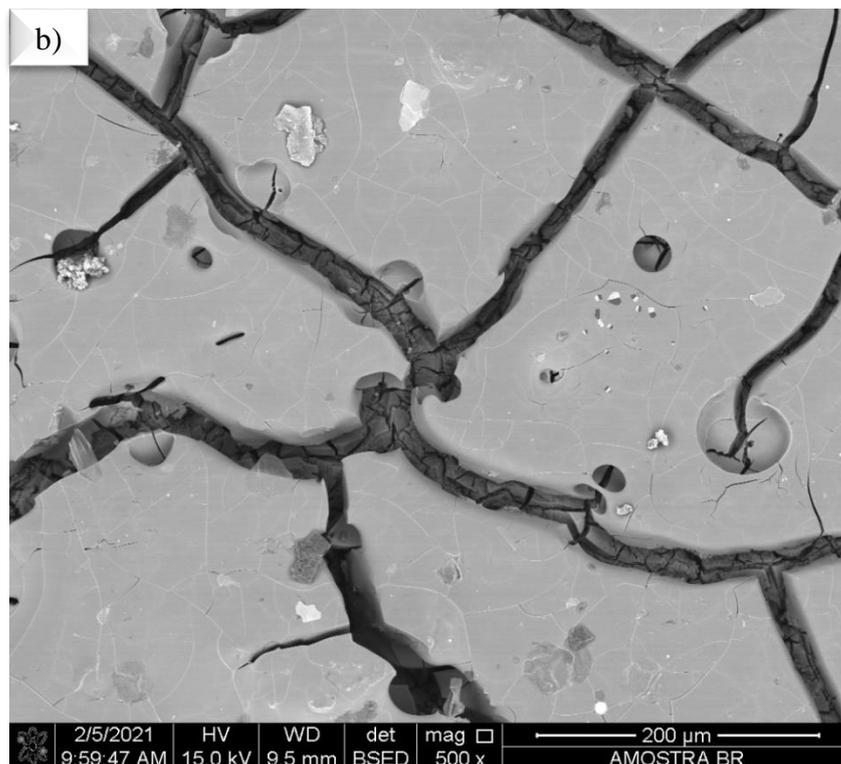
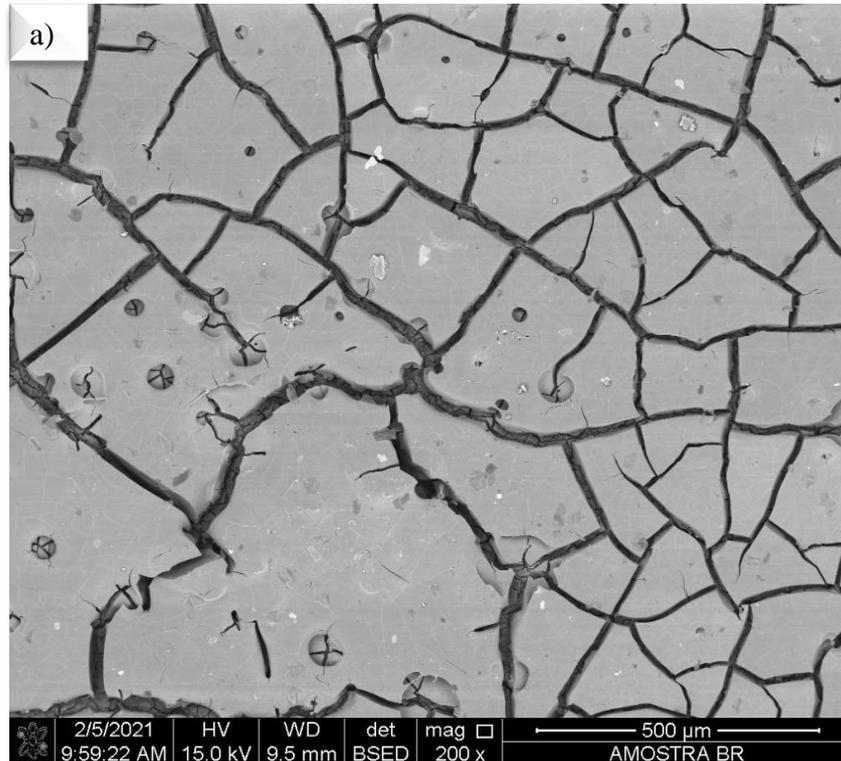
5.1.2. Análises morfológicas por MEV do substrato metálico após o processo de anodização

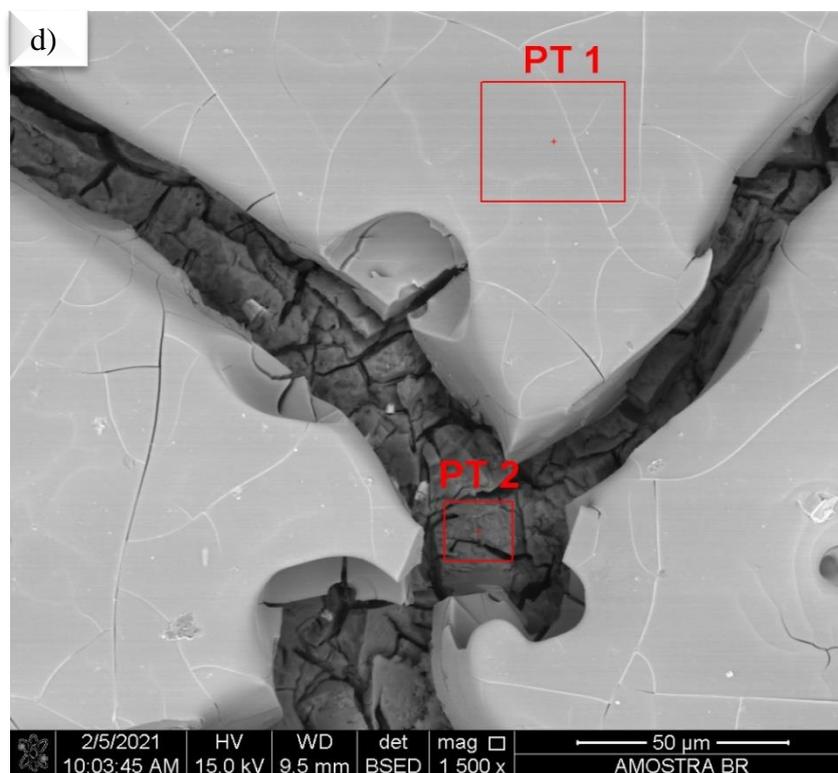
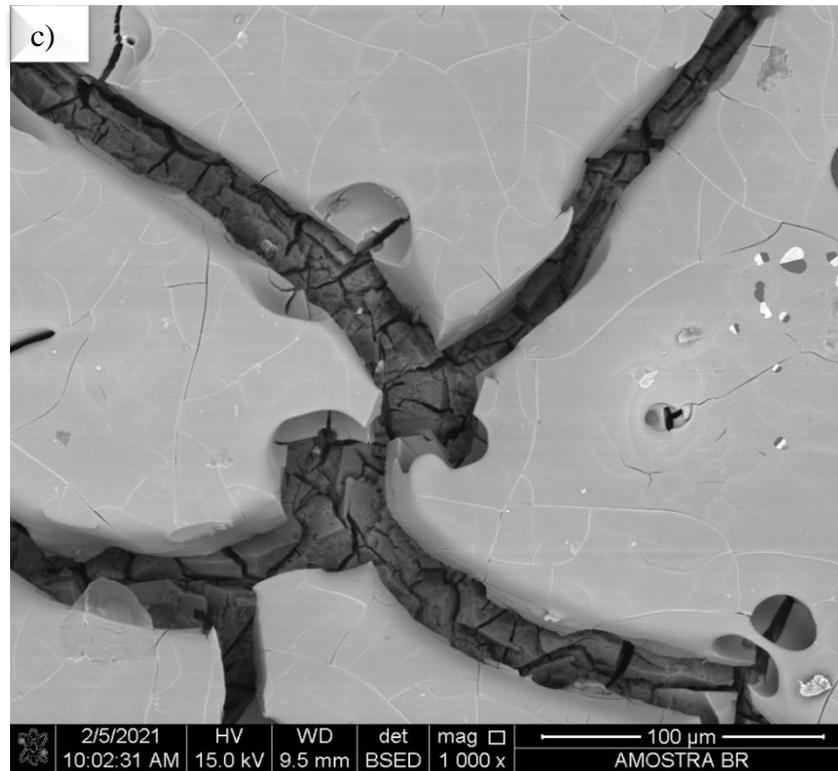
Em seguida, foram analisados os revestimentos formados em amostras chamadas de branco, que durante o processo de anodização foi realizado em solução contendo apenas hexametáfosfato de sódio. Essa solução foi originalmente escolhida por apresentar na literatura melhorias para a liga AZ31 em termos de resistência à corrosão. Outro ponto importante foi que no trabalho de (YU, CAO e CHENG, 2015) apesar de não ter havido muita melhora na resistência à corrosão, os revestimentos com hexametáfosfato permitiram a incorporação de carbeto de silício o que representava um potencial para incorporação das zeólitas. Nas Figuras 18 a), b), c) e d) é possível observar os resultados obtidos para esses revestimentos formados ainda sem as zeólitas para fins de comparação. É possível observar que o filme formado apresenta rachaduras que apresentam um visual semelhante ao de um barro seco e rachado devido a ser formado majoritariamente de óxidos de magnésio e fosfatos e apresentarem menor densidade que a liga (REVIE, 2000).

Na Figura 18 d) a superfície foi ampliada em 1500 vezes, o que permite uma visualização melhor da morfologia do revestimento separada em dois pontos mais distintos: o ponto 1 apresenta uma superfície um pouco mais densa e menos rachada em que os óxidos

foram formados, já no ponto 2 é possível observar a parte interna das rachaduras onde há uma camada mais fina e com ainda mais rachaduras.

Figura 18 - Imagens de topo de MEV e EDS da liga AZ31 anodizada em solução sem zeólitas dispersas em ampliações de 200x (a), 500x (b), 1000x (c) e 1500x (d).





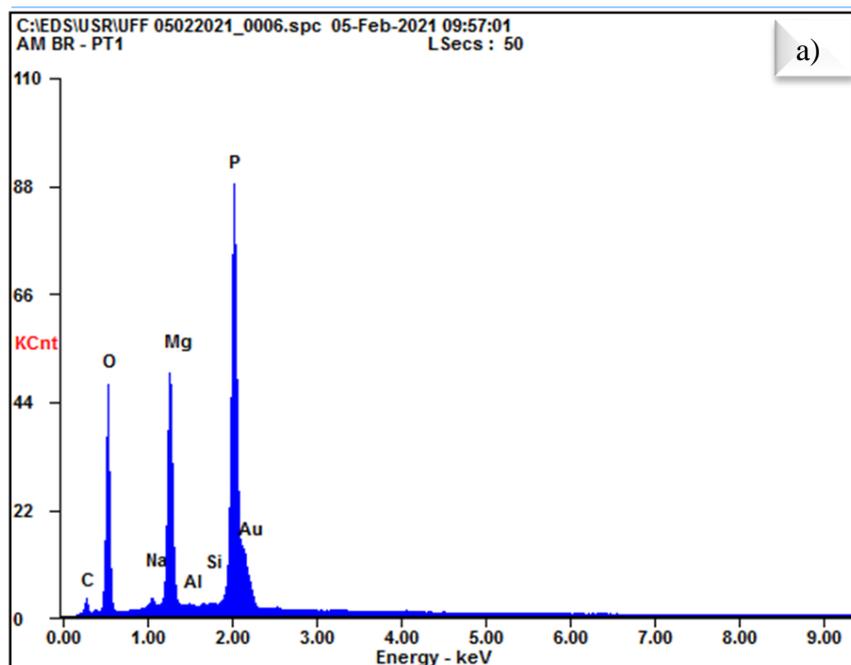
Fonte: Própria autora.

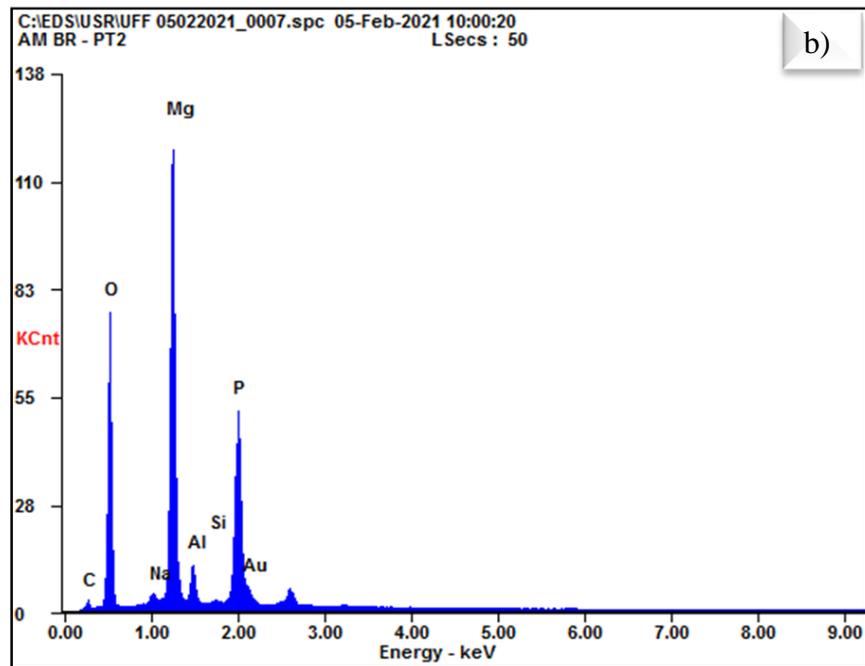
5.1.3. Análises da composição química por EDS do substrato metálico após o processo de anodização com eletrólito contendo hexametáfosfato de sódio sem zeólitas dispersas

As análises de EDS podem confirmar qualitativamente quais componentes químicos estão presentes na amostra sem zeólitas, como pode ser visto na Figura 19 Ponto 1 a) e ponto 2 b) (ambos os pontos estão mostrados na Figura 18 d) no tópico 5.1.2) e os resultados em percentuais mássicos foram compilados na Figura 20. Essas Figuras mostram que as espécies presentes são Mg, Si, Al, Na, P, O, C e Au. Os elementos Mg, Si e Al são provenientes da própria liga, os elementos P, Na e O são provenientes da solução escolhida como eletrólito, C apareceu em pequena quantidade sendo característico de alguma impureza na amostra e o Au foi utilizado na amostra para a análise pois as imagens de MEV são geradas através da interação de elétrons com a superfície da amostra. Se a superfície estiver muito carregada de elétrons, pode haver interferência nas imagens, então usa-se o Au com a função de descarregar os elétrons na superfície para resultar em imagens capazes de serem analisadas.

Apesar de ser possível observar a presença de todas as mesmas espécies em ambos os pontos do revestimento formado, é possível observar diferenças nos percentuais mássicos e um pico acentuado de potássio no ponto 1 o que confirma a presença desse elemento em maiores quantidades no filme mais denso formado.

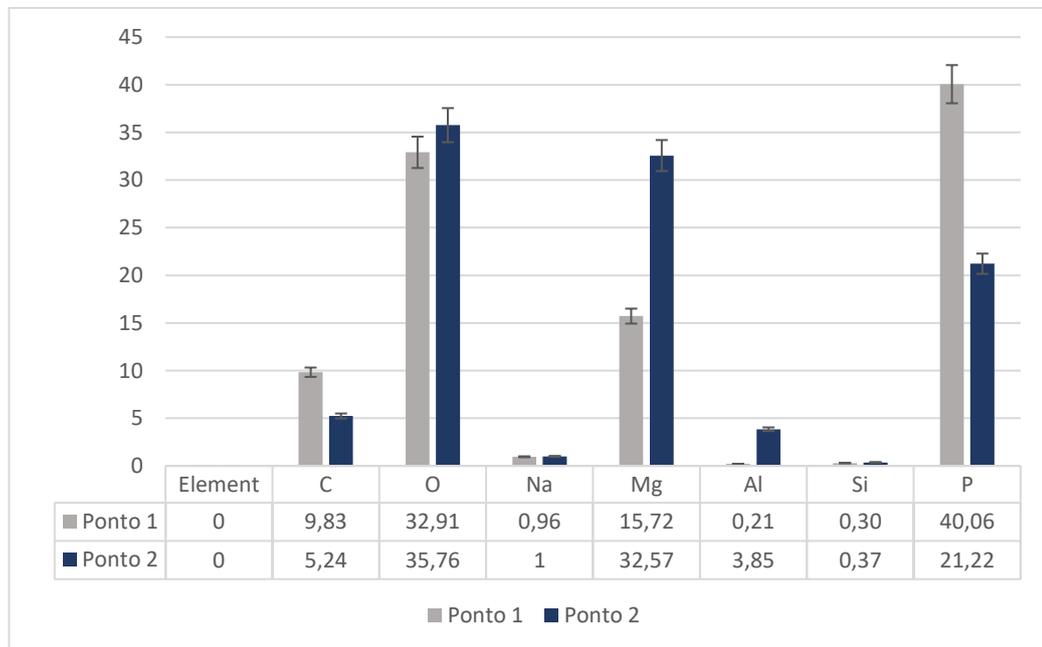
Figura 19 - Espectro EDS da amostra anodizada com hexametáfosfato de sódio sem zeólitas dispersas a) no ponto 1 e b) no ponto 2 da Figura 18 d)





Fonte: Própria autora.

Figura 20 - Gráfico de percentual em massa dos elementos químicos encontrados no espectro EDS da amostra anodizada sem zeólitas dispersas

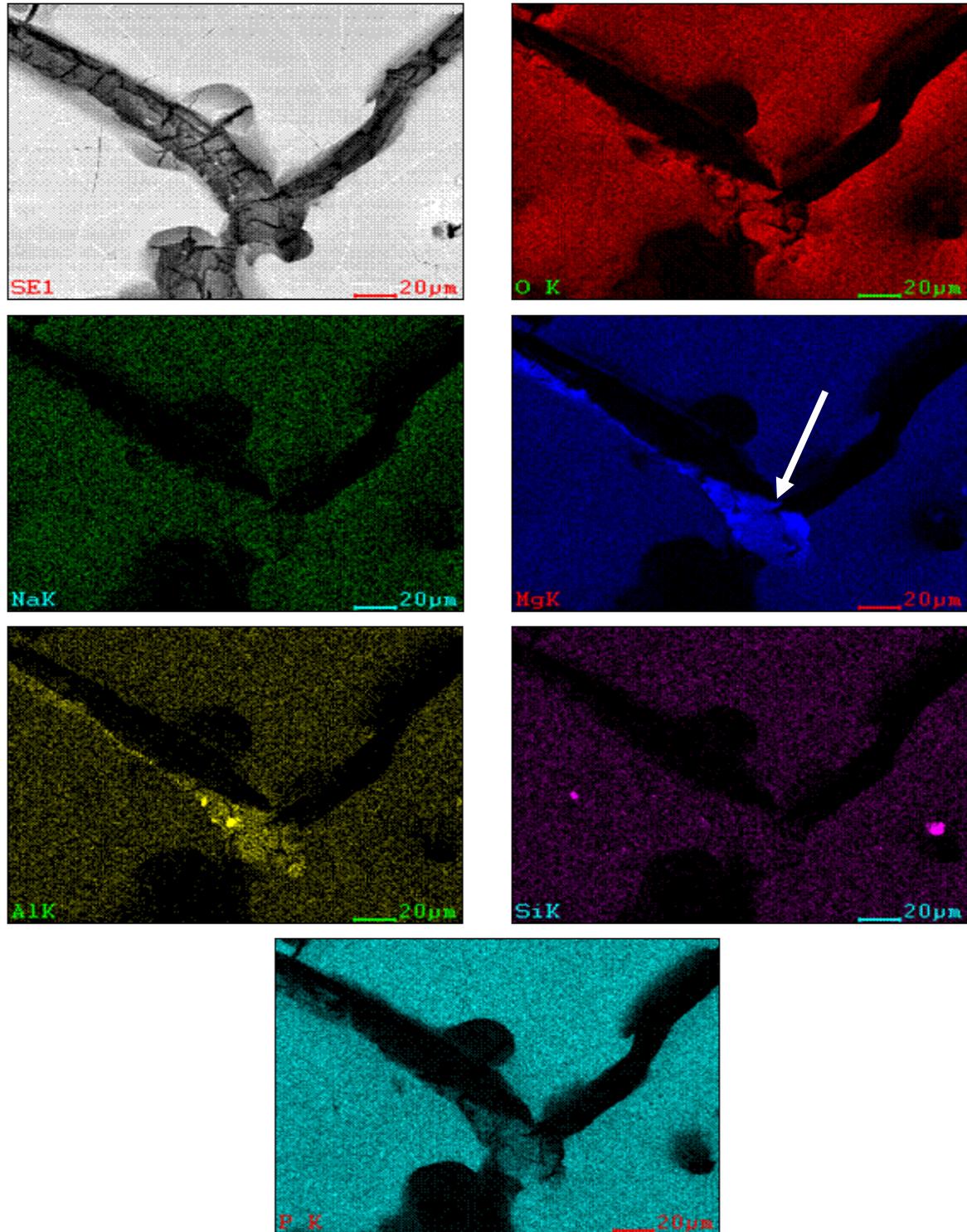


Fonte: Própria autora.

Além dos dados em gráficos, a análise por EDS gera os mapas químicos que podem ser observados na Figura 21. Nessas Figuras é possível observar que as partes mais brilhantes e coloridas apresentam maiores concentrações de cada um dos elementos. Por exemplo, na

imagem que mostra o Mg é possível observar muito mais brilho na região interna da fissura do filme mais denso formado.

Figura 21 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da amostra sem zeólitas dispersas em ampliação de 1500 vezes

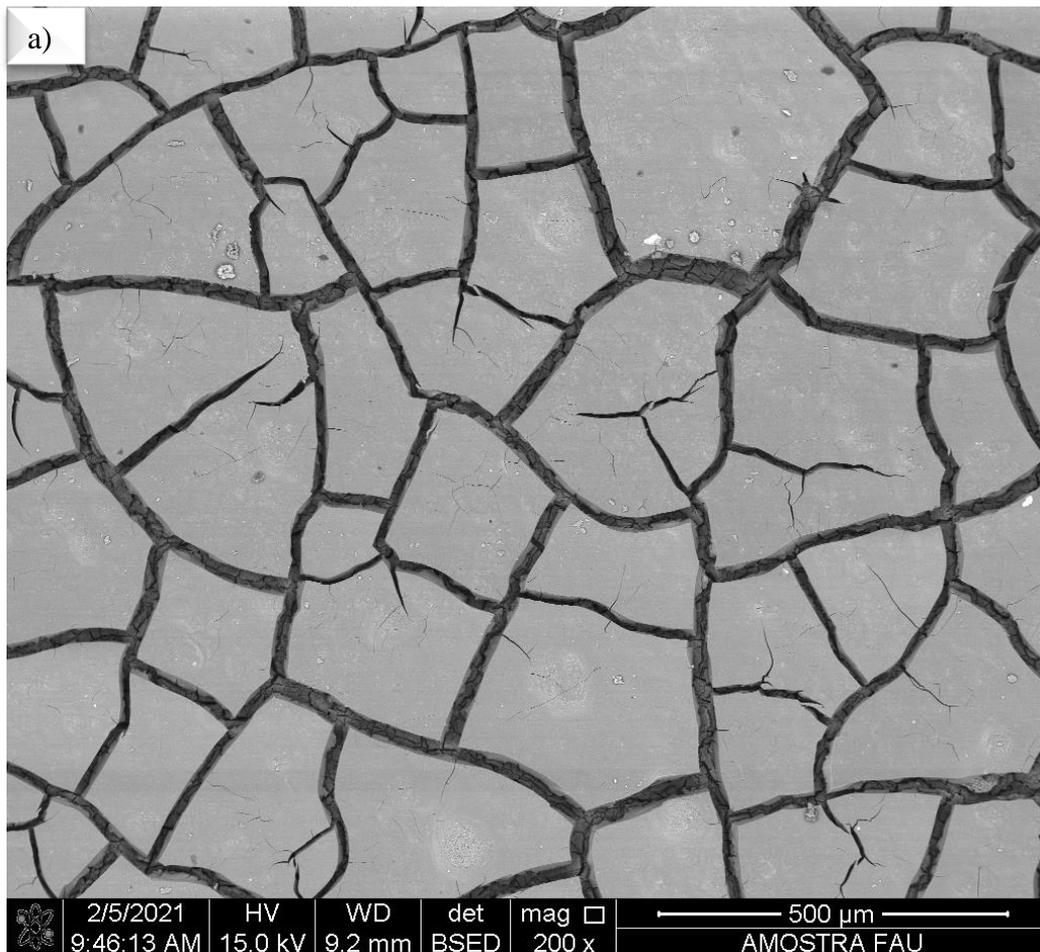


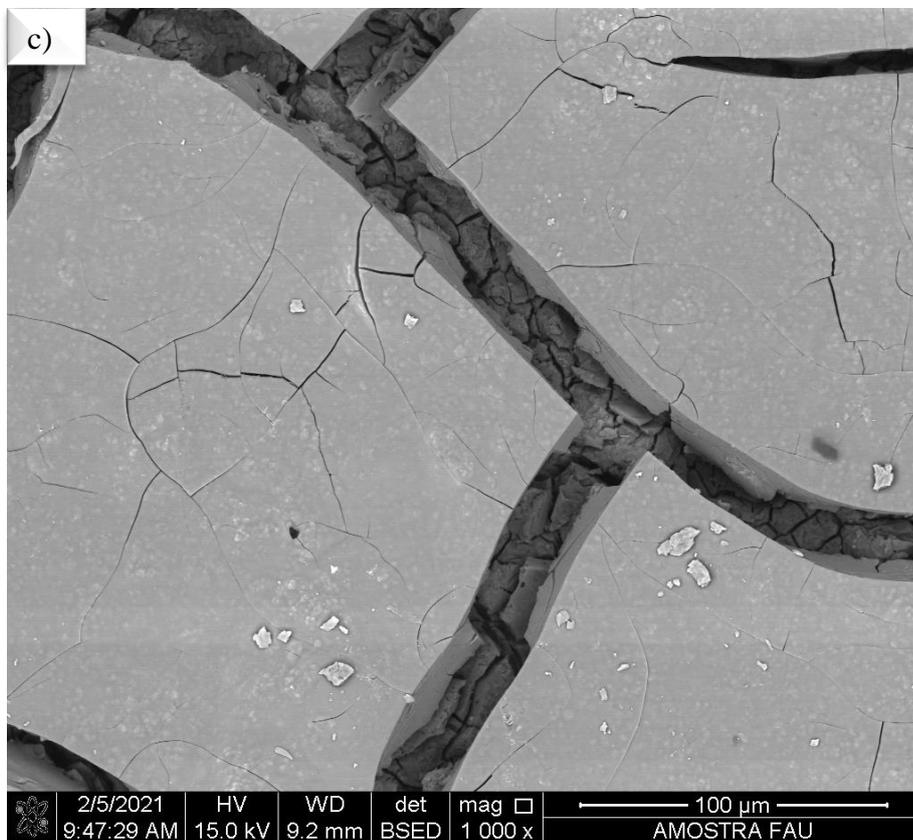
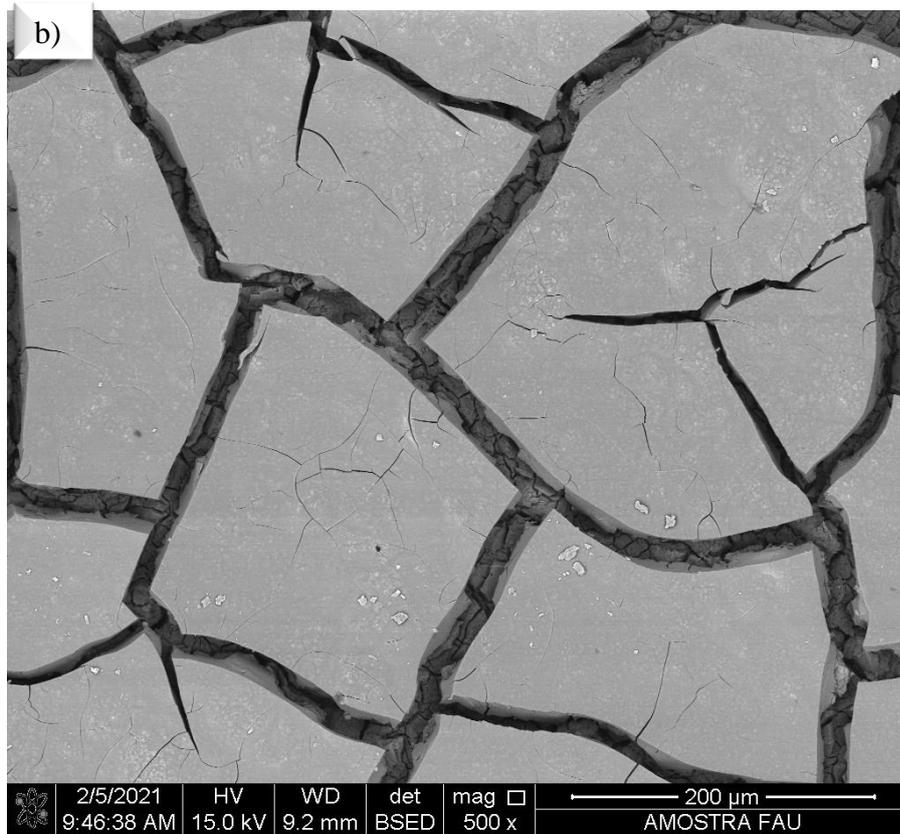
Fonte: Própria autora.

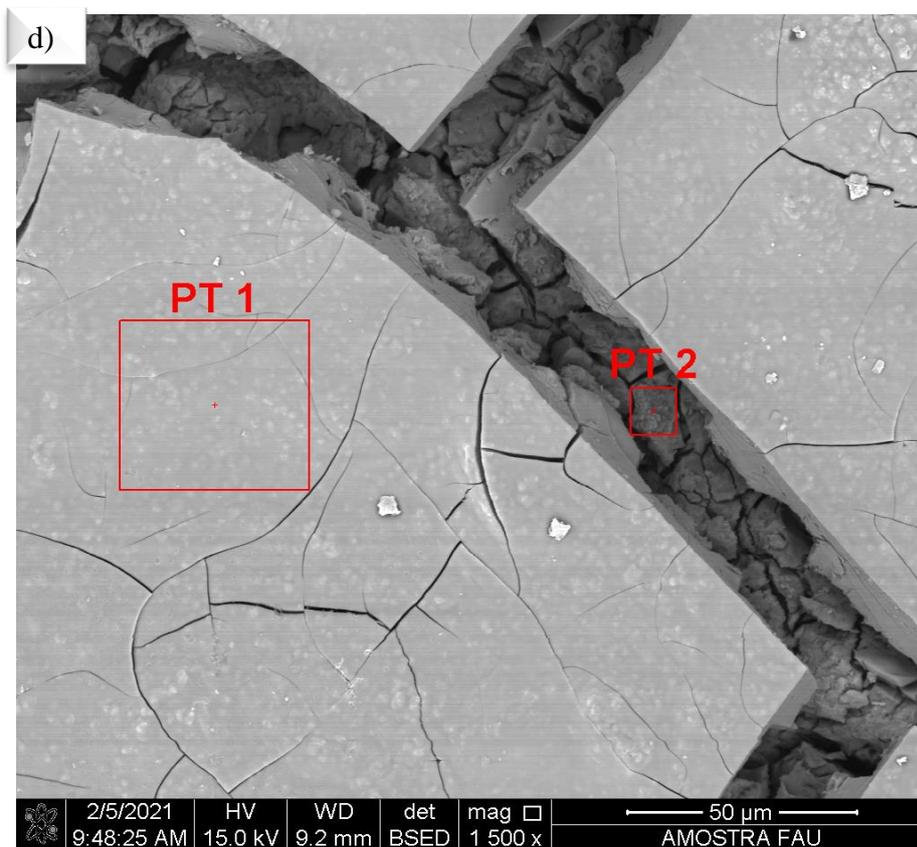
5.1.4. Análises morfológicas por MEV do substrato metálico após o processo de anodização com zeólitas do tipo Faujasita dispersas

Nas Figuras 22 a), b), c) e d) é possível observar a análise de MEV realizada na amostra que foi anodizada à 90V com zeólitas Faujasita em solução juntamente com o hexametáfosfato de sódio como eletrólito em aplicações de 200, 500, 1000 e 1500 vezes. Em todas as ampliações realizadas as imagens obtidas apresentaram morfologia muito similar àquela encontrada nas análises sem zeólitas dispersas no eletrólito, são encontradas rachaduras similares, um filme mais espesso e denso formado acima e um filme mais fino na parte de dentro. Fato curioso que pode ser mais bem discutido a partir da análise de EDS mostrada nas Figuras 23 e 24.

Figura 22 - Imagens de topo de MEV e EDS da liga AZ31 anodizada em solução com zeólitas do tipo faujasitas dispersas em ampliações de 200x (a), 500x (b), 1000x (c) e 1500x (d).







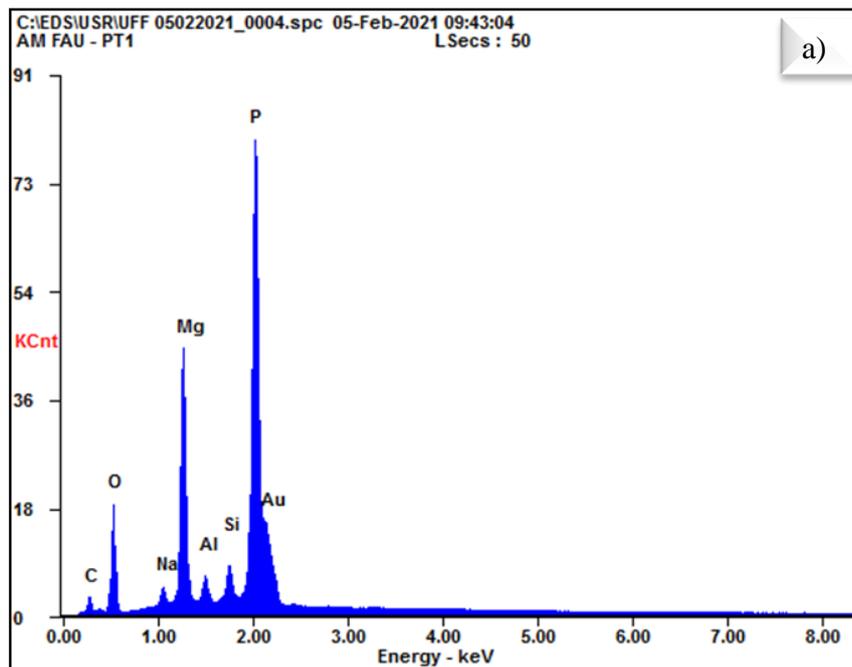
5.1.5. Análises da composição química por EDS do substrato metálico após o processo de anodização com eletrólito contendo hexametáfosfato de sódio com zeólitas do tipo Faujasita dispersas.

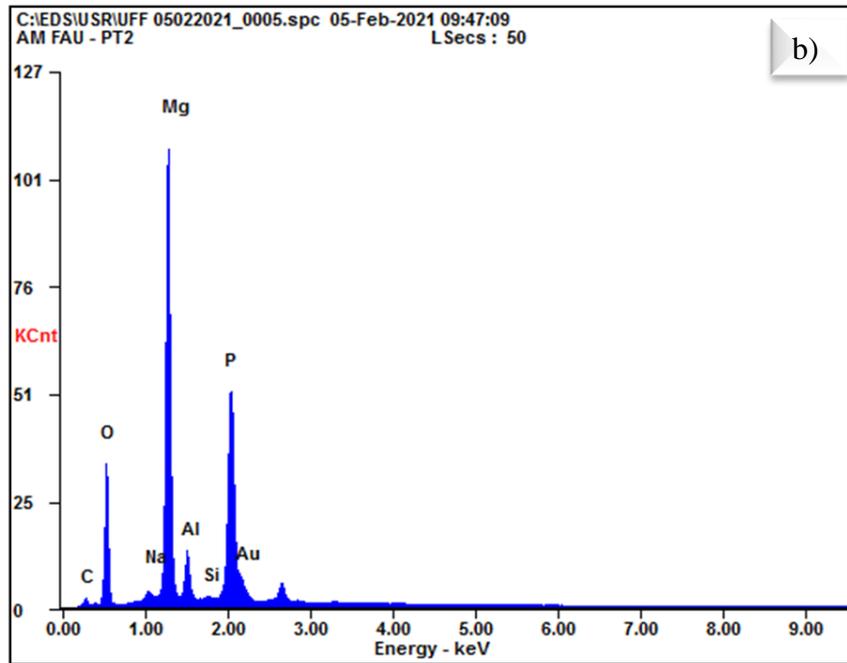
As análises de EDS confirmam quais componentes químicos estão presentes na amostra anodizada com zeólitas do tipo Faujasita que foram dispersas no eletrólito durante a anodização. Como pode ser visto na Figura 23 para o Ponto 1 a) e o Ponto 2 b) (ambos os pontos podem ser identificados na Figura 22 d) do tópico acima 5.1.4) e os resultados em percentuais mássicos foram compilados na Figura 24. Essas Figuras mostram a presença das mesmas espécies presentes na amostra anodizada sem zeólitas dispersas no ponto 5.1.3 que são: Mg, Si, Al, Na, P, O, C e Au.

Nesses resultados é possível observar que também houve diferença nos percentuais mássicos e um pico acentuado de potássio no ponto 1 nas mesmas proporções que a análise discutida em 5.1.3. Neste ponto, é possível inferir que as zeólitas do tipo Faujasita não aderiram ao revestimento por não haver diferenças significativas na dispersão dos elementos nos mapas químicos e nem na análise de MEV. As zeólitas do tipo Faujasita não apresentaram aderência após o processo de anodização porque algum efeito impediu a eletrodeposição do revestimento

formado na liga AZ31. De acordo com (LIU, LI, *et al.*, 2016) e (BENNETT e SMITH, 1969) as zeólitas desse tipo podem ter sido inativadas devido ao posicionamento de íons Na^+ presentes no eletrólito durante a anodização, como pode ser visto no esquema mostrado na Figura 24 b). Os cátions de sódio apresentam tamanho de raio iônico menor do que o tamanho das cavidades das zeólitas que são de 0,74 nm e 1,3 nm. Dessa forma, ao inserir as zeólitas na solução, os íons de sódio tornaram as zeólitas neutras ou ainda positivas, sendo a causa pela não aderência das zeólitas devido a repulsão das zeólitas durante a aplicação do potencial que tornou o substrato positivo. Esta ausência de zeólitas no revestimento explica o fato dos resultados contendo apenas hexametáfosfato de sódio e contendo também zeólita Faujasita serem muito parecidos.

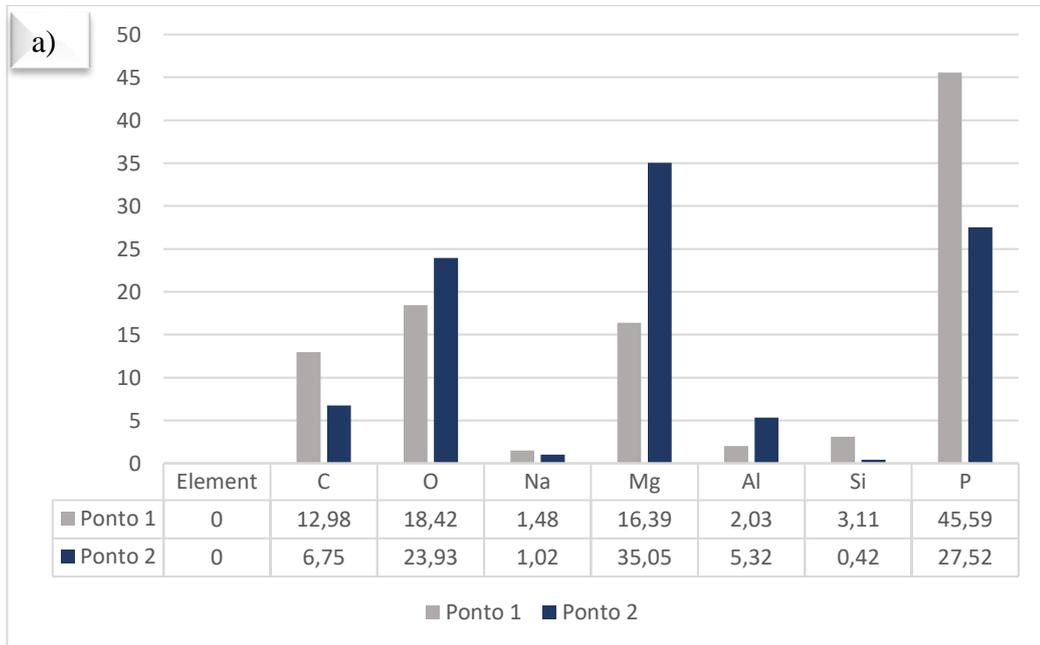
Figura 23 - Espectro EDS da amostra anodizada com hexametáfosfato de sódio com zeólitas Faujasita dispersas no ponto 1 (a) e no ponto 2 (b)

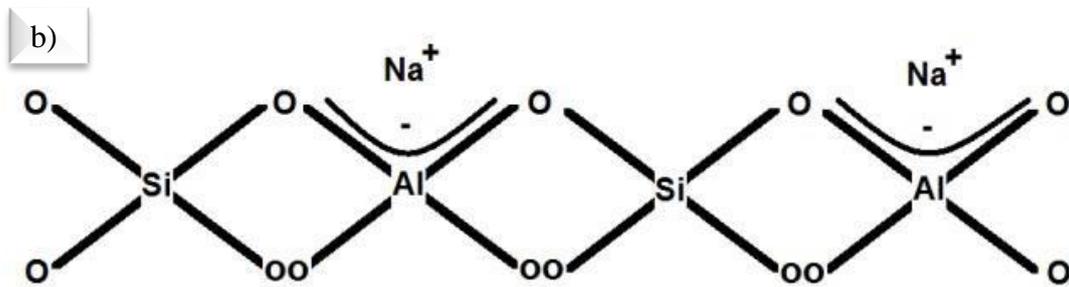




Fonte: própria autora.

Figura 24 – a) Gráfico de percentual em massa dos elementos químicos encontrados no espectro EDS da amostra anodizada com zeólitas do tipo Faujasita dispersas; b) Esquema de desativação das Faujasitas



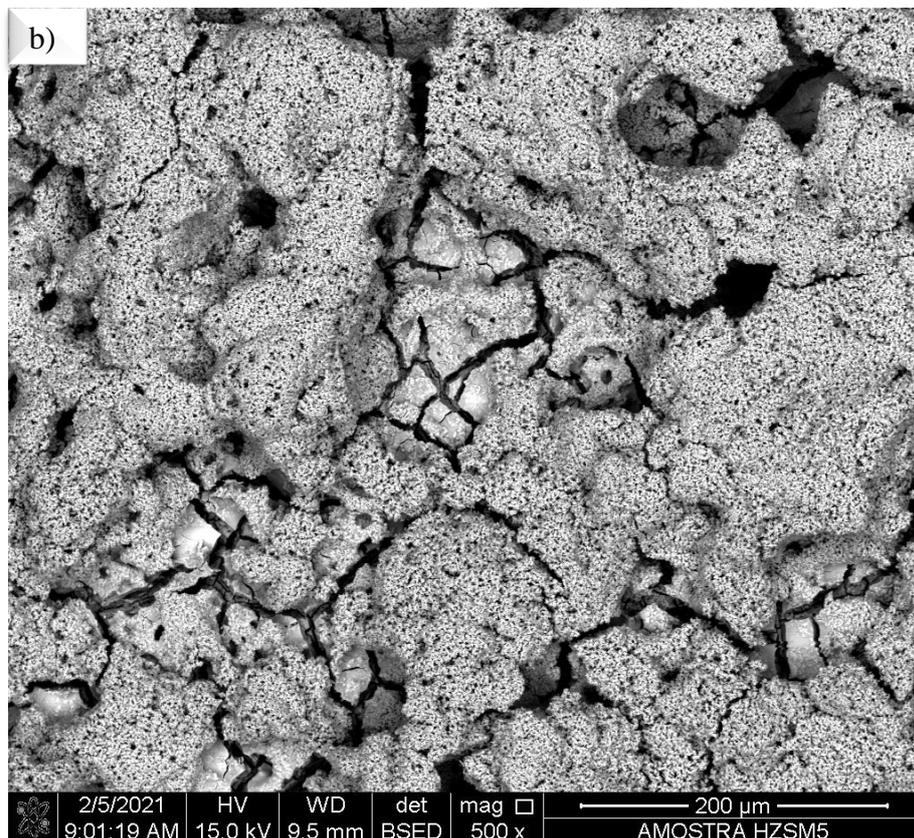
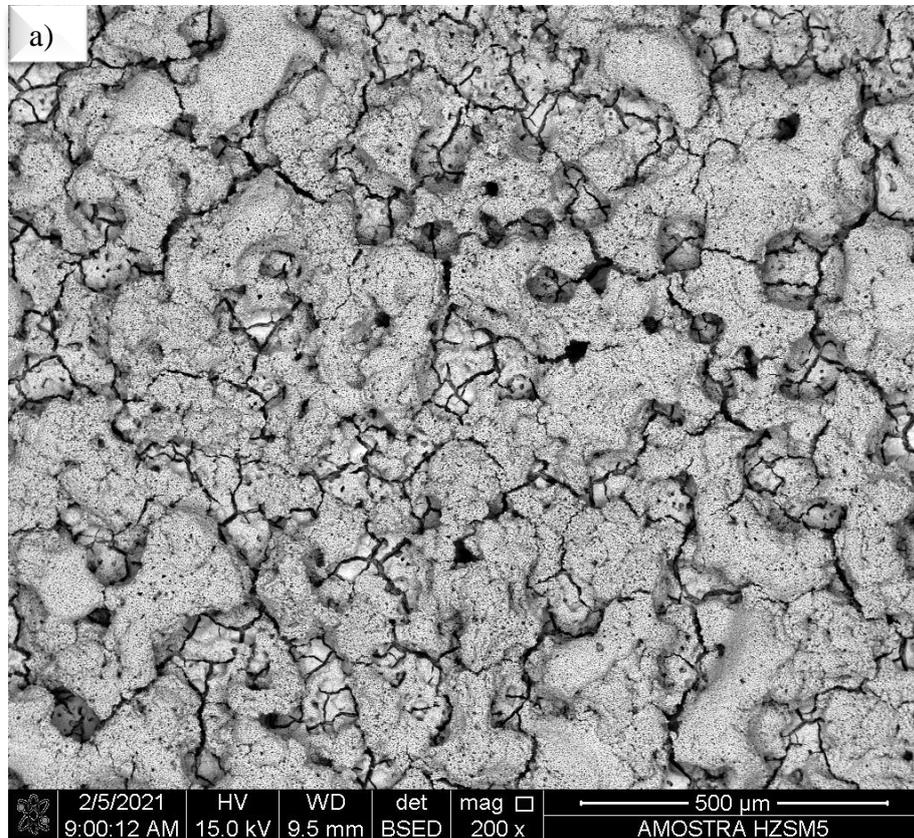


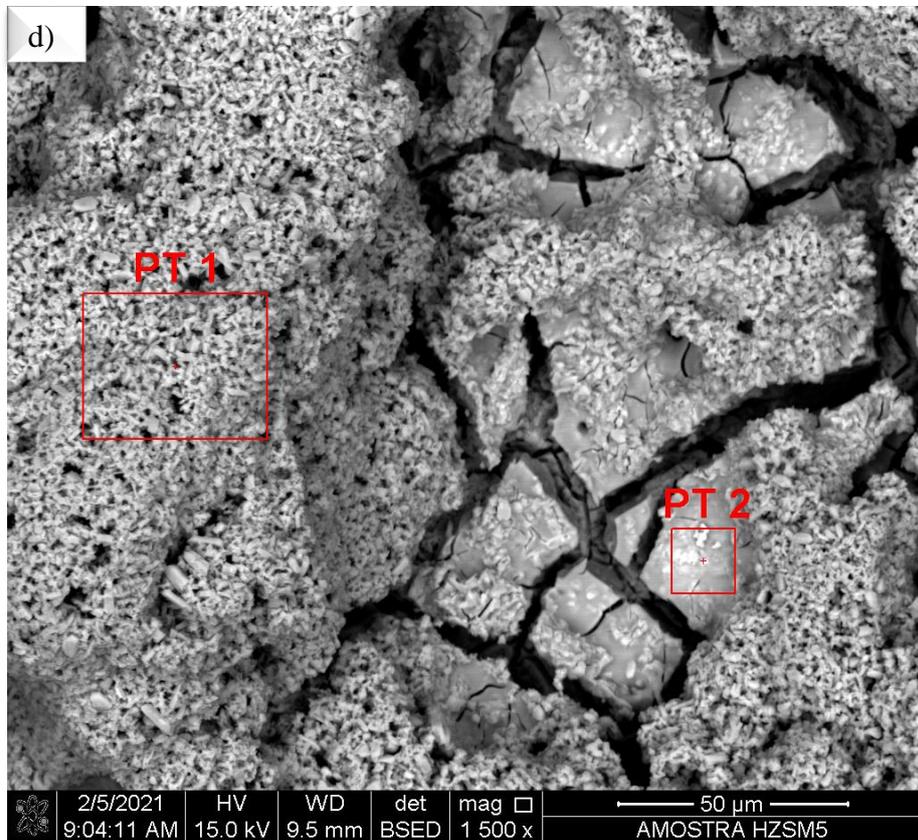
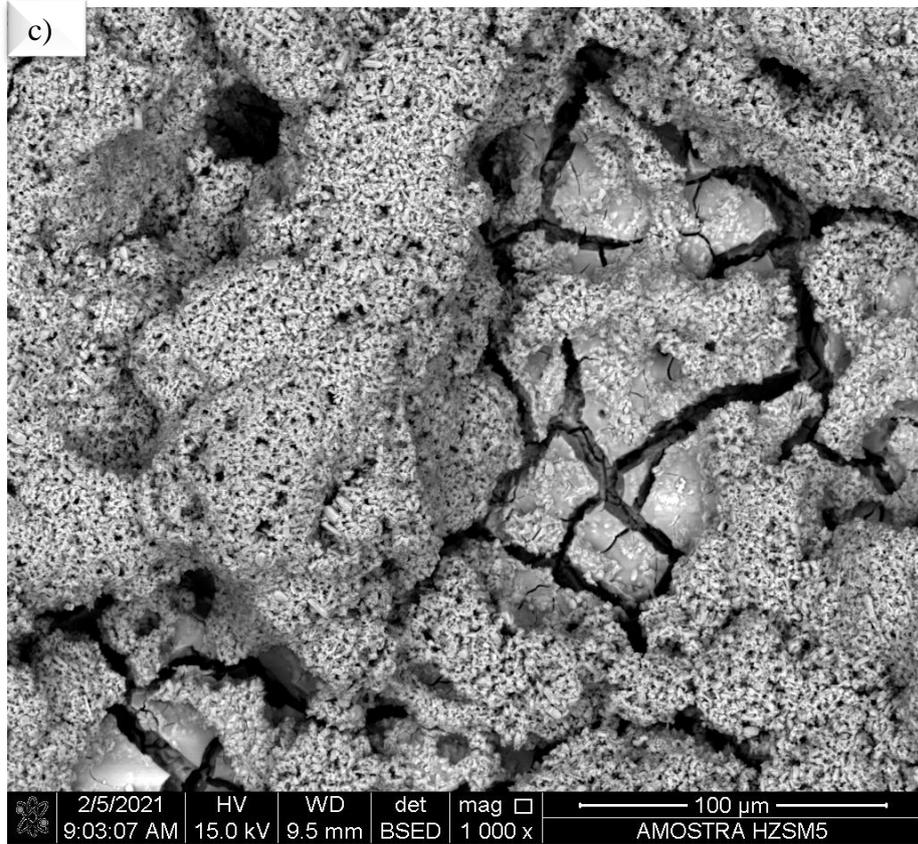
Fonte: própria autora.

5.1.6. Análises morfológicas por MEV do substrato metálico após o processo de anodização com zeólitas do tipo HZSM-5 dispersas

Na Figura 25 a), b), c) e d) é possível observar a análise de MEV realizada na amostra que foi anodizada à 90V com zeólitas HZSM-5 em solução juntamente com o hexametáfosfato de sódio como eletrólito em ampliações de 200, 500, 1000 e 1500 vezes. Nessas imagens há uma semelhança com as imagens das análises apresentadas nos pontos 5.1.3 e 5.1.5, onde em uma região mais próxima à superfície do substrato há uma camada fina e bastante craquelada, seguida de uma camada mais densa e com rachaduras maiores de coloração cinza mais clara. No entanto, nessas amostras contendo zeólitas HZSM-5, é possível observar uma camada bastante rugosa (visto no ponto 1 da Fig.25 d) além das outras duas camadas, sendo uma de fosfatos provenientes do eletrólito e outra de magnésio dentro das rachaduras. Pode-se inferir, no primeiro momento que essa rugosidade é proveniente da incorporação das zeólitas HZSM-5 no filme anodizado. Esse aspecto rugoso traz uma melhoria interessante para a aplicação da liga AZ31 para aplicações biomédicas, especialmente como biomateriais para implantes ósseos em seres, onde há uma interface entre o organismo e o biomaterial. A rugosidade dos revestimentos formados pode auxiliar a fixação do implante nos ossos e gerar efeitos positivos em sua regeneração, auxiliando o crescimento direcionado no entorno da liga revestida (LUZ, 2013) (CALABRESE e PROVERBIO, 2019).

Figura 25 - Imagens de topo de MEV e EDS da liga AZ31 anodizada em solução com zeólitas do tipo HZSM-5 dispersas em ampliações de 200x (a), 500x (b), 1000x (c) e 1500x (d).



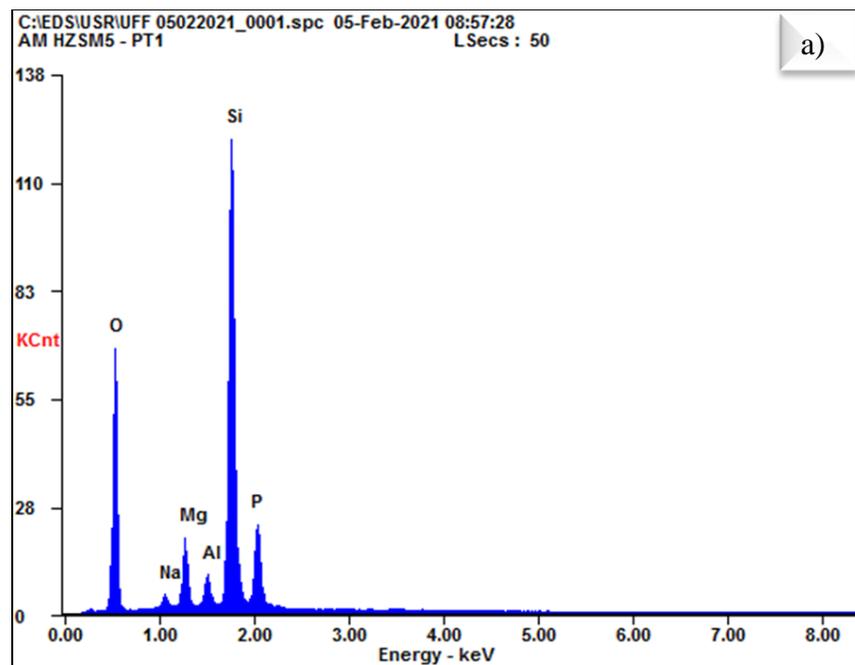


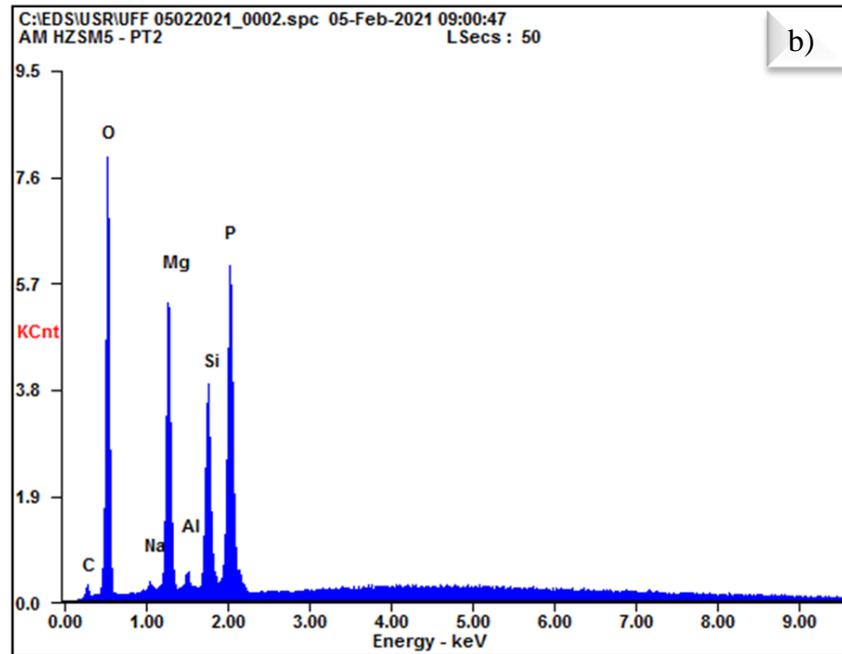
Fonte: própria autora.

5.1.7. Análises da composição química por EDS do substrato metálico após o processo de anodização com eletrólito contendo hexametáfosfato de sódio com zeólitas do tipo HZSM-5 dispersas

As análises de EDS foram realizadas nos pontos mostrados na Figura 25 d) do tópico acima 5.1.6 para os pontos 1 e 2 e os resultados podem ser vistos na Figura 26 a) e b), além dos dados da composição química em percentuais mássicos foram compilados na Figura 27. Foram identificadas as presenças das mesmas espécies presentes na amostra anodizada sem zeólitas dispersas discutidas no ponto 5.1.3 e com zeólitas Faujasita discutidas no ponto 5.1.5 que são: Mg, Si, Al, Na, P, O e C, com exceção do Au, por ter sido utilizado apenas para a análise e apresentar quantidades ínfimas ao ponto de não ter sido detectado. Nesses resultados é possível observar que também houve diferença nos percentuais mássicos. Ao analisar primeiro o ponto 2 que se parece muito com a morfologia vista no MEV dos pontos 5.1.3 e 5.1.5, é possível observar quantidades similares de todas as espécies. No entanto, no ponto 1, que é a região mais porosa vista no MEV da Figura 26 d), a quantidade de P é quase metade do ponto 2 e as quantidades de Si e O são muito maiores e perceptíveis do que no ponto 2 nos pontos 5.1.3 e 5.1.5.

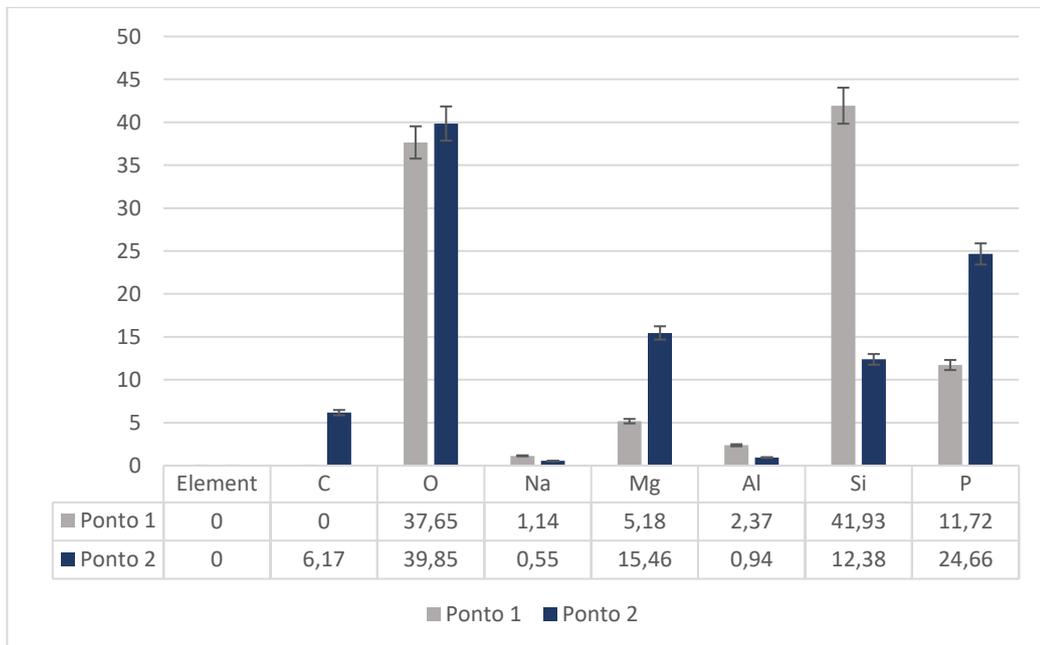
Figura 26 - Espectro EDS da amostra anodizada com hexametáfosfato de sódio com zeólitas HZSM-5 dispersas no ponto 1 (a) e no ponto 2 (b)





Fonte: própria autora.

Figura 27 - Gráfico de percentual em massa dos elementos químicos encontrados no espectro EDS da amostra anodizada com zeólitas do tipo HZSM-5 dispersas

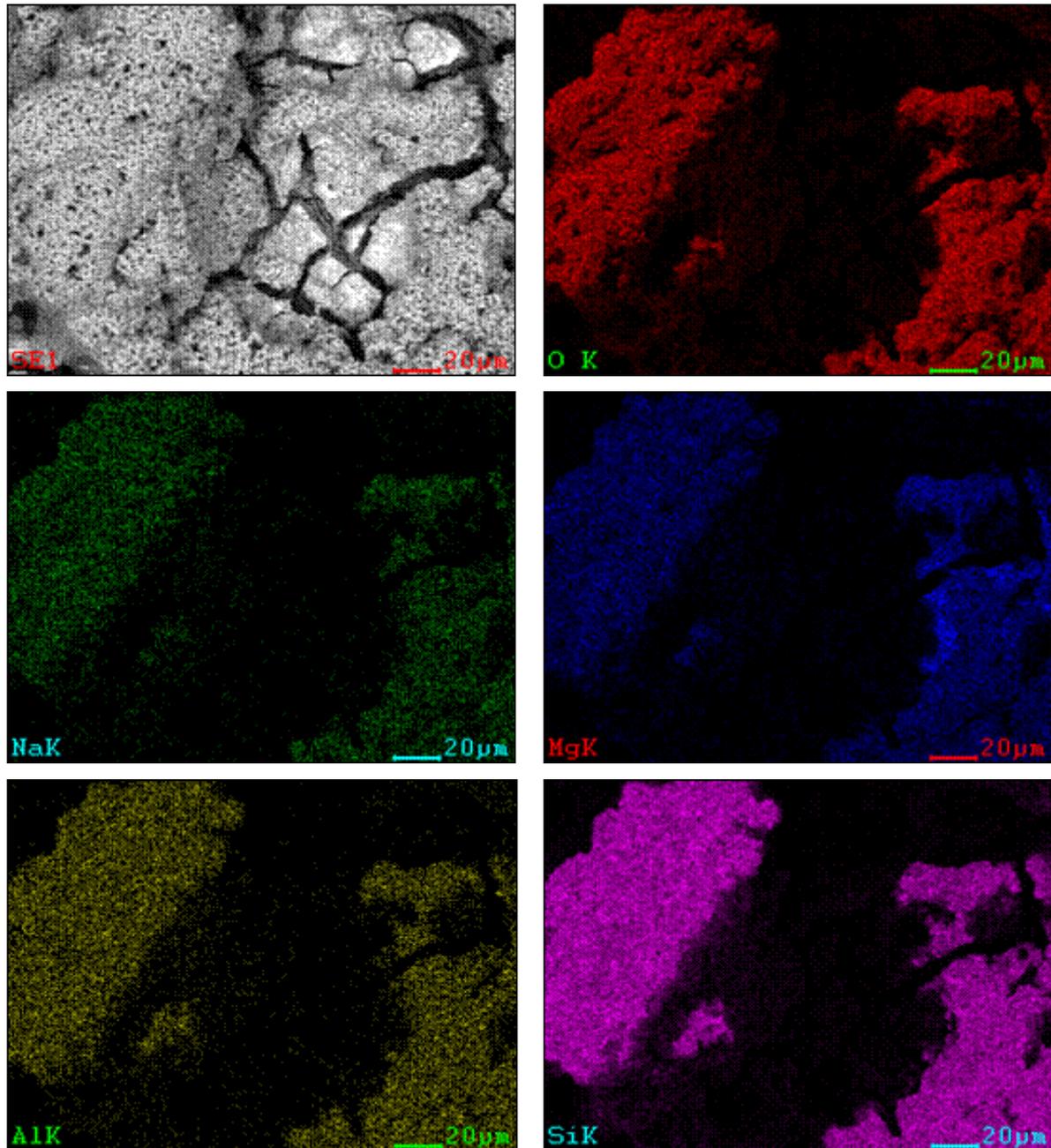


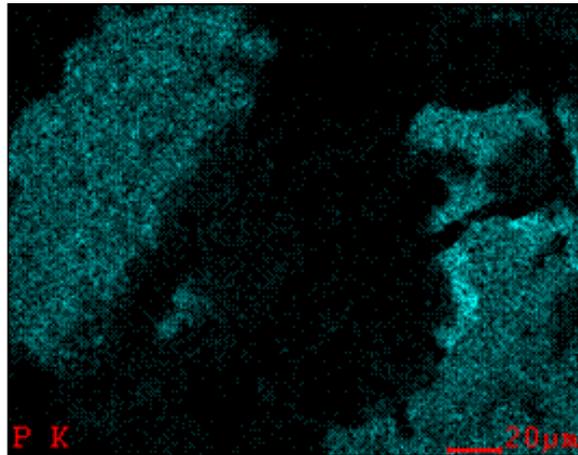
Fonte: própria autora.

Na Figura 28 que mostra os mapas químicos resultantes da análise de EDS da amostra anodizada com zeólitas HZSM-5 dispersas, é possível observar todos os elementos presentes. Vale ressaltar que na região mais porosa pode-se perceber também nessas imagens as regiões

com maiores teores de Si (mapa de cor roxa) e O (mapa de cor vermelha). Com esses resultados é possível inferir que as zeólitas do tipo HZSM-5 aderiram ao revestimento anodizado.

Figura 28 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da amostra com zeólitas HZSM-5 dispersas em ampliação de 1500 vezes





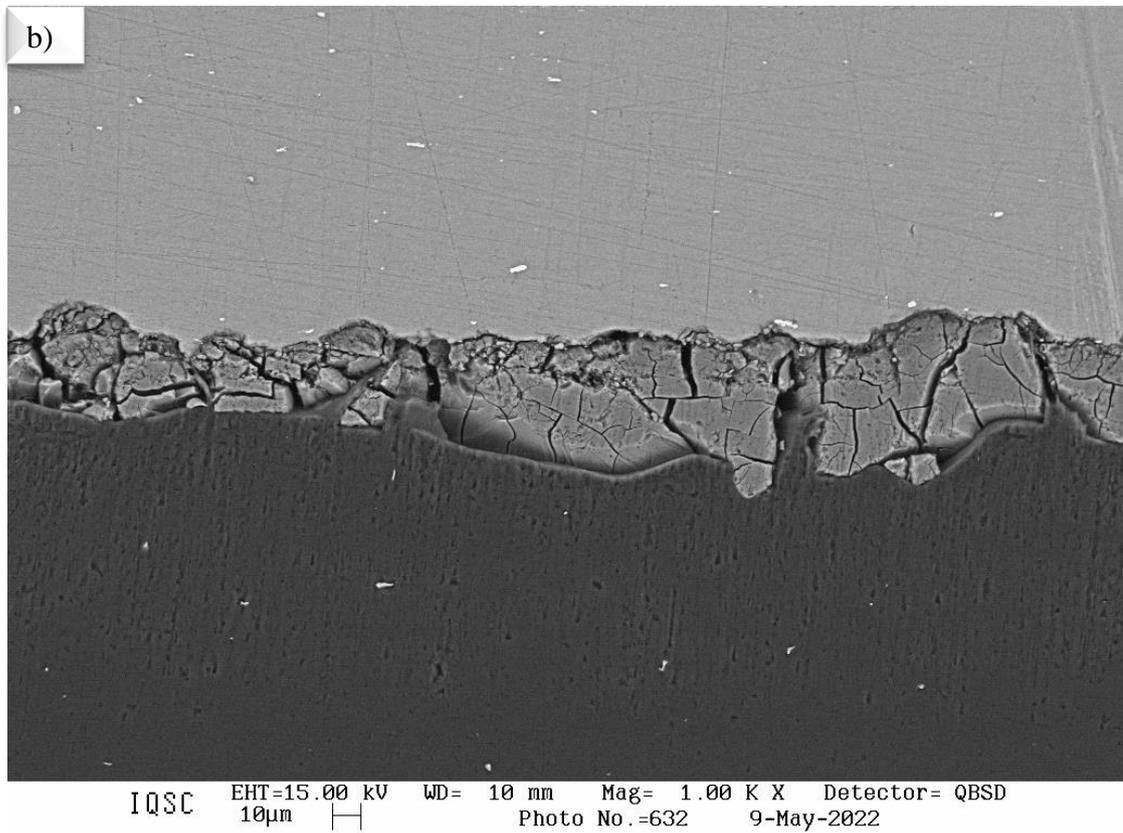
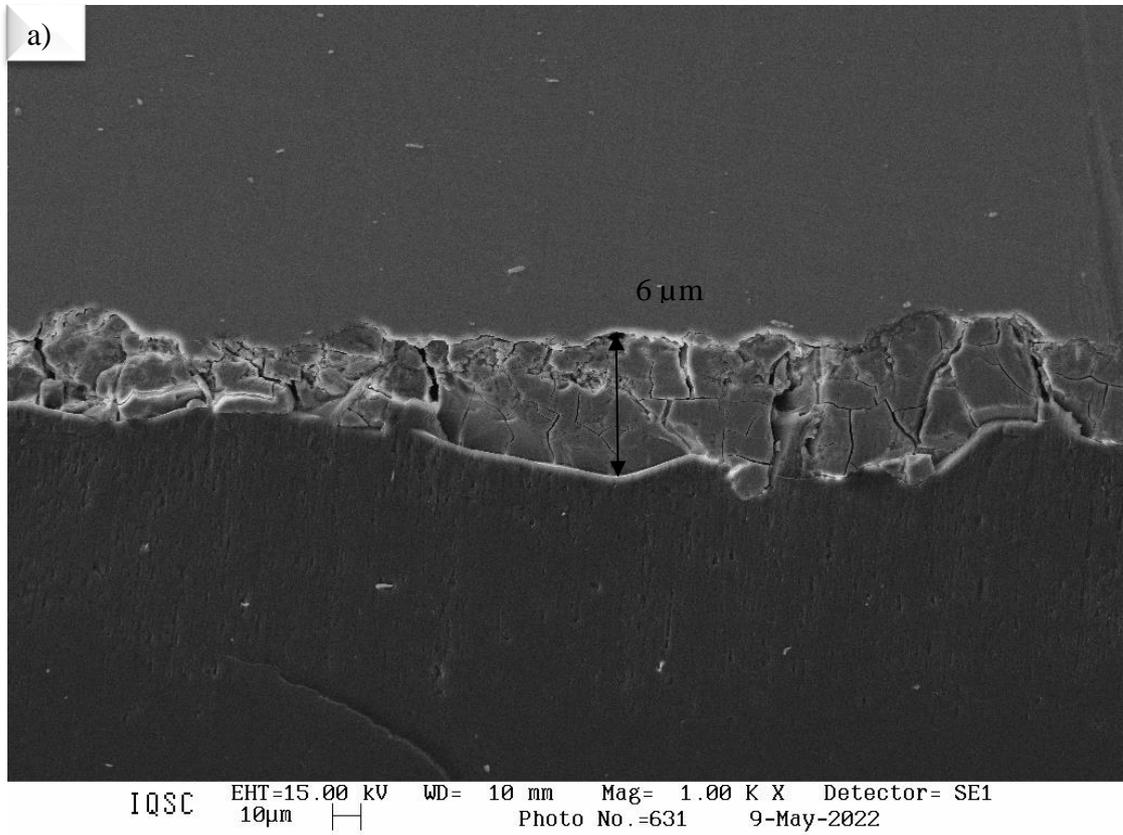
Fonte: Própria autora.

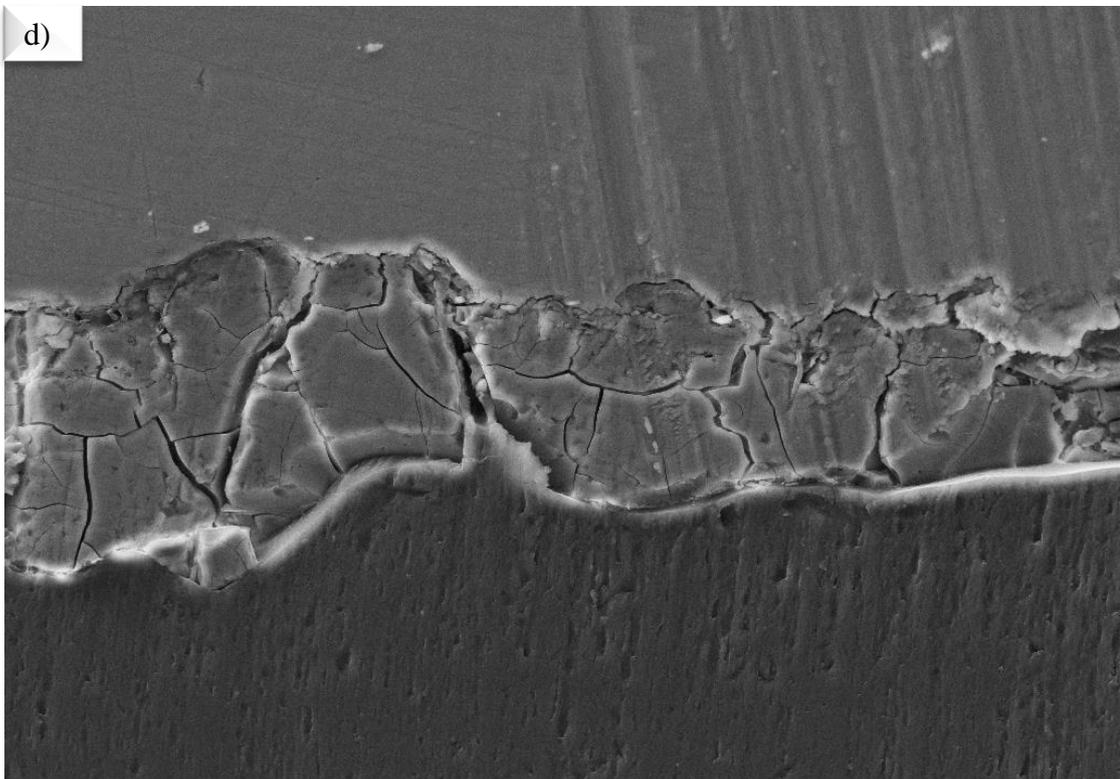
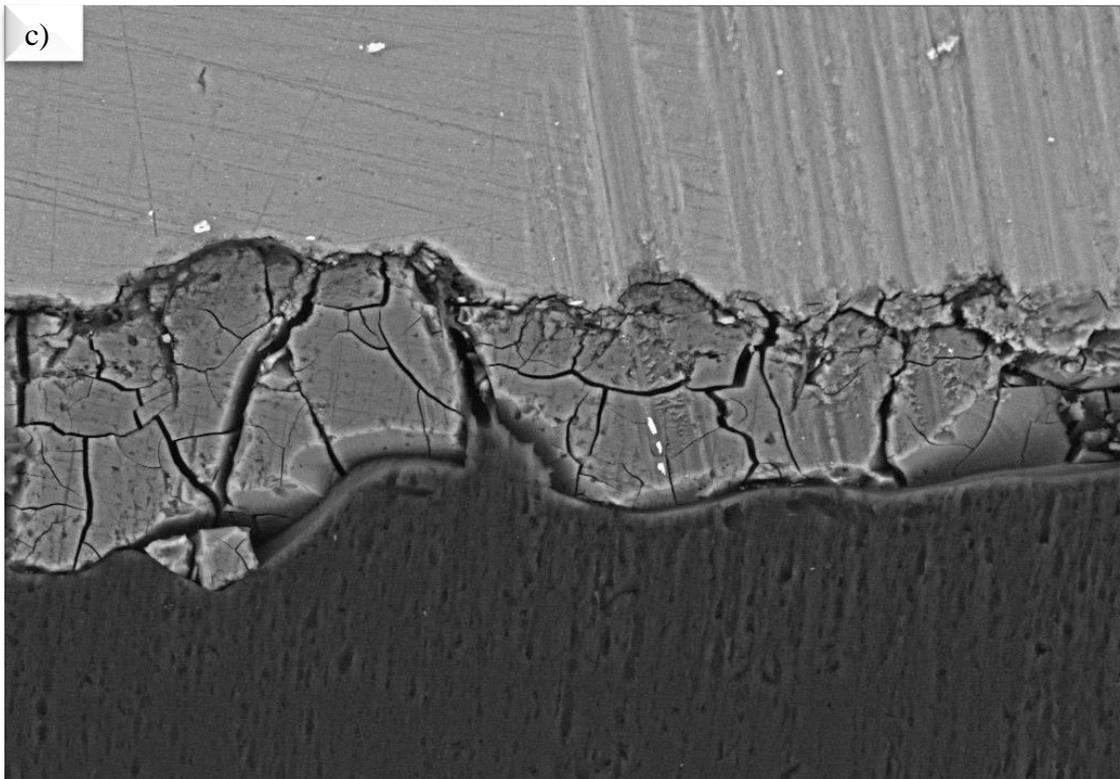
5.1.8. Análises morfológicas por MEV dos cortes transversais do substrato metálico após o processo de anodização das amostras sem zeólitas

Além das análises realizadas no topo das amostras foram realizadas análises de MEV dos cortes transversais das amostras sem zeólitas para maior entendimento e para comparação dos filmes formados. Na Figura 29 a), b), c) e d) é possível ver os resultados sem zeólitas dispersas em ampliações de 100, 5000, 1000 e 5000 vezes. Nessas imagens é possível observar um filme rígido, denso e com grandes rachaduras por toda a sua extensão interna o que já foi discutido na seção 5.1.1, porém antes só se tinha a visão da rachadura nas análises de topo.

Como os revestimentos deste trabalho tem por objetivo serem utilizados como proteção contra a corrosão em meios fisiológicos, existem características importantes a serem consideradas e observadas nessas imagens. A primeira delas é que o revestimento apresenta poucos poros superficiais que podem dificultar o crescimento dos ossos e em segundo lugar, por apresentar essas rachaduras em sua superfície e extensão é possível que esses sejam pontos de diferença de potencial onde a corrosão seja favorecida, diminuindo o tempo de resistência do substrato e aumentando a taxa de degradação no corpo o que dificultaria a regeneração óssea desejada para tais implantes (LUZ, 2013).

Figura 29 - Imagens transversais de MEV da liga AZ31 anodizada em solução sem HZSM-5 dispersa. Ampliações de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 5000x (d)



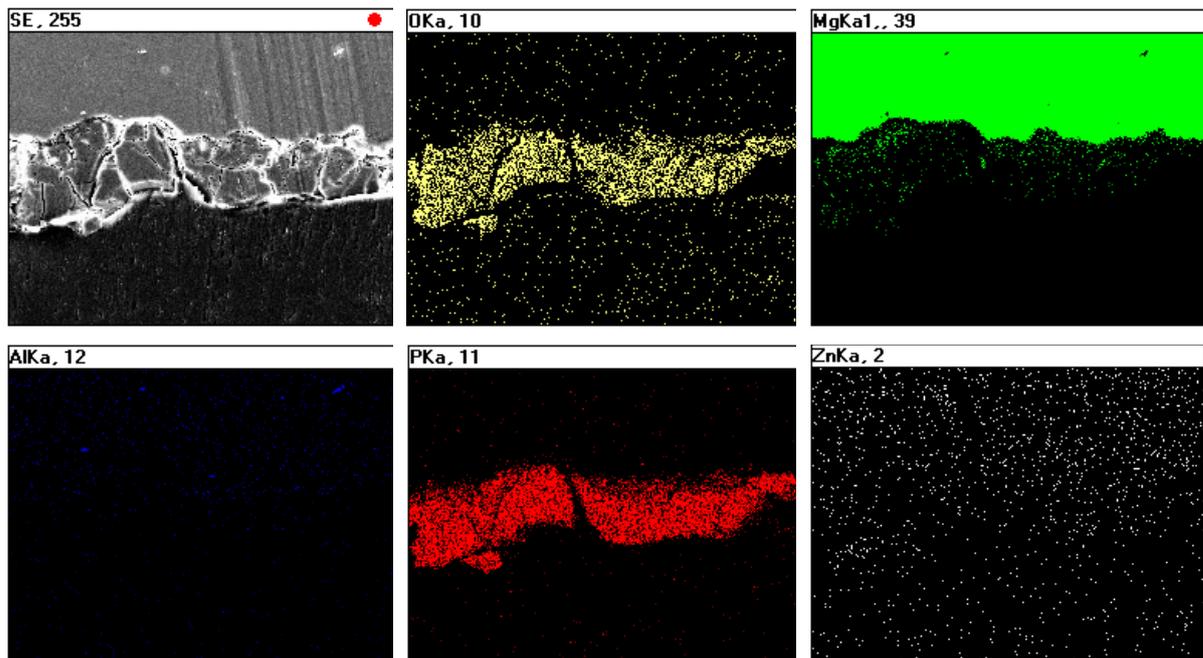


Fonte: Própria autora.

5.1.9. Análises morfológicas por EDS dos cortes transversais do substrato metálico após o processo de anodização das amostras sem zeólitas HZSM-5 dispersas

A Figura 30 mostra os mapas químicos resultantes da análise de EDS da amostra de corte transversal que foi anodizada sem zeólitas dispersas. Nessas imagens é possível observar com mais detalhe que o material como um todo é formado por Mg, Zn, Al, e pode-se observar as características do revestimento formado. Este último, como outras análises de topo já haviam mostrado, é basicamente composto de alguns óxidos (O – mapa amarelado) de Mg (mapa verde) e em sua maior quantidade óxido de P (mapa vermelho).

Figura 30 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da amostra sem zeólitas dispersas em ampliação de 5000 vezes



Fonte: Própria autora.

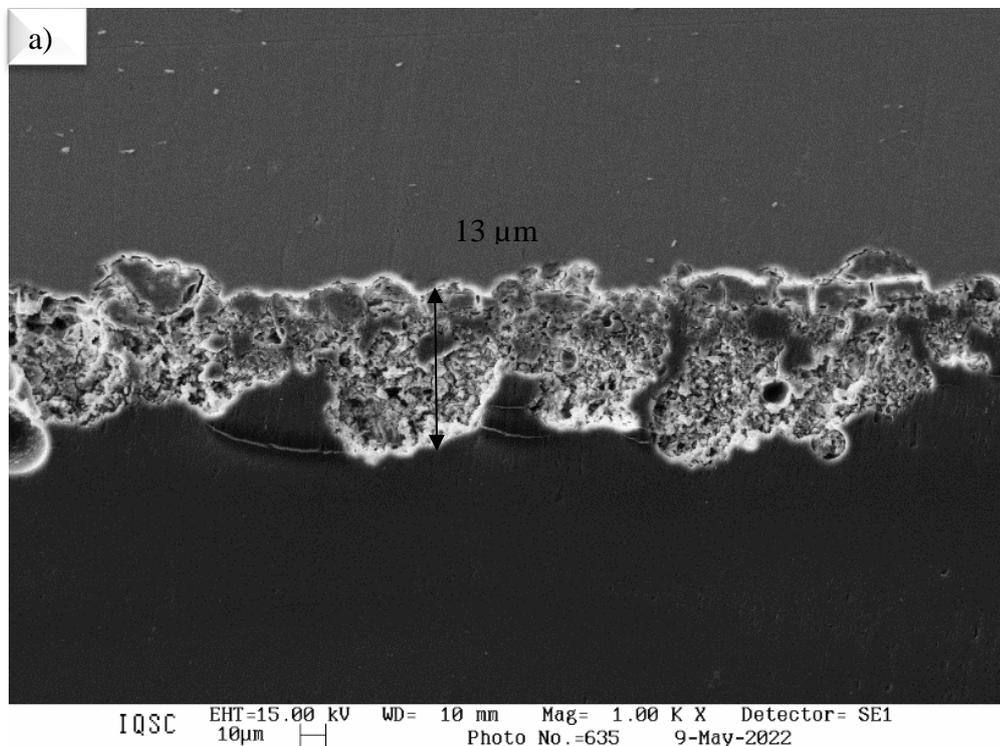
5.1.10. Análises morfológicas por MEV dos cortes transversais do substrato metálico após o processo de anodização das amostras com zeólitas HZSM-5 dispersas

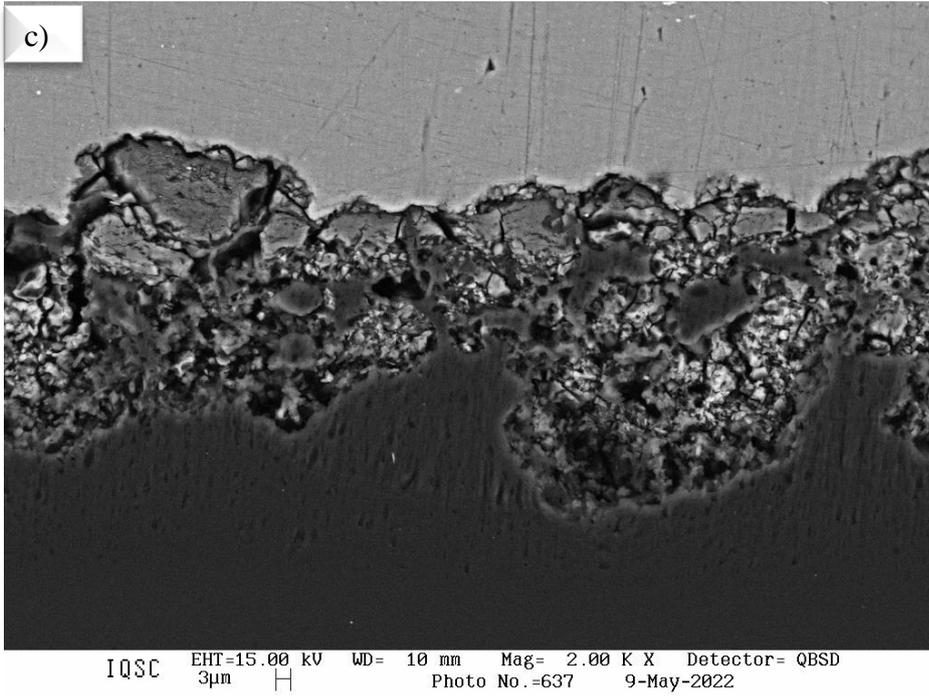
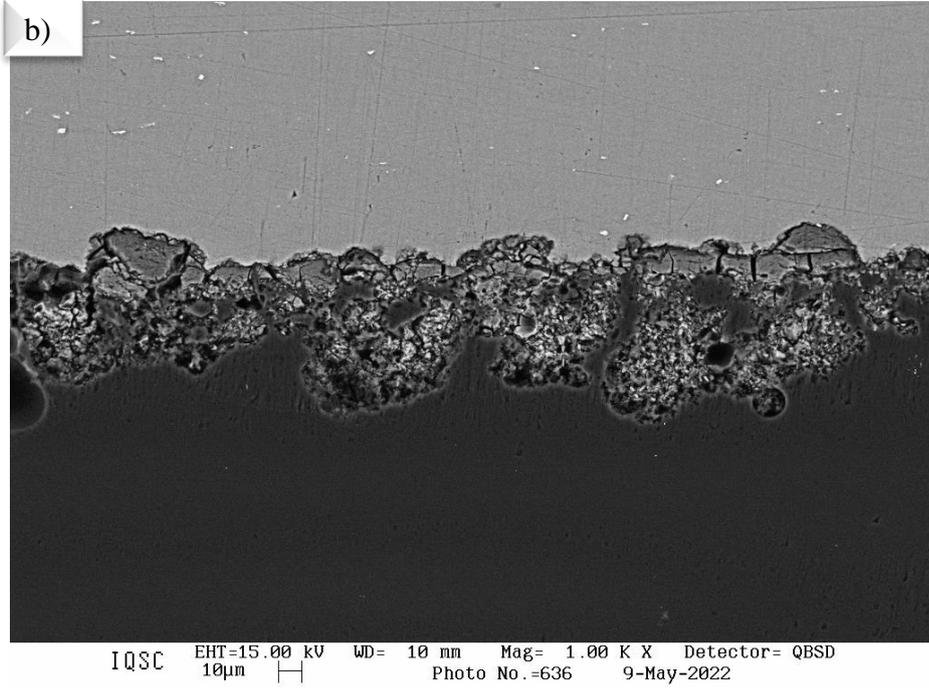
Além das análises realizadas no topo das amostras foram realizadas análises de MEV dos cortes transversais das amostras com zeólitas para maior entendimento e para comparação dos filmes formados. Na Figura 31 a), b), c) e d) é possível ver os resultados em ampliações de 100, 5000, 1000 e 5000 vezes, onde é possível observar um filme diferente daquele formado pelo hexametáfosfato de sódio. Agora, ao invés de um filme rígido, denso e com grandes

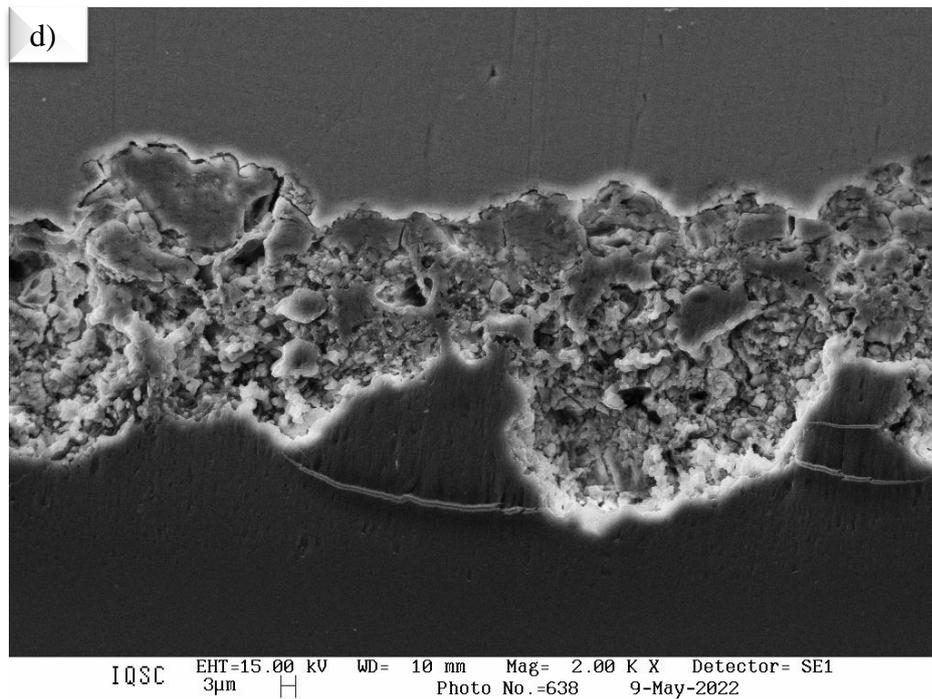
rachaduras, pode-se observar um filme compacto aderido ao revestimento com estrutura bastante porosa. Próximo à superfície do material, na camada mais interna do revestimento, é possível ver uma camada mostrada em branco, um pouco mais densa que foi caracterizada na análise de EDS na Figura 27 e no ponto 5.1.7 como sendo formada por óxidos de Mg e P. No entanto, acima e em maior extensão encontra-se um revestimento poroso formado por zeólitas.

Como os revestimentos deste trabalho tem por objetivo serem utilizados como proteção contra a corrosão em meios fisiológicos, existem características importantes a serem consideradas e observadas nessas imagens. A primeira delas é que o revestimento apresenta poucos poros superficiais que podem dificultar o crescimento dos ossos e em segundo lugar, por apresentar essas rachaduras em sua superfície e extensão é possível que esses sejam pontos de diferença de potencial onde a corrosão seja favorecida, diminuindo o tempo de resistência do substrato e aumentando a taxa de degradação no corpo o que dificultaria a regeneração óssea desejada para tais implantes (LUZ, 2013).

Figura 31 - Imagens transversais de MEV e EDS da liga AZ31 anodizada em solução com HZSM5 dispersa. Ampliações de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 5000x (d)





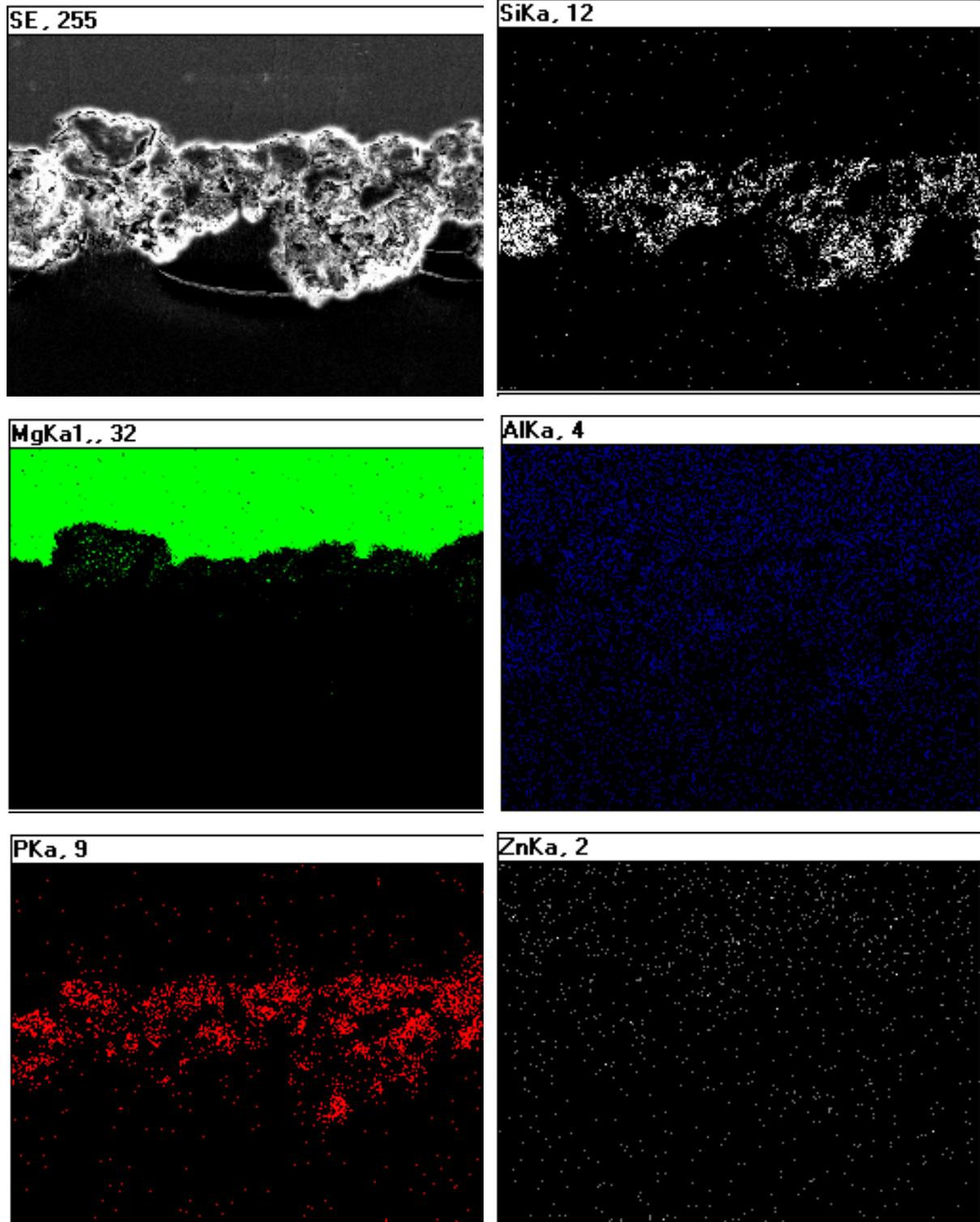


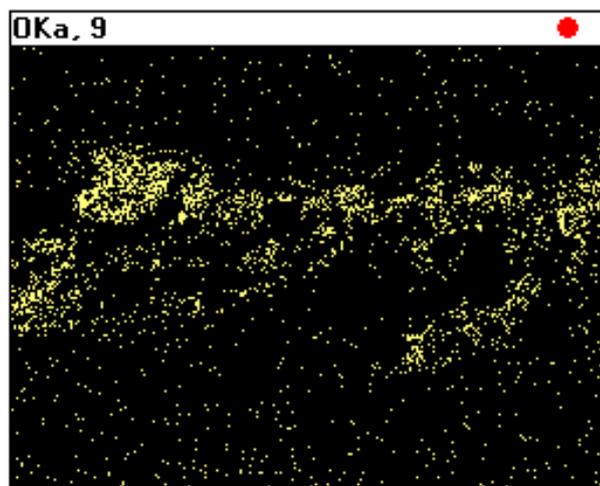
Fonte: Própria autora.

5.1.11. Análise morfológica por EDS dos cortes transversais do substrato metálico após o processo de anodização das amostras com zeólitas HZSM-5 dispersas

A Figura 32 mostra os mapas químicos resultantes da análise de EDS da amostra de corte transversal que foi anodizada com zeólitas HZSM-5 dispersas. Nessas imagens é possível observar novamente o material da liga como um todo que é formado por Mg, Zn, Al. Nos outros mapas pode-se observar as características do revestimento formado que confirma as outras análises de topo que o revestimento é composto por bastante Si (mapa preto e branco) e em alguma quantidade por óxido (O – mapa amarelado) de P (mapa vermelho).

Figura 32 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da amostra com zeólitas HZSM-5 dispersas em ampliação de 5000 vezes





Fonte: Própria autora.

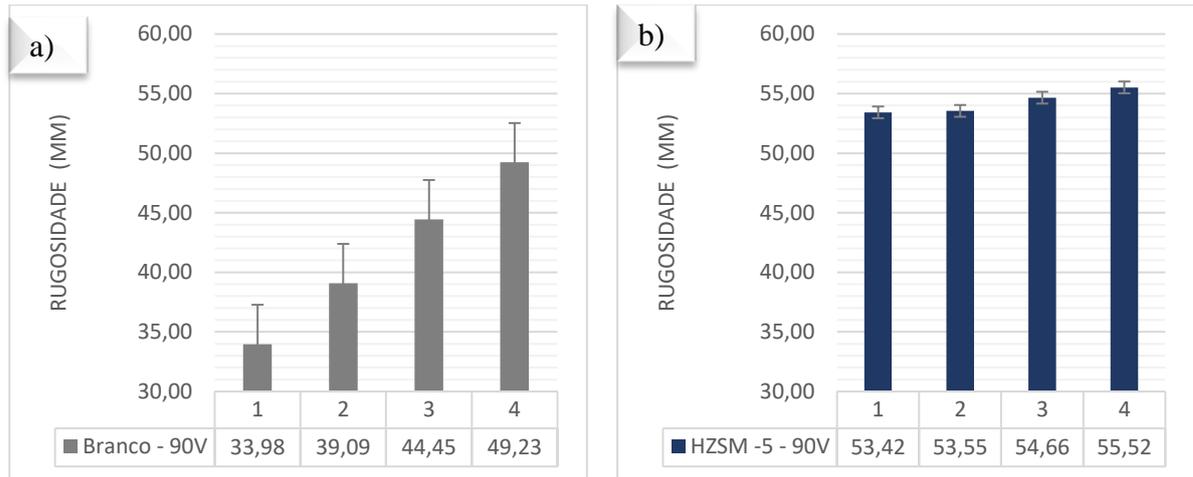
5.2. Determinação da rugosidade e espessura dos revestimentos por análise de Perfilometria por contato

Considerando que as ligas de magnésio possuem o potencial para serem utilizadas em bioimplantes é importante analisar as características da superfície formada uma vez que aspectos como rugosidade e espessura podem afetar a aparência e principalmente a performance do revestimento. A perfilometria é a análise que utiliza um apalpador deslizante sobre a superfície da amostra e é suavemente arrastada, permitindo a obtenção da espessura do filme em relação ao substrato e a rugosidade com as diferenças de alturas das ondulações formadas no filme. (MASRTINATTI, 2011)

Essas diferenças possibilitaram a obtenção da rugosidade superficial média que pode ser vista na Figura 33 a) e b) para o branco e para a amostra que continha zeólitas dispersas em solução durante a anodização, respectivamente. Para cada amostra foram realizadas 4 medições em locais diferentes da amostra, resultando no em valores para o branco com grande variância e desvio padrão e valor de rugosidade média de $41,68 \pm 10,50 \mu\text{m}$ com erro padrão de 3,30. Já para a amostra contendo as zeólitas foi possível obter um valor de rugosidade média de $54,29 \pm 1,58 \mu\text{m}$ com erro padrão de 0,50, o que demonstra que com as zeólitas dispersas em solução, o filme formado possui rugosidade aparentemente uniforme ao longo de toda a amostra revestida. De acordo com Aiket (2014), diferentes estudos têm mostrado que revestimentos com maior rugosidade apresentam melhorias na diferenciação de osteoblastos que são células capazes de possibilitar a remodelação óssea após um trauma. Logo, o uma vez que o revestimento formado por zeólitas apresentou características homogêneas e rugosidade maior

do que o revestimento sem zeólitas, pode-se concluir que há um potencial maior de um material revestido dessa forma possa atuar na regeneração óssea se usado com um biomaterial.

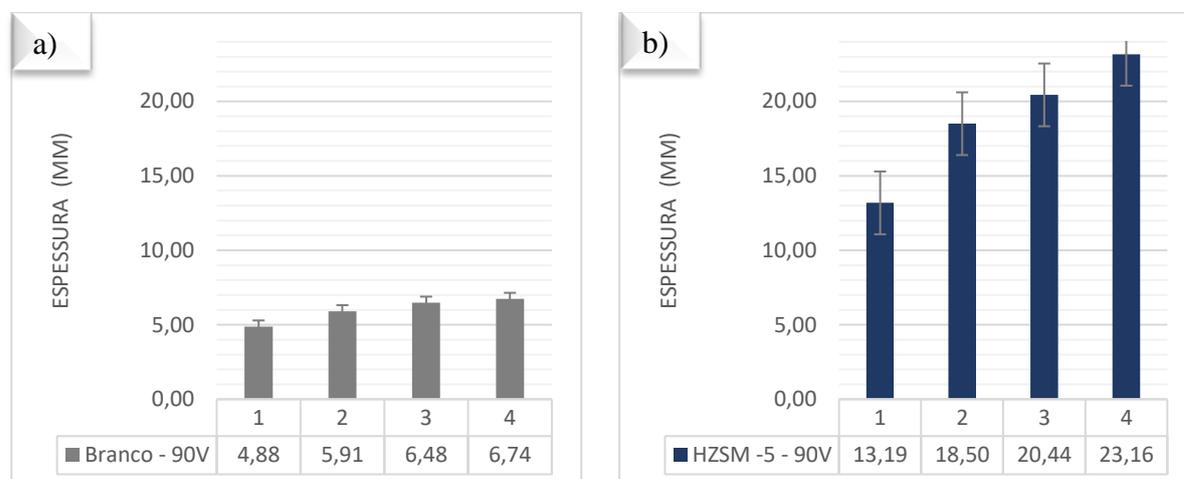
Figura 33 - Rugosidade dos filmes formados por anodização à 90V em solução a) de hexametafosfato de sódio e b) em solução de hexametafosfato de sódio e zeólitas HZSM-5 dispersas



Fonte: própria autora.

Na Figura 34 a) e b) é possível observar os resultados obtidos na análise de perfilometria para a espessura dos revestimentos formados por anodização à 90V sem e com zeólitas dispersas, respectivamente. Ao analisar os resultados mostrados na Figura 34 a) para a amostra que foi anodizada apenas com a solução de hexametafosfato de sódio, pode-se perceber que a espessura média dos filmes foi de $6,00 \pm 1,31 \mu\text{m}$ com erro padrão de 0,41. Na literatura é possível encontrar revestimentos formados em ligas de magnésio AZ31 com compostos orgânicos de resinas epóxi com até $13,7 \mu\text{m}$ de espessura e que apresentaram uma pequena melhoria para os biomateriais. Na Figura 34 b) que mostra os resultados da amostra anodizada na mesma solução, mas contendo as zeólitas do tipo HZSM-5 dispersas, o resultado foi de $18,82 \pm 6,71 \mu\text{m}$ com erro padrão de 2,11, espessura que representa em torno de 37% a mais do que a resina epóxi e pode ser um fator contribuinte para a melhoria da resistência a corrosão dos revestimentos formados.

Figura 34 – Espessura dos filmes formados por anodização à 90V em solução a) de hexametáfosfato de sódio e b) em solução de hexametáfosfato de sódio com zeólitas HZSM-5 dispersas



Fonte: própria autora.

5.3. Caracterização estrutural dos revestimentos por Difractometria de Raios-X

Para obter maiores informações a respeito da possibilidade de incorporação das zeólitas HZSM-5 aos filmes formados por anodização foi realizada a análise de difratometria de raios-x. A estrutura das zeólitas HZSM-5 é formada por canais e cavidades regulares e uniformes que possuem dimensões moleculares de 3 a 13 angstroms que são similares aos diâmetros cinéticos de uma grande quantidade de elementos, o que possibilita sua utilização como reservatórios de inibidores de corrosão. De acordo com a literatura, as zeólitas do tipo HZSM-5 apresentam cristais com morfologia bem definida e de formas arredondadas de dimensões entre 18 e 28 micrometros que pode ser analisada por meio da difratometria de raios X (FOLETTO, KUHNNEN e JOSÉ, 2000).

Para fins de comparação, foram levantados outros trabalhos que já tiveram resultados semelhantes e dentre eles, alguns trabalhos foram realizados com carbetos de silício para a melhoria na resistência a corrosão de ligas de Mg AZ31, no entanto, ao realizar a análise de DRX, não foram obtidos picos de materiais cristalinos, mas sim de compostos de materiais amorfos, o que pode ter sido por formação de outros silicatos e compostos fosforados (YU, CAO e CHENG, 2015) (LU, BLAWERT, *et al.*, 2015).

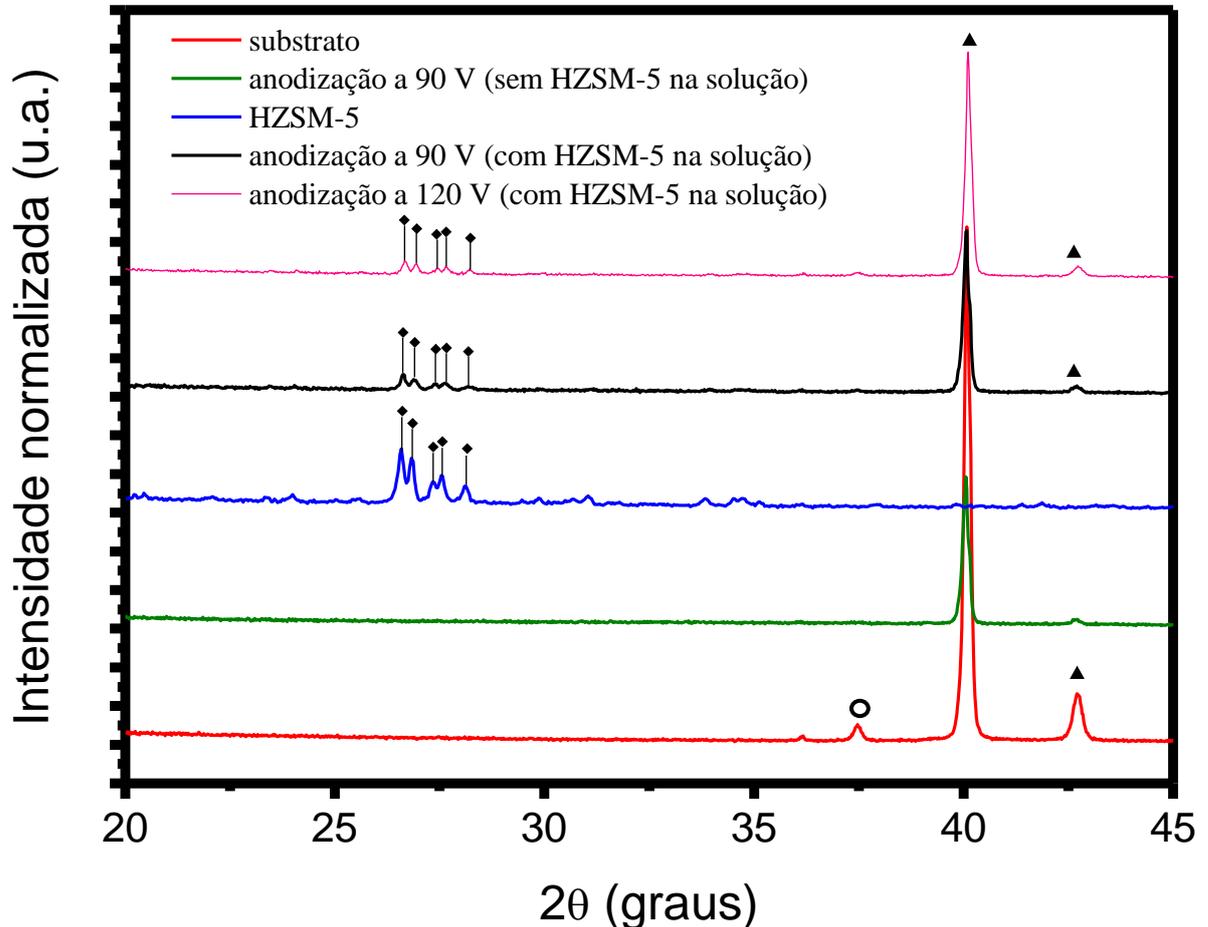
Conforme Figura 35 da análise de DRX na amostra deste estudo, foi possível obter os picos com os respectivos planos cristalográficos (501), (051), (151), (303) e (133), de acordo com Lin, Chao e Wang (1991), sobre a estrutura de zeólitas do tipo HZSM-5 de composição $\text{Si}_{12}\text{O}_{24}$ e de grupo espacial P 21/n 1 1 (n° 14, monoclinica). Esse resultado foi obtido através

da comparação dos resultados obtidos nas amostras deste estudo com as fichas cristalográficas disponibilizadas no ICSD – Inorganic Crystal Structure Database, que é uma das maiores bases de dados existentes no mundo para estruturas cristalinas. Dessa forma, foi possível representar o difratograma mostrado na Figura 35 e tirar conclusões acerca das fases presentes no revestimento formado sobre a liga AZ31. A comparação foi feita a partir das fichas Collection Code 76259 e 84039, de liga de Mg e de zeólitas HZSM-5 no software PowderCell e Vesta conforme síntese testada por DRX por Foletto, Kuhnen e José (2000). Este resultado demonstra haver a incorporação das zeólitas HZSM-5 na liga de magnésio por oxidação anódica.

Além desses dados, pode-se visualizar os picos com o símbolo “▲” que representam as fases Mg_2SiO_4 e MgO/P_4O_6 e na última curva o pico representado pelo símbolo “○” que representa a fase apenas de Mg. Esses picos são identificados nos óxidos crescidos através dessa técnica de anodização em todas as amostras, o que confirma a análise de MEV dos filmes formados sem zeólitas e com zeólitas.

Há a formação de óxidos devido a liga AZ31 ser o ânodo no eletrólito contendo o eletrólito contendo as zeólitas que são formadas de silicatos. Ocorre a dissolução do magnésio formando íons Mg^{2+} . Logo, a formação do filme de óxidos ocorre quando esses íons se difundem na liga em direção ao eletrólito e no potencial aplicado pela técnica de anodização as zeólitas, carregadas negativamente, são direcionados em direção ao substrato. Com a concentração desses íons, formam-se os óxidos Mg_2SiO_4 e $Mg(OH)_2$ que dá origem a MgO. O pico H, visto apenas no resultado do substrato indica que os raios-x conseguiram penetrar o substrato metálico. De forma geral, pode-se analisar o substrato metálico, o filme de óxido e concluir que as zeólitas HZSM-5 foram incorporadas nos potenciais 90V e 120V. Por fim, vale ressaltar que o pico “○” não foi visto na linha azul que representa a análise do revestimento com zeólitas porque refere-se a um pico do substrato que foi recoberto pelo revestimento e, por isso, como a análise de DRX é muito superficial e a deposição do revestimento no substrato afeta a detecção da difração dos elementos no interior do material.

Figura 35 – Difratoograma obtido do substrato, da zeólita HZSM-5, do substrato anodizado a 90 V com e sem zeólita HZSM-5 dispersa e em 120 V com zeólita HZSM-5 dispersa

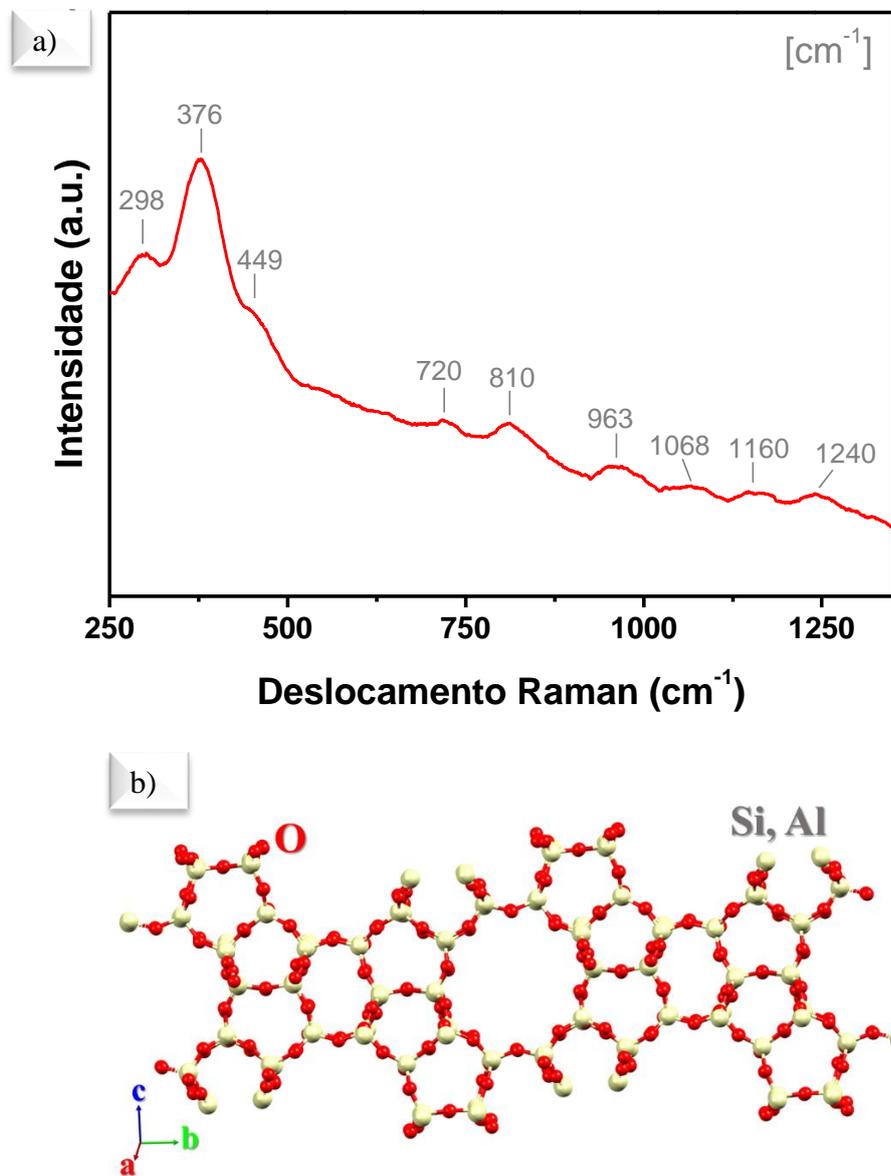


Fonte: Própria autora.

5.4. Caracterização estrutural dos revestimentos por Espectroscopia Micro-Raman

A caracterização estrutural mostrada na Figura 36 a) corresponde ao espectro Raman da zeólita comercial do tipo HZSM-5 (de grupo espacial P 1 21/n 1) onde é possível observar os modos de fônons característicos. As zeólitas HZMS-5 são normalmente compostas de átomos de silício e alumínio coordenados em tetraedros em que o oxigênio ocupa os vértices desses tetraedros (ATTILA, KING, *et al.*, 2019). Para facilitar a visualização, a Figura 36 b) apresenta um esquema genérico de sua estrutura (KONINGSVELD, J.C. JANSEN, *et al.*, 1990).

Figura 36 - Caracterização estrutural: a) Espectro Raman da zeólita HZSM-5 comercial. b) Estrutura típica de uma zeólita do tipo ZMS-5 gerada pelo programa Mercury 4.0



Fonte: Própria autora.

Os tetraedros do tipo MO_4 , sendo M: Si, Al, podem ser visualizados no esquema, sendo arranjados para formar uma estrutura monoclinica de HZMS-5. No entanto, a maioria dos modos de fônons Raman se baseiam em vibrações internas e externas desses tetraedros, o que traz informações da forma como estão arranjados (ATTILA, KING, *et al.*, 2019) (JIN, FENG, *et al.*, 2015). Por exemplo, as bandas mais intensas que aparecem no espectro mostrado na Figura 36 a) está em torno de 376 cm^{-1} , o que normalmente é atribuído a vibrações de oxigênios perpendiculares ao plano de ligações M–O (ATTILA, KING, *et al.*, 2019). Esse modo

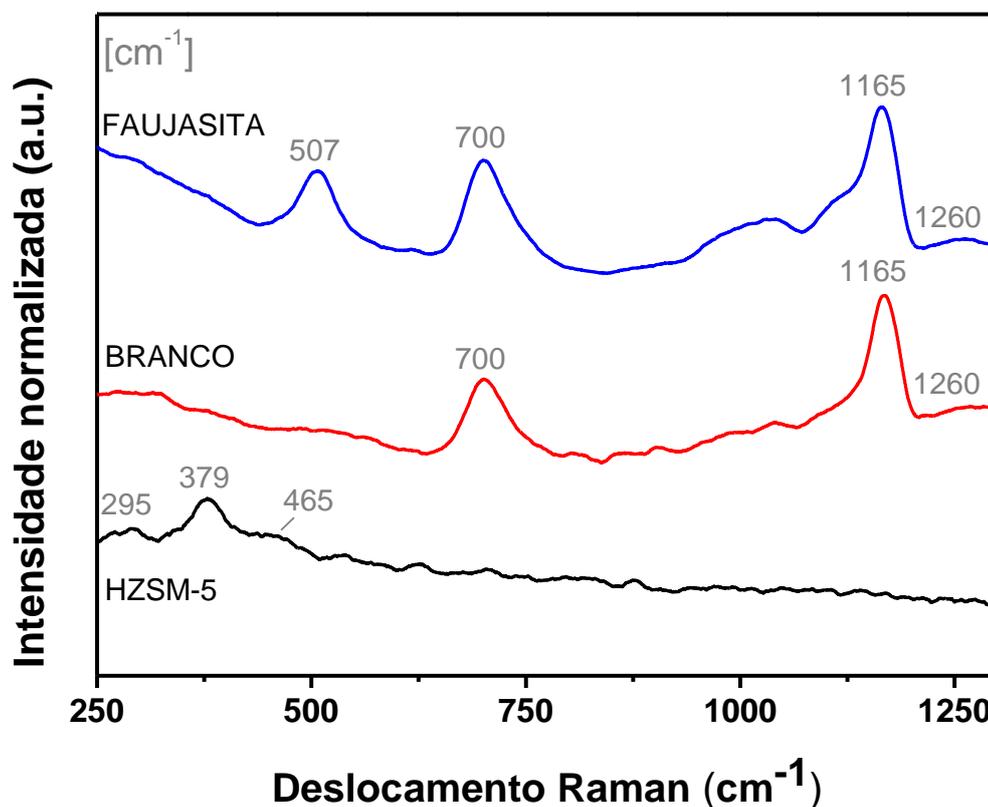
vibracional pode ser observado na frequência característica de zeólitas do tipo ZMS-5, observadas em diferentes estudos da literatura tais como Julian, Hueso, et al. (2019), Yan, Long et al. (2008), Sun, Fan, et al. (2008) e Sun, Zhang et al. (2004).

Curiosamente, quando as zeólitas apresentam apenas anéis de membros pares, a vibração mais intensa ocorre em torno de $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ (ATTILA, KING, *et al.*, 2019). Caso contrário, os picos ocorrem em frequências menores do que a observada na Figura 37 a), uma vez que a estrutura da zeólita é majoritariamente composta de unidades de anéis de cinco membros (ATTILA, KING, *et al.*, 2019), (YAN, LONG, *et al.*, 2008), (SUN, ZHANG, *et al.*, 2004) e (FENGTAO, ZHAOCHI e CAN, 2010). Além disso, os modos de fônons fracos em torno de 208 cm^{-1} e 810 cm^{-1} também representam uma forma de impressão digital das zeólitas do tipo MFI (*Mobil-type five*), assim como o modo em 1240 cm^{-1} representa outro sinal característico de unidades de construção de cinco membros (SUN, ZHANG, *et al.*, 2004) e (WENGUI, JUAN, *et al.*, 1985).

Além dessas informações, pode-se observar que houve a identificação de diversas vibrações características de octaedros M–O. As atribuições específicas para os picos mais intensos (número de onda menor do que 1000 cm^{-1}) são relatadas no trabalho de Attila et al. (2019): o modo em torno de 298 cm^{-1} é atribuído as vibrações das ligações de (Al, Si) – O – (Al, Si) para anéis de seis membros, e que está presente em uma quantidade significativa nas zeólitas HZMS-5, conforme Figura 37; o modo no entorno de 376 cm^{-1} está relacionado com o alongamento simétrico de ligações (Al, Si) – O – (Al, Si), e o modo em 449 cm^{-1} , menos intenso, está relacionado com a vibração da curvatura de ligações O – Si – O (Si). Aumentando a frequência, o alongamento assimétrico de vibrações das ligações de (Si, Al) – O podem ser observados em torno de 720 cm^{-1} ; enquanto o alongamento assimétrico das ligações de Al – O podem ser visualizados em 810 cm^{-1} . O modo referente ao alongamento simétrico de ligações (Si, Al) – O é observado em torno de 963 cm^{-1} (ATTILA, KING, *et al.*, 2019).

Para números de onda maiores do que 1000 cm^{-1} , os modos de fônons apresentam baixa intensidade, mas podem ser atribuídos às vibrações de alongamentos assimétricos de ligações (Si, Al) – O – (Si, Al) (modos em torno de 1068 cm^{-1} e 1160 cm^{-1}) (WENGUI, JUAN, *et al.*, 1985), (BÄRTSCH, BORNHAUSER, *et al.*, 1994) e (DEPLA, VERHEYEN, *et al.*, 2011). Por fim, o modo em torno de 240 cm^{-1} está relacionado ao alongamento vibracional de ligações Si–O em anéis de cinco membros (WENGUI, JUAN, *et al.*, 1985), característico de zeólitas do tipo ZMS-5 conforme já mencionado.

Figura 37 - Espectroscopia Raman obtido das amostras anodizadas com zeólitas dispersas do tipo Faujasita, sem zeólitas e com zeólitas do tipo HZSM-5



Fonte: Própria autora.

A partir da espectroscopia micro Raman, foi possível obter o espectro dos filmes depositados sobre a liga de magnésio metálico AZ-31 apresentando modos de fônons bem definidos, como pode ser visto na Figura 37. Primeiramente, pode-se analisar o filme que continha apenas a solução de hexametáfosfato de sódio, resultado chamado de “Branco” que não havia zeólitas em solução no eletrólito utilizado no procedimento de anodização. Esse filme apresentou modos de fônons distintos em torno de 700 cm⁻¹, 1165 cm⁻¹ e 1260 cm⁻¹. Esse último pico é característico de vibrações de ligações P–O–P, enquanto os outros se referem às vibrações de ligações P–O (MÖNCKE e ECKERT, 2019) e (KARAKASSIDES, SARANTI e KOUTSELAS, 2004). Portanto, foram formados depósitos de fosfatos durante a anodização, sendo decorrentes do eletrólito utilizado no procedimento.

Em seguida, pode-se observar os resultados do filme preparado com a zeólita do tipo Faujasita dispersas em solução. Nesses resultados, os modos de fônons observados para o “Branco” permaneceram, o que indica a deposição de fosfatos no filme formado. No entanto,

este filme também apresentou um pico adicional em 507 cm^{-1} o que pode ser interpretado como alguma impureza presente no eletrólito, provavelmente proveniente da zeólita faujasita, no entanto, não houve a presença de picos característicos que comprovassem a deposição destas zeólitas no filme protetivo formado.

Por fim, foi analisado o filme que foi formado por anodização contendo a zeólita HZSM-5 no eletrólito. Os picos encontrados neste filme são característicos da zeólita HZSM-5. A menor intensidade dos modos de fônons está de acordo com a espessura restrita do filme formado, o que pode fornecer uma baixa relação sinal-ruído mais fraca quando comparada com o pó de zeólita não depositada. Apesar disso, foi possível observar as “impressões digitais” das zeólitas citadas acima, o que confirma a deposição delas no filme protetivo.

5.5. Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

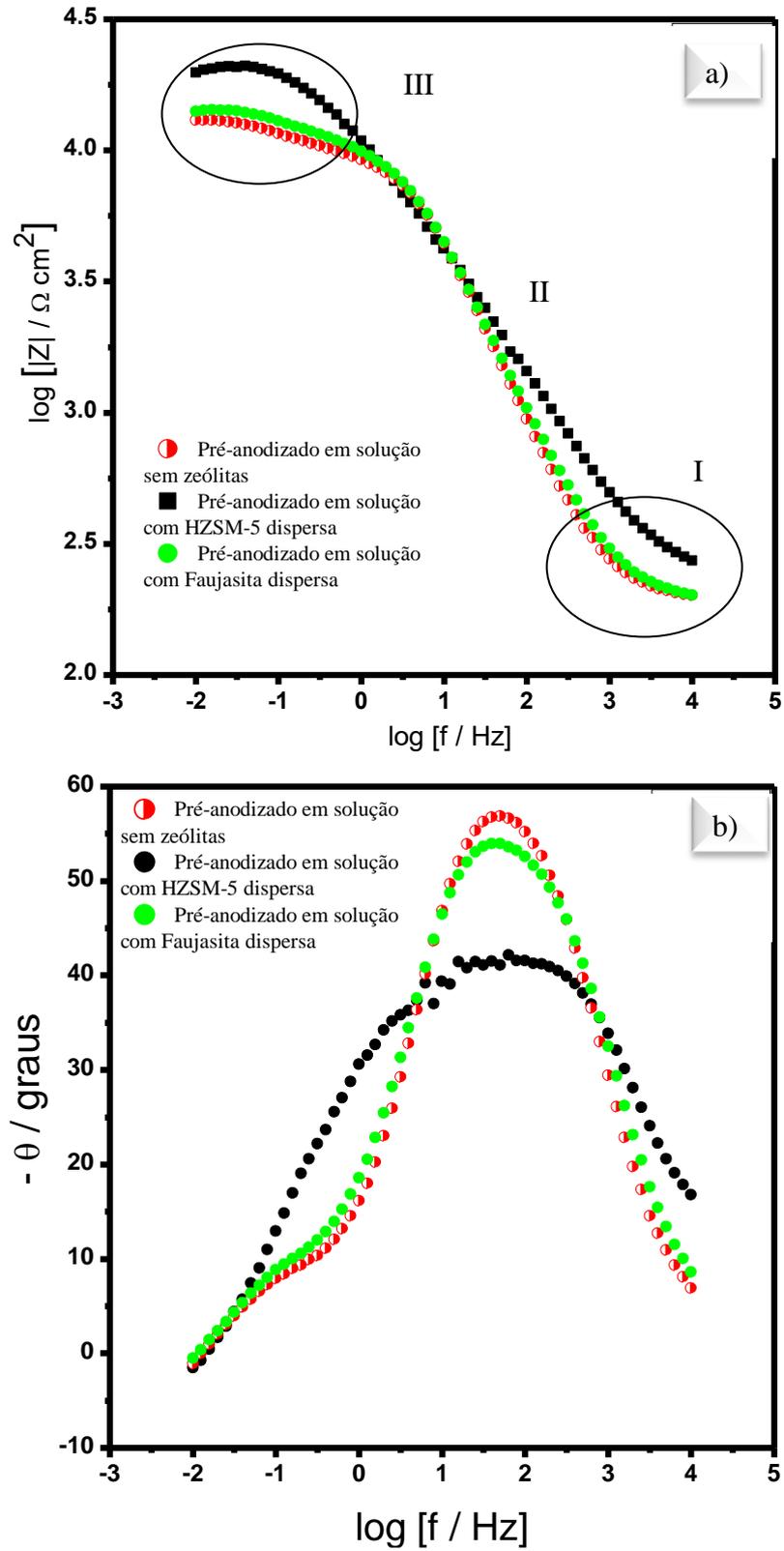
Na Figura 38 são mostrados os Diagramas de Bode $\log |Z|$ vs. $\log f$ (A) e $-\theta$ vs. $\log f$ (B) da liga AZ31 com revestimentos, sem e com a presença da zeólita HZSM5 eletrodepositadas por eletroforese, em solução de Ringer. Pode ser observado no diagrama de Bode $\log |Z|$ vs. $\log f$, visto na Figura 38 a) que as ligas com revestimentos sem a presença de zeólitas anodizadas em solução e com a presença da zeólita Faujasita dispersa em solução apresentaram resultados de impedância similares. Ao analisar o espectro de impedância a partir das altas frequências (10 kHz) até as baixas frequências (10 mHz), é observado um aumento exponencial do módulo da impedância com a diminuição da frequência até que este módulo apresente um aumento linear com a diminuição da frequência abaixo de 3 kHz.

As respostas de impedância de um elemento resistivo são independentes da frequência, por outro lado, as respostas de impedância de um elemento capacitivo são inversamente proporcionais à frequência (TAIT, 1994). Nos resultados mostrados no diagrama da Figura 38, na região circula I, pode-se observar a resposta de impedância da resistência da solução de Ringer, juntamente com o início da resposta de impedância de um elemento capacitivo a altas frequências, que pode ser associada com o filme de óxido formado pela anodização da liga AZ31. A partir de 3 kHz, na região II, a resposta é totalmente associada a resposta capacitiva do filme de óxido. Abaixo de 10 Hz, na região circulada III, é observado uma outra resposta de impedância que tende a ser manter constante com a diminuição da frequência. Esta resposta está associada com a resistência do filme de óxido. Em 2 mHz, os módulos da impedância foram iguais a $12,8\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ e $14,1\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$, para as amostras anodizadas na solução sem e com a

presença da zeólita Faujasita, respectivamente. Para o revestimento contendo zeólitas HZSM-5 eletrodepositadas por eletroforese, as respostas capacitivas, a altas frequências, foram mais acentuadas do que para a amostra com revestimentos sem zeólitas. A partir 3 kHz o módulo da impedância aumentou linearmente em função da diminuição da frequência indicando um elemento de circuito totalmente capacitivo. Em frequências abaixo de 0,1 Hz foi detectado a impedância de um elemento resistivo associado com a resistência filme de óxido passivo. O valor do módulo da impedância em 10 mHz da liga AZ31 com o revestimento contendo a zeólita HZSM5 foi igual a $19,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, sendo superior aos valores dos módulos de impedância, nesta mesma frequência, para a liga não contendo zeólitas eletrodepositadas.

Para a liga revestida por eletrodeposição com zeólita HZSM5 foi possível observar duas constantes de tempo no diagrama $-\theta$ vs $\log f$, visto na Figura 38 b). Estas constantes de tempo apresentaram uma sobreposição que gerou um valor de ângulo de fase máximo em aproximadamente 40 graus na frequência de 100 Hz. Por outro lado, as amostras, sem a presença de zeólita, apresentaram duas constantes de tempo com valores de ângulos de fase máximos em 100 Hz, com valores de aproximadamente 55 graus, e outra constante de tempo em frequências abaixo de 1 Hz. Estes resultados indicam que tanto a liga revestida com a zeólita HZSM5 quanto as amostras contendo apenas o óxido/hidróxido de magnésio apresentam duas constantes de tempo o que indica que os filmes de óxido/hidróxido formados são porosos, ou seja, dentro dos poros do filme de revestimento formado pode-se observar características capacitivas.

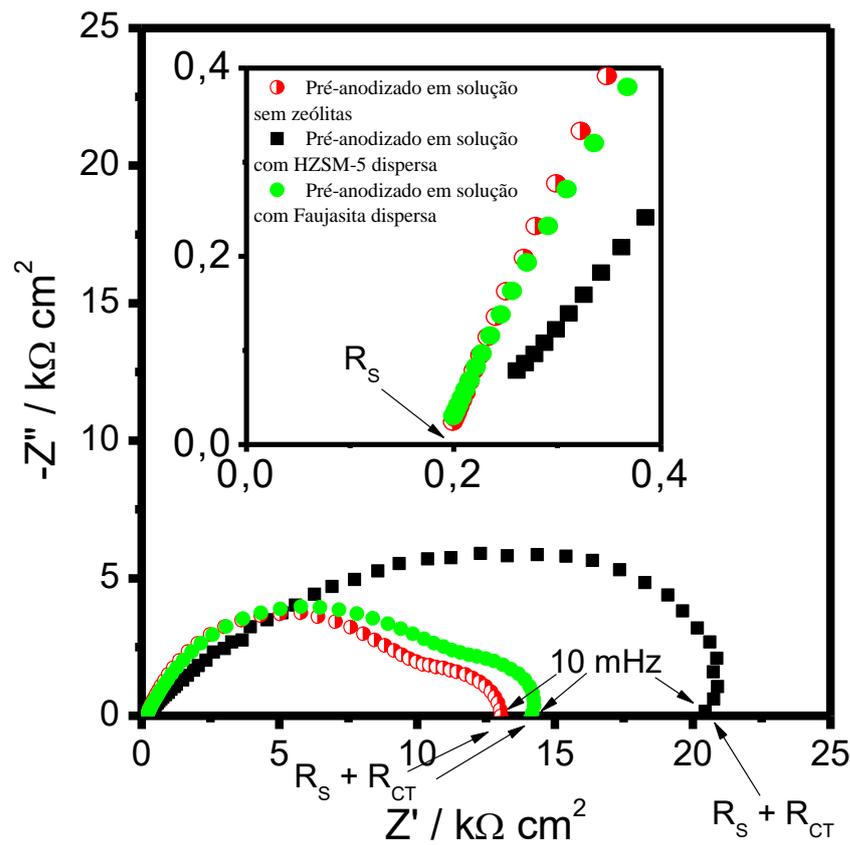
Figura 38 - Diagramas de Bode $\log |Z|$ vs. $\log f$ (A) e $-\theta$ vs. $\log f$ (B) da liga AZ31 com revestimentos, sem e com a presença da zeólita HZSM5 eletrodepositadas por eletroforese, em solução de Ringer



Fonte: Própria autora.

Os resultados de impedância apresentados no diagrama de Nyquist, vistos na Figura 39, também indicam a presença de duas constantes de tempo bem distintas para as amostras com e sem a presença de zeólita. A presença de dois arcos capacitivo-resistivos, sendo um a altas frequências e outra a baixas frequências, indicam a presença destas duas constantes de tempo. Estas amostras apresentaram valores de resistência de transferência (R_{ct}) de carga aproximadamente de $20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e superior aos das amostras sem zeólitas (aproximadamente $13 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). Na Figura ampliada, na região de alta frequência, é observado que a resistência do eletrólito (R_s), para todas as amostras, convergem para um valor próximo a $200 \Omega \text{ cm}^2$.

Figura 39 - Diagrama de Nyquist da liga AZ31 com revestimentos, sem e com a presença da zeólita HZSM5 eletrodepositadas por eletroforese, em solução de Ringer. Na Figura é apresentado também o diagrama ampliado da região de altas frequências



Fonte: Própria autora.

Foram realizados também ajustes de circuito elétrico equivalente (CEE) aos dados de EIS utilizando-se o software Z-view®. O CEE ajustado aos dados de impedância da liga AZ31

com revestimentos com e sem a presença da zeólita HZSM5 eletrodepositadas por eletroforese, em solução de Ringer é representado na Figura 40 a).

Este CEE é constituído por $R_{ox} // CPE_{po}$ e $R_{cr} // CPE_{dl}$, representados em paralelo. Eles elementos de circuito correspondem às respostas de um óxido/hidróxido (OX-HIDR) poroso e a interface solução no interior dos poros/liga, respectivamente, com a camada de óxido poroso em contato direto com a superfície do aço. O valor de CPE pode ser 1, 0,5 ou na faixa de $0,5 < CPE-P < 1$. O primeiro valor corresponde à resposta de um capacitor ideal C; o segundo valor sugere uma resposta de difusão em baixas frequências ou um material poroso em altas frequências e os últimos valores estão associados a distribuições de corrente não homogêneas ou a uma distribuição heterogênea das propriedades do óxido/hidróxido (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008).

Com base nos dados da literatura para filmes de óxido/hidróxidos formados em ligas de magnésio (BARIL, GALICIA e DESLOUIS, 2006), pode ser atribuído à resistência da solução, R_p , às vias condutoras através da camada porosa de óxido/hidróxido em contato com a solução e R_{cr} a interface solução no interior dos poros do OX-HIDR /liga de magnésio AZ31. O número de constantes de tempo, e suas magnitudes, determinam como uma polarização AC “se move” em um eletrodo em uma dada frequência (TAIT, 1994) (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008).

A partir das altas frequências em direção as baixas frequências, para o CEE mostrado na Figura 40, a altas frequências AC (10 kHz), para este circuito também, a magnitude reversa e a polaridade são tão rapidamente que o CPE não impede a polarização do revestimento sobre a liga AZ31. Portanto, as polarizações a altas frequências atravessam o CPE do filme de óxido-hidróxido como se ele não existisse. Conseqüentemente, a R_s é o único elemento de circuito que pode responder (ou seja, oferece resistência) as polarizações a altas frequências (Figura 40).

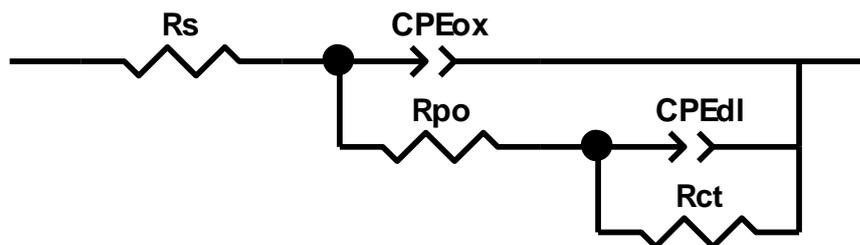
O caminho da polarização quando as frequências se aproximam da constante de tempo do filme de óxido-hidróxido passa também através dos elementos de circuito CPE_{ox} , R_{ox} e CPE_{dl} . A constante de tempo do filme é tipicamente menor (a altas frequências) do que a constante de tempo da dupla camada (dl), portanto, as frequências de polarização, nesta faixa de frequência, atravessam o CPE_{dl} como se ele não estivesse no circuito. A polarização do circuito prossegue através do CPE_{dl} e de todos os resistores quando a frequência se aproxima da constante de tempo do dl. Uma porção da polarização vaza pelo CPE_{dl} de modo que a magnitude da impedância é menor do que aquela se o caminho fosse somente através dos resistores. Os CPE_{dl} e CPE_{ox}

reagem aos potenciais a baixas frequências (próximo a 10 mHz) como se eles fossem um potencial DC. Os CPEs bloqueiam o potencial DC, desta forma o caminho da polarização a baixas frequências é através de todos os resistores (Figura 40). O CEE ajustado aos dados de impedância da liga AZ31 com revestimentos, com a presença da zeólita HZSM5, em solução de Ringer é o mesmo representado na Figura 40.

Os resultados dos ajustes foram bastante satisfatórios com valores de χ^2 em torno de 10^{-3} e erros associados a cada elemento de circuito abaixo de 30%. Os dados de impedância ajustados, os valores de resistências, χ^2 e os erros relacionados a cada elemento de circuito foram apresentados na Figura 40 e no quadro 6. O elemento de fase constante (CPE) foi usado no lugar da capacitância devido ao fato da heterogeneidade dos sistemas estudados mostrarem respostas capacitivas não ideais (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

Por fim, vale ressaltar que o ajuste de circuito foi feito para avaliação da resistência à corrosão e por isso a análise contempla até o Rct, no entanto, é possível ampliar as discussões através de melhorias no ajuste do circuito para levar em conta o elemento indutivo que surgiu a baixas frequências para a liga AZ31 revestida com zeólitas.

Figura 40 - Circuito Elétrico Equivalente (CEE) utilizado nos ajustes para os dados de EIS de todas as amostras anodizadas em solução de hexametáfosfato de sódio sem zeólitas e em solução de hexametáfosfato de sódio com zeólitas HSM-5 dispersas



Fonte: própria autora.

Quadro 6 - Valores equivalentes dos parâmetros do circuito elétrico obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais. Os valores de % de erro para cada elemento do circuito são mostrados entre parênteses

Revestimento	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{oxT} ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{a-1}$)	CPE_{oxP}	R_{po} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{dlT} ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{a-1}$)	CPE_{dlP}	R_{dl} ($\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2 (10^{-3})
Sem zeólitas	192,2 (0,69)	7,12 (0,06)	0,79 (0,00)	10.454 (50,14)	602,03 (0,3)	0,99 (0,03)	2.315 (82,58)	0,37
Com HZSM-5	209,8 (4,72)	13,9 (1,72)	0,61 (0,01)	9,264 (1,47)	13,24 (1,19)	0,77 (0,06)	12.898 (1441)	1,5

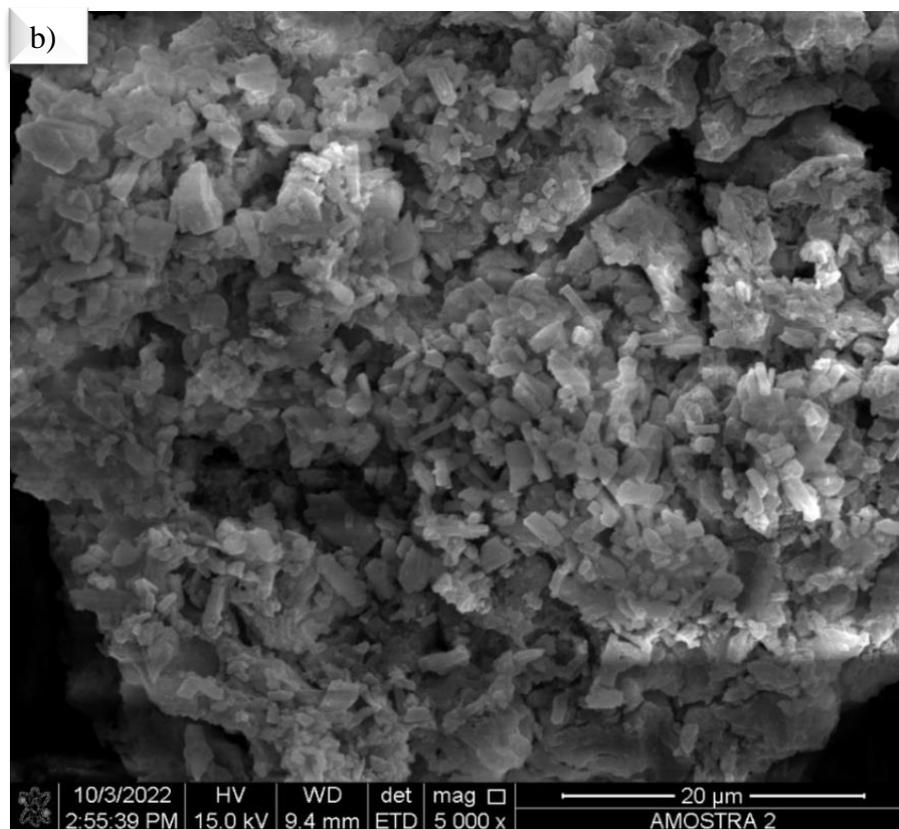
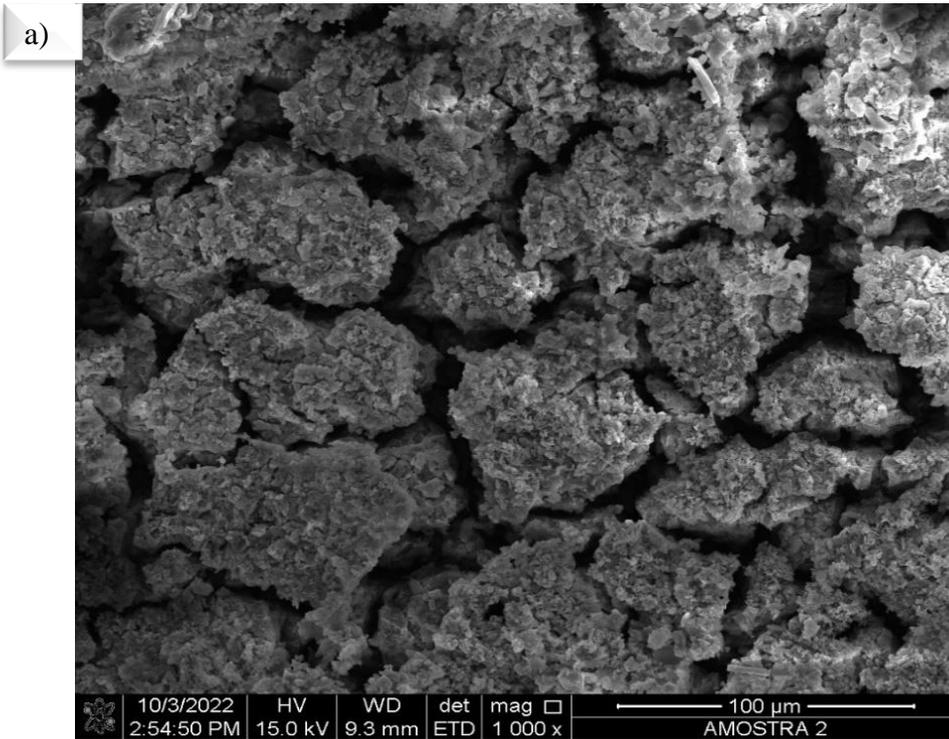
Fonte: Própria autora.

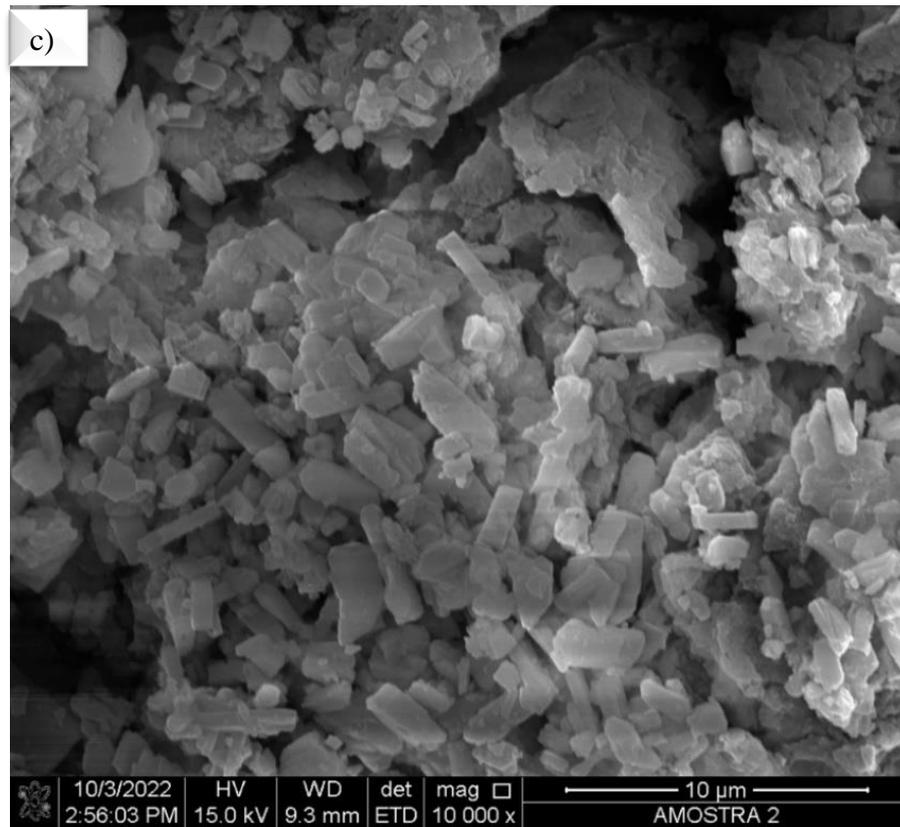
5.6. Análise morfológica por MEV e EDS das amostras revestidas com zeólitas, com e sem a presença de íons Ag, após os ensaios de crescimento bacteriano.

Por fim, pensando na aplicação deste revestimento em implantes para seres humanos, como um primeiro movimento de tentativa para utilização das zeólitas para promoção de um revestimento antibacteriano, foram analisadas as amostras após o cultivo em solução contendo bactérias *S. Aureus*.

Antes dos testes, uma das amostras foi deixada em solução de nitrato de prata com concentração de 0,01 mol/L para que os íons prata pudessem serem adsorvidos pela estrutura porosa da zeólita. Como é possível ver na Figura 41 a), b) e c) com ampliações de 1000, 5000 e 10000 vezes, a superfície do revestimento aparenta ser menos porosa do que as outras análises de MEV mostradas anteriormente, o que pode ser devido a formação de cristais de Ag. Outro ponto importante a ser observado é que o revestimento tem as mesmas rachaduras já vistas em análises anteriores, apenas agora é possível enxergar uma textura diferente. Não foi detectado crescimento bacteriano tanto na amostra com a presença de íons Ag quanto na sem os íons Ag. A composição do revestimento obtida pela análise de EDS pode ser vista na Figura 42.

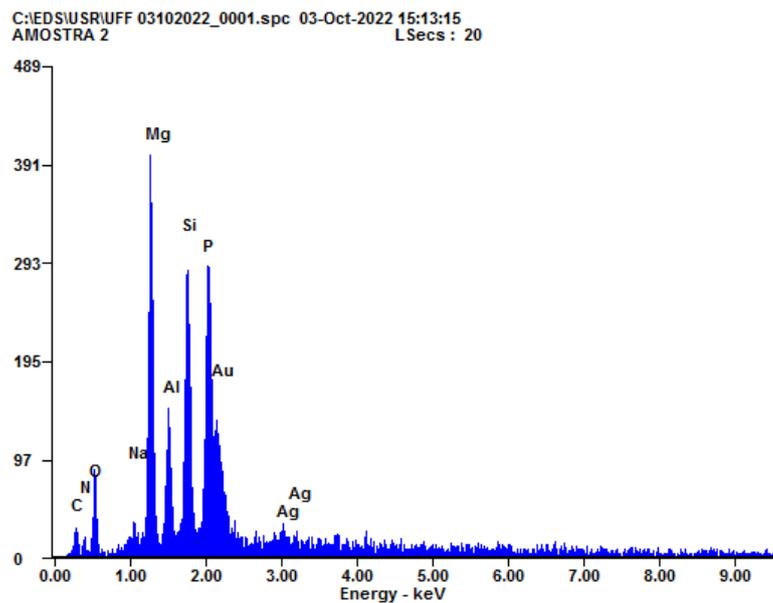
Figura 41 - Imagens de topo de MEV em ampliações de 1000x (a), 5000x (b), 10000x (c) da liga AZ31 recoberta com zeólitas do tipo HZSM-5 e presença de íons prata após estarem presentes no meio de cultura de bactérias





Fonte: Própria autora.

Figura 42 - Espectro EDS da liga AZ31 recoberta com zeólitas do tipo HZSM-5 e presença de íons prata após estarem presentes no meio de cultura de bactérias



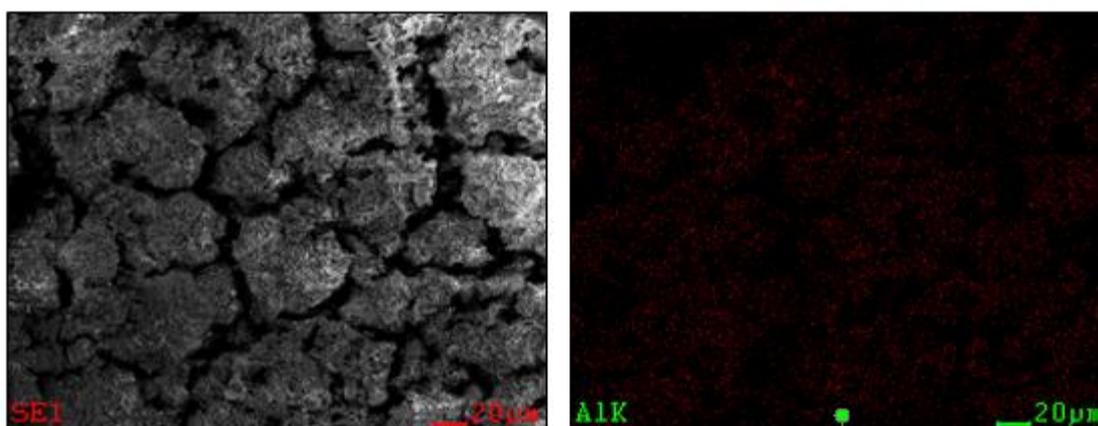
Fonte: Própria autora.

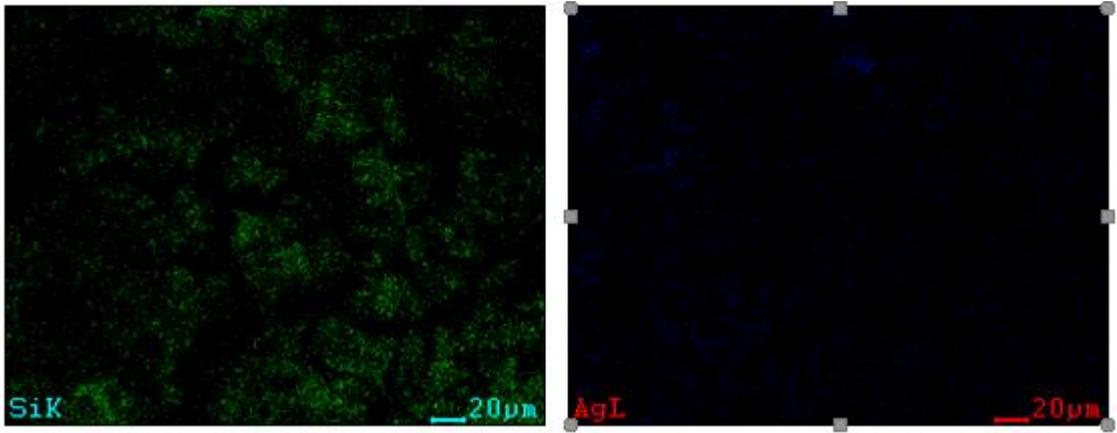
O uso de substratos com caráter muito hidrofílico pode ajudar a prevenir a proliferação de células e bactérias. Materiais com baixa energia de superfície (ou seja, superfície

hidrofóbica) interagem com biomoléculas, células ou bactérias através da força eletrostática ou de van der Waals diretamente, enquanto no caso de materiais de alta energia de superfície (ou seja, hidrofílicos), as superfícies são cobertas por uma monocamada de água moléculas e a interação de ligação de hidrogênio está envolvida em seu lugar. Desta forma, células ou bactérias não podem ancorar firmemente em uma superfície muito hidrofílica. Tem sido relatado que o revestimento de zeólita não contendo prata com alta hidrofilicidade demonstram certas propriedades antibacterianas e anti-incrustantes (WANG, WANG, *et al.*, 2011). Possivelmente a não detecção de bactérias na superfície das amostras revestidas com zeólitas, tanto com e sem os íons Ag estejam associadas com a hidrofilicidade proporcionadas pela zeólita HZSM-5.

Além disso é possível observar os resultados dos mapas químicos em ampliação de 5000 vezes na Figura 43 que demonstra os elementos químicos presentes e a dispersão deles nas amostras. Dessa forma, observa-se que mesmo que não seja possível observar grande quantidade de Ag por toda a amostra, há uma dispersão bem homogênea na amostra sem grandes variações.

Figura 43 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da liga AZ31 recoberta com zeólitas do tipo HZSM-5 e presença de íons prata após estarem presentes no meio de cultura de bactérias em ampliação de 5000 vezes





Fonte: Própria autora.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos estabelecidos neste trabalho com o intuito de realizar a eletrodeposição de zeólitas em solução como eletrólitos utilizados no procedimento de anodização, foi possível avaliar as características morfológicas e microestruturais dos revestimentos formados.

De forma específica, neste estudo pode-se retirar algumas conclusões:

1 – Observou-se através de todas as análises: MEV com EDS, Difratomia de Raios-X, Espectroscopia Micro Raman e rugosidade que as zeólitas HZSM-5 depositaram no filme protetivo formado à 90V, e a espessura desse filme pode ser incrementada com a variação posterior do potencial aplicado;

2 – Além disso, através da análise de EIS foi possível identificar que as zeólitas HZSM-5 apresentam uma melhoria em termos de resistência a corrosão do substrato, mas que essa propriedade necessita de maiores estudos;

3 – A zeólita faujasita apresentam poros com tamanho médio de 0,74nm e 1,3nm o que é maior do que os poros da zeólita do tipo HZSM-5 entre 0,53nm e 0,56nm, o que pode ser sido a porta de entrada para os íons em solução de hexametáfosfato de sódio terem neutralizado ou pode ter as tornado positivamente carregadas, o que as repeliu durante o procedimento de anodização, evitando assim que Faujasita fossem eletro depositadas;

4 – Foi possível apenas realizar uma avaliação preliminar da utilização das zeólitas como revestimentos em bioimplantes quanto ao desenvolvimento de colônias de bactérias que precisa de maiores ensaios;

5 – Foi possível obter um filme espesso e com rugosidade média considerável, sendo boas características para revestimentos anticorrosivos.

7. TRABALHOS FUTUROS

Como neste trabalho foram apresentados resultados de incorporação de zeólitas HZSM-5 por meio do procedimento de anodização, agora torna-se necessário investigar o comportamento desse tipo de revestimento para liberação inteligente de agentes inibidores de corrosão. Além da morfologia dos revestimentos com inibidores de corrosão, torna-se necessário estudar o mecanismo de ação e liberação dessas espécies, além da investigação a respeito dos efeitos antibacterianos desse tipo de revestimento para avaliação da eficácia desses materiais como bioimplantes.

8. REFERÊNCIAS

- ABATTI, G. P. **Desenvolvimento de camada de conversão por tratamento com ácido vanílico e revestimento anti-corrosivo de Poli(4-Vinilpiridina) para a liga de magnésio AZ31**. Universidade Federal de Santa Catarina. [S.l.]. 2017.
- ACHARYA, M. G.; SHETTY, A. N. The corrosion behavior of AZ31 alloy in chloride and sulfate media – A comparative study through electrochemical investigations. **Journal of Magnesium and Alloys**, Online, March 2019. 98-112.
- AMBAT, R.; AUNG, N.; ZHOU, W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**, 2000. 42(8) 1433-1455.
- BHASKAR, B. et al. **Biomaterials in tissue engineering and regenerative medicine: from basic concepts to state of the art approaches**. India: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2021. ISBN ISBN 978-981-16-0001-2.
- BRITANNICA, E. **Faujasite**. [S.l.]: Britannica Academic, 2006.
- CABRELON, M. D.; BOSCHI, A. O. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS): Uma Ferramenta Poderosa para a Eliminação Efetiva de Defeitos em Produtos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, Setembro/Dezembro 2005. 10.
- CAI, R.; YAN, Y. Corrosion-Resistant Zeolite Coatings. **CORROSION**, v. 64(3), p. 271-278, 2008.
- CALABRESE, L.; PROVERBIO, E. A Brief Overview on the Anticorrosion Performances of Sol-Gel Zeolite Coating. **Coatings**, v. 9, n. 6, p. 409, 2019.
- CALDEIRA, J. P. E. **Estudo da resistência à corrosão de ligas de magnésio para a indústria de automóvel**. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa, p. 90. 2011.
- CALDEIRA, V. P. S. et al. USE OF A LOW-COST TEMPLATE-FREE ZSM-5 FOR ATMOSPHERIC PETROLEUM RESIDUE PYROLYSIS. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 292-297, 2016.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CALLISTER-JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering**. 8. ed. [S.l.]: Wiley, 2009.
- CAO, F.; SONG, G.-L.; ATRENS, A. Corrosion and passivation of magnesium alloys vol. 111. **Corrosion Science**, 2016. 835-845.

- CEJKA, J. et al. **Introduction to zeolite science and practice**. 3rd Revised. ed. [S.l.]: Elsevier, 2007. ISBN ISBN: 978-0-444-53063-9.
- CHA, P.-R. et al. Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases. **Scientific Reports**, 2013. 2367.
- CHEN, J. . L. W. . L. S. . Z. L. . W. C. . W. B. . Y. M.; CUI, X. Effect of alloy cations on corrosion resistance of LDH/MAO coating on magnesium alloy. **Applied Surface Science**, v. 463, p. 535-544, 2019.
- CUI, Z. et al. Atmospheric corrosion of field-exposed AZ31 magnesium in a tropical marine environment. **Corrosion Science**, n. 76, p. 243-256, 2013.
- DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. APLICAÇÕES DE QCM, EIS E SPR NA INVESTIGAÇÃO DE SUPERFÍCIES E INTERFACES PARA O DESENVOLVIMENTO DE (BIO)SENSORES. **Química nova**, 27, 2004. 970-979.
- DHAWAN, S. K. et al. **Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing**. Boca Raton: CRC Press, 2020.
- DIAS, S. A. S. et al. Sol–gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024. **Corrosion Science**, 2012. 153-162. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.009>>.
- DORNBUSCH, M. **Corrosion analysis**. Boca Raton: CRC Press, 2018. ISBN ISBN 9781138632042 (.
- ESMAILY, M. et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. **Progress in Material Science**, 2017. 92-193. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>>.
- FATIMAH, S. et al. Control of surface plasma discharge considering the crystalline size of Al substrate. **Applied Surface Science Vol 477** , 31 May 2019. 60–70.
- FATIMAH, S. et al. Anomaly of corrosion resistance of pure magnesium via soft plasma electrolysis at sub-zero temperature. **Surface and Coatings Technology Vol. 385**, 2020. 125383.
- FAZEL, M.; SALIMIJAZI, H.; SHAMANIAN, M. Improvement of Corrosion and Tribocorrosion Behavior of Pure Titanium by Subzero Anodic Spark Oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2 My 2018. 10(17) 15281-15287.

FELIU-(JR), S.; LLORENTE, I. Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability. **Applied Surface Science**, 04 Maio 2015. 736-746.

FERNANDES, C. Q. C. **Análise da Influência do Tratamento Térmico de Solubilização e Envelhecimento na Resistência à Corrosão da Liga de Magnésio AZ31**. Universidade Federal Fluminense. Volta Redonda. 2018.

ABATTI, G. P. **Desenvolvimento de camada de conversão por tratamento com ácido vanílico e revestimento anti-corrosivo de Poli(4-Vinilpiridina) para a liga de magnésio AZ31**. Universidade Federal de Santa Catarina. [S.l.]. 2017.

ACHARYA, M. G.; SHETTY, A. N. The corrosion behavior of AZ31 alloy in chloride and sulfate media – A comparative study through electrochemical investigations. **Journal of Magnesium and Alloys**, Online, March 2019. 98-112.

AIKET, R. R. H. B. M. I. E.-G. A. Early osteoblast responses to orthopedic implants: Synergy of surface roughness and chemistry of bioactive ceramic. **Journal of Biomedical Material Research**, 103A, n. 6, 2014. 1961-1973.

AMBAT, R.; AUNG, N.; ZHOU, W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**, 2000. 42(8) 1433-1455.

ATTILA, Ö. et al. 3D Raman Spectroscopy of Large Zeolite ZSM-5 Crystals. **Chemistry – A European Journal**, 25, 2019. 7158–7167. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/CHEM.201805664>>.

BARIL, G.; GALICIA, G.; DESLOUIS, C. An impedance investigation of the mechanism of pure magnesium corrosion in sodium sulfate solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, 2006. C108-C113.

BÄRTSCH, M. et al. Vibrational Structure of Zeolite A. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 84, 1994. 2089–2098. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63770-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63770-2)>.

BENNETT, J. M. . A. J. V. S.

BENNETT, J. M.; SMITH, J. V. Positions of Cations and Molecules in Zeolites with the Faujasite Framework VI Hydrated La-exchanged Faujasite. **Materials Research Bulletin**, 1969. 343-347.

BHASKAR, B. et al. **Biomaterials in tissue engineering and regenerative medicine: from basic concepts to state of the art approaches**. India: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2021. ISBN ISBN 978-981-16-0001-2.

BRITANNICA, E. **Faujasite**. [S.l.]: Britannica Academic, 2006.

CABRELON, M. D.; BOSCHI, A. O. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS): Uma Ferramenta Poderosa para a Eliminação Efetiva de Defeitos em Produtos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, Setembro/Dezembro 2005. 10.

CAI, R.; YAN, Y. Corrosion-Resistant Zeolite Coatings. **CORROSION**, v. 64(3, p. 271-278, 2008.

CAI, R.; YAN, Y. Corrosion-resistant zeolite coatings. **Corrosion**, 64, 01 março 2008. 217-278.

CALABRESE, L.; PROVERBIO, E. A Brief Overview on the Anticorrosion Performances of Sol-Gel Zeolite Coating. **Coatings**, v. 9, n. 6, p. 409, 2019.

CALDEIRA, J. P. E. **Estudo da resistência à corrosão de ligas de magnésio para a indústria de automóvel**. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa, p. 90. 2011.

CALDEIRA, V. P. S. et al. USE OF A LOW-COST TEMPLATE-FREE ZSM-5 FOR ATMOSPHERIC PETROLEUM RESIDUE PYROLYSIS. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 292-297, 2016.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CALLISTER-JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering**. 8. ed. [S.l.]: Wiley, 2009.

CAO, F.; SONG, G.-L.; ATRENS, A. Corrosion and passivation of magnesium alloys vol. 111. **Corrosion Science**, 2016. 835-845.

CEJKA, J. et al. **Introduction to zeolite science and practice**. 3rd Revised. ed. [S.l.]: Elsevier, 2007. ISBN ISBN: 978-0-444-53063-9.

CHA, P.-R. et al. Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases. **Scientific Reports**, 2013. 2367.

CHEN, J. . L. W. . L. S. . Z. L. . W. C. . W. B. . Y. M.; CUI, X. Effect of alloy cations on corrosion resistance of LDH/MAO coating on magnesium alloy. **Applied Surface Science**, v. 463, p. 535-544, 2019.

CUI, Z. et al. Atmospheric corrosion of field-exposed AZ31 magnesium in a tropical marine environment. **Corrosion Science**, n. 76, p. 243-256, 2013.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. APLICAÇÕES DE QCM, EIS E SPR NA INVESTIGAÇÃO DE SUPERFÍCIES E INTERFACES PARA O DESENVOLVIMENTO DE (BIO)SENSORES. **Química nova**, 27, 2004. 970-979.

DEPLA, A. et al. Zeolites X and A crystallization compared by simultaneous UV/VIS-Raman and X-ray diffraction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 13, 2011. 13730–13737. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C1CP20157C>>.

DHAWAN, S. K. et al. **Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing**. Boca Raton: CRC Press, 2020.

DIAS, S. A. S. et al. Sol–gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024. **Corrosion Science**, 2012. 153-162. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.009>>.

DORNBUSCH, M. **Corrosion analysis**. Boca Raton: CRC Press, 2018. ISBN 9781138632042 (.

DURÁN, N. et al. NANOTOXICOLOGIA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA: TOXICIDADE EM ANIMAIS E HUMANOS. **Química Nova**, XY, 17 dez. 2018. 1-8.

ELLERBROCK, D.; MACDONALD, D. D. Passivity of titanium, part 1: film growth model diagnostics. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 18, n. 5, Maio 2014. 1485-1493.

ESMAILY, M. et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. **Progress in Material Science**, 2017. 92-193. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>>.

FATIMAH, S. et al. Control of surface plasma discharge considering the crystalline size of Al substrate. **Applied Surface Science Vol 477** , 31 May 2019. 60–70.

FATIMAH, S. et al. Anomaly of corrosion resistance of pure magnesium via soft plasma electrolysis at sub-zero temperature. **Surface and Coatings Technology Vol. 385**, 2020. 125383.

FAZEL, M.; SALIMIJAZI, H.; SHAMANIAN, M. Improvement of Corrosion and Tribocorrosion Behavior of Pure Titanium by Subzero Anodic Spark Oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2 My 2018. 10(17) 15281-15287.

FELIU-(JR), S.; LLORENTE, I. Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability. **Applied Surface Science**, 04 Maio 2015. 736-746.

FENGTAO, F.; ZHAOCHI, F.; CAN, L. UV Raman spectroscopic study on the synthesis mechanism and assembly of molecular sieves. **Chemical Society Reviews**, 39, 2010. 4794–4801. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C0CS00012D>>.

FERNANDES, C. Q. C. **Análise da Influência do Tratamento Térmico de Solubilização e Envelhecimento na Resistência à Corrosão da Liga de Magnésio AZ31**. Universidade Federal Fluminense. Volta Redonda. 2018.

FERREIRA, D. F. **Estudo da Corrosão de Ligas de Aço Inoxidável e Titânio em Solução de Ringer**. UFOP-CETEC-UEMG. Ouro Preto, p. 102. 2015.

FISCHERAUER, S. et al. In vivo degradation performance of micro-arc-oxidized magnesium implants: a micro-CT study in rats. **Acta Biomaterialia**, February 2013. 5411-5420.

FOLETTI, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, n. 46, p. 300, 2000.

FUKUDA, H.; MATSUMOTO, Y. Effects of Na₂SiO₃ on anodization of Mg–Al–Zn alloy in 3 M KOH solution Vol 46, Issue 9. **Corrosion Science**, 2004. 2135-2142.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. D. **Ensaio dos materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HADZHIEVA, Z.; BOCCACCINI, A. R. Recent developments in electrophoretic deposition (EPD) of antibacterial coatings for biomedical applications - A review. **Current Opinion in Biomedical Engineering**, 21, 2022. 100367.

HUSSEIN, R. O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D. O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. **Electrochimica Acta Vol 112**, 01 December 2013. 111-119.

JIN, S. et al. UV Raman spectroscopic characterization of catalysts and catalytic active sites. **Catalysis Letters**, 145, 2015. 468–481. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/S10562-014-1416-0>>.

JÖNSSON, M.; DAN, P.; THIERRY, D. Corrosion product formation during NaCl induced atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ91D. **Corrosion Science**, n. 49, p. 1540-1558, 2007.

JULIAN, I. et al. Polyoxometalates as alternative Mo precursors for methane dehydroaromatization on Mo/ZSM-5 and Mo/MCM-22 catalysts. **Catalysis Science & Technology**, 9, 2019. 5927–59. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C9CY01490J>>.

KARAKASSIDES, M. A.; SARANTI, A.; KOUTSELAS, I. Preparation and structural study of binary phosphate glasses with high calcium and/or magnesium content. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 347, 2004. 69–79. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2004.08.111>>.

KONINGSVELD, H. V. et al. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5. **Zeolites**, 1990. 235-242.

KUBOTA, M. et al. Selective adsorption of bacterial cells onto zeolites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 25 Janeiro 2008. 88-97.

LIANG, J. et al. Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes. **Electrochimica Acta**, 2009. 3842.

LIN, J.-C.; CHAO, K.-J.; WANG, Y. The location of cations in Cs-exchanged ZSM-5 zeolite. **Zeolites**, April-May 1991. 376-379.

LIU, C. et al. Relationship between acidity and catalytic reactivity of faujasite zeolite: A periodic DFT study. **Journal of Catalysis**, 2016. 570-577.

LU, X. et al. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition. **Corrosion Science**, 101, Dezembro 2015. 201-207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.09.016>>.

LUZ, A. R. D. **Caracterizações de Superfícies de Titânio Modificadas Anodicamente para Aplicação Biomédica**. Universidade Federal do Paraná. [S.l.], p. 121. 2013.

MASRTINATTI, J. F. **Efeito protetivo produzido pela aplicação de um filme de carbono amorfo na superfície de um ferramental para conformação**. Universidade Estadual Paulista. Sorocaba, p. 153. 2011.

MÖNCKE, D.; ECKERT, H. Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses, 3, 2019. 100026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100026>>.

MOTTA, I. L. **Propriedades de zeólitas X formadas por partículas micro e nano métricas contendo cátions alquilamônios lineares**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 178. 2016.

MURAKAMI, K. et al. Mechanism of Corrosion Protection of Anodized Magnesium Alloys. **Materials Transactions**, 49, 2008. 1057-1064.

NARAYANAN, T. S. N. S.; PARK, I. S.; LEE, M. H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges. **Progress in Materials Science Vol 60**, March 2014. 1-71.

NASHRAH, N. et al. Formation mechanism of oxide layer on AZ31 Mg alloy subjected to micro-arc oxidation considering surface roughness. **Applied Surface**, 2019. 143772.

NIINOMI, M. et al. **Advances in metallic biomaterials: tissues, materials and biological reactions**. [S.l.]: Springer, v. 3, 2015.

OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C.; BOND, A. M. **Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and applications**. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2013. ISBN ISBN 978-1-119-96588-6.

OLSEN, D. H. et al. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **Journal of Physical Chemistry**, 1981. 2238-2243.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. 1. ed. New Jersey : John Wiley & Sons, 2008.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Eletrochemical Impedance Spectroscopy**. Wiley, New Jersey, 2008. 15-25.

PHANI, A. R. . G. F. J. . H. T. . H. H. . Enhanced corrosion resistance by sol-gel-based ZrO₂-CeO₂ coatings on magnesium alloys. **Materials and Corrosion**, v. 56, p. 77-82, 2015.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. PIRES, Ana Luiza R.; BIERHALZ, Andréa C. K.; MORAES, Ângela M. **Química Nova** 38(7), São Paulo, Aug 2015. 957-971.

QING, Y. et al. Antibacterial effects of silver incorporated zeolite coatings on 3D printed porous stainless steels. **Materials Science and Engineering: C**, 108, Março 2020. 110430.

REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook 2nd edition**. 2^a. ed. Netherlands: John Wiley & Sons, Inc., 2000. 1302 p. ISBN 0 471 15777 5.

ROBERGE, P. R. **Handbook of corrosion engineering**. 3^a. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2019. ISBN 978-1-26-011696-0.

ROTELLA, G.; CANDAMANO, S. Fabrication and characterization of zeolite coatings on aluminum and magnesium alloys. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, 23, n. 5, October 2020. 1273-1278.

SALMAN, S. A. Anodization of Magnesium (Mg) alloys to improve corrosion resistance. **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**, 2013. 197-231.

SCHWEITZER, P. A. **Encyclopedia of corrosion technology**. 2^a. ed. [S.l.]: CRC Press, 2004. ISBN ISBN 9780824748784.

SELS, B. F.; KUSTOV, L. M. **Zeolites and zeolite-like materials**. [S.l.]: Elsevier, 2016. ISBN ISBN: 978-0-444-63506-8.

SEVERINO, B. P. et al. ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM OXIDAÇÃO TÉRMICA DA LIGA Ti-6Al-4V. **COLAOB - Congresso latino americano de órgãos artificiais e biomateriais**, Natal, 22-25 Agosto 2012. 15.

SHOKOUHFAR, M.; ALLAHKARAM, S. R. Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 291, p. 296-405, 2016.

SONG, D. et al. Corrosion-resistant ZSM-5 zeolite coatings formed on Mg–Li alloy by hot-pressing. **Corrosion Science**, 53, May 2011. 1732-1737.

SONG, G. . J. B. . H. S. . S. D. Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc. **Corrosion Science**, v. 46, p. 955-977, 2004.

SONG, J. et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide. **Journal of Magnesium and Alloys Volume 8, Issue 1**, 2020, March 2020. 1-41.

SUN, K. et al. Enhancement of α -oxygen formation and N₂O decomposition on Fe/ZSM-5 catalysts by extraframework Al. **Chemical Communication Journal**, 2004. 2480–2481. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B408854A>>.

SUN, K. et al. Framework Fe ions in Fe-ZSM-5 zeolite studied by UV resonance raman spectroscopy and density functional theory calculations. **Journal of Physical Chemistry C**, 2008. 16036–16041. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/JP802955S>>.

TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. [S.l.]: PaisODocs, 1994.

TEIXEIRA, C. E. **Sobre a teoria da difração de raios-x em estruturas tridimensionais**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 145. 2014.

TEIXEIRA, R. S. **Síntese de zeólitas Faujasitas nanoestruturadas na remoção de níquel e cobalto a partir de soluções aquosas**. Universidade Federal Fluminense. Volta Redonda, p. 78. 2020.

WANG, J. et al. Antibacterial and anti-adhesive zeolite coatings on titanium alloy surface. **Microporous and Mesoporous Materials**, 146, Dezembro 2011. 216-222.

WANG, J. et al. Antibacterial and anti-adhesive zeolite coatings on titanium alloy surface. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2011. 216-222.

WANG, R. et al. Bilayer microstructure of antibacterial TiO₂ coating on Ti6Al4V fabricated via micro-arc oxidation in W-containing electrolytes. **Surface and Coatings Technology**, 413, Maio 2021. 127094. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127094>>.

WANG, Y. et al. Corrosion protection of epoxy coatings containing ZSM5 zeolites on Mg–Li alloys. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 7, p. 1222-1229, 2019.

WEI, H. et al. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 460, 2015.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, 2000. 1758-188.

WENGUI, G. et al. IR Study of Framework Vibrations and Surface Properties of High Silica Zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 1985. 279–286. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)65293-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)65293-3)>.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003. ISBN ISBN: 8531407494.

XIE, B. et al. An organotemplate-free and fast route for synthesizing Beta zeolite. **Chemistry of materials**, 20, 2008. 4533-4535. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm801167e>>.

YAN, G. et al. Photoactive sites in commercial HZSM-5 zeolite with iron impurities: An UV Raman study. **Comptes Rendus Chimie**, 11, 2008. 114–119. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2007.03.005>>.

YU, L.; CAO, J.; CHENG, Y. An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate–hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles. **Surface & Coatings Technology**, 2015. 166-278. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.014>>.

ZHANG, G. et al. Smart epoxy coating containing zeolites loaded with Ce on a plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloy AZ31 for active corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, 2019. 144-147.

ZHANG, S. et al. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. **Acta Biomaterialia**, 2010. 626-640. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.028>>.

ZHANG, Y.; LIU, Y.; LI, J. In Situ Synthesis of Metal-Containing ZSM-5 and Its Catalytic Performance in Aromatization of Methanol. **ACS Omega**, 19 Jul 2022. 24241-24248.

ZIMMER, A. et al. In situ spectroelectrochemical ellipsometry using super continuum white laser: Study of the anodization of magnesium alloy. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, Nov/Dec 2019. 5. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.5122320>>.

.

FISCHERAUER, S. et al. In vivo degradation performance of micro-arc-oxidized magnesium implants: a micro-CT study in rats. **Acta Biomaterialia**, February 2013. 5411-5420.

FOLETTI, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, n. 46, p. 300, 2000.

FUKUDA, H.; MATSUMOTO, Y. Effects of Na₂SiO₃ on anodization of Mg–Al–Zn alloy in 3 M KOH solution Vol 46, Issue 9. **Corrosion Science**, 2004. 2135-2142.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. D. **Ensaio dos materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HUSSEIN, R. O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D. O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. **Electrochimica Acta Vol 112**, 01 December 2013. 111-119.

JÖNSSON, M.; DAN, P.; THIERRY, D. Corrosion product formation during NaCl induced atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ91D. **Corrosion Science**, n. 49, p. 1540-1558, 2007.

LIANG, J. et al. Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes. **Electrochimica Acta**, 2009. 3842.

- MOTTA, I. L. **Propriedades de zeólitas X formadas por partículas micro e nano métricas contendo cátions alquilamônios lineares**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 178. 2016.
- MURAKAMI, K. et al. Mechanism of Corrosion Protection of Anodized Magnesium Alloys. **Materials Transactions**, 49, 2008. 1057-1064.
- NARAYANAN, T. S. N. S.; PARK, I. S.; LEE, M. H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges. **Progress in Materials Science Vol 60**, March 2014. 1-71.
- NASHRAH, N. et al. Formation mechanism of oxide layer on AZ31 Mg alloy subjected to micro-arc oxidation considering surface roughness. **Applied Surface**, 2019. 143772.
- NIINOMI, M. et al. **Advances in metallic biomaterials: tissues, materials and biological reactions**. [S.l.]: Springer, v. 3, 2015.
- OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C.; BOND, A. M. **Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and applications**. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2013. ISBN 978-1-119-96588-6.
- ORAZEN, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Wiley, New Jersey, 2008. 15-25.
- PHANI, A. R. . G. F. J. . H. T. . H. H. . Enhanced corrosion resistance by sol-gel-based ZrO₂-CeO₂ coatings on magnesium alloys. **Materials and Corrosion**, v. 56, p. 77-82, 2015.
- PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. PIRES, Ana Luiza R.; BIERHALZ, Andréa C. K.; MORAES, Ângela M. **Química Nova** 38(7), São Paulo, Aug 2015. 957-971.
- REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook 2nd edition**. 2^a. ed. Netherlands: John Wiley & Sons, Inc., 2000. 1302 p. ISBN 0 471 15777 5.
- ROBERGE, P. R. **Handbook of corrosion engineering**. 3^a. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2019. ISBN 978-1-26-011696-0.
- ROTELLA, G.; CANDAMANO, S. Fabrication and characterization of zeolite coatings on aluminum and magnesium alloys. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, 23, n. 5, October 2020. 1273-1278.
- SALMAN, S. A. Anodization of Magnesium (Mg) alloys to improve corrosion resistance. **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**, 2013. 197-231.
- SCHWEITZER, P. A. **Encyclopedia of corrosion technology**. 2^a. ed. [S.l.]: CRC Press, 2004. ISBN 9780824748784.

- SELS, B. F.; KUSTOV, L. M. **Zeolites and zeolite-like materials**. [S.l.]: Elsevier, 2016. ISBN ISBN: 978-0-444-63506-8.
- SEVERINO, B. P. et al. ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM OXIDAÇÃO TÉRMICA DA LIGA Ti-6Al-4V. **COLAOB - Congresso latino americano de órgãos artificiais e biomateriais**, Natal, 22-25 Agosto 2012. 15.
- SHOKOUHFAR, M.; ALLAHKARAM, S. R. Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 291, p. 296-405, 2016.
- SONG, D. et al. Corrosion-resistant ZSM-5 zeolite coatings formed on Mg–Li alloy by hot-pressing. **Corrosion Science**, 53, May 2011. 1732-1737.
- SONG, G. . J. B. . H. S. . S. D. Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc. **Corrosion Science**, v. 46, p. 955-977, 2004.
- SONG, J. et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide. **Journal of Magnesium and Alloys Volume 8, Issue 1**, 2020, March 2020. 1-41.
- TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. [S.l.]: PaisODocs, 1994.
- TEIXEIRA, C. E. **Sobre a teoria da difração de raios-x em estruturas tridimensionais**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 145. 2014.
- TEIXEIRA, R. S. **Síntese de zeólitas Faujasitas nanoestruturadas na remoção de níquel e cobalto a partir de soluções aquosas**. Universidade Federal Fluminense. Volta Redonda, p. 78. 2020.
- WANG, Y. et al. Corrosion protection of epoxy coatings containing ZSM5 zeolites on Mg–Li alloys. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 7, p. 1222-1229, 2019.
- WEI, H. et al. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 460, 2015.
- WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, 2000. 1758-188.
- WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003. ISBN ISBN: 8531407494.
- XIE, B. et al. An organotemplate-free and fast route for synthesizing Beta zeolite. **Chemistry of materials**, 20, 2008. 4533-4535. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm801167e>>.

ZHANG, G. et al. Smart epoxy coating containing zeolites loaded with Ce on a plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloy AZ31 for active corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, 2019. 144-147.

ZHANG, S. et al. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. **Acta Biomaterialia**, 2010. 626-640. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.028>

ABATTI, G. P. **Desenvolvimento de camada de conversão por tratamento com ácido vanílico e revestimento anti-corrosivo de Poli(4-Vinilpiridina) para a liga de magnésio AZ31**. Universidade Federal de Santa Catarina. [S.l.]. 2017.

ACHARYA, M. G.; SHETTY, A. N. The corrosion behavior of AZ31 alloy in chloride and sulfate media – A comparative study through electrochemical investigations. **Journal of Magnesium and Alloys**, Online, March 2019. 98-112.

AIKET, R. R. H. B. M. I. E.-G. A. Early osteoblast responses to orthopedic implants: Synergy of surface roughness and chemistry of bioactive ceramic. **Journal of Biomedical Material Research**, 103A, n. 6, 2014. 1961-1973.

AMBAT, R.; AUNG, N.; ZHOU, W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**, 2000. 42(8) 1433-1455.

ATTILA, Ö. et al. 3D Raman Spectroscopy of Large Zeolite ZSM-5 Crystals. **Chemistry – A European Journal**, 25, 2019. 7158–7167. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/CHEM.201805664>>.

BARIL, G.; GALICIA, G.; DESLOUIS, C. An impedance investigation of the mechanism of pure magnesium corrosion in sodium sulfate solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, 2006. C108-C113.

BÄRTSCH, M. et al. Vibrational Structure of Zeolite A. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 84, 1994. 2089–2098. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63770-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63770-2)>.

BENNETT, J. M. . A. J. V. S.

BENNETT, J. M.; SMITH, J. V. Positions of Cations and Molecules in Zeolites with the Faujasite Framework VI Hydrated La-exchanged Faujasite. **Materials Research Bulletin**, 1969. 343-347.

BHASKAR, B. et al. **Biomaterials in tissue engineering and regenerative medicine: from basic concepts to state of the art approaches**. India: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2021. ISBN ISBN 978-981-16-0001-2.

BRITANNICA, E. **Faujasite**. [S.l.]: Britannica Academic, 2006.

CABRELON, M. D.; BOSCHI, A. O. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS): Uma Ferramenta Poderosa para a Eliminação Efetiva de Defeitos em Produtos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, Setembro/Dezembro 2005. 10.

CAI, R.; YAN, Y. Corrosion-Resistant Zeolite Coatings. **CORROSION**, v. 64(3), p. 271-278, 2008.

CAI, R.; YAN, Y. Corrosion-resistant zeolite coatings. **Corrosion**, 64, 01 março 2008. 217-278.

CALABRESE, L.; PROVERBIO, E. A Brief Overview on the Anticorrosion Performances of Sol-Gel Zeolite Coating. **Coatings**, v. 9, n. 6, p. 409, 2019.

CALDEIRA, J. P. E. **Estudo da resistência à corrosão de ligas de magnésio para a indústria de automóvel**. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa, p. 90. 2011.

CALDEIRA, V. P. S. et al. USE OF A LOW-COST TEMPLATE-FREE ZSM-5 FOR ATMOSPHERIC PETROLEUM RESIDUE PYROLYSIS. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 292-297, 2016.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CALLISTER-JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering**. 8. ed. [S.l.]: Wiley, 2009.

CAO, F.; SONG, G.-L.; ATRENS, A. Corrosion and passivation of magnesium alloys vol. 111. **Corrosion Science**, 2016. 835-845.

CEJKA, J. et al. **Introduction to zeolite science and practice**. 3rd Revised. ed. [S.l.]: Elsevier, 2007. ISBN ISBN: 978-0-444-53063-9.

CHA, P.-R. et al. Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases. **Scientific Reports**, 2013. 2367.

CHEN, J. . L. W. . L. S. . Z. L. . W. C. . W. B. . Y. M.; CUI, X. Effect of alloy cations on corrosion resistance of LDH/MAO coating on magnesium alloy. **Applied Surface Science**, v. 463, p. 535-544, 2019.

CUI, Z. et al. Atmospheric corrosion of field-exposed AZ31 magnesium in a tropical marine environment. **Corrosion Science**, n. 76, p. 243-256, 2013.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. APLICAÇÕES DE QCM, EIS E SPR NA INVESTIGAÇÃO DE SUPERFÍCIES E INTERFACES PARA O DESENVOLVIMENTO DE (BIO)SENSORES. **Química nova**, 27, 2004. 970-979.

DEPLA, A. et al. Zeolites X and A crystallization compared by simultaneous UV/VIS-Raman and X-ray diffraction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 13, 2011. 13730–13737. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C1CP20157C>>.

DHAWAN, S. K. et al. **Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing**. Boca Raton: CRC Press, 2020.

DIAS, S. A. S. et al. Sol–gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024. **Corrosion Science**, 2012. 153-162. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.009>>.

DORNBUSCH, M. **Corrosion analysis**. Boca Raton: CRC Press, 2018. ISBN 9781138632042 (.).

DURÁN, N. et al. NANOTOXICOLOGIA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA: TOXICIDADE EM ANIMAIS E HUMANOS. **Química Nova**, XY, 17 dez. 2018. 1-8.

ELLERBROCK, D.; MACDONALD, D. D. Passivity of titanium, part 1: film growth model diagnostics. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 18, n. 5, Maio 2014. 1485-1493.

ESMAILY, M. et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. **Progress in Material Science**, 2017. 92-193. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>>.

FATIMAH, S. et al. Control of surface plasma discharge considering the crystalline size of Al substrate. **Applied Surface Science Vol 477** , 31 May 2019. 60–70.

FATIMAH, S. et al. Anomaly of corrosion resistance of pure magnesium via soft plasma electrolysis at sub-zero temperature. **Surface and Coatings Technology Vol. 385**, 2020. 125383.

FAZEL, M.; SALIMIJAZI, H.; SHAMANIAN, M. Improvement of Corrosion and Tribocorrosion Behavior of Pure Titanium by Subzero Anodic Spark Oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2 My 2018. 10(17) 15281-15287.

FELIU-(JR), S.; LLORENTE, I. Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability. **Applied Surface Science**, 04 Maio 2015. 736-746.

FENGTAO, F.; ZHAOCHI, F.; CAN, L. UV Raman spectroscopic study on the synthesis mechanism and assembly of molecular sieves. **Chemical Society Reviews**, 39, 2010. 4794–4801. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C0CS00012D>>.

FERNANDES, C. Q. C. **Análise da Influência do Tratamento Térmico de Solubilização e Envelhecimento na Resistência à Corrosão da Liga de Magnésio AZ31**. Universidade Federal Fluminense. Volta Redonda. 2018.

FERREIRA, D. F. **Estudo da Corrosão de Ligas de Aço Inoxidável e Titânio em Solução de Ringer**. UFOP-CETEC-UEMG. Ouro Preto, p. 102. 2015.

FISCHERAUER, S. et al. In vivo degradation performance of micro-arc-oxidized magnesium implants: a micro-CT study in rats. **Acta Biomaterialia**, February 2013. 5411-5420.

FOLETTI, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, n. 46, p. 300, 2000.

FUKUDA, H.; MATSUMOTO, Y. Effects of Na₂SiO₃ on anodization of Mg–Al–Zn alloy in 3 M KOH solution Vol 46, Issue 9. **Corrosion Science**, 2004. 2135-2142.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. D. **Ensaio dos materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HADZHIEVA, Z.; BOCCACCINI, A. R. Recent developments in electrophoretic deposition (EPD) of antibacterial coatings for biomedical applications - A review. **Current Opinion in Biomedical Engineering**, 21, 2022. 100367.

HUSSEIN, R. O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D. O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. **Electrochimica Acta Vol 112**, 01 December 2013. 111-119.

JIN, S. et al. UV Raman spectroscopic characterization of catalysts and catalytic active sites. **Catalysis Letters**, 145, 2015. 468–481. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/S10562-014-1416-0>>.

JÖNSSON, M.; DAN, P.; THIERRY, D. Corrosion product formation during NaCl induced atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ91D. **Corrosion Science**, n. 49, p. 1540-1558, 2007.

JULIAN, I. et al. Polyoxometalates as alternative Mo precursors for methane dehydroaromatization on Mo/ZSM-5 and Mo/MCM-22 catalysts. **Catalysis Science & Technology**, 9, 2019. 5927–59. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C9CY01490J>>.

KARAKASSIDES, M. A.; SARANTI, A.; KOUTSELAS, I. Preparation and structural study of binary phosphate glasses with high calcium and/or magnesium content. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 347, 2004. 69–79. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2004.08.111>>.

KONINGSVELD, H. V. et al. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5. **Zeolites**, 1990. 235-242.

KUBOTA, M. et al. Selective adsorption of bacterial cells onto zeolites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 25 Janeiro 2008. 88-97.

LIANG, J. et al. Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes. **Electrochimica Acta**, 2009. 3842.

LIN, J.-C.; CHAO, K.-J.; WANG, Y. The location of cations in Cs-exchanged ZSM-5 zeolite. **Zeolites**, April-May 1991. 376-379.

LIU, C. et al. Relationship between acidity and catalytic reactivity of faujasite zeolite: A periodic DFT study. **Journal of Catalysis**, 2016. 570-577.

LU, X. et al. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition. **Corrosion Science**, 101, Dezembro 2015. 201-207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.09.016>>.

LUZ, A. R. D. **Caracterizações de Superfícies de Titânio Modificadas Anodicamente para Aplicação Biomédica**. Universidade Federal do Paraná. [S.l.], p. 121. 2013.

MASRTINATTI, J. F. **Efeito protetivo produzido pela aplicação de um filme de carbono amorfo na superfície de um ferramental para conformação**. Universidade Estadual Paulista. Sorocaba, p. 153. 2011.

MÖNCKE, D.; ECKERT, H. Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses, 3, 2019. 100026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100026>>.

MOTTA, I. L. **Propriedades de zeólitas X formadas por partículas micro e nano métricas contendo cátions alquilamônios lineares**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 178. 2016.

MURAKAMI, K. et al. Mechanism of Corrosion Protection of Anodized Magnesium Alloys. **Materials Transactions**, 49, 2008. 1057-1064.

NARAYANAN, T. S. N. S.; PARK, I. S.; LEE, M. H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges. **Progress in Materials Science Vol 60**, March 2014. 1-71.

NASHRAH, N. et al. Formation mechanism of oxide layer on AZ31 Mg alloy subjected to micro-arc oxidation considering surface roughness. **Applied Surface**, 2019. 143772.

NIINOMI, M. et al. **Advances in metallic biomaterials: tissues, materials and biological reactions**. [S.l.]: Springer, v. 3, 2015.

OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C.; BOND, A. M. **Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and applications**. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2013. ISBN ISBN 978-1-119-96588-6.

OLSEN, D. H. et al. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **Journal of Physical Chemistry**, 1981. 2238-2243.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. 1. ed. New Jersey : John Wiley & Sons, 2008.

ORAZEN, M. E.; TRIBOLLET, B. **Eletrochemical Impedance Spectroscopy**. **Wiley**, New Jersey, 2008. 15-25.

PHANI, A. R. . G. F. J. . H. T. . H. H. . Enhanced corrosion resistance by sol-gel-based ZrO₂-CeO₂ coatings on magnesium alloys. **Materials and Corrosion**, v. 56, p. 77-82, 2015.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. PIRES, Ana Luiza R.; BIERHALZ, Andréa C. K.; MORAES, Ângela M. **Química Nova** **38(7)**, São Paulo, Aug 2015. 957-971.

QING, Y. et al. Antibacterial effects of silver incorporated zeolite coatings on 3D printed porous stainless steels. **Materials Science and Engineering: C**, 108, Março 2020. 110430.

REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook 2nd edition**. 2^a. ed. Netherlands: John Wiley & Sons, Inc., 2000. 1302 p. ISBN 0 471 15777 5.

ROBERGE, P. R. **Handbook of corrosion engineering**. 3^a. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2019. ISBN 978-1-26-011696-0.

ROTELLA, G.; CANDAMANO, S. Fabrication and characterization of zeolite coatings on aluminum and magnesium alloys. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, 23, n. 5, October 2020. 1273-1278.

SALMAN, S. A. Anodization of Magnesium (Mg) alloys to improve corrosion resistance. **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**, 2013. 197-231.

SCHWEITZER, P. A. **Encyclopedia of corrosion technology**. 2^a. ed. [S.l.]: CRC Press, 2004. ISBN ISBN 9780824748784.

SELS, B. F.; KUSTOV, L. M. **Zeolites and zeolite-like materials**. [S.l.]: Elsevier, 2016. ISBN ISBN: 978-0-444-63506-8.

SEVERINO, B. P. et al. ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM OXIDAÇÃO TÉRMICA DA LIGA Ti-6Al-4V. **COLAOB - Congresso latino americano de órgãos artificiais e biomateriais**, Natal, 22-25 Agosto 2012. 15.

SHOKOUHFAR, M.; ALLAHKARAM, S. R. Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 291, p. 296-405, 2016.

SONG, D. et al. Corrosion-resistant ZSM-5 zeolite coatings formed on Mg–Li alloy by hot-pressing. **Corrosion Science**, 53, May 2011. 1732-1737.

SONG, G. . J. B. . H. S. . S. D. Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc. **Corrosion Science**, v. 46, p. 955-977, 2004.

SONG, J. et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide. **Journal of Magnesium and Alloys Volume 8, Issue 1**, 2020, March 2020. 1-41.

SUN, K. et al. Enhancement of α -oxygen formation and N₂O decomposition on Fe/ZSM-5 catalysts by extraframework Al. **Chemical Communication Journal**, 2004. 2480–2481. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B408854A>>.

SUN, K. et al. Framework Fe ions in Fe-ZSM-5 zeolite studied by UV resonance raman spectroscopy and density functional theory calculations. **Journal of Physical Chemistry C**, 2008. 16036–16041. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/JP802955S>>.

TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. [S.l.]: PaisODocs, 1994.

TEIXEIRA, C. E. **Sobre a teoria da difração de raios-x em estruturas tridimensionais**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 145. 2014.

TEIXEIRA, R. S. **Síntese de zeólitas Faujasitas nanoestruturadas na remoção de níquel e cobalto a partir de soluções aquosas**. Universidade Federal Fluminense. Volta Redonda, p. 78. 2020.

WANG, J. et al. Antibacterial and anti-adhesive zeolite coatings on titanium alloy surface. **Microporous and Mesoporous Materials**, 146, Dezembro 2011. 216-222.

WANG, J. et al. Antibacterial and anti-adhesive zeolite coatings on titanium alloy surface. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2011. 216-222.

WANG, R. et al. Bilayer microstructure of antibacterial TiO₂ coating on Ti6Al4V fabricated via micro-arc oxidation in W-containing electrolytes. **Surface and Coatings Technology**, 413, Maio 2021. 127094. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127094>>.

WANG, Y. et al. Corrosion protection of epoxy coatings containing ZSM5 zeolites on Mg–Li alloys. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 7, p. 1222-1229, 2019.

WEI, H. et al. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 460, 2015.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, 2000. 1758-188.

WENGUI, G. et al. IR Study of Framework Vibrations and Surface Properties of High Silica Zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 1985. 279–286. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)65293-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)65293-3)>.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003. ISBN ISBN: 8531407494.

XIE, B. et al. An organotemplate-free and fast route for synthesizing Beta zeolite. **Chemistry of materials**, 20, 2008. 4533-4535. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm801167e>>.

YAN, G. et al. Photoactive sites in commercial HZSM-5 zeolite with iron impurities: An UV Raman study. **Comptes Rendus Chimie**, 11, 2008. 114–119. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2007.03.005>>.

YU, L.; CAO, J.; CHENG, Y. An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate–hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles. **Surface & Coatings Technology**, 2015. 166-278. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.014>>.

ZHANG, G. et al. Smart epoxy coating containing zeolites loaded with Ce on a plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloy AZ31 for active corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, 2019. 144-147.

ZHANG, S. et al. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. **Acta Biomaterialia**, 2010. 626-640. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.028>>.

ZHANG, Y.; LIU, Y.; LI, J. In Situ Synthesis of Metal-Containing ZSM-5 and Its Catalytic Performance in Aromatization of Methanol. **ACS Omega**, 19 Jul 2022. 24241-24248.

ZIMMER, A. et al. In situ spectroelectrochemical ellipsometry using super continuum white laser: Study of the anodization of magnesium alloy. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, Nov/Dec 2019. 5. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1116/1.5122320>>.