



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Tese

**Obtenção e caracterização de compósitos
sintetizados por eletrodeposição e constituídos por
uma matriz de zinco e partículas poliméricas**

Carolina da Silva Lopes

SALVADOR – BA

Carolina da Silva Lopes

**Obtenção e caracterização de compósitos
sintetizados por eletrodeposição e constituídos por
uma matriz de zinco e partículas poliméricas**

**Tese apresentada à Universidade
Federal da Bahia, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia
Química - PPEQ, área de
concentração em Materiais de
Construção, para a obtenção do
título de Doutora em Engenharia
Química.**

Orientação: Prof. Dr.º. Carlos Alberto Caldas de Sousa

L864 Lopes, Carolina da Silva.
Obtenção e caracterização de compósitos sintetizados por eletrodeposição e constituídos por uma matriz de zinco e partículas poliméricas / Carolina da Silva Lopes. – Salvador, 2022.
114 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Sousa.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2022.

1. Eletrodeposição. 2. Corrosão. 3. Revestimento - zinco. 4. Nanocristais. I. Sousa, Carlos Alberto Caldas de. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD: 671.73



A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese
**“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
SINTETIZADOS POR ELETRODEPOSIÇÃO E CONSTITUIDOS
POR UMA MATRIZ DE ZINCO E PARTICULAS POLIMÉRICAS”** de
Carolina da Silva Lopes como requisito parcial para obtenção do Grau de
Doutora em Engenharia Química.

Salvador, 02 de setembro de 2022.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Sousa
(Orientador - UFBA)

Prof. Dr. George Simonelli
(PPEQ)

Profª. Dra. Isabel Cristina Rigoli
(DFQ - Instituto de Química - UFBA)

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere
(Departamento de Engenharia de Materiais- UFSCar)

Prof. Dr. José Jorge Mendes de Freitas
(IFBA-Simões Filho)

**“A mente que se abre a uma nova ideia,
jamais voltará ao seu tamanho normal”**

(Albert Einstein)

Agradecimentos

À Deus, o maior responsável por essa vitória.

Começo agradecendo a professora Isabel, que me incentivou e orientou durante todo esse difícil processo, abriu as portas do seu laboratório no IQ/UFBA, foi uma super ouvinte e não permitiu que esse sonho fosse interrompido.

Muito obrigado ao meu orientador, Carlos Caldas, por me acompanhar desde o mestrado, sempre com muita paciência e disponibilidade todos esses anos.

A todos da família Silva e Canário por entender as faltas nos momentos importantes, por ser porto seguro e por achar que sou a pessoa mais inteligente desse mundo quando o assunto é CORROSÃO: Vocês foram essenciais.

Ao melhor marido que eu poderia ter: Companheiro, incentivador, corretor de tese, design de imagens, tradutor, o maior amor do mundo. João, sem você isso NUNCA teria sido possível.

**A conclusão desse ciclo só foi possível
porque eu pensei em você nos
últimos 9 meses, filha.
A você, Luiza.**

Resumo

O presente trabalho propõe o estudo de um revestimento compósito de zinco obtido por eletrodeposição contendo nanocristais de um polímero natural. Intervenções no sentido de combater ou retardar o processo de corrosão iniciou-se quando o homem começou a explorar metais a partir de recursos naturais. A possibilidade de nanocristais serem utilizados para aumentar a resistência à corrosão do revestimento de zinco pode representar uma nova aplicação para este produto. O revestimento compósito foi produzido por eletrodeposição na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de Licuri, Casca de Soja e Algodão. Neste trabalho, o efeito da adição de nanocristais na morfologia, estrutura, resistência à corrosão e dureza do revestimento de zinco é investigado. O efeito da adição dessas partículas na eficiência de deposição também é investigado por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), medidas de rugosidade e microdureza Vicker, testes de perda de massa, obtenção de curvas de polarização potenciodinâmicas e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Medidas de eficiência de densidade de corrente também foram tomadas. Verificou-se que a adição do nanocristal de Licuri não era viável pois ele não formava um depósito estável e logo foi descartado seu uso. Com os resultados obtidos ficou claro que a presença do nanocristal de soja reduz a dureza, mas aumenta a resistência à corrosão do revestimento de Zinco e este efeito está relacionado com a diminuição da rugosidade do revestimento. Já o nanocristal de algodão no banho de deposição levou à produção de um revestimento com morfologia mais fina e com menor rugosidade em relação ao revestimento de Zinco obtido na ausência do nanocristal. Foi notado que adição de nanocristais de algodão aumenta a eficiência de corrente e resistência à corrosão do revestimento de zinco em solução de NaCl 0,5 mol/L, sendo este efeito mais significativo com o aumento do teor dos nanocristais. Com a adição de 10% v/v de nanocristais de algodão, a resistência à polarização do revestimento foi melhorada em até 5 vezes, enquanto sua taxa de corrosão foi reduzida em até 6 vezes em comparação com o revestimento de zinco sem nanocristais.

Palavras-chave: Corrosão, Eletrodeposição, Revestimento de Zinco, Nanocristais.

Abstract

The present work proposes the study of a zinc composite coating obtained by electrodeposition containing nanocrystals of a natural polymer. Interventions to combat or slow down the construction process began when man began to exploit metals from natural resources. The possibility of nanocrystals being used to increase the coating strength of the zinc coating may represent a new application for this product. The composite coating was produced by electrodeposition in the absence and presence of different concentrations of Licuri, Soybean Husk and Cotton nanocrystals. In this work, the effect of the addition of nanocrystals on the morphology, structure, corrosion resistance and hardness of the zinc coating is investigated. The effect of the addition of these particles on the deposition efficiency is also investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, measurements of roughness and Vicker microhardness, mass loss tests, obtaining potentiodynamic polarization curves and spectroscopy. of electrochemical impedance (EIS). Current density efficiency measurements were also taken. It was found that the addition of the Licuri nanocrystal was not feasible as it did not form a stable deposit, and its use was soon discharged. With the results obtained, it became clear that the presence of the soy nanocrystal reduces the hardness but increases the corrosion resistance of the Zn coating, and this effect is related to the decrease in the coating roughness. The cotton nanocrystal in the deposition bath led to the production of a coating with finer morphology and less roughness in relation to the Zn coating obtained in the absence of the nanocrystal. It was noted that the addition of cotton nanocrystals increases the current efficiency and corrosion resistance of the zinc coating in 0.5 mol/L NaCl solution, this effect being more significant with increasing nanocrystal content. With the addition of 10% v/v cotton nanocrystals, the polarization resistance of the coating was improved by up to 5 times, while its corrosion rate was reduced by up to 6 times compared to zinc coating without nanocrystals.

Keywords: Corrosion, Electrodeposition, Zinc Coating, Nanocrystals.

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama de barras sobre o número de publicações durante 2002 a 2019 sobre “revestimentos de polímero nanocompósito anticorrosivo” no banco de dados de pesquisa da Web of Science	19
Figura 2: Exibição esquemática de corrosão através de um processo eletroquímico na interface de aço	22
Figura 3: Técnicas de proteção a corrosão	23
Figura 4: Esquema dos tipos de inibição de corrosão em revestimentos anticorrosivos	25
Figura 5: Representação esquemática do processo de eletrodeposição	31
Figura 6: Estrutura hierárquica da biomassa da madeira e as características das microfibrilas de celulose consistindo em regiões desordenadas (amorfas) e cristalinas	40
Figura 7: Comparação de nanoceluloses isoladas de madeira usando (a) pré-tratamento enzimático suave e (b) hidrólise ácida forte	40
Figura 8: Procedimento experimental para o tratamento da fibra de Licuri in natura	50
Figura 9: Procedimento experimental para obtenção dos nanocristais da fibra de Licuri in natura	51
Figura 10: Procedimento experimental para o tratamento da casca de soja peletizada	52
Figura 11: Procedimento experimental para obtenção dos nanocristais da casca de soja	53
Figura 12: Procedimento experimental para obtenção dos nanocristais de algodão	54
Figura 13: Modelo do substrato de aço carbono AISI 1020	55
Figura 14: Modelo 2 do substrato de aço carbono AISI 1020	55

Figura 15: Intensidades relativas para a amostra padrão pó de zinco	63
Figura 16: Depósito de algodão bem aderido	65
Figura 17: Variação da perda de massa dos ensaios em triplicata. (Figura 17-a) para o nanocristal de Soja (Pero), (Figura 17-b) para o nanocristal de Soja (Hipo) e (Figura 17-c) para o nanocristal de algodão	67
Figura 18: Resistência à polarização (R_p) na solução de NaCl 0,5 mol/L dos revestimentos de Zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de Algodão adicionadas no banho de deposição	70
Figura 19: Resistência à polarização (R_p) na solução de NaCl 0,5 mol/L dos revestimentos de Zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de Casca de Soja (Hipo) adicionadas no banho de deposição	70
Figura 20: Resistência à polarização (R_p) na solução de NaCl 0,5 mol/L dos revestimentos de Zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de Casca de Soja (Pero) adicionadas no banho de deposição	71
Figura 21: Curvas de polarização potenciodinâmica na solução de NaCl 0,5 mol/L dos revestimentos de Zinco obtidos na presença de diferentes concentrações de nanocristais de soybean adicionados ao banho de deposição	72
Figura 22: Curvas de polarização potenciodinâmica na solução de NaCl 0,5 mol/L dos revestimentos de Zinco obtidos na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão adicionados ao banho de deposição	73
Figura 23: Diagramas de Nyquist na solução NaCl 0,5 mol/L correspondentes aos depósitos obtidos na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (0,0 % v/v, 1,0 % v/v, 2,0 % v/v, 5,0 % v/v, 7,5 % v/v, 10 % v/v)	75
Figura 24: Diagramas de Nyquist na solução NaCl 0,5 mol/L correspondentes aos depósitos obtidos na presença de diferentes concentrações de nanocristais de soja (0,0 % v/v, 1,0 % v/v, 2,0 % v/v, 5,0 % v/v, 7,5 % v/v, 10 % v/v)	75

- Figura 25:** Diagramas de Bode em solução 0,5 mol/L de NaCl para os depósitos de zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocrystal de soja 77
- Figura 26:** Diagramas de Bode em solução 0,5 mol/L de NaCl para os depósitos de zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocrystal de algodão 77
- Figura 27:** Circuito elétrico soja 78
- Figura 28:** Circuito elétrico algodão 80
- Figura 29:** MEV microscopia de revestimentos de zinco obtidos na ausência (Figura 28-a) e na presença de diferentes níveis de nanocristais de soja: 1,0 % v/v (Figura 28-b); 2,0% v/v (Figura 28-c); 5,0% v/v (Figura 28-d); 7,5% v/v (Figura 28-e); 10% v/v (Figura 28-f) 81
- Figura 30:** MEV micrografias de revestimento de Zinco obtidas na ausência (Figura 29-a) e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (Figura29-b (1,0%v/v), Figura29-c (2,0%v/v), Figura29-d (5,0%v/v), Figura29-e (7,5%v/v), Figura29-f (10 %v/v) 82
- Figura 31:** DRX difratogramas de raios X dos revestimentos de zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão adicionadas no banho de deposição 84
- Figura 32:** Eficiência atual do processo de deposição de revestimento de zinco obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão 86
- Figura 33:** Eficiência atual do processo de deposição de revestimento de zinco obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de casca de soja 87

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação da corrosão em metais	24
Tabela 2: Relação entre processo de obtenção e a faixa de espessura obtida para revestimentos de zinco	29
Tabela 3: Características dos nanocristais de licuri obtidos através do branqueamento com peróxido de hidrogênio (NL Pero.), e através do branqueamento com hipoclorito de sódio (NL Hip.)	51
Tabela 4: Características dos nanocristais de soja obtidos através do branqueamento com peróxido de hidrogênio (NS Pero.), e através do hipoclorito de sódio (NS Hip.)	53
Tabela 5: Características dos nanocristais de algodão	54
Tabela 6: Quantidade de reagentes utilizados no preparo do banho eletrolítico	56
Tabela 7: Quantidade de nanocristais adicionadas ao banho eletrolítico	57
Tabela 8: Taxa de Corrosão obtida em 14h de imersão em NaCl (0,5 mol/L)	66
Tabela 9: Taxa de Corrosão obtida em 24h de imersão em NaCl (0,5 mol/L)	66
Tabela 10: Taxa de Corrosão obtida em 36h de imersão em NaCl (0,5 mol/L)	67
Tabela 11: Resistência a Polarização obtida em imersão de NaCl (0,5 mol/L)	68
Table 12: Parâmetros eletroquímicos ajustados a partir dos dados experimentais da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica das amostras de revestimento de Zinco em uma solução de NaCl 0,5 mol/L	79
Tabela 13: Percentual de RTC (coeficiente de textura) em função dos planos cristalográficos do revestimento de Zinco obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão	85

Tabela 14: Valores do consumo de energia correspondentes aos depósitos de zinco contendo diferentes concentrações de nanocristais de soja e de algodão 88

Tabela 15: Efeito da adição de diferentes concentrações de nanocristais na rugosidade do depósito de zinco 90

Tabela 16: Efeito da adição de diferentes concentrações de nanocristais na microdureza depósito de zinco 92

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
2. ESTADO DA ARTE	18
3. OBJETIVOS	20
3.1. Objetivo Geral	20
3.2. Objetivos Específicos	20
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
4.1. Corrosão	21
4.2. Formas de Corrosão	24
4.3. Revestimentos Protetores Contra a Corrosão	24
4.4. Revestimentos Metálicos	27
4.5. Processos de Obtenção	29
4.5.1. <i>Eletrodeposição</i>	29
4.6. Aditivos	35
4.6.1. <i>Aspectos Gerais</i>	35
4.6.2. <i>Aditivos Solúveis ao Depósito</i>	36
4.6.3. <i>Nanopartículas Cerâmicas e Poliméricas</i>	37
4.7. Nanocristais de Celulose	38
4.7.1. <i>Nanocristais de Licuri</i>	44
4.7.2. <i>Nanocristais da Casca de Soja</i>	45
4.7.3. <i>Nanocristais de Algodão</i>	46
4.8. Nanocompósitos de NCCs	48
5. METODOLOGIA	50
5.1. Síntese dos Nanocristais	50
5.1.1. <i>Fibra de Licuri</i>	50
5.1.2. <i>Casca de Soja</i>	52
5.1.3. <i>Algodão</i>	54
5.2. Preparo dos Substratos (corpo de prova)	55
5.3. Obtenção da Solução de Eletrodeposição	56
5.4. Condições para Eletrodeposição	57
5.5. Teste de Aderência	57
5.6. Avaliação da Resistência à corrosão	58
5.6.1. <i>Ensaio de Perda de Massa</i>	58

5.6.2.	<i>Obtenção das Curvas de Polarização Potenciodinâmicas e da Resistência de Polarização</i>	59
5.6.3.	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	60
5.7.	Avaliação da Morfologia e da Microdureza dos Depósitos	61
5.7.1.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	61
5.7.2.	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	62
5.8.	Obtenção da Eficiência de Deposição e do Consumo Energético	63
5.9.	Obtenção de Rugosidade	64
5.10.	Obtenção da Microdureza	64
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
6.1.	Efeito dos Nanocristais na Aderência do Depósito de Zinco	66
6.2.	Efeito dos Nanocristais na Resistência à corrosão do Depósito de Zinco	66
6.2.1.	<i>Avaliação da Resistência à corrosão Através de Ensaio de Perda de Massa</i>	66
6.2.2.	<i>Avaliação da Resistência à corrosão através de Ensaio Eletroquímicos</i>	68
6.2.2.1.	<i>Resistência a Polarização</i>	68
6.2.2.2.	<i>Curvas de Polarização Potenciodinâmicas</i>	71
6.2.2.3.	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	73
6.3.	Efeito dos Nanocristais na Morfologia e na Estrutura do Depósito de Zinco	80
6.3.1.	<i>MEV</i>	80
6.3.2.	<i>DRX</i>	83
6.4.	Efeito dos Nanocristais na Eficiência de Deposição e seu Respetivo Consumo Energético	86
6.5.	Efeito dos Nanocristais na Rugosidade do Depósito de Zinco	89
6.6.	Efeito dos Nanocristais na Dureza do Depósito de Zinco	92
7.	CONCLUSÕES	94
8.	TRABALHOS FUTUROS	96
9.	REFERÊNCIAS	97

1. INTRODUÇÃO

Estudos mostram que 80% dos custos totais para proteção de metais estão relacionados a aplicações de revestimentos. Os revestimentos orgânicos cobrem grande parte desse percentual, mas os metálicos também têm um mercado relativamente grande. Na verdade, os revestimentos metálicos possuem, juntamente com boa resistência à corrosão, boa estética, brilho e propriedades mecânicas interessantes, como dureza e resistência ao desgaste. Devido ao rápido desenvolvimento tecnológico, os revestimentos metálicos necessitam, para manter a sua competitividade e encontrar novas aplicações possíveis, serem sustentáveis e potenciar as suas propriedades químicas e mecânicas (FEDRIZZI *et al.*, 2004).

Os depósitos de zinco são usados essencialmente para proteger o aço contra corrosão (LACOURCELLE, 1997), principalmente devido ao seu baixo custo. O potencial de equilíbrio do depósito de zinco é mais negativo (-1050 mV / SCE) do que o do aço (-650 mV / SCE) nas mesmas condições (solução de NaCl a 3,5%). Assim, os depósitos de zinco se comportam como ânodos de sacrifício e oferecem proteção catódica (MOUANGA *et al.*, 2006). Entretanto, os revestimentos de zinco apresentam baixa resistência à corrosão em meios agressivos, como os que contêm cloretos e óxidos de enxofre.

É bem sabido que o uso de aditivos, muitas vezes compostos orgânicos são adicionados para melhorar as propriedades de depósito de zinco. Compostos orgânicos contendo oxigênio, enxofre e nitrogênio estão entre os mais amplamente utilizados como inibidores de corrosão de zinco em galvanoplastia (VENKATACHALAM *et al.*, 1981; SHERBINI *et al.*, 2005). Esses compostos podem ser adsorvidos à superfície do zinco com impacto nas propriedades do depósito e no processo de galvanoplastia (MOUANGA *et al.*, 2006).

Os nanocompósitos são materiais compósitos que, tipicamente, contêm uma pequena adição de algum tipo de nanopartícula. Para o caso da utilização dessas nanopartículas como reforço, uma boa interação entre a matriz e a fase dispersa é necessária, sendo que esse constitui um dos maiores desafios enfrentado pelo desenvolvimento de novos nanocompósitos (LAGARON & LOPEZ-RUBIO, 2011).

As propriedades desses materiais dependem, portanto, de características químicas e físicas de cada fase, bem como das interações entre elas. A morfologia, a fração volumétrica (ou mássica) da fase dispersa e as condições de processamento também são fatores relevantes

para as propriedades finais dos nanocompósitos (MOREIRA, 2010). As vantagens dos nanocompósitos quando comparados com os compósitos convencionais são suas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira superiores com menores níveis de reforço, bem como sua melhor reciclabilidade, transparência e baixo peso (KHALIL *et al.*, 2012).

Uma estratégia para aumentar a resistência à corrosão de um revestimento de zinco é adicionar nanopartículas na matriz do revestimento resultando na formação do compósito de matriz metálica (MMC). A incorporação de nanopartículas faz com que a formação de uma estrutura de revestimento mais compacta em comparação com as micropartículas, resultando em maior resistência à corrosão (GUL *et al.*, 2014).

O desenvolvimento de revestimentos constituídos por uma matriz metálica obtida por eletrodeposição e nanopartículas de materiais cerâmicos ou poliméricos tem despertado interesse crescente devido à alta resistência à corrosão e dureza que esses revestimentos podem atingir. No entanto, por serem altamente hidrofílicas, as nanopartículas cerâmicas na forma de óxidos tendem a se aglomerar no banho de deposição. Isso evita que quantidades suficientes de nanopartículas sejam incorporadas ao revestimento para que o revestimento apresente as propriedades desejadas. Portanto, é necessário adicionar um surfactante ao banho de deposição para evitar a aglomeração das nanopartículas (VENKATESHA & CHANDRAPPA, 2012).

A incorporação de nanopartículas cerâmicas no revestimento de Zinco também apresenta outra importante limitação devido ao custo relativamente alto dessas nanopartículas. Uma alternativa às nanopartículas cerâmicas é a adição de partículas obtidas de resíduos agrícolas, que são polímeros naturais relativamente baratos e que são obtidos a partir de um produto abundante e renovável. Por possuírem várias propriedades atrativas, atualmente, as nanowhiskers de celulose, também conhecidas como nanofibras de celulose, nanocristais de celulose, nanocelulose, entre outros; são consideradas como uma nova classe de nanomateriais a ser investigada. Elas apresentam uma estrutura semelhante a agulhas ou bastões alongados e sua definição é quase sempre dada através do seu processo de produção e de suas dimensões. (EICHHORN, 2010; LUDUENA *et al.*, 2013; REBOUILLAT & PLA, 2013).

Os nanocristais de celulose são obtidos através da remoção ou dissolução da fase amorfa da celulose através de vários métodos, como exemplo pela hidrólise enzimática (SATYAMURTHY *et al.*, 2011; TANG *et al.*, 2015) e por líquidos iônicos (TAN *et al.*, 2015). Porém, a metodologia mais utilizada é a hidrólise ácida. Neste método, as regiões amorfas

(mais acessíveis) são atacadas mais rapidamente quando comparadas as regiões cristalinas que permanecem intactas após a reação (PEREIRA *et al.*, 2014). Os produtos dessa reação são os nanocristais de celulose (ALVES *et al.*, 2015). Em função da proporção de regiões amorfas e cristalinas variarem entre as espécies das plantas, as características dos nanocristais, principalmente as dimensões, tendem a ser específicas, independentemente de ter como origem o mesmo biopolímero, ou seja, a celulose (MORAIS *et al.*, 2013).

Compósitos constituídos por uma matriz polimérica e nanowhiskers de celulose como carga tem sido amplamente estudado devido ao potencial de utilização como reforço nessas matrizes. Outros fatores, tais como a diversidade de fontes, o baixo custo de obtenção da matéria-prima e a abundância estimulam fortemente uma utilização mais nobre desse material. Alguns nanowhiskers de celulose altamente utilizados são os da casca de soja, algodão, licuri, amido, fibra de coco, fibra de piaçava entre outros.

A utilização como fase descontínua do eletrodepósito de Zinco dos nanocristais de celulose obtidos da casca de soja, da fibra de licuri e da fibra de algodão pode se tornar uma alternativa importante para o aproveitamento desse resíduo e, conseqüentemente, agregar valor à produção desses produtos. Vale ressaltar também que, a casca de soja, um resíduo do processo de extração do óleo de soja, é produzida em grande quantidade em diversos países, dentre eles, o Brasil. Este resíduo tem um custo de produção relativamente baixo e é obtido a partir de um produto abundante e renovável. A produção mundial de soja (safra 2020/2021) é estimada em 362,947 milhões de toneladas e a do Brasil em 135,409 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2021), sendo que cada tonelada de soja rende cerca de 20 kg de casca (2%) (ZAMBOM *et al.*, 2021). A casca de soja é geralmente utilizada na alimentação animal, porém, uma quantidade significativa deste resíduo não é utilizada (ALEMDAR & SAIN, 2008).

Devido à alta área superficial e rigidez, os nanocristais de celulose de algodão têm potencial como reforço em matrizes poliméricas (MARTINS *et al.*, 2012). Verificou-se (LI *et al.*, 2014) que a incorporação de nanocristais de algodão aumenta a resistência mecânica do polietileno de alta densidade. Pesquisas sobre aplicações da fibra de algodão com o objetivo de agregar valor a este produto têm despertado interesse crescente. A possibilidade de nanocristais de algodão serem utilizados para aumentar a resistência à corrosão do revestimento de zinco pode representar uma nova aplicação para este produto. Portanto, é importante a realização de estudos que possibilitem a utilização de nanocristais de celulose em novas aplicações.

2. ESTADO DA ARTE

A eletrodeposição é uma técnica versátil para a produção de materiais nanocristalinos como visto desde (ERB, 1995). Alguns estudos já abordaram o comportamento de corrosão de materiais nanocristalinos e tais estudos são demonstrados em ROFAGHA *et al.* (1991), GAUTRAIS & THORPE (1998), ZEIGER *et al.* (1995) e BOCCA *et al.* (1999). Já em ZEIGER *et al.* (1995), a resistência à corrosão do $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$ foi maior para a estrutura nanocristalina que para a forma amorfa (GAUTRAIS & THORPE, 1998). A resistência à corrosão aumentada de Fe-8% Al nanocristalino em solução de Na_2SO_4 de pH 6 tem sido atribuída à rápida difusão de Al através dos limites de grão para formar um filme passivo de proteção.

O comportamento corrosivo da liga $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$, em solução neutra contendo cloretos, indicou uma diminuição nas propriedades de proteção da camada passiva na liga nanoestruturada e teve grande relevância no estudo feito por BOCCA *et al.* (1999). Já NEGM *et al.* (2013) provou que os revestimentos de Zinco nanocristalinos exibiram resistência à corrosão melhorada em comparação com o aço eletrogalvanizado em solução de NaOH 0,5 mol/L desareada.

O níquel cristalino nano de granulometria 32 nm apresentou comportamento típico de polarização ativa-passiva, como o níquel policristalino puro de granulação grossa (100 nm), mas o Ni de nanocristalino exibiu maior densidade de corrente passiva como visto em ROFAGHA *et al.* (1991). Este mesmo estudo mostrou que o Ni nanocristalino foi produzido por eletrodeposição sem a adição de qualquer agente de refino de grãos ao banho. Sabe-se que tamanhos menores de grãos podem ser obtidos pela adição de agentes adequados de refino de grãos, como Sacarina ou Citrato de Sódio como provou ABRAHAM *et al.* (2002), ao banho de posição do eletrodo e pulsando a corrente de deposição visto em CHERKAOUI *et al.* (1988).

Ainda é notado que KUMAR *et al.* (2015) utilizaram Nanopartículas de TIO_2 em Zinco-Níquel e TIO_2 em ligas de Zinco-Cromo foi estudado por MOUSAVI *et al.* (2016). AVELLA *et al.* (2001), fizeram uso do Politetrafluoretileno em diversas ligas metálicas; enquanto, YANG *et al.* (2005), ZHU *et al.* (2006), SHI *et al.* (2009) e DHOKE *et al.* (2009), utilizaram nanopartículas de óxido de zinco.

Há pesquisa sobre o efeito da incorporação de nanopartículas poliméricas na resistência à corrosão do revestimento de zinco envolve principalmente nanopartículas de poliestireno (HOVESTAD *et al.*, 1999) e micelas poliméricas estabilizadas (SPM) com um núcleo e uma casca compostos de diferentes polímeros (BOSHKOV & BOSHKOVA, 2017; BOSHKOV *et al.*, 2008). Também foi relatado em MARTINS *et al.* (2012), que a incorporação de nanopartículas de ZnO revestidas com material polimérico catiônico polieletrólito polietilenoimina (PEI) e ácido poliacrílico (PAA) é capaz de aumentar a resistência à corrosão do revestimento de zinco em 5% em peso, % solução de NaCl.

Foi estudado o aumento da resistência à corrosão do revestimento de zinco devido à incorporação de nanopartículas cerâmicas em SAJJADNEJAD *et al.*, (2015) e ALIPOUR & NASIRPOURI (2019). Também foi visto que a inibição da corrosão localizada está relacionada ao refino de grãos causado pela adição de nanopartículas que resulta em uma distribuição mais uniforme da corrente durante a corrosão inibindo assim a ocorrência de corrosão localizada (AZAR *et al.*, 2020).

Já foram vistos artigos sobre nanomateriais à base de grafeno (SORENSEN *et al.*, 2010; CUI *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2018) e argilas (AZEEZ *et al.*, 2013; YEH & CHANG, 2008; PAJARITO & KUBOUCHI, 2013), para melhorar o desempenho anticorrosivo de revestimentos de polímeros. A Figura 1 demonstra o crescente número de pesquisas na área de nanocompósitos para revestimentos.

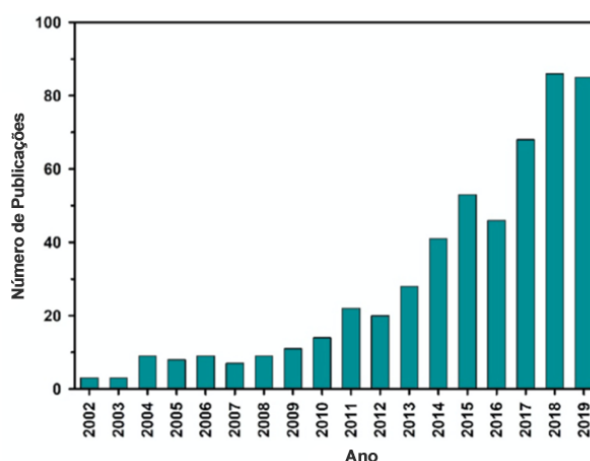


Figura 1: Diagrama de barras ilustrando entre os anos de 2002 a 2019, o crescimento do número de publicações que falam sobre “revestimentos de polímero nanocompósito anticorrosivo” no banco de dados de pesquisa da Web of Science (POURHASHEM *et al.*, 2020).

3. OBJETIVOS

O presente trabalho propôs o estudo de um compósito constituído por um revestimento de zinco obtido por eletrodeposição, contendo nanocristais de polímero natural obtidos a partir da casca de soja, da fibra de licuri e da fibra de algodão. Neste trabalho, o efeito da adição de nanocristais na morfologia, estrutura, resistência à corrosão e dureza do revestimento de zinco é investigado. O efeito da adição dessas partículas na eficiência de deposição também é investigado por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X, medidas de rugosidade e microdureza Vicker, testes de perda de massa e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Medidas de eficiência de densidade de corrente também foram tomadas.

3.1. Objetivo Geral:

O objetivo geral do projeto foi desenvolver um nanocompósito obtido através de eletrodeposição, constituído por uma matriz de zinco e nanocristais de celulose com uma resistência à corrosão superior à do depósito de zinco.

3.2. Objetivos Específicos:

- Obter os nanocristais de celulose mais eficientes ao processo de eletrodeposição;
- Determinar as condições ótimas do processo de incorporação do nanocristais no depósito, incluindo a temperatura, a velocidade de agitação do banho, o tempo de deposição e o pH do banho, visando a obtenção de depósitos com aderência adequada.
- Analisar o efeito da adição de várias frações volumétricas e de diferentes nanocristais de celulose na morfologia, na dureza, na eficiência de deposição, e na resistência à corrosão do depósito.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. Corrosão

Os metais e suas ligas são considerados a espinha dorsal da indústria, amplamente utilizados em uma grande variedade de aplicações em todas as nossas vidas, como equipamentos industriais, construção civil, eletricidade, eletrônica, indústrias de petróleo, tratamento de água etc. (FARAG & NOOREL-DIN, 2012; ABDEL-AZIM *et al.*, 2014; SAHA *et al.*, 2015, 2016; APARICIO *et al.*, 2016; POURGHASEMI HANZA *et al.*, 2016; DUTTA *et al.*, 2017; VOLPI *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2019; ELEMKE *et al.*, 2019; MO *et al.*, 2019). No entanto, os metais na maioria dos ambientes agressivos são termodinamicamente instáveis e sofrem corrosão. As perdas econômicas resultantes da corrosão metálica chegam a bilhões de dólares por ano em todo o mundo (MOHAMED *et al.*, 2010; MIGAHED *et al.*, 2012; ALI *et al.*, 2013; ABD EL-LATEEF *et al.*, 2016; FARAG *et al.*, 2018; FARAG *et al.*, 2019). Medidas preventivas podem reduzir os custos de corrosão em 15 a 35% (RAJENDRAN *et al.*, 2020).

A corrosão é um processo químico, eletroquímico e, às vezes, biológico espontâneo que resulta na deterioração dos metais e de suas propriedades (FARAG, 2019). Em geral, ela é um processo espontâneo que constantemente transforma os materiais metálicos, alterando sua durabilidade e seu desempenho, tornando-os insatisfatórios para os fins que se destinam. Ao estudar processos corrosivos, as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais devem ser levadas em consideração. E caso não existisse o emprego de revestimentos protetores, teríamos total destruição dos materiais metálicos. Processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas, onde acontece uma transferência de elétrons de um componente químico para outro (GENTIL, 2011).

Na produção de um metal é necessário o fornecimento de energia (exceto metais nobres que são dispostos na natureza na forma metálica) através de processos metalúrgicos. Como resultado do próprio processo de obtenção, sabe-se que os metais, nas suas formas refinadas, encontram-se em um nível energético superior ao do composto que lhes deu origem, assumindo um estado conhecido como metastável (DUTRA & NUNES, 2006). Esta é, portanto, a razão termodinâmica da espontaneidade das reações de corrosão que transformam os metais novamente em compostos, num processo inverso ao metalúrgico. A energia liberada nessa transformação é perdida para o meio ambiente (CAPIOTTO, 2006).

Geralmente os metais reagem com elementos não metálicos como oxigênio e o enxofre resultando em produtos que lhes deram origem. Nessa condição, somado a exposição do metal a condições adequadas para acontecerem reações de corrosão o metal libera energia voltando para sua forma original (DUTRA & NUNES, 2006):

A natureza da atmosfera em que o material está exposto também contribui diretamente no seu processo de degradação, e o grau desse poder corrosivo está relacionado aos seguintes fatores: temperatura, substâncias poluentes (gases e particulados), tempo de permanência do eletrólito na superfície metálica, intensidade e direção dos ventos, variações cíclicas de temperatura, chuvas, insolação entre outros agentes que acentuam a corrosão do material. A umidade relativa é um agente importante que também deve ser mencionado, pois tem grande contribuição no processo destrutivo do material, como acontece com o ferro. Em atmosferas com baixíssimos níveis de umidade relativa a taxa de corrosão desse material é irrelevante, porém em ambientes onde a umidade relativa ultrapassa os 70% o processo é rápido e destrutivo (GENTIL, 2011).

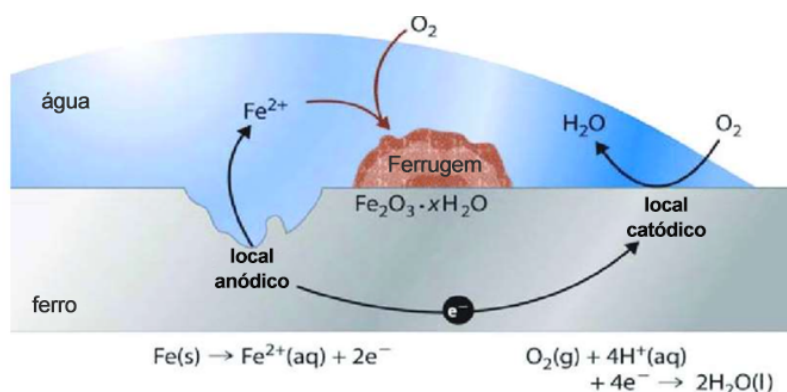


Figura 2: Exibição esquemática de corrosão através de um processo eletroquímico na interface de aço (SILBERBERG, 2007).

A corrosão tem implicações econômicas e ambientais substanciais em quase todas as facetas da infraestrutura mundial e outros ativos que usam metais. Além de prejudicar a segurança pública e causar danos severos, a corrosão interrompe as operações e causa extenso reparo e substituição dos ativos (NAZARI *et al.*, 2022).

Basicamente são dois os tipos de custos devidos à corrosão: os diretos como reparos, reposição de material, revestimentos, aplicação de inibidores de corrosão; e os indiretos como interrupção da produção, perda de materiais, perda de eficiência, contaminação de produtos entre outros. Identificar os motivos e as consequências, assim como prevenir ou minimizar a

ação destrutiva desse processo é de grande importância para evitar que acidentes aconteçam e que os custos possam ser reduzidos (PANOSSIAN, 1996).

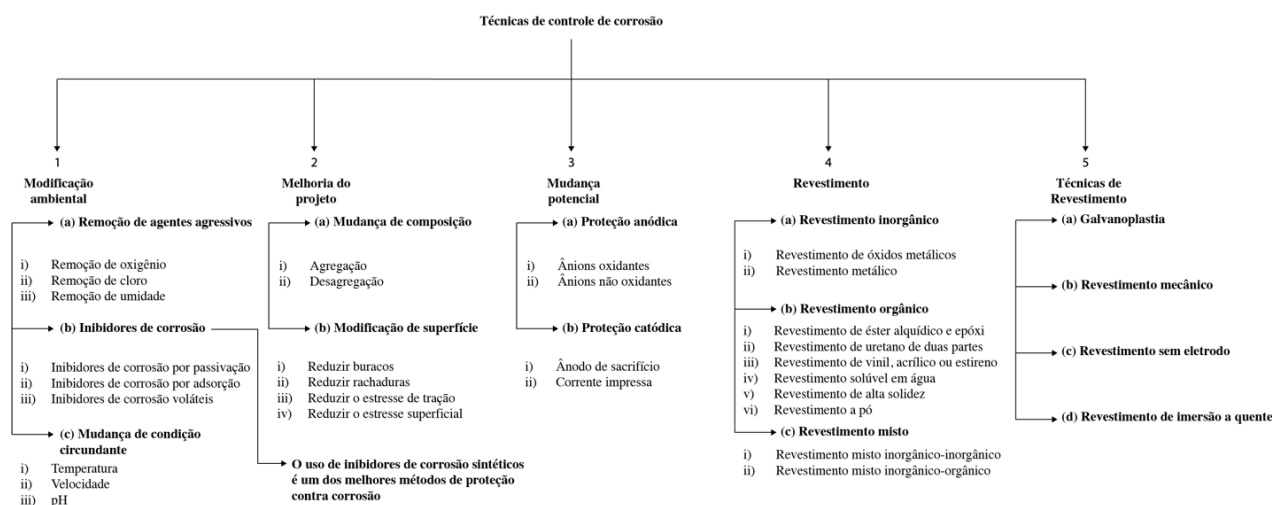


Figura 3: Técnicas de proteção à corrosão (NAZARI *et al.*, 2022).

A corrosão afeta a sociedade de várias maneiras: contaminação de produto, perda de eficiência, perda de produtividade, entre outros, nas quais são tomadas algumas medidas, tais como: utilização de maiores coeficientes de segurança, necessidade de manutenção preventiva (pintura), utilização de materiais mais nobres, parada da utilização do equipamento ou da estrutura. Em relação às propriedades, a corrosão prejudica a resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, além do aspecto decorativo para algumas situações (CALLISTER, 2006).

Intervenções no sentido de combater ou retardar o processo de corrosão iniciou-se quando o homem começou a explorar metais a partir de recursos naturais. Métodos e técnicas para aumentar a vida útil dos materiais e minimizar os efeitos da degradação dos mesmos estão cada vez mais sendo aprimorados com o objetivo de proporcionar que máquinas, embarcações, instalações entre outras aplicações possam operar com segurança dentro de custos aceitáveis (DUTRA e NUNES, 2006).

As abordagens de prevenção de corrosão podem incluir o uso de design adequado, ligas resistentes à corrosão, revestimentos anticorrosivos, inibidores de corrosão, proteção catódica, passivação anódica, removedores de sal e lavagem regular (SASTRI *et al.*, 2007; NAZARI *et al.*, 2015).

4.2. Formas de Corrosão

Os processos corrosivos são classificados, de forma geral, em corrosão química e eletroquímica, sendo a segunda a mais comum e ocorrendo em mais de 95% dos casos. Quanto ao tipo, a corrosão pode ocorrer de diversas formas, sendo que o conhecimento delas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. As formas de corrosão podem ser apresentadas de acordo com a maneira que ela se manifesta, aparência ou forma de ataque (GENTIL, 2007; CALLISTER, 2006). A corrosão é classificada conforme a morfologia, o mecanismo, os fatores mecânicos, o meio corrosivo ou a localização. A Tabela 1 demonstra tal classificação:

Tabela 1: Classificação da corrosão em metais (CALLISTER, 2006).

Morfologia	Corrosão uniforme ou generalizada
	Perfurante (em placas)
	Pite
	Intergranular
Mecanismos	Galvânica
	Lixiviação seletiva
	Aeração diferencial (ex. trocadores UIB)
	Eletrolítica ou por corrente de fuga
	Tensão fraturante
Fatores mecânicos	Tensão
	Erosão
	Fadiga
	Atrito
Meio corrosivo	Atmosférica
	Solo
	Microorganismos
	Água do mar
Localizada	Uniforme
	Pite
	Transgranular
	Intergranular

4.3. Revestimentos Protetores Contra a Corrosão

Para proteger a peça metálica e evitar ou retardar o processo de corrosão, há diversos mecanismos entre eles o uso de inibidores de corrosão no meio e a modificação da superfície metálica. No caso de modificação superficial os mecanismos de proteção dos revestimentos

anticorrosivos incluem os efeitos de barreira e catódicos, inibição, passividade e autocura, conforme ilustrado na Figura 4.

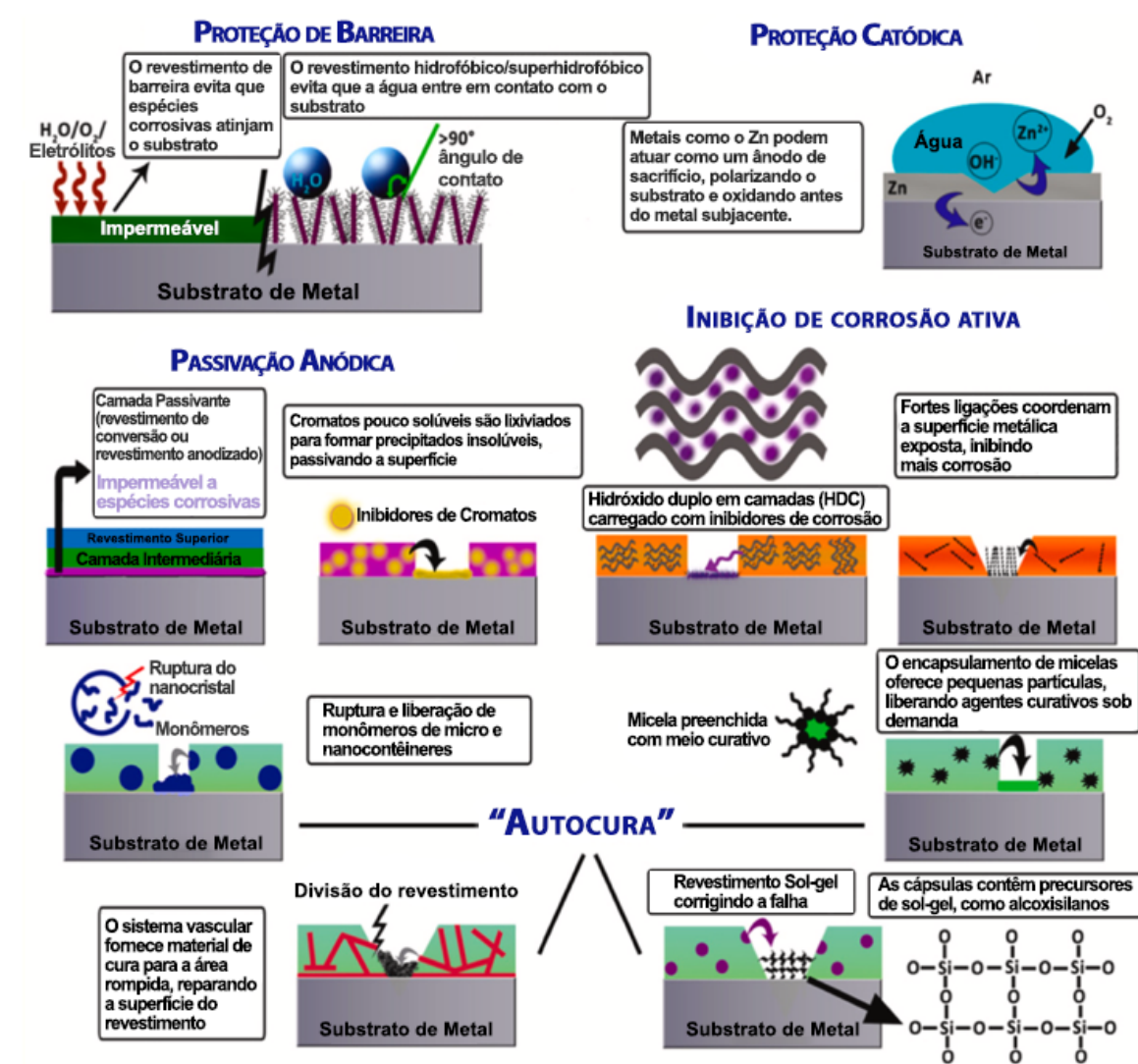


Figura 4: Esquema dos tipos de inibição de corrosão em revestimentos anticorrosivos (DENIS *et al.*, 2015).

A proteção contra corrosão por revestimentos é atraente porque é uma das estratégias mais eficientes, flexíveis, econômicas e diretas. De acordo com um estudo na China, as indústrias gastaram 66,5% de seus custos em revestimentos anticorrosivos, dentre todos os métodos de proteção contra corrosão (HOU *et al.*, 2017).

Revestimentos anticorrosivos devem apresentar alto desempenho ao longo de sua vida útil e devem ser prontamente aplicáveis, ecologicamente corretos e econômicos (QIAN *et al.*, 2015). A proteção de um revestimento depende do tipo de substrato metálico e do ambiente

circundante. Os revestimentos anticorrosivos podem fornecer dois tipos de proteção para os materiais. A primeira é a proteção passiva quando os revestimentos atuam como barreira física contra espécies corrosivas; exemplos incluem tintas poliméricas e revestimentos de óxido de alumínio (SILVA *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2019). As propriedades de barreira e a resistência iônica dos revestimentos desempenham um papel crítico no desempenho de proteção contra corrosão desse mecanismo (PUGAZHENTHI *et al.*, 2018; OTHMAN *et al.*, 2019). A proteção passiva pode ser operacional quando o revestimento está fisicamente intacto; no entanto, a integridade de um revestimento não implica necessariamente que ele esteja protegendo efetivamente o substrato. De fato, espécies corrosivas ainda podem penetrar através de poros, volumes livres e canais de um revestimento não danificado e atingir a superfície do revestimento subjacente. O segundo tipo de proteção que um revestimento anticorrosivo fornece é a proteção ativa, que envolve o uso de inibidor de corrosão ou material de sacrifício na formulação do revestimento para restringir ou deter as reações eletroquímicas que promovem a corrosão. Alguns exemplos de revestimentos protetores ativos são revestimentos ricos em zinco e revestimentos inteligentes, que podem efetivamente proteger o substrato metálico mesmo após danos (NAZARI & SHI, 2016).

Existem três tipos principais de revestimentos, incluindo:

- Revestimentos orgânicos
- Revestimentos inorgânicos
- Revestimentos metálicos

Revestimentos orgânicos fornecem proteção de barreira e inibição de corrosão ativa por pigmentos incorporados no revestimento. As propriedades de barreira são limitadas devido à permeabilidade inerente do revestimento à água e ao oxigênio (RAMEZANZADEH *et al.*, 2020; OLAJIRE, 2018; OTHMAN *et al.*, 2019) portanto, diferentes cargas são geralmente adicionadas em formulações de revestimento orgânico. O estado de dispersão, o tamanho, a forma, a estrutura química e a porcentagem em peso da carga incorporada na matriz polimérica afetam significativamente o desempenho anticorrosivo dos revestimentos orgânicos (NAZARI *et al.*, 2022).

Revestimentos inorgânicos protegem principalmente o substrato metálico através de mecanismo de proteção por barreira; no entanto, revestimentos inorgânicos ricos em zinco

também podem fornecer proteção catódica através da atividade sacrificial do zinco (KAKAEI *et al.*, 2013; CHENG *et al.*, 2019).

Os revestimentos inorgânicos incluem várias classes de materiais, como cimentos hidráulicos, cerâmicas, argilas, vidro, carbono e silicatos. Alguns tratamentos para aplicação de revestimentos inorgânicos podem converter a camada superficial do metal em um filme passivo de óxido/hidróxido metálico e são assim chamados de revestimento de conversão química. Essa camada de conversão, juntamente com seu desempenho intrínseco de proteção contra corrosão, pode ser usada como base eficaz para a aplicação de tintas protetoras, pois melhora significativamente as interações interfaciais entre o revestimento primário e o substrato metálico (NAZARI *et al.*, 2022).

Revestimentos metálicos podem atuar como uma barreira e fornecer proteção catódica por corrosão galvânica, se o revestimento metálico for menos nobre que o metal base (QIAN *et al.*, 2015). Se o revestimento metálico for mais nobre que o metal base, como o níquel no aço, então a corrosão por pites pode ocorrer no metal base através de defeitos (SASTRI *et al.*, 2007). Os procedimentos mais comuns para aplicação de revestimentos metálicos são: eletrodeposição, imersão a quente, galvanoplastia, pulverização térmica, cladding, deposição de vapor químico (CVD) e modificação de superfície usando feixes de energia direcionada (laser ou íon) (ROBERGE, 2008).

4.4. Revestimentos Metálicos

A necessidade de obter cada vez mais materiais resistentes, com alto desempenho, que suportem condições de trabalho mais severas a custo relativamente baixos, impulsionaram o desenvolvimento dos processos de obtenção de revestimento de metais. Os revestimentos metálicos aplicados sobre uma superfície com o objetivo de proteger o substrato contra a corrosão devem ser contínuos, aderentes, e quimicamente inertes ou consideravelmente resistentes ao meio de trabalho.

Um exemplo de metal utilizado para essa finalidade é o zinco e o aço revestido com o zinco é chamado de aço galvanizado. O zinco é um dos metais mais utilizados na indústria como revestimento anticorrosivo de materiais ferrosos, pois apresenta bom desempenho na maioria das condições atmosféricas, além de proporcionar proteção galvânica ao aço nas regiões de descontinuidades do revestimento (NETO *et al.*, 2002). A propriedade de proteção

do zinco contra a corrosão mostra que apesar de apresentar um valor de potencial padrão de redução mais eletronegativo que o aço, o zinco apresenta taxas de corrosão inferiores ao aço em atmosferas naturais (PRAVEEN e VENKATESHA, 2008). Assim, sua adequação como revestimento protetor do aço é devida a dois fatores:

- Proteção catódica oferecida ao aço nas descontinuidades do revestimento.
- Taxas de corrosão baixas permitindo longos períodos de proteção.

A passivação anódica é limitada a revestimentos que podem ser passivados (NAZARI *et al.*, 2022).

Esse revestimento forma uma barreira física e proteção galvânica. A barreira física isola o aço em duas camadas durante diferentes etapas da corrosão. A primeira barreira é o zinco se revestindo, o que substitui sua função de isolamento pela formação de uma camada de produtos corroídos de zinco. Já a proteção galvânica significa que mesmo que uma parte do aço é exposta, a camada de zinco irá se corroer preferencialmente. Isso ocorre devido a diferença de potencial entre os potenciais de equilíbrio do zinco e do ferro, aproximadamente 350mV (SORIANO e ALFANTAZI, 2016; SANTOS *et al.*, 2015). A corrosão do aço galvanizado pode ser descrita em três etapas:

1. O zinco sólido corrói, liberando íons Zn^{2+} . Os produtos de corrosão do zinco, compostos de óxido, hidróxido ou sais básicos/neutros, formam uma camada aderente, porosa e de cor branca. A proteção galvânica ocorre nessa etapa, quando somente pequenas áreas do aço são expostas devido a imperfeições do revestimento.
2. A camada de produtos de corrosão cresce até o zinco ser empobrecido e uma camada fina, porosa e não protetiva ser formada. Durante essa etapa, a corrosão atinge a camada da liga Zn-Fe e o potencial de corrosão muda para valores mais nobres.
3. A corrosão do aço se inicia e íons Fe^{2+} são liberados para o meio. Os produtos de corrosão do aço se tornam visíveis em forma de uma ferrugem vermelha (SORIANO e ALFANTAZI, 2016).

O interesse crescente pelos revestimentos de zinco se deve em grande parte à proteção contra corrosão que esses revestimentos promovem a substratos de aço e ferro fundido. Esses revestimentos são muito atrativos devido ao baixo custo e à facilidade de aplicação. Apesar de

o valor agregado ao zinco ter recebido uma elevação nesses últimos anos, ainda permanece como o revestimento mais utilizado para peças de aço em geral.

A pureza dos revestimentos de zinco obtidos por processo de eletrodeposição chega a 99,95 % (RAMANATHAN, 2004).

4.5. Processos de Obtenção

Cladização, imersão a quente, aspersão térmica, deposição química e eletrodeposição são os processos mais empregados para obtenção de revestimentos metálicos. De acordo com o processo de obtenção é possível obter a espessura requerida para os revestimentos de zinco, conforme Tabela 2.

Tabela 2: Relação entre processo de obtenção e a faixa de espessura obtida para revestimentos de zinco (MULLER, 2002).

Processo de Obtenção	Espessura
Deposição química	Até 20 μm
Eletrodeposição	Até 40 μm
Imersão a quente	Até 125 μm
Aspersão térmica	Até 200 μm
Cladização	Até 400 μm

Os processos de eletrodeposição e imersão à quente são os mais empregados para obtenção de revestimentos de zinco, sendo o seu uso bastante difundido na indústria automotiva e de construção civil, bem como na fabricação de produtos químicos para indústria de tintas e farmacêutica (KAVITHA *et al.*, 2006).

4.5.1. Eletrodeposição

Uma das técnicas mais importante e utilizada no combate e prevenção da corrosão é o revestimento obtido por eletrodeposição, trata-se de um processo eficiente que possibilita ao

material melhorar suas propriedades como elevação da resistência à corrosão e ao desgaste mecânico, através de uma película de deposição praticamente isenta de poros (MOON *et al.*, 2011).

O processo de eletrodeposição tem como objetivo a deposição de uma camada metálica superficial aderente sobre um eletrodo com a finalidade de obter propriedades diferentes daquelas do metal base. O propósito dos depósitos é aumentar a resistência à corrosão, a abrasão, melhorar a soldabilidade, melhorar a dureza superficial, aumentar a resistência a temperatura, diminuir o atrito em processos de conformação, melhorar a aparência, dentre outros (JÚNIOR, 1994).

A técnica de eletrodeposição apresenta baixo custo de equipamentos, permite o trabalho com peças de geometrias complexas, quando comparada com métodos de deposição química em fase gasosa, não necessita de altas temperaturas, o que abrange a utilização de diversos tipos de substratos (ESTEVES, 2009). Apresentam camadas mais uniformes em relação a obtenção de depósitos pelo processo de imersão a quente, menos porosas e de maior pureza em relação as vaporizadas (LOWENHEIM, 1974). Em comparação ao processo metalúrgico os eletrodepósitos apresentam uma dureza mais elevada, são menos dúcteis, menos densos, os grãos são mais refinados, além de possuir maior resistência elétrica, resistência a corrosão e boa aparência (TICIANELLI & GONZALEZ, 1998). Essas e outras características fazem com que o processo de eletrodeposição seja destaque na área de tratamento superficial.

Para que o processo de eletrodeposição aconteça é necessário que tenhamos um circuito fechado formado pelos seguintes componentes: O eletrodo onde ocorre a semi-reação de oxidação dos reagentes, denominado ânodo ou contra eletrodo. Simultaneamente à oxidação sobrevém a redução dos oxidantes no cátodo, também chamado de substrato (área que será recoberta). Estas reações são alimentadas pelos elétrons produzidos por uma fonte que fornecerá a corrente necessária para que os elétrons migrem do ânodo para o cátodo no eletrólito. O eletrólito (banho ou solução) onde estão contidos os íons metálicos. Os oxidantes são também chamados receptores de elétrons e os redutores, doadores de elétrons. Os oxidantes e redutores podem ter naturezas diversas, tais quais compostos iônicos, moleculares em solução, sólidos ou gasosos. Um esquema geral de uma célula de eletrólise está representado na Figura 5.

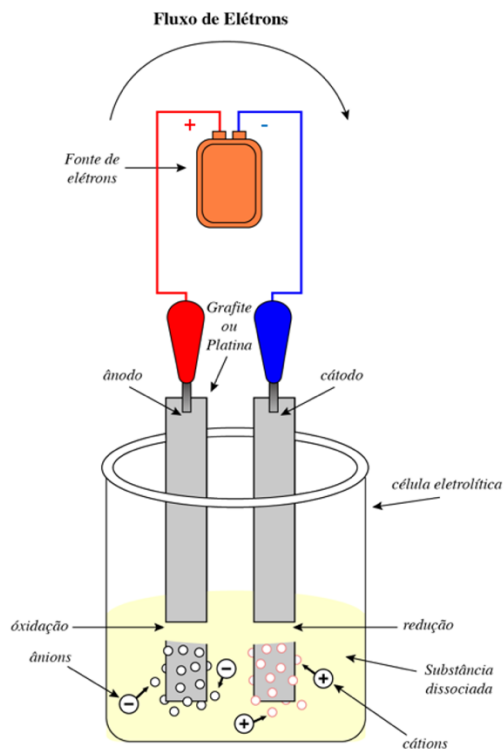
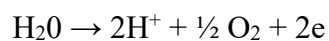


Figura 5: Representação esquemática do processo de eletrodeposição.

Observando as reações anódicas e catódicas é de grande importância para o entendimento do processo de eletrodeposição identificar as reações envolvidas (MARTINS, 2009).

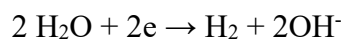
No ânodo as principais reações eletroquímicas são:

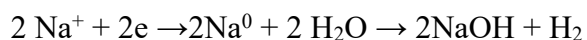
- Corrosão, quando o metal é solúvel na solução eletrolítica.
- Oxidação da água ou descarga de hidroxilas, com liberação de oxigênio quando o metal do ânodo é insolúvel e o potencial anódico é alto.



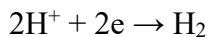
No cátodo as reações mais importantes são:

- Liberação do hidrogênio devido à redução da água em meio neutro ou alcalino.

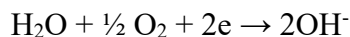




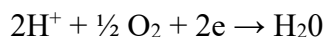
- Liberação do gás hidrogênio devido à redução do H^+ em meio ácido.



- Redução do oxigênio em meio neutro ou alcalino.



- Redução do oxigênio em meio ácido.



- Redução dos íons metálicos.

As reações nos eletrodos metálicos são reações heterogêneas, onde a transferência de carga ocorre na interface eletrodo/solução (CHIALVO & CHIALVO, 1998).

Em MARTINS, 2009, foi observado que demais cátions metálicos que estão dispersos no eletrólito, como impurezas em concentrações menores, poderão vir a sofrer redução no cátodo, depositando secundariamente, junto com o metal desejado, principalmente em regiões de baixa densidade de corrente, formando depósitos escuros ou ásperos que são inconvenientes para a deposição.

Cada reagente que compõe o banho eletrolítico tem uma ou mais função específica, entre elas, proporcionar uma fonte do metal ou metais a serem depositados, formar complexos com íons do metal depositado, proporcionar uma condutividade ao banho, estabilizar a solução contra hidrólise, atuar como um estabilizador de pH, modificar ou regular a forma física do depósito, ajudar na dissolução dos ânodos, modificar propriedades, ou da solução ou do depósito (OSBORNE, 1999).

Para que a transferência do elétron seja possível é necessário que a energia do elétron a ser transferido, do reagente, seja igual à energia do nível de Fermi no substrato. O mesmo para um processo inverso, onde o orbital molecular do reagente deverá possuir a mesma energia do elétron do nível de Fermi do substrato para que possa recebê-lo. Quando material eletrolítico participa da reação promovendo sítios para a adsorção dos participantes, a situação energética

favorável à transferência de carga aumenta consideravelmente (CHIALVO & CHIALVO, 1998).

Para obtenção de revestimentos de zinco os eletrólitos utilizados para eletrodeposição podem ser classificados em: ácidos, alcalinos e, entre esses, soluções com cianetos. Até a década de 70, a maioria dos revestimentos de zinco eletrodepositados era obtida a partir de banhos à base de cianetos. No entanto, devido aos problemas causados pelo cianeto, a partir desta data vem ocorrendo a substituição desses banhos por banhos ácidos e/ou alcalinos, os quais apresentam melhor desempenho e baixa toxicidade (RAMANATHAN, 2004).

O banho alcalino destaca-se pelo custo dos seus componentes e boa capacidade de penetração (capacidade de penetrar profundamente em fissuras). O banho ácido apresenta uma camada bem distribuída, nivelada e brilho superior ao processo alcalino (JESUS, 2015).

Em geral o pH dos banhos ácidos fica em torno de 5, esses banhos são empregados quando se deseja obter taxas significativas de deposições galvanostáticas (entre 95 e 100%), aumento da dureza, elevação da resistência à corrosão, além de proporcionar um bom nivelamento ao depósito. Os banhos ácidos ainda possibilitam uma deposição rápida proveniente da boa eficiência da corrente catódica (LOAR *et al.*, 1991).

A corrente aplicada, temperatura do banho, presença de aditivos (como abrillantadores), tempo de deposição, concentração dos sais, e natureza do metal base (cátodo) estão diretamente relacionadas com espessura da camada e as propriedades que esperam alcançar (GENTIL, 2011). A obtenção de depósitos eficientes, compactos, aderentes e homogêneos, está extremamente relacionado com qualidade da preparação da superfície do substrato, assim como em outros processos de revestimento na eletrodeposição não é diferente, o desempenho esperado da deposição está sensivelmente relacionado com uma boa limpeza da peça (SANTANA, 2007).

A peça deve estar isenta de poros, falhas e lacunas que poderão acumular substâncias indesejadas que evitarão a deposição da camada metálica (PUGAS, 2007). Comumente é encontrado em substratos sujeiras de várias naturezas que comprometem a eficiência da proteção oferecida pelo metal depositado (MARTINS, 2009). Essas sujeiras podem e devem ser removidas e posteriormente após a limpeza é importante que a peça seja lavada, secada e novamente seja polida com abrasivos leves, como: pedra-pomes, rouge, trípoli, entre outros

(SANTANA, 2007). O tratamento preparatório não é normatizado e depende de fatores técnicos e econômicos, diversas variáveis irão influenciar no método que será aplicado, como: o tipo de metal, condições econômicas, fim a que se destina, além da quantidade e da qualidade das impurezas a serem removidas (MARTINS, 2009).

Algumas leis foram formuladas por Faraday desde 1833 e referem-se ao processo de eletrólise que proporcionou ao homem entendimento da natureza elétrica da matéria: A primeira lei afirma que em uma eletrólise a massa transferida por um eletrodo é diretamente proporcional à corrente transportada durante o processo, Equação 1:

$$m = k \cdot i \cdot t \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

k – Constante de proporcionalidade;

i – Corrente;

t – Tempo.

De acordo com a segunda lei, em um eletrodo a massa da substância transferida, para uma determinada quantidade de energia é diretamente proporcional a sua massa atômica e inversamente proporcional a sua valência. Diante dessas duas leis é possível calcular a massa do depósito por uma substância em um processo de eletrólise Equação 2:

$$m = \frac{A \cdot i \cdot t}{v \cdot 96487} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

A – Massa atômica do elemento;

i – Corrente transportadora;

t – Tempo em que a corrente circula;

v – Valência do elemento.

Diversas são as vantagens proporcionadas pelo processo de eletrodeposição: Permite o recobrimento de substrato com formato complexo e a deposição de ligas com vários componentes possui elevado controle da espessura do depósito, tem bom acabamento superficial, consegue depositar uma ampla variedade de elemento e elevada automatização, possui versatilidade de aplicação e na maioria dos casos é usado à temperatura ambiente (MOONEY, 2003).

Como qualquer outro método a eletrodeposição também apresenta algumas desvantagens: É observado depósitos com pequena espessura, alguns casos possui baixa eficiência energética, dificuldade de aderência do depósito ao substrato, tem possibilidade de ocorrer à fragilização por hidrogênio, precisa-se que elemento a ser depositado deverá estar na forma de sal, existe uma limitação de cores das camadas de eletrodeposição de alguns metais, é limitado o design das peças, onde a camada tem que alcançar as densidades mínimas exigidas em superfícies significantes, tem que realizar estes objetivos a um custo razoável, grandes estruturas de metais estão frequentemente além das capacidades de eletrodeposição além do alto custo de tratamento de efluentes, alto impacto social e ambiental, em caso de falhas operacionais, abalando o prestígio da indústria perante a sociedade, além das multas aplicadas pelos órgãos de controle ambiental (MOONEY, 2003).

4.6. Aditivos

4.6.1. Aspectos Gerais

Os aditivos podem alterar significativamente os processos de nucleação e de crescimento, por modificação do tipo de nucleação, remodelando assim a concorrência entre a nucleação e o crescimento dos grãos ou entre os diferentes tipos de mecanismos de crescimento das camadas eletrodepositadas (SCHILARDI *et al.* 1998). A adição de aditivos ao banho de deposição é extremamente importante por causa dos efeitos promovidos a estrutura dos depósitos (WATANABE, 2008) que podem induzir a muitas mudanças na aparência dos depósitos. Eles influenciam na morfologia dos depósitos através da adsorção em sítios de crescimento ativo durante a eletrodeposição. Estas modificações estruturais afetam a orientação dos grãos, a textura, as tensões internas, luxações, entre outras (AMBLARD *et al.* 1978).

A maior parte dessas propriedades, tais como, aderência, brilho, resistência à corrosão, densidade, condutividade elétrica, tensões internas, dureza e desgaste, propriedades

magnéticas, dos depósitos metálicos dependerá da sua estrutura. Ajustando as variáveis da etapa de eletrodeposição e utilizando aditivos apropriados, é possível controlar, em certa medida, a estrutura do depósito e, assim, as suas propriedades. Os aditivos orgânicos podem mudar drasticamente, não apenas a morfologia, mas também a microestrutura do revestimento, até mesmo se eles forem utilizados em concentrações muito pequenas (WEIL *et al.* 1989). O uso de aditivos ainda podem promover o aumento da resistência à corrosão, eficiência da deposição, o alívio de tensões, refino dos grãos entre outros (GARCIA *et al.*, 2007).

Aditivos orgânicos e inorgânicos estão sendo cada vez mais estudados com objetivo de obter depósitos metálicos mais uniformes, compactas, com alta durabilidade e que apresente características anti-corrosivas. Aditivos orgânicos contendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio nas moléculas vêm ganhando destaque nas soluções de eletrodeposições, pois promove aos depósitos excelentes qualidades morfológicas e ótima proteção à corrosão (WATANABE, 2008). A presença do elemento carbono favorece a formação de um depósito com estrutura amorfa (VYKHODTSEVA *et al.*, 2004).

A maioria dos aditivos comerciais utilizados na deposição dos depósitos metálicos se encontram dissolvidos no depósito. No entanto, mais recentemente tem sido pesquisado a utilização de aditivos insolúveis no depósito, que são principalmente materiais cerâmicos e poliméricos com dimensão nanométrica. Os estudos envolvendo a utilização de materiais poliméricos são limitados aos polímeros obtidos através de derivados de petróleo. No entanto, torna-se importante a investigação do uso de aditivos obtidos a partir de polímero natural, devido a características importantes como a biodegradabilidade e ao custo relativamente baixo.

4.6.2. Aditivos Solúveis ao Depósito

Há vários aditivos orgânicos solúveis ao depósito de Zinco que elevam a resistência corrosão do depósito, exemplos desses aditivos são: gelatina (KARHAN *et al.*, 2008; SEKAR & JAYAKRISHNAN, 2016), glicerol (ALMEIDA, 2019), polietileno glicol (PEG) (MORON *et al.*, 2011; TREJO *et al.*, 2001), CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) + VV (veratraldeído) (NAYANA & VENKATESHA, 2010), uréia (MOUANGA *et al.*, 2007), cumarina (MOUANGA *et al.*, 2006), e ácido fórmico (LOPES, 2015). A elevação da resistência à corrosão devido a esses aditivos é relacionada com o efeito do aditivo na microestrutura do depósito de Zinco. Esse efeito é relacionado com a adsorção do aditivo na superfície do cátodo durante a eletrodeposição; o aditivo inibe o crescimento o crescimento dos grãos e aumenta a

taxa de nucleação, resultando em grão mais finos e em um depósito mais compacto. Como o depósito fica mais compacto, diminui a área superficial em contato com o meio agressivo, o que torna o depósito mais resistência corrosão. Além do mais, com o refino dos grãos passa ocorrer uma distribuição mais uniforme da corrente durante o processo corrosivo, o que torna a superfície do depósito menos suscetível à ocorrência da corrosão localizada (ZHANG & HUA, 2009; SOROUR *et al.*, 2017; MORON *et al.*, 2011; TREJO *et al.*, 2001; NAKANO *et al.* 2014).

A elevação da resistência à corrosão devido ao refino de grãos causada pela presença do aditivo no depósito de Zinco, pode também estar relacionada com o filme passivo de ZnO. O refino de grãos aumenta o número de sítios ativos de nucleação do ZnO na superfície do depósito, o que acelera a formação desse oxido. Tem sido encontrado que a adição conjunto dos aditivos orgânicos CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) + VV (veratraldeído) em uma solução alcalina de NaOH, acelera a formação do filme passivo de ZnO o que resulta na elevação da resistência à corrosão do depósito de Zinco. Esse efeito é atribuído ao refino de grãos causado pela adição desses aditivos o que resulta na elevação da taxa de nucleação do ZnO, no entanto, esse efeito só ocorre na solução alcalina na qual é formado o filme passivo de ZnO. (NAYANA & VENKATESHA 2010).

4.6.3. Nanopartículas Cerâmicas e Poliméricas

Partículas com dimensão nanométrica (dimensão inferior a 100 nm, sendo que um nanômetro equivale a 10^{-9} metros) cerâmicas ou poliméricas são introduzidas nos depósitos metálicos para elevar a resistência à corrosão e/ou resistência ao desgaste por abrasão.

Os depósitos a base de Níquel que contém partículas sólidas com dimensões nanométricas como o polietileno, o politetrafluoroetileno (PTFE), o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), o nitreto de molibdênio (Mo_3N_2), o grafite e nanotubos de carbono. A presença dessas partículas sólidas pode melhorar as propriedades tribológicas do depósito, como a redução do seu coeficiente de fricção, pode melhorar a resistência ao desgaste por abrasão devido ao aumento da dureza do depósito e pode também elevar a resistência à corrosão do depósito por tornar o depósito mais compacto e conseqüentemente com uma menor área superficial exposta ao meio corrosivo, como ocorre com nanopartículas de polietileno. (EICHHORN, 2010; LUDUENA *et al.*, 2013; REBOUILLAT & PLA, 2013).

Verificou-se (SISHI *et al.*, 2021; VATHSALA & VENKATESHA, 2011) que a obtenção de um revestimento de zinco contendo nanopartículas cerâmicas é uma alternativa eficaz para aumentar a resistência à corrosão de um revestimento de Zinco depositado sobre um substrato de aço. O zinco tem uma taxa de corrosão uniforme várias vezes maior que o aço (ZHANG, 1996). Portanto, é possível aumentar significativamente a resistência à corrosão do zinco, mantendo sua capacidade de exercer proteção catódica do substrato de aço.

O aumento da resistência à corrosão do revestimento de Zinco com a incorporação de nanopartículas como óxido de grafeno (GO) (SISHI *et al.*, 2021; AZAR *et al.*, 2020), SiO₂ (GHORBANI *et al.*, 2015), SiC₄, TiO₂ (SAJJADNEJAD *et al.*, 2015; PRAVEEN & VENKATESHA, 2008), Al₂O₃ (FAVOMI *et al.*, 2016) e ZrO₂ (VATHSALA & VENKATESHA, 2011) é principalmente atribuído ao aumento da compactidade do revestimento e à formação de uma barreira física causada pela presença de nanopartículas. O aumento da compactidade está relacionado ao preenchimento de defeitos no revestimento por nanopartículas (VENKATESHA & CHANDRAPPA, 2016; KATAYOON & FARZAD, 2019) e ao aumento da taxa de nucleação no revestimento de zinco devido à presença de nanopartículas (SISHI *et al.*, 2021). Dada a sua alta impermeabilidade, as nanopartículas cerâmicas atuam como uma barreira física contra a penetração de agentes que favorecem a corrosão, como o oxigênio (MOUANGA *et al.*, 2010). A incorporação de nanopartículas cerâmicas no revestimento de Zinco, como acontece com o GO, também pode resultar em um aumento significativo na resistência mecânica e dureza do revestimento com a nanopartícula atuando como elemento reforçado (GULER & BAGCI, 2020).

Em relação ao efeito das nanopartículas na elevação da resistência à corrosão do depósito, também são mencionadas a redução da área de revestimento ativo e a promoção de corrosão uniforme em detrimento da corrosão localizada (ALIPOUR & NASIRPOURI, 2019). A inibição da corrosão localizada está relacionada ao refino de grãos causado pela adição de nanopartículas que resulta em uma distribuição mais uniforme da corrente durante a corrosão inibindo assim a ocorrência de corrosão localizada (AZAR *et al.*, 2020).

4.7. Nanocristais de Celulose

As pesquisas para o desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis de fontes renováveis são crescentes, uma vez que a disponibilidade de biopolímeros é abundante na natureza e alguns possuem custo relativamente baixo. No entanto, de um modo geral, os

biopolímeros obtidos de fontes naturais apresentam propriedades mecânicas muito inferiores em relação aos preparados a partir de materiais derivados do petróleo, necessitando, assim, de melhorias significativas nestas e em outras propriedades.

Uma alternativa para o aperfeiçoamento dessas propriedades em polímeros biodegradáveis é o desenvolvimento de nanocompósitos com a utilização de nanopartículas de reforços (ou nanocargas) que sejam também de fonte renovável e biodegradáveis. Dentre as nanopartículas que apresentam essas características destacam-se os chamados nanowhiskers ou nanocristais à base de polissacarídeos, como os de quitina, amido ou celulose. Esses últimos são mais comumente chamados de nanocristais de celulose (NCCs) e têm merecido destaque especial na literatura, principalmente pelo fato de serem provenientes da fonte mais abundante e de mais baixo custo entre aquelas citadas (PEREIRA *et al.*, 2013).

A celulose é um dos polímeros mais onipresentes e abundantes do planeta. É amplamente utilizado na indústria hoje em dia, mas tem sido usado no passado para uma ampla gama de aplicações, incluindo cordas, velas, papel, madeira para habitação, dentre outros (EICHHORN, 2010).

A diversidade de tipos e geometrias de nanopartículas de celulose resulta da origem vegetal e dos processos de extração das fibras das plantas celulósicas, que incluem pré-tratamentos, processos de desintegração ou desconstrução da estrutura hierárquica da parede celular (MOON *et al.*, 2010).

A celulose é um polissacarídeo estrutural cristalino que está presente na biomassa da madeira. A unidade de repetição básica contém dois anéis de anidroglicose unidos através da ligação β -1,4 glicosídica (EICHHORN, 2010). Além disso, 30 - 40 cadeias poliméricas de celulose agregam-se em microfibrilas (também referidas como fibrilas elementares) que são 3 - 5 nm de largura. Dentro de cada uma destas microfibrilas, existem regiões, onde as cadeias de celulose estão dispostas em estruturas altamente ordenadas (cristalinas) e regiões que são desordenadas (MOON *et al.*, 2010).

Como ilustrado esquematicamente na Figura 6, as microfibrilas se aglomeram ainda mais em agregados maiores e estes, juntamente com hemiceluloses e lignina, formam a parede celular da planta, ou seja, fibra (EICHHORN, 2010 e ISOGAI *et al* 2007).

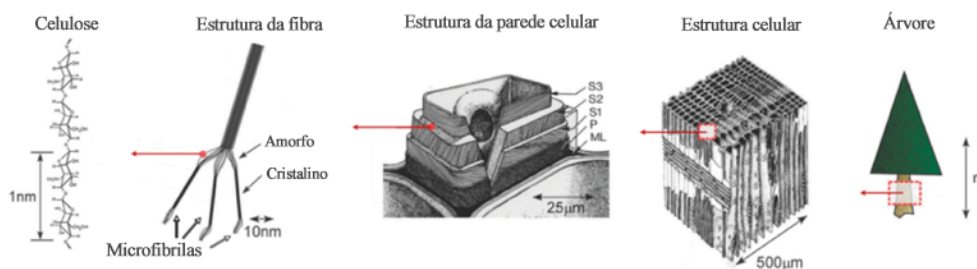


Figura 6: Estrutura hierárquica da biomassa da madeira e as características das microfibrilas de celulose consistindo em regiões desordenadas (amorfas) e cristalinas (Moon *et al.*, 2010).

Quando um pré-tratamento químico leve (SAITO, *et al.*, 2007) ou enzimático (HENRIKSSON *et al.*, 2007) seguido por tratamento mecânico é aplicado, microfibrilas na forma de uma suspensão aquosa podem ser obtidas, chamadas de celulose nanofibrilada ou microfibrilada (NFC ou MFC, Figura 7 (a)) consistindo em mistura de fibrilhas de celulose (3 - 5 nm de largura) e agregados de fibrila (10 - 20 nm de largura), que são vários μm de comprimento. Por outro lado, quando uma hidrólise ácida (com ácido forte) é usada, todas as regiões desordenadas são removidas, resultando em partículas altamente cristalinas, chamados nanocristais de celulose ou bigodes (3 - 5 nm de largura e 100 - 300 nm de comprimento, Figura 7 (b)) (ZHOU *et al.*, 2009; FLEMING *et al.* 2001).

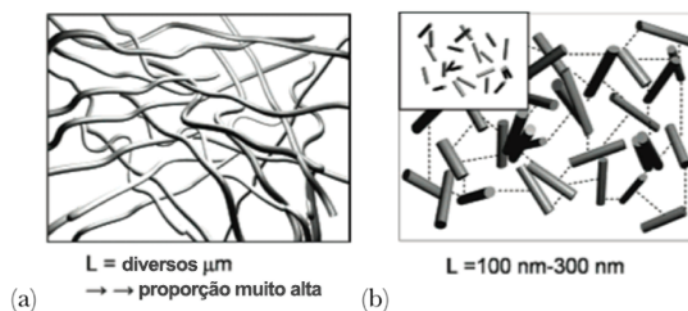


Figura 7: Comparação de nanoceluloses isoladas de madeira usando (a) pré-tratamento enzimático suave e (b) hidrólise ácida forte (PAAKKO *et al.*, 2001).

Um objetivo importante da funcionalização química tem sido a introdução de cargas eletrostáticas negativas ou positivas estáveis na superfície da nanocelulose. Isto é feito para obter melhor dispersão coloidal e para ajustar as características da superfície da nanocelulose para melhorar a compatibilidade, especialmente quando usado em combinação com matrizes não polares ou hidrofóbicas em nanocompósitos (HABIBI, 2008).

Devido à abundância de grupos hidroxila na superfície da celulose, muitas modificações químicas foram realizadas (HABIBI, 2008). Em geral, a funcionalidade superficial de nanopartículas de celulose pode ser categorizada em 3 grupos: (1) química de superfície nativa das partículas como resultado de sua extração (por exemplo, grupos carboxílicos originados de oxidação mediada por tempo ou grupos sulfato como resultado de ácido sulfúrico hidrólise), (2) adsorção física de surfactantes ou polielectrólitos e (3) modificação covalente como esterificação, eterificação, sililação e enxerto de polímero (MOON *et al.*, 2010).

Por possuírem várias propriedades atrativas, atualmente, as nanopartículas de celulose, são consideradas como uma nova classe de nanomateriais para ser investigada. Elas apresentam uma estrutura semelhante a agulhas ou bastões alongados e sua definição é quase sempre dada através do seu processo de produção e de suas dimensões. Sendo assim, os NCCs são a forma fibrosa produzida através de um processo de hidrólise ácida de material celulósico. Entretanto, outros processos, tais como tratamento mecânico e hidrólise enzimática também podem ser utilizados e dessa forma a definição de NCCs como a parte cristalina da celulose, com ao menos uma dimensão nanométrica, isolada através de algum tratamento torna-se mais adequada (EICHHORN, 2010; LUDUENA *et al.*, 2013; REBOUILLAT & PLA, 2013).

NCCs reportadas na literatura apresentam largura entre 3 e 70 nm e comprimento entre 35 e 1000 nm, de acordo com a fonte da qual foram obtidas (HABIBIY *et al.*, 2010). A existência de ao menos uma dimensão inferior a 100 nm, a alta cristalinidade e o formato agulhado caracteriza as NCCs. O uso de NCCs como reforço em matrizes poliméricas é estimulado pelo seu alto módulo de elasticidade, sua elevada área superficial específica e razão de aspecto (FLAUZINO NETO *et al.*, 2013).

Para realização da extração dos nanocristais de celulose, o ácido mais utilizado para a hidrólise é o ácido sulfúrico (HAMAD, 2017). As variáveis da reação que podem ser controladas são temperatura, tempo de reação, concentração do ácido e fonte de celulose. O tempo de reação afeta diretamente a cristalinidade dos nanocristais e deve ser suficiente para solubilizar as regiões amorfas da celulose. Tempos de reação baixos podem gerar partículas grandes e agregadas enquanto tempos muito longos podem destruir também as regiões cristalinas. Durante a reação, o ácido ataca as regiões amorfas das nanofibras de celulose tornando as mesmas solúveis em água. Assim, o que fica disperso na solução ácida são os NCC. Além da hidrólise da celulose, também acontece uma esterificação dos nanocristais, que

proporciona a formação de cargas negativas (HAMAD, 2017). Estas cargas negativas de grupos sulfato presentes na superfície dos nanocristais geram repulsão entre os nanocristais em suspensão e, conseqüentemente, contribuem para a estabilização da suspensão evitando a agregação.

Para o caso da hidrólise ácida, o ataque ácido dá-se na região amorfa da celulose que é removida pela penetração de íons hidrônio que rompem as ligações glicosídicas e liberam os cristais nanométricos (PANDEY *et al.*, 2012; SATYAMURTHY *et al.*, 2011). Alguns parâmetros necessitam ser bem estabelecidos, tais como: a natureza do ácido, a concentração deste, a razão entre a celulose e o ácido e o tempo de reação. Quanto à natureza do ácido, existe certa variedade deles reportada na literatura, sendo os mais utilizados o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico (FAN & LI, 2012; REBOUILLAT & PLA, 2013). Apesar de o ácido sulfúrico promover uma melhor dispersão das NCCs na solução, devido à atribuição de cargas negativas a estas, ele também influencia a estabilidade térmica da nanocelulose diminuindo-a, pois facilita a formação de cinzas agindo como um catalisador em reações de desidratação. Alguns autores realizam a titulação da solução de NCCs obtidas através da hidrólise por ácido sulfúrico com Hidróxido de Sódio para diminuir o número de grupos ácidos, através da substituição do H⁺ por íons Na⁺, e tentar diminuir o impacto causado na estabilidade térmica (LU *et al.*, 2013; ROMAN & WINTER, 2004; WANG *et al.*, 2007).

Não somente a presença dos grupos sulfato influencia a estabilidade das NCCs, mas também a sua dispersão nas partículas altera essa estabilidade. Se superficial, os sítios catalisados pelos íons sulfato são menos presentes e a estabilidade não é tão afetada. Se mais interna, a penetração desses grupos diminuirá de forma mais significativa a estabilidade térmica do material produzido (TEIXEIRA *et al.*, 2011).

Outro fator que tem sido investigado como responsável pela redução da estabilidade térmica das NCCs é a forma de secagem da solução. Comumente são empregadas a secagem em estufa de circulação ou a liofilização. O último processo tem produzido NCCs mais estáveis termicamente, mas com menor índice de cristalinidade (RAMANEN *et al.*, 2012; VORONOVA *et al.*, 2012). A concentração do ácido utilizada não varia muito de 65% wt., enquanto a temperatura varia desde a ambiente até 70°C e o tempo a partir de 30 (trinta) minutos até 8 (oito) horas, de acordo com a temperatura (BELBEKHOUCHE *et al.*, 2011; FAN & LI, 2012; HABIBIY *et al.*, 2010).

Entre outros pontos relevantes que estimulam o seu emprego destacam seu caráter biodegradável, baixo custo e o fato de serem obtidas a partir de fontes naturais renováveis altamente abundantes. Entretanto, a incorporação de grupos sulfatos na superfície da celulose após a hidrólise exerce efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica. Este efeito se deve às reações de desidratação da celulose ocasionada pelo ácido sulfúrico. A água liberada catalisa estas reações por hidrólise das cadeias de celulose (TEIXEIRA *et al.*, 2010).

Outro efeito reportado é que se tem a substituição dos grupos – OH da celulose, por grupos sulfatos, o que acarreta a diminuição da energia de ativação para a degradação das cadeias de celulose (ROMAN & WINTER, 2004; WANG *et al.*, 2007). Ou seja, em geral, as nanofibras de celulose obtidas via hidrólise com ácido sulfúrico degradam-se em temperaturas menores do que sua fibra de origem.

O uso de HCl para a NCCs já é reportado (ROMAN & WINTER, 2004; WANG *et al.*, 2007) e, estudos revelam que o uso somente de HCl para a hidrólise aumenta a estabilidade térmica das nanoceluloses, mas como os íons cloretos são facilmente eliminados com repetidas lavagens com água, não há forças eletrostáticas suficientes para causar repulsão entre as partículas e conseqüentemente há um alto nível de formação de agregados.

LU *et al.* (2010) também verificaram a morfologia das NCCs produzidas por hidrólise ácida de papel de filtro de celulose de algodão. Eles verificaram a formação de três estruturas diferentes: o formato típico agulhado, esférico e de rede porosa. O formato esférico foi atribuído a uma autoagregação das NCCs agulhadas de pequeno comprimento através de pontes de hidrogênio, mas a possível influência do processo de transformação da celulose em papel de filtro não foi descartada.

A potencialidade e conseqüentemente o interesse na utilização e desenvolvimento dessas nano partículas é bem representado por alguns trabalhos de revisão publicados nos últimos anos em periódicos de alto fator de impacto. De fato, há uma grande expectativa com relação à utilização dessas nanoestruturas no desenvolvimento de materiais avançados relacionados a nano compósitos, filmes finos e dispositivos óticos. Isso se justifica pelo fato de serem de fácil obtenção e por apresentarem excelentes propriedades mecânicas (apresentam módulo elástico próximo ao do Kevlar), aliada a uma baixa densidade ($1,6 \text{ gcm}^{-3}$), biodegradabilidade, biocompatibilidade e possibilidade de funcionalização química devido à presença de hidroxilas superficiais (PEREIRA *et al.*, 2014).

Em função dessas propriedades, os NCCs têm despertado a atenção de indústrias de diferentes ramos como a de embalagens, agricultura, alimentícia, automobilística, aeronáutica, entre outras. Para essas destacam-se as aplicações que envolvem a utilização para embalagens flexíveis ou rígidas. Essas aplicações devem gerar num futuro próximo um grande interesse econômico nessas nanopartículas, que podem inclusive ser preparadas a partir de resíduos provenientes da agroindústria como bagaço de cana, casca de arroz e palha de milho. Nesse contexto o Brasil se destaca, pois, é um dos maiores produtores agrícolas do mundo e contribui com grande parcela do total dos milhares de toneladas de biomassa lignocelulósicas que são produzidas de diferentes fontes (PEREIRA *et al.*, 2014).

Além disso o Brasil também se destaca como um grande produtor e exportador de celulose, sendo parte dessa produção proveniente de plantações de eucalipto em áreas de reflorestamento. Assim sendo a pesquisa envolvendo o uso dos NCCs na preparação de nanocompósitos com polímeros biodegradáveis ajusta-se perfeitamente a um cenário onde é cada vez mais urgente a utilização sustentável de recursos naturais, abundantes no Brasil, de forma a desenvolver novos produtos provenientes de fontes renováveis e de baixo custo, agregando valor e gerando riquezas. A inserção de NCCs em polímeros biodegradáveis (obtidos de fonte natural ou sintética) tem sido mencionada na literatura como uma excelente alternativa para melhoria em algumas de suas propriedades como as mecânicas, de barreira e térmicas (PEREIRA *et al.*, 2014). Entre os NCCs destacamos os obtidos através da fibra de Licuri, a partir da fibra de algodão e, os obtidos a partir da casca de soja, devido a ampla disponibilidade desses produtos no Brasil.

4.7.1. Nanocristais da Licuri

A palmeira da espécie *Syagrus coronata*, pertence à família *Arecaceae*, subfamília *Arecoideae*, tribo *Cocoeae*, subtribo *Butiineae*. Pode ser encontrada do norte de Minas gerais ao sul de Pernambuco, passando pelos estados da Bahia, Sergipe e Alagoas. Popularmente conhecido como ouricuri, nicuri, alicuri ou licuri, é uma espécie predominante da caatinga, embora também possa estar presente em matas semidecíduas e áreas de transição com a restinga e o cerrado. A espécie possui tronco ereto, 6-10 m de altura e até 20 cm de diâmetro, profundamente anelado, com maior safra nos meses de março, junho e julho, embora e floresça e frutifique o ano inteiro (SILVA, 2010; SILVA, 2013).

O licuri é essencial na cultura do agreste, pois seus frutos e sementes são comestíveis e formam a base alimentar de muitas aves silvestres. Suas folhas também são muito utilizadas para confecção de artesanatos. Na literatura é encontrada pouca relação entre as propriedades de suas fibras, mas sabe-se experimentalmente de sua grande resistência pela utilização das mesmas na confecção de redes de pesca (SILVA, 2013).

As fibras de licuri são obtidas das folhas da palmeira e são flexíveis o suficiente para serem tecidas. Por conta dessa propriedade já existe na literatura ao menos um trabalho relacionado a compósitos de tecidos unidirecionais das fibras de licuri com matrizes poliméricas. As propriedades dos compósitos assim produzidos foram comparáveis aos obtidos com outras fibras naturais (LEÃO *et al.*, 2011). DALTRO (2011), mostrou o processo de hibridização entre a fibra de vidro e as fibras vegetais de licuri na concepção de um laminado compósito. Enquanto que, GUIMARÃES (2013) avaliou a influência da fibra em compósitos de matriz cimentícia.

4.7.2. Nanocristais da Casca de Soja

A soja – *Glycine max* (L.) Merrill – representa uma das maiores culturas do agronegócio ao redor do mundo, ampliando a cada ano os recordes de produção, consumo, estoque e exportação. As principais destinações são para a alimentação humana, ração animal (principalmente suínos e aves) e fabricação de biodiesel. O Brasil é o segundo maior produtor mundial do grão da soja e o quarto maior consumidor. No Brasil, a soja representa a maior cultura agrícola em termos de volume de produção de grãos (DEAGRO/FIESP, 2016; RECH, 2014; ROJAS, 2012).

A cultura agroindustrial da soja tem como principais produtos o óleo e a proteína de soja. Desta forma, a casca da soja aparece como resíduo e em muitos casos é descartada ou utilizada apenas para a produção de ração animal. Assim, a utilização da casca da soja na produção de nanocristais de celulose utilizados para a produção de bionanocompósitos traz uma possível aplicação alternativa para esse resíduo (ALEMDAR & SAIN, 2008).

A casca da soja, obtida no processo de industrialização do grão, tem um grande destaque no cenário nacional, devido à alta produção brasileira de soja, pois ela representa 7 a 8% do peso do grão. O percentual de celulose em espécies vegetais pode variar com a genética, com o tipo de cultivo e com fatores ambientais. FLAUZINO NETO *et al.* (2013) através do método

de purificação encontrou valores percentuais de celulose em relação a massa de amostra seca de $48,2 \pm 2,1$ e $84,6 \pm 4,0\%$, respectivamente, para a casca da soja bruta e para a casca da soja tratada quimicamente com solução de hidróxido de sódio e solução de hipoclorito sódio. Dentro desse contexto, fica clara a importância que a soja e sua casca, representam, por isso, tem potencial para outras aplicações, do que apenas para o uso como fonte de fibras para rações.

No processo de obtenção de NCCs a partir da casca de soja, a etapa de branqueamento é realizada para isolar a celulose por meio da remoção de componentes como lignina e hemicelulose. Esse processo geralmente é realizado por hidrólise ácida em solução de ácido sulfúrico com adição de Peróxido de Hidrogênio ou Hipoclorito de Sódio. A hidrólise ácida quebra as partes desordenadas e amorfas da celulose, liberando os domínios nanométricos cristalinos mais resistentes. Os NCCs obtidos por este método apresentam razão de aspecto, alta cristalinidade, área superficial específica e apresentam grande potencial como reforço em nanocompósitos com matriz polimérica (FLAUZINO *et al.*, 2014).

Verificou-se (ALEMDAR & SAIN, 2008) que a adição de NCCs obtidos da casca de soja aumenta significativamente a resistência mecânica de uma matriz de borracha. Este efeito é atribuído à alta razão de aspecto e à rigidez da rede de nanopartículas percoladas formada dentro da matriz polimérica.

4.7.3. Nanocristais de Algodão

As fibras naturais vegetais podem ser provenientes do caule, semente, folha e fruto de uma planta. O algodão é uma fibra lignocelulósica, natural, vegetal e proveniente da semente do algodoeiro. É uma das mais importantes culturas realizadas atualmente com área plantada de 35 milhões de hectares no mundo/ano, cultivada em mais de 60 países e movimentando cerca de US\$ 12 milhões/ano (ABRAPA, 2018). Após a colheita mecânica, esse algodão acaba sendo contaminado com cascas, sementes e outras sujeiras. Assim, quando o algodão chega na indústria têxtil, possui aspecto sujo e passa por vários processos de limpeza mecânica e química para retornar a ter esse aspecto esbranquiçado.

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias têxteis (ABIT, 2018), o Brasil possui o quinto maior parque industrial têxtil mundial e a Associação Brasileira de Produtores de Algodão (ABRAPA, 2018) identifica o Brasil como sexto maior produtor de algodão, sendo que a maioria é consumida pelo mercado interno. As propriedades únicas de conforto térmico,

toque, alto regain, permeabilidade e hidrofiliidade do algodão, o torna uma das fibras mais requeridas para vestuário, cama, mesa e banho. Além disso, ainda não se sintetizou nenhuma fibra que consiga assemelhar-se verdadeiramente ao algodão. Segundo HAMAD (2017), uma das principais características da celulose é a de formar fibrilas e então fibras. Com essa afirmação entendeu-se que o mais importante no algodão é a celulose, pois ela que tem aspecto fibroso. O algodão se destaca como fonte para produção da nanocelulose, pois possui um alto percentual de celulose (82-96%) quando comparado com outras fibras lignocelulósicas como linho (60-81%), juta (51-84%) e banana (60-65%) (ANSELL & MWAIKAMBO, 2009).

O algodão, como fonte para a produção de nanocristais de celulose, pode ser utilizado de várias formas como: linter de algodão (MORAIS *et al.*, 2013; NI *et al.*, 2012), algodão hidrófilo medicinal (MORANDI *et al.*, 2009; ABU-DANSO *et al.*, 2017), algodão cru (THEIVASANTHI *et al.*, 2018), fita de carda de algodão (KALE *et al.*, 2018) e resíduo de algodão industrial (THAMBIRAJ & SHANKARAN, 2017), todos utilizando o método de hidrólise ácida seguido por ultrassonificação.

O processo de obtenção dos nanocristais a partir da fibra de algodão é um processo simples com custo de produção relativamente baixo. Um processo frequentemente utilizado para obtenção desses nanocristais é a hidrólise ácida da fibra de algodão resultando na remoção da fase amorfa e na permanência da fase cristalina de celulose. As nanopartículas obtidas por esse método possuem formato de haste fina com comprimento médio de 151 ± 50 nm e diâmetro de $14,9 \pm 5$ nm (MARTINS *et al.*, 2012) e são chamadas de nanocristais de celulose ou “bigodes” de celulose.

Devido à importância comercial do algodão, é interessante realizar estudos sobre novas aplicações de produtos derivados dele. Dentre esses produtos estão os nanocristais de algodão que, por suas características, são promissores para uso em diversas aplicações. Os estudos de aplicação desses nanocristais envolvem principalmente seu uso como reforço de matriz polimérica (JINGJING *et al.*, 2014). No entanto, é importante a realização de estudos para agregar valor a esses produtos. Entre estes está o uso de nanocristais de algodão como componentes de compósitos utilizando a matriz de revestimento de zinco obtida por eletrodeposição.

4.8. Nanocompósitos de NCCs

Os nanocompósitos são materiais compósitos que, tipicamente, contêm uma pequena adição de algum tipo de cristal. Para o caso da utilização dos nanocristais de celulose como reforço, uma boa interação entre a matriz e a fase dispersa é necessária, sendo que esse constitui um dos maiores desafios enfrentado pelo desenvolvimento de novos nanocompósitos (LAGARON & LOPEZ-RUBIO, 2011).

As propriedades desses materiais dependem, portanto, de características químicas e físicas de cada fase, bem como das interações entre elas. A morfologia, a fração volumétrica (ou mássica) da fase dispersa e as condições de processamento também são fatores relevantes para as propriedades finais dos nanocompósitos (MOREIRA, 2010). As vantagens dos nanocompósitos quando comparados com os compósitos convencionais são suas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira superiores com menores níveis de reforço, bem como sua melhor reciclabilidade, transparência e baixo peso (KHALIL *et al.*, 2012).

Acredita-se que NCCs possuem resistência mecânica correspondente à força de ligação entre átomos vizinhos, por isso elas possuem melhores propriedades mecânicas que a maioria dos materiais utilizados como reforço em compósitos (PETERSSON *et al.*, 2007). Devido sua natureza hidrofílica, NCCs são mais bem dispersas em matrizes hidrossolúveis e devido a forças repulsivas existe uma agregação dos nanocristais e pobre contato interfacial quando dispersas em matrizes hidrofóbicas. De forma a superar esse obstáculo, processos como grafitação polimérica, uso de surfactantes, tratamento com silano, acetilação, entre outros, podem ser realizados (BRAUN *et al.*, 2008).

A distribuição homogênea dos nanocristais em matrizes poliméricas é dificultada por conta da aglomeração daquelas devido às ligações de hidrogênio formadas entre os cristais. Essa aglomeração é mais crítica quando o pó de nanocristais produzido por liofilização ou secagem, é processado por extrusão, sendo atenuado para o processo por casting ou por bombeamento da solução de nanocristais durante a extrusão (JIANG *et al.*, 2008).

RAQUEZ *et al.* (2012) investigaram a incorporação de nanocristais de rami em PLA. Após sua produção, os nanocristais foram submetidas a uma organosilanização como tentativa de uma melhor compatibilização entre sua característica polar e a matriz apolar. Dessa forma, foi possível obter uma dispersão dos nanocristais na matriz polimérica sem a necessidade da

utilização de um solvente durante a extrusão do material. TEM *et al.* (2013), variaram a anisotropia da dispersão dos nanocristais em uma matriz de PHBV através do alinhamento destas por eletrodos postos durante a etapa de casting da solução. O aumento da concentração de nanocristais na matriz reduziu a eficiência do campo elétrico, por conta do aumento consideravelmente da viscosidade da solução e diminuição da mobilidade dos nanocristais.

5. METODOLOGIA

Nesse capítulo, serão apresentadas as principais metodologias referentes ao desenvolvimento desse trabalho, iniciando com a síntese das nanopartículas, preparo dos substratos (corpos de prova), preparo das soluções utilizadas na eletrodeposição e determinação das condições da eletrodeposição. Depois, serão descritos alguns aspectos referentes a análise do revestimento obtido através da realização do teste de aderência, e, por fim, serão expostos os ensaios para avaliação da resistência à corrosão dos depósitos.

5.1. Síntese dos Nanocristais

5.1.1. Fibra de Licuri

Deu-se início ao tratamento com a fibra de Licuri *in natura*, pelo seguinte procedimento:

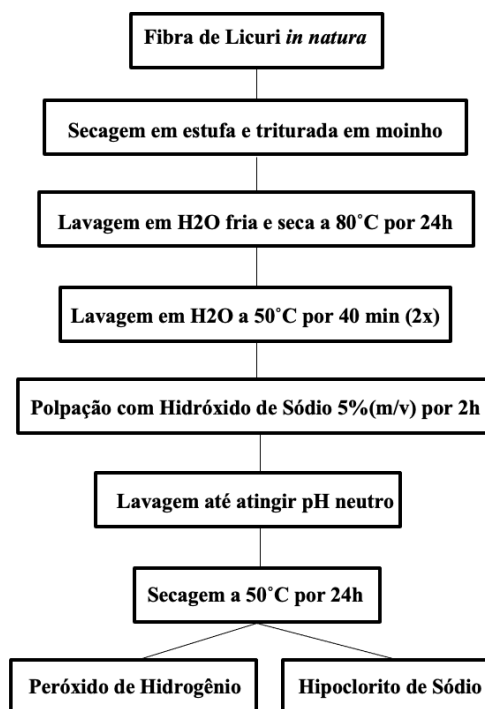


Figura 8: Procedimento experimental para o tratamento da fibra de Licuri *in natura* (OLIVEIRA, 2015).

Para o branqueamento com hipoclorito de sódio utilizou-se uma solução tampão 1:1 de hidróxido de sódio 5% (m/v) e ácido acético 5% com hipoclorito de sódio 2,5%, a fibra

resultante dessa etapa é lavada até a obtenção de uma solução filtrante de pH neutro e então seca em estufa a 50°C por 24 horas (OLIVEIRA, 2015).

Para o branqueamento com peróxido de hidrogênio utilizou-se uma solução 1:1 de hidróxido de sódio 5% e peróxido de hidrogênio 15%, de forma semelhante, a fibra resultante é lavada até pH neutro e seca em estufa por 24 horas (OLIVEIRA, 2015).

Após o branqueamento, foi feito o seguinte procedimento:

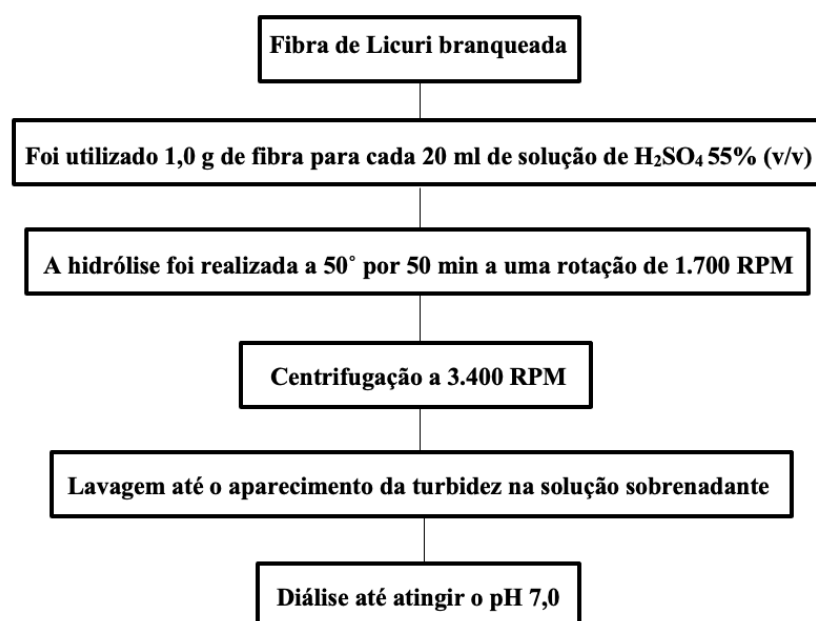


Figura 9: Procedimento experimental para obtenção dos nanocristais da fibra de Licuri in natura (OLIVEIRA, 2015).

Na Tabela 3, é vista as características mais importantes dos nanocristais obtidos a partir da fibra de Licuri.

Tabela 3: Características dos nanocristais de licuri obtidos através do branqueamento com peróxido de hidrogênio (NL Pero.), e através do branqueamento com hipoclorito de sódio (NL Hip.) (OLIVEIRA, 2015).

Nanocristal	Índice de cristalinidade (%)	Comprimento L (nm)	Diâmetro D (nm)	(L/D)
NL Pero.	71,2	313,98 ± 60,42	6,14 ± 1,46	49,60 ± 2,09
NL Hip.	68,2	484,28 ± 67,34	6,37 ± 1,41	80,65 ± 8,14

5.1.2. Casca de Soja

A casca da soja peletizada foi obtida a partir da empresa Doehler Com. E Representações. A seguir o procedimento realizado:

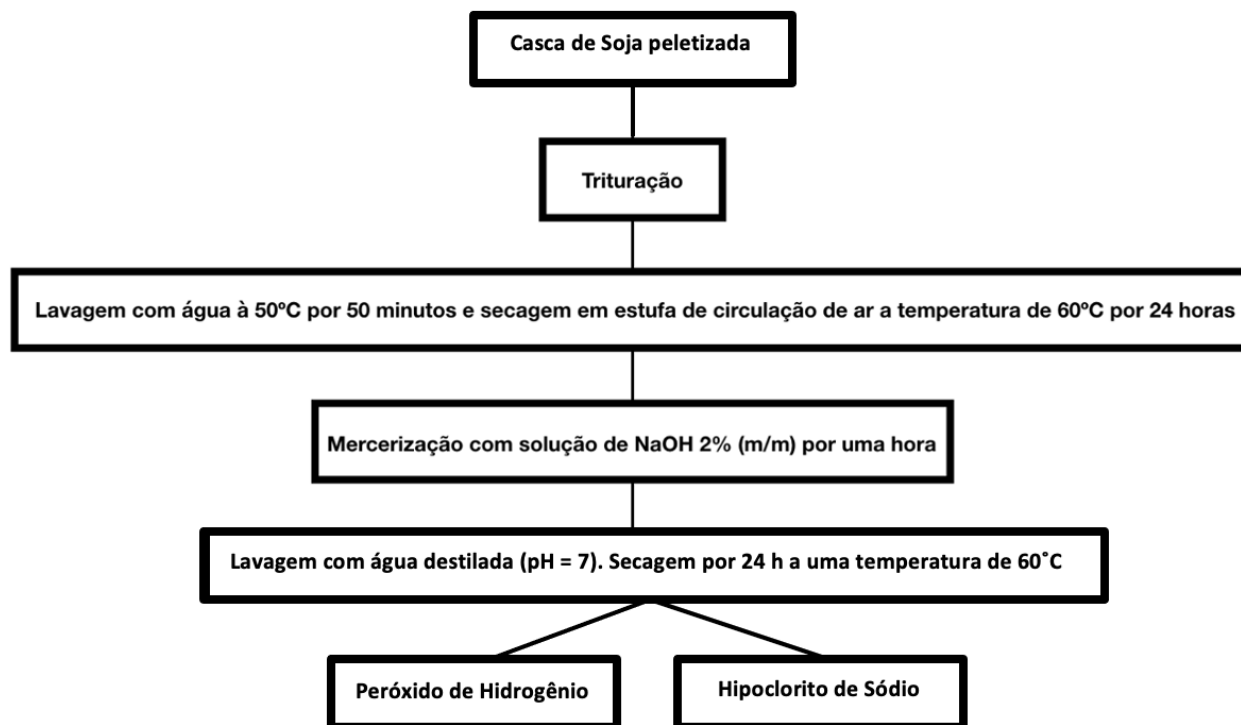


Figura 10: Procedimento experimental para o tratamento da casca de soja peletizada (SANTANA, 2016).

No tratamento de branqueamento com peróxido de hidrogênio utilizou-se uma solução na proporção de 1:1 de NaOH 5 % (m/v) e H₂O₂ 16 % (v/v). A fibra foi adicionada a solução e o sistema foi mantido a uma temperatura na faixa de 50 a 55°C por duas horas. A fibra obtida foi lavada até atingir o pH neutro e, novamente, submetida ao processo de secagem por um período de 24 horas a uma temperatura de 60°C (Adaptado de FLAUZINO NETO *et al.*, 2013).

Para o tratamento com solução de hipoclorito de sódio foi preparada uma solução na proporção 1:1 de NaClO 2 % (m/m) e uma solução tampão. A solução tampão consistiu em uma solução 1:1 de CH₃COOH 5 % (v/v) e NaOH 5 % (m/v) (Adaptado de FLAUZINO NETO *et al.*, 2013).

Após o branqueamento, foi feito o procedimento exibido na Figura 11:

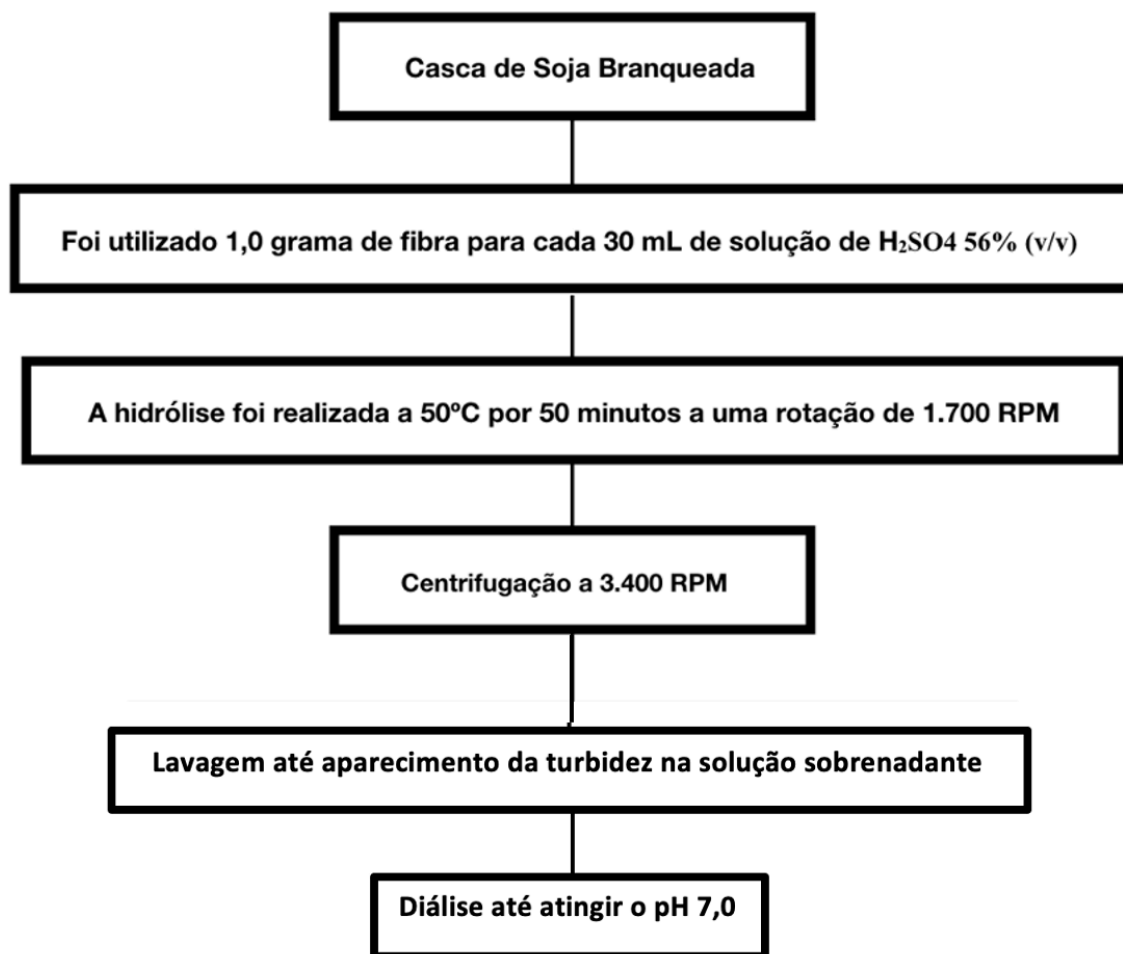


Figura 11: Procedimento experimental para obtenção dos nanocristais da casca de soja (SANTANA, 2016).

Na tabela 4 estão descritas as características dos nanocristais de soja obtidos através do branqueamento com peróxido de hidrogênio (NS Pero.), e através do branqueamento com hipoclorito de sódio (NS Hip.)

Tabela 4: Características dos nanocristais de soja obtidos através do branqueamento com peróxido de hidrogênio (NS Pero.), e através do hipoclorito de sódio (NS Hip.) (SANTANA, 2016).

Nanocristal	Índice de cristalinidade (%)	Potencial Zeta (mV)	Comprimento L (nm)	Diâmetro D (nm)	(L/D)
NS Pero.	78,74	- 16,03 ± 1,17	367,80 ± 105,52	8,24 ± 2,37	47,94 ± 18,04
NS Hip.	87,51	-20,40 ± 0,61	301,85 ± 81,64	12,33 ± 3,15	25,83 ± 8,73

5.1.3. Algodão

A fibra de algodão utilizada foi da marca TOPZ. Neste trabalho, a fibra de algodão utilizada foi a comercial, assim, a mesma já passou pelos tratamentos prévios de branqueamento. Pré-tratamento adicionais também não foram necessários devido ao alto teor de celulose, que chega a ser superior a 90% (MAITI *et al.*, 2013). O procedimento experimental para obtenção dos nanocristais de algodão é visto na figura 12:

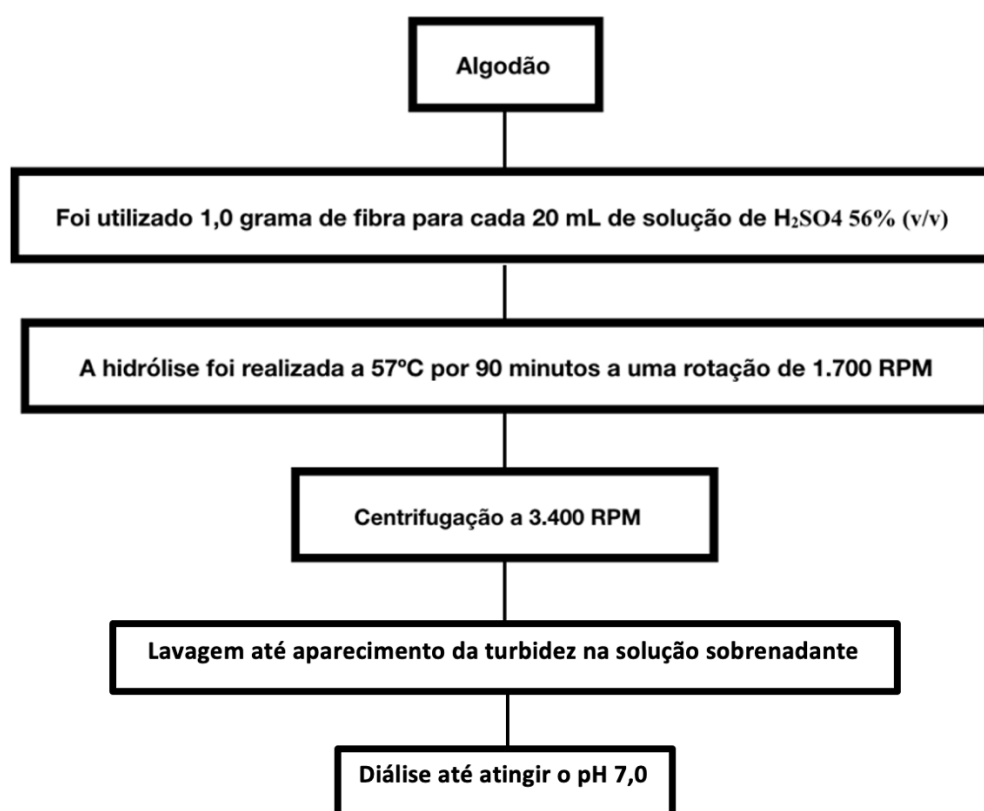


Figura 12: Procedimento experimental para obtenção dos nanocristais de algodão (SANTANA, 2016).

Na Tabela 5 estão descritas as características dos nanocristais de algodão.

Tabela 5: Características dos nanocristais de algodão (SANTANA, 2016).

Índice de Cristalinidade (%)	Zeta Potential (mV)	Comprimento L (nm)	Diâmetro D (nm)	(L/D)
78,86	-22,23 ± 0,29	213,80 ± 53,38	10,15 ± 2,43	21,73 ± 6,41

5.2. Preparo dos Substratos (Corpo de Prova)

Neste trabalho foram utilizadas ligas de aço carbono tipo AISI 1020, como matéria prima para o preparo dos substratos. Inicialmente foi feita a decapagem da chapa de aço. Essa decapagem consistia em deixar a chapa em imersão no ácido sulfúrico 0,5 mol/l por 1 hora (uma vez que a chapa em questão era galvanizada e precisava de um tratamento mais agressivo), em seguida a chapa era lavada com água destilada e utilizada na confecção dos corpos de prova.

Foram utilizados dois modelos de substrato conforme necessidade do ensaio realizado. O primeiro modelo de formato retangular possuía duas faces expostas para a deposição e uma área de aço carbono que variou entre 6 e 8 cm². O contato elétrico entre a haste e o aço carbono era feito por meio de solda à base de liga Sn-Pb. O ponto de solda foi recoberto com resina epóxi. Na Figura 13, está representado o esquema do corpo de prova modelo 1:



Figura 13: Modelo do substrato de aço carbono AISI 1020.

Este tipo de corpo de prova foi utilizado para realização dos ensaios de perda de massa, polarização linear, impedância, difração de raios X, rugosidade, microdureza e consumo energético.

O segundo modelo era circular obtido a partir de um tarugo de aço com área exposta de 2,01 cm² também ligados a uma haste de contato pela solda a base de liga Sn-Pb. Em seguida passaram por processo de embutimento em resina de poliéster num cilindro, visando expor apenas uma face ao processo de eletrodeposição, na Figura 14 está representado o modelo 2 do substrato de aço carbono AISI 1020.

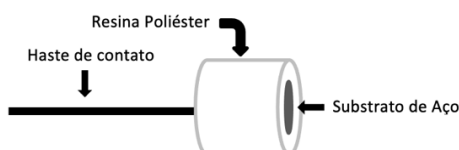


Figura 14: Modelo 2 do substrato de aço carbono AISI 1020.

O corpo de prova tipo 2, foi utilizado nos ensaios de Eficiência de deposição e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Antes de serem imersos ao banho eletrolítico, as superfícies do substrato de aço carbono, de ambos os modelos, foram polidas com lixas de carbetto de silício, de granulometria variando de 400 a 1200 *mesh* e, logo após, lavados com água destilada, álcool e água destilada novamente, para remover impurezas que pudessem comprometer a estrutura do depósito, em seguida, enxutos com papel toalha.

5.3. Obtenção da Solução de Eletrodeposição

O banho utilizado para eletrodeposição do zinco neste trabalho possui característica levemente ácida e é composto de três reagentes com graus de pureza P.A. (MORÓN *et al.*, 2011). São eles: Cloreto de Zinco P.A. ($ZnCl_2$) que disponibiliza os íons de zinco no banho de deposição, Cloreto de Potássio P.A. (KCl) eletrólito que aumenta a condutividade do meio e favorece a passagem da corrente elétrica e Ácido Bórico P.A. (H_3BO_3) que auxilia na estabilidade do meio eletrolítico, mantendo o pH em torno de 5, além das nanopartículas em estudo, sintetizadas a partir da casca de soja e do algodão. (Todos os reagentes da marca Synth).

O banho de eletrodeposição foi preparado com 1L de água destilada e reagentes sólidos pesados em balança analítica digital, com quatro casas decimais da marca ACCULAB modelo ALC-210.4. As quantidades de reagentes utilizadas podem ser vistas na Tabela.

Tabela 6: Quantidade de reagentes utilizados no preparo do banho eletrolítico (MORÓN *et al.*, 2011).

Reagente	Quantidade utilizada (g)
Cloreto de Zinco	13,6354
Cloreto de Potássio	208,7689
Ácido Bórico	19,7856

Após a combinação desses reagentes, separou-se a solução em garrafas de 200 mL para adicionar os nanocristais separadamente. As concentrações de nanocristais (de ambas as fontes) foram medidas em pipeta volumétrica de grande precisão e a Tabela 7 indica tais concentrações adicionadas ao banho.

Tabela 7: Quantidade de nanocristais adicionadas ao banho eletrolítico.

Experimento	Concentração das nanopartículas (% v/v)
1	0
2	1,0
3	2,0
4	5,0
5	7,5
6	10,0

5.4. Condições para a Eletrodeposição

O processo de eletrodeposição foi realizado utilizando o esquema de uma célula eletrolítica onde uma fonte de marca HP modelo 6181C de tensão ajustável atua promovendo o fluxo de corrente elétrica pelo circuito. Esta fonte se conecta a um multímetro de marca Minipa modelo ET-2082B, que por sua vez se conecta ao cátodo – substrato de aço carbono AISI 1020 – e ao ânodo – eletrodo de grafite –, os quais são imersos no banho eletrolítico, fechando o circuito.

O tempo necessário para eletrodepositar uma determinada massa de substância em um processo de eletrólise é obtida de acordo com a Lei de Faraday. A espessura dos eletrodepósitos foram fixados anteriormente em 10 μm , sendo assim o período calculado foi de 34min e 06seg. A corrente utilizada na eletrodeposição foi obtida multiplicando as respectivas áreas (em cm^2) dos corpos de prova pela densidade de corrente fixa que era de 20 mA/cm^2 . Essa densidade de corrente de deposição foi a que resultou em uma maior resistência à corrosão do depósito de zinco na presença dos nanocristais.

5.5. Teste de Aderência

Após deposição galvanostática, foi realizado o teste de aderência sobre os depósitos utilizando o método, conforme a *American Welding Society* (AWS, 1985), definido na Norma ASTM-D3359, “*Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*”, designado para revestimentos metálicos. Esse método consiste em sobrepor uma fita adesiva sobre o revestimento, posteriormente “arrancada” em um único movimento. Dependendo da área do material de revestimento destacada pela fita, a aderência é avaliada de forma qualitativa e feita de acordo com a norma. Assim, constatando uma boa aderência do depósito ao substrato, foram

realizados testes de qualidade e caracterização dos revestimentos Zinco. A fita adesiva utilizada nos testes foi a filamentosa SCOTH-880, da 3M, com 12 mm de largura e dorso de poliéster.

5.6. Avaliação da Resistência à corrosão

5.6.1. Ensaio de Perda de Massa

O método da perda de massa, válido para corrosão uniforme, é o mais simples e o mais utilizado dentre todos os existentes. Consiste na observação do comportamento do corpo de prova metálico em função do tempo, pela determinação da perda de massa por unidade de superfície. Os corpos de prova utilizados podem ser avaliados de duas formas: uma qualitativa, visual, onde se procura determinar a forma de corrosão presente no meio; e a segunda, de caráter quantitativo, permite a avaliação através da taxa de corrosão por medição da perda de massa (MELLO, 2008).

Após a eletrodeposição, os corpos de prova modelo 1 foram cortados e lavados com álcool etílico, água destilada, secos e pesados em balança analítica – Metler AB2004 –, com precisão de quatro casas decimais. O teste foi realizado em triplicata para cada concentração de nanocristais. No ensaio de perda de massa, faz-se necessário o uso de soluções que simulem o meio corrosivo. Para cada ensaio foram usados um corpo de prova imerso em 10 mL da solução corrosiva de NaCl (0,5 mol/L) que simula um meio próximo ao do ambiente marinho, pois, contém cloreto em sua composição e é considerado um meio agressivo (NUNES, 2007), por tempo de imersão de 14, 24 e 36h. Ao término dos ensaios de imersão os corpos de prova foram lavados em água destilada e em seguida imersos em solução de glicina 1,36 mol/l por 5 min para dissolução dos filmes e/ou produtos de corrosão, lavados com água destilada novamente, secos e pesados. Este procedimento foi repetido até atingirem massa constante (Norma ASTM G31-72, 2004).

Os valores das taxas de corrosão podem ser expressos por meio da redução de espessura do material por unidades de tempo, em mm/ano ou em perda de massa por unidade de área, por unidade de tempo, por exemplo, mg/dm²/dia (mdd). Pode ser expressa ainda em milésimos de polegada por ano (mpy). O cálculo das taxas de corrosão em mm/ano, quando se conhece a perda de massa pode ser dada pela Equação 3 (NACE, 2002):

$$\text{Taxa de corrosão} \left(\frac{\text{mm}}{\text{ano}} \right) = \frac{K*W}{A*T*D} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

K – é constante (8,76x10⁴ mm/ano);

W – é a diferença entre as massas antes e após o meio corrosivo (g);

A – é a área exposta ao meio corrosivo (cm²);

T – é o tempo de imersão (h);

D – é a densidade do zinco (g/cm³).

5.6.2. Obtenção das Curvas de Polarização Potenciodinâmica e da Resistência de Polarização

Quando o potencial de um eletrodo está deslocado em relação a seu potencial de equilíbrio, diz-se que ele está polarizado. A velocidade de corrosão de um material em um determinado meio, é diretamente influenciada pela polarização, e esta não depende somente da natureza do metal e do eletrólito, mas também da área exposta ao eletrodo (GENTIL, 2011).

A partir das curvas de polarização, duas informações podem ser obtidas: O potencial de corrosão e a resistência à polarização. De acordo com WOLYNEC (2003), a resistência à polarização (R_p) de um sistema corrosivo é definida como o declive da curva de polarização do potencial elétrico do metal (E) em função da intensidade da corrente de polarização ao potencial de corrosão (I) como mostra a Equação 4:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{\beta_A \beta_C}{2,3 i_{(corr)} (\beta_A + \beta_C)} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$i_{(corr)}$ – é a densidade de corrente de corrosão;

β_A e β_C – são as constantes de Tafel anódica e catódica, respectivamente.

Para obter as curvas de polarização utilizou-se o método da PPL – Polarização Potenciodinâmica Linear –, conhecido também como curvas de Taffel, num intervalo de tempo de 30 segundos, para estabilização do sistema, sendo o potencial inicial de -0,100 V a uma velocidade de varredura de 10 mV/s em sala climatizada à 25°C, em uma solução de NaCl 0,5 mol/L, utilizando o Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 100, controlado pelo software NOVA 2.1. O eletrodo de referência foi o de Calomelano Saturado (ECS, Hg/Hg₂Cl₂), o contra

eletrodo, o de grafite e o eletrodo de trabalho, o substrato em aço carbono contendo o revestimento de zinco obtido por meio da eletrodeposição em banhos contendo diferentes quantidades de nanocristais. Foram feitas três análises para cada um dos seis banhos para posterior tratamento estatístico de dados e os corpos de prova utilizados foram de face retangular modelo 1.

Neste experimento foi determinada apenas a resistência a polarização dos diferentes revestimentos de Zinco, o valor do potencial de corrosão calculado por meio desta técnica só é confiável para sistemas controlados por transferência de carga, o que só é possível quando a taxa de dissolução é suficientemente baixa. Então o parâmetro que foi considerado para representar a resistência à corrosão do eletrodepósito foi somente a R_p .

A principal vantagem da polarização linear é que o intervalo de potencial é muito pequeno. Esta perturbação não causa grandes mudanças na superfície do eletrodo, então pode-se dizer que é uma técnica não destrutível. Além disso, permite uma avaliação rápida da corrosão ao passo que outras técnicas, como, por exemplo, perda de massa, necessita de um tempo muito longo (SILVA, 2000).

5.6.3. EIE

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica perturbativa muito utilizada no estudo da corrosão. Segundo Cascudo (1997), a impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. A interface eletroquímica pode ser visualizada como uma combinação de elementos passivos de um circuito elétrico, como a resistência, a capacitância e a indutância. Quando uma tensão alternada é aplicada nesses elementos, a corrente resultante é obtida pela lei de Ohm (MONTEMOR *et al.*, 2003). Quanto maior a impedância do sistema, mais passivo é o sistema, ou seja, a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão ao longo do eletrodo é baixa (CASCUDO, 1997).

As medidas de impedância podem ser realizadas por um sistema de três eletrodos utilizando-se os seguintes equipamentos: potenciostato, analisador de espectro e microcomputador.

Pode-se dizer que o princípio desta técnica consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) a um eletrodo (armadura) inserido num eletrólito (concreto).

Compara-se, então, a perturbação inicial (aplicada) com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Isto pode ser feito nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, utilizando-se um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência, respectivamente. É importante salientar que a perturbação inicial é uma perturbação de potencial (ΔE), do tipo senoidal, que deve ser imposta no estado estacionário do sistema e a resposta do eletrodo é uma corrente (ΔI), também senoidal, porém com uma diferença de fase Φ em relação ao sinal aplicado. Portanto, a impedância, que se representa por Z , mede a relação entre ΔE e ΔI (RIBEIRO *et al.*, 2014).

A interpretação dos resultados de EIE não é uma tarefa simples, pois existem diversas variáveis e fenômenos envolvidos, como: presença de ramos de baixas frequência, semicírculos deslocados e o efeito das altas frequências (MONTEMOR *et al.*, 2003).

As medições EIS foram realizadas em uma frequência faixa de 100 kHz a 10 mHz usando uma amplitude de 10 mV da tensão senoidal. Antes de medir as amostras revestidas foram expostas a soluções de NaCl 0,5 mol/L por 3 min (todos os ensaios foram feitos em triplicata).

5.7. Avaliação da Morfologia e da Microestrutura dos Depósitos de Zinco

5.7.1. MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que fornece informações detalhadas da morfologia superficial de uma amostra. É uma ferramenta extremamente útil no estudo e caracterização de materiais, permitindo correlacionar a microestrutura com diversas características e propriedades.

A constituição de um microscópio eletrônico de varredura é basicamente uma fonte de elétrons (sistema de iluminação), um sistema óptico (responsável pelo controle do diâmetro do feixe de elétrons projetado), um porta amostra, um sistema de geração de vácuo, um sistema de detecção e interpretação de sinais. A imagem da superfície analisada é obtida através da incidência de um feixe de elétrons, de diâmetro controlado, que varre a área superficial da amostra. Este feixe de elétrons interage com elétrons e núcleos dos átomos da amostra produzindo sinais de raio X, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger,

fótons fluorescentes de raio X e outros tipos de fótons. Um detector coleta os elétrons retroespalhados e secundários para construir a imagem da superfície, sendo que os elétrons secundários fornecem imagens da topografia da superfície, obtendo imagens de alta resolução e os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação da composição. Os MEV's têm microsondas com detectores de raios X, os quais resultam da interação dos elétrons primários com a superfície da amostra. Esta técnica tem sido utilizada em estudos sobre fases de ligas (HOLLER *et al.*, 2009).

A morfologia dos eletrodepósitos de zinco foi avaliada através da técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em ampliações de 500X e 5000X, utilizando o microscópio eletrônico de varredura modelo JSM – 6610LV –, marca JEOL. Nesta técnica, serão realizadas microscopias com eletrodepósitos obtidos na ausência e presença de nanocristais com espessura de 10 µm. Além disso, as amostras passarão por tratamento (metalização) antes das análises.

5.7.2. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada na identificação de fases (compostos) presentes no corpo de prova, determinação dos parâmetros e do tipo de rede (ATKINS & JONES, 2012). Nessa técnica, a fonte de excitação são fótons de raios X monocromáticos (coerentes). Estes são produzidos por um anticátodo metálico de número atômico médio, como exemplo, o cobre ou o molibdênio. Esse anticátodo é excitado pela aplicação de uma tensão otimizada e, em resposta, emite espectros de raios X (GEMELLI, 2011).

Para avaliar a cristalinidade e comparar os depósitos obtidos com diferentes quantidades de nanopartículas e com o depósito sem nanopartículas, foram obtidos difratogramas através de um Difrátometro de Raios-X marca SHIMADZU modelo XRD-6000, com radiação CuK α (40 kV e 40 mA). A faixa do ângulo 2 θ utilizada para identificar os picos para todas as análises foi entre 5 e 80 graus. Ainda com dos difratogramas será calculado o coeficiente de textura a partir da Equação 5, pelo método proposto por MURESAN *et al.* (1992).

$$T_c(hkl) = \frac{I_{hkl}/I_{0hkl}}{\sum I_{hkl}/I_{0hkl}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

$I_{(hkl)}$ – é a intensidade de pico relativa dos eletrodepósitos zinco;

ΣI – é a soma das intensidades relativas dos picos independentes;

O índice 0 indica as intensidades relativas para a amostra padrão em pó, neste caso, o pó de zinco relativo foi usado intensidades relatadas na Figura 15 a seguir. A relação $I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}$ representa as intensidades relativas normalizadas do reflexo de um plano (hkl) do depósito para a mesma orientação cristalográfica de pó de zinco.

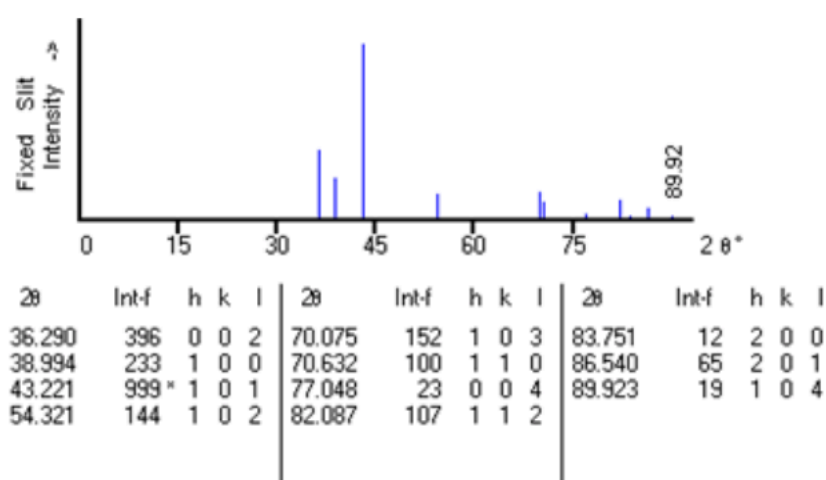


Figura 15: Intensidades relativas para a amostra padrão pó de zinco (SWANSON *et al.*, 1953).

5.8. Obtenção da Eficiência de Eletrodeposição e do Consumo Energético

Muitas outras reações de redução ocorrem juntos com a reação de interesse no processo de eletrodeposição. Entre elas, a reação de eletrólise da água com o desprendimento de gás hidrogênio, ou a decomposição do agente complexante presente no banho eletroquímico. Por isso tem-se a necessidade de se conhecer quão eficiente é o processo de eletrodeposição dos metais de interesse (MELO, 2009).

O cálculo da eficiência do processo de eletrodeposição galvanostática foi obtido através da diferença da massa teórica calculada do eletrodepósito e da massa real obtida do eletrodepósito, nas diversas variações de teores do aditivo, conforme a Equação 6 abaixo:

$$\% \text{ eficiência} = \left(\frac{m_e}{m_t} \right) * 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

m_t – é a massa teórica a mesma calculada no ensaio de perda de massa;

m_e – é a massa obtida por meio da diferença da massa do substrato antes e após a eletrodeposição.

Este ensaio foi realizado com o auxílio de uma balança analítica digital da marca ACCULAB modelo ALC-210.4, cada banho foi avaliado por meio de uma triplicata com os corpos de prova de face circular modelo 2. Os corpos de prova foram pesados antes da eletrodeposição e após a realização do procedimento. Antes, porém os corpos de prova foram lavados com água destilada e secos.

Com o objetivo de avaliar o potencial econômico do revestimento é possível calcular o consumo energético (CE), baseada na Equação 7, intrinsecamente dependente da eficiência de deposição e do potencial (V) obtido pela técnica de voltametria potenciostática.

$$CE = \frac{V \cdot 8.10^5}{10 \cdot Ef} \quad \text{Equação 7}$$

5.9. Obtenção da Rugosidade

A rugosidade dos revestimentos foi analisada usando um microscópio confocal a laser Olympus, modelo LEXT OLS 4100, com lentes objetivas de 200X. As medidas são feitas em cada amostra ao longo de sua largura, no total de três medições, e em tribologia por definição, a superfície apresenta picos (região mais alta) e vales (região mais profunda). A rugosidade total é a medida do pico mais alto ao vale mais profundo da superfície. Então, a rugosidade média é o valor calculado entre as medidas dos picos e vales.

5.10. Obtenção da Microdureza

Os testes de microdureza foram realizados utilizando o microdurômetro Modelo Shimadzu – série HMV –, com deslocamento de $\pm 12,5$ mm (0 a 25 mm) para ambos os eixos (X e Y), velocidade de movimento de até 2 mm/s e precisão de posicionamento entre 0,02 - 10 milímetros. Os testes foram realizados com penetrador Vickers com carga de 50 gf (duração de 15 segundos), todos os ensaios feitos em triplicata.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir deste tópico será possível avaliar os resultados referentes à investigação da influência de diferentes quantidades de nanocristais adicionados ao banho de eletrodeposição de Zinco sobre a eficiência catódica, a resistência à corrosão, morfologia e estrutura do depósito de Zinco.

6.1. Efeito dos Nanocristais na Aderência do Depósito de Zinco

Iniciou-se os estudos com o teste de aderência. De todos os nanocristais avaliados (fibra de licuri, casca de soja e algodão), pode-se observar que, os depósitos obtidos com a fibra de licuri foram os únicos que não formaram depósito estável. Ao ser exposto à Norma ASTM-D3359 “*Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*”, ao puxar a fita do corpo de prova, o revestimento foi removido parcial ou totalmente. Sendo assim, não foi dado continuidade aos ensaios com tal nanocristal uma vez que o objetivo inicial, formação do depósito, não foi alcançado. Por conta disso, foi dado continuidade aos demais ensaios apenas com os nanocristais que tiveram resultado positivo no teste de aderência (Casca de Soja e Fibra de algodão).

Na Figura 16, é possível ver o revestimento aderido ao corpo de prova.



Figura 16: Depósito bem aderido, revestimento feito com NC de algodão.

6.2. Efeito da Adição dos Nanocristais na Resistência à corrosão do Depósito de Zinco

6.2.1. Avaliação da Resistência à corrosão Através de Ensaio de Perda de Massa.

Inicialmente foi avaliado o efeito da adição dos nanocristais na resistência à corrosão do depósito de zinco através dos ensaios de perda de massa. Nas Tabelas 8, 9 e 10 estão listados os valores da taxa de corrosão obtidos a partir dos ensaios de perda de massa realizados nas amostras contendo diferentes concentrações de nanocristais. Os resultados correspondem a diferentes tempos de imersão das amostras na solução de NaCl (0,5 mol/L).

Tabela 8: Taxa de Corrosão obtida em 14h de imersão em NaCl (0,5 mol/L).

Nanopartícula/ Quantidade (%v/v)	C. de Soja (Hipo.) (mm/ano)	C. de Soja (Pero.) (mm/ano)	Algodão (mm/ano)
0	1,2368	1,2368	1,2368
1,0	0,6903	0,6953	0,3853
2,0	0,6613	0,6617	0,3532
5,0	0,6332	0,6838	0,3462
7,5	0,5749	0,7059	0,2643
10,0	0,5323	0,5360	0,2135

Tabela 9: Taxa de Corrosão obtida em 24h de imersão em NaCl (0,5 mol/L).

Nanopartícula/ Quantidade (%v/v)	C. de Soja (Hipo.) (mm/ano)	C. de Soja (Pero.) (mm/ano)	Algodão (mm/ano)
0	1,2368	1,2368	1,2368
1,0	0,6853	0,6867	0,3801
2,0	0,6518	0,6598	0,3467
5,0	0,6245	0,6376	0,3390
7,5	0,5814	0,5867	0,2569
10,0	0,5249	0,5299	0,2132

Tabela 10: Taxa de Corrosão obtida em 36h de imersão em NaCl (0,5 mol/L).

Nanopartícula/ Quantidade (%v/v)	C. de Soja (Hipo.) (mm/ano)	C. de Soja (Pero.) (mm/ano)	Algodão (mm/ano)
0	1,2368	1,2368	1,2368
1,0	0,6817	0,6862	0,3791
2,0	0,6419	0,6538	0,3463
5,0	0,6194	0,6373	0,3381
7,5	0,5717	0,5861	0,2551
10,0	0,5135	0,5296	0,2125

Como pode ser observado através das Tabelas 8, 9 e 10 a adição dos nanocristais resulta na elevação da resistência à corrosão do depósito de Zinco na solução 0,5 mol/L de NaCl, sendo que esse efeito é mais significativo com a elevação da concentração dos nanocristais.

A seguir com a Figura 17 é possível ver graficamente a variação do ensaio de perda de massa, em triplicata, em função do tempo para os 3 nanocristais em estudo.

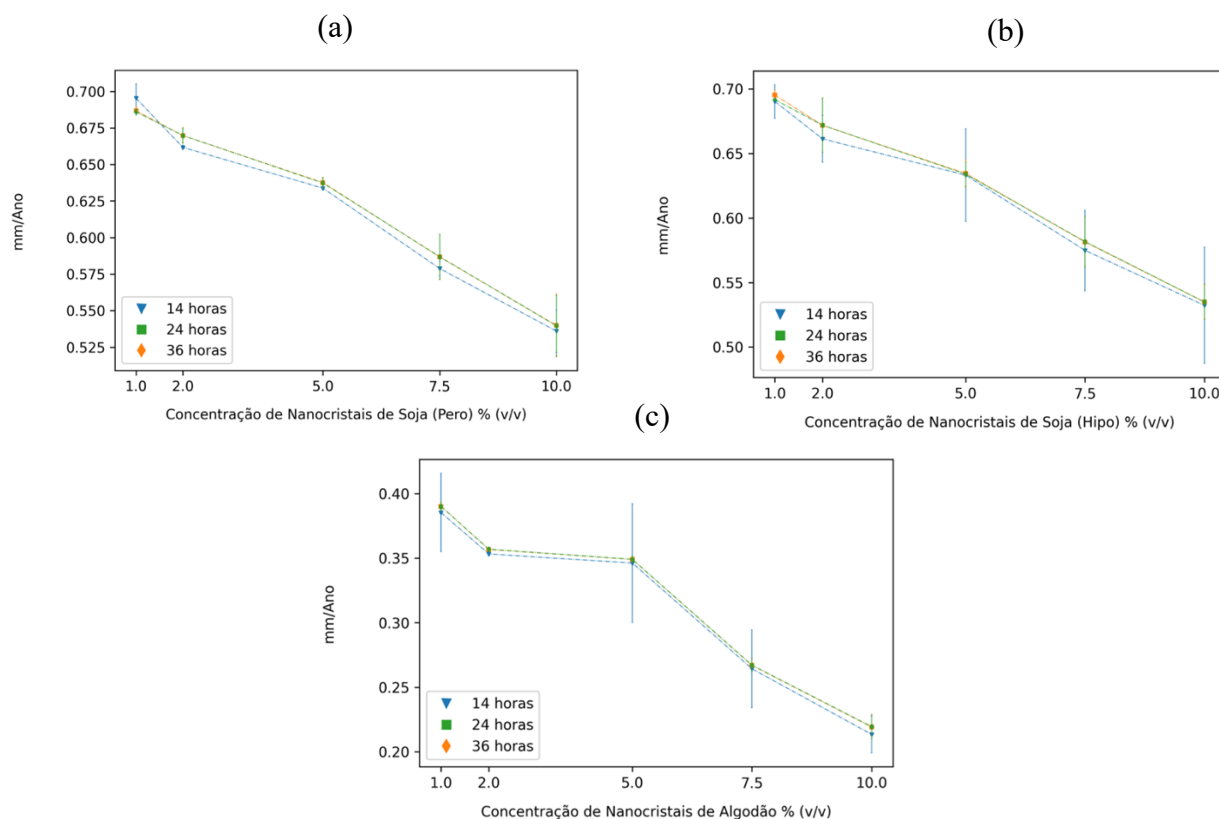


Figura 17: Variação da perda de massa dos ensaios em triplicata. (Figura 17-a) para o nanocristal de Soja (Pero.), (Figura 17-b) para o nanocristal de Soja (Hipo) e (Figura 17-c) para o nanocristal de algodão.

6.2.2. Avaliação da Resistência à corrosão Através de Ensaios Eletroquímicos

6.2.2.1. Resistência a Polarização

Na Tabela 11 estão listados os valores da resistência de polarização, RP, dos depósitos de Zinco obtidos na ausência de na presença de diferentes concentrações de nanocristais de soja e de nanocristais de algodão. As RP foram obtidas a partir de curvas de polarização potenciodinâmica, Potencial vs. Densidade de corrente, na solução 0,5 mol/L de NaCl.

Tabela 11: Resistência a Polarização obtida em imersão de NaCl (0,5 mol/L).

Concentração das nanopartículas (% v/v)	C. de Soja (Hipo.) RP ($\Omega\text{.cm}^2$)	C. de Soja (Pero.) RP ($\Omega\text{.cm}^2$)	Algodão RP ($\Omega\text{.cm}^2$)
0	60,042	60,042	60,042
1,0	149,08	105,14	218,93
2,0	149,15	116,96	232,22
5,0	159,36	120,93	302,24
7,5	185,54	124,63	334,88
10,0	203,57	124,96	358,96

A elevação da resistência a polarização indica uma maior resistência à corrosão, portanto, os resultados listados na Tabela 11 indicam que a resistência à corrosão aumenta com a adição dos nanocristais de algodão e de soja, e com o aumento da concentração desses nanocristais no banho de deposição. Já para os nanocristais de soja, os melhores resultados são observados para aqueles branqueados com Hipoclorito. Esses resultados, portanto, estão coerentes com os obtidos a partir do ensaio de perda de massa.

Em relação ao efeito do processo de branqueamento da soja na atuação dos nanocristais na resistência à corrosão do depósito de zinco, é possível que esse efeito esteja relacionado com a suscetibilidade dos nanocristais em sofrer aglomeração. Uma menor aglomeração e, portanto, uma distribuição mais uniforme dos nanocristais no depósito implica em uma maior resistência à corrosão. Características como as dimensões, o índice de cristalinidade, e o potencial Zeta podem influenciar na suscetibilidade à aglomeração dos nanocristais.

As Tabelas 4 e 5, mostram que os nanocristais de algodão apresentam em termo de valores médio um menor comprimento e uma menor relação entre o comprimento e o diâmetro, enquanto para os nanocristais de soja branqueado com peróxido de hidrogênio esses valores são maiores. No entanto, não é possível avaliar o efeito desses parâmetros na aglomeração dos nanocristais já que esses parâmetros estão dentro da margem de erro.

A partir dos valores do índice de cristalinidade (Tabelas 4 e 5) dos nanocristais, valores esses obtidos através do cálculo proposto por SEGAL *et al.* (1959), observa-se um nível de cristalinidade para a nanopartícula branqueada com Hipoclorito de Sódio de 87,51% contra 78,74% da nanopartícula branqueada com Peróxido de Hidrogênio, o que pode influenciar na qualidade do depósito. A cristalinidade está diretamente relacionada à quantidade de celulose presente na amostra e o cálculo é baseado em uma relação entre o pico cristalino e o halo amorfo dos difratogramas, ou seja, com a remoção dos constituintes não celulósicos (lignina e hemicelulose) há um aumento do índice de cristalinidade da amostra, sendo mais evidente para a casca da soja branqueada com solução de hipoclorito de sódio indicando a eficiência do processo de branqueamento. Porém a mesma explicação não é válida para a nanopartícula de algodão, uma vez que o índice de cristalinidade dela foi de 77,76%.

O Potencial Zeta, é uma análise da carga de repulsão ou atração das espécies, que influenciam diretamente sobre a estabilidade da suspensão de nanocristais. Os grupos sulfatos são os principais responsáveis pela estabilidade de suspensões de nanocristais de celulose obtidos através da hidrólise ácida com solução de ácido sulfúrico, uma vez que os nanocristais dispersos em um líquido são estabilizados por cargas negativas em sua superfície (SATYAMURTHY *et al.*, 2011; TEIXEIRA *et al.*, 2010).

Como pode ser observado nas Tabelas 4 e 5 a suspensão de nanocristal de algodão foi a que apresentou um maior potencial Zeta sugerindo uma maior estabilidade, seguida da suspensão de nanocristais de celulose extraída da casca da soja branqueada com solução de hipoclorito de sódio. Esses valores indicam que uma maior aglomeração das nanopartículas ocorre para a amostra da casca de Soja branqueada com Peróxido de Hidrogênio, devido a uma menor carga superficial associada a um menor número de grupos sulfatos disponíveis (SANTANA, 2016).

A análise através do potencial Zeta sugere, portanto, que a maior resistência à corrosão obtida através da adição dos nanocristais de algodão pode estar relacionada com a maior

estabilidade desses nanocristais, enquanto a menor resistência à corrosão das amostras contendo os nanocristais obtidos através do branqueamento com Hipoclorito de Sódio pode estar relacionada com a menor estabilidade desses nanocristais e conseqüentemente com uma maior suscetibilidade à aglomeração. No entanto, é necessário a realização de estudos experimentais que possam avaliar a distribuição dos nanocristais no depósito.

Nas Figuras 18, 19 e 20 a seguir, é observado a variação da Resistência a Polarização (valores máximos, mínimos e médios) feita na triplicada dos ensaios.

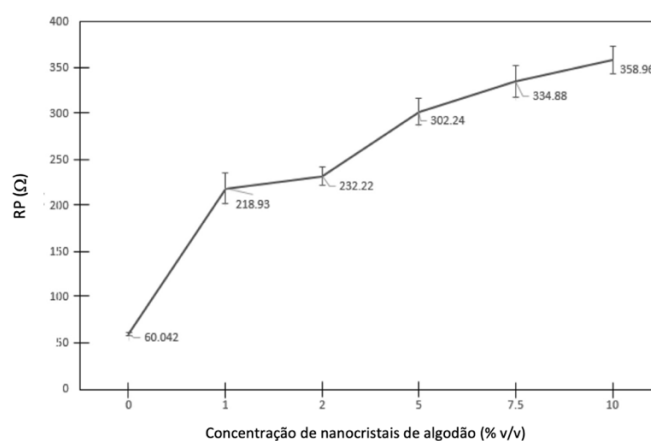


Figura 18: Resistência à polarização (R_p) na solução de NaCl 0,5 mol/L dos revestimentos de Zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de Algodão adicionadas no banho de deposição

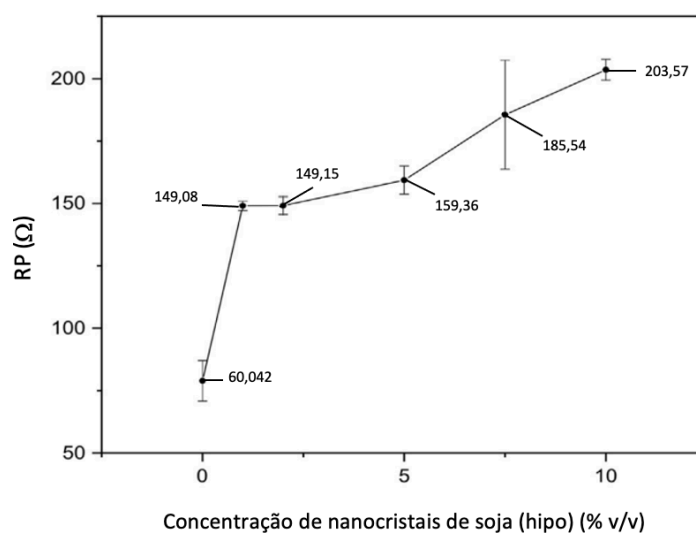


Figura 19: Resistência à polarização (R_p) na solução de NaCl 0,5 mol/L dos revestimentos de Zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de Soja (Hipo.) adicionadas no banho de deposição

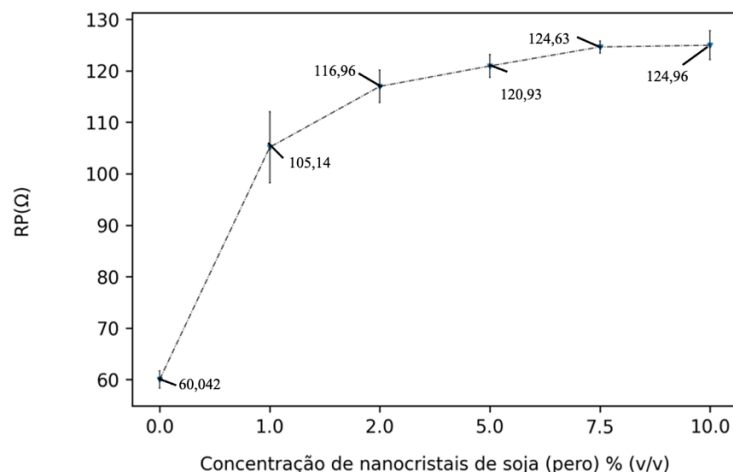


Figura 20: Resistência à polarização (R_p) na solução de NaCl 0,5 mol/L dos revestimentos de Zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de Soja (Pero.) adicionadas no banho de deposição

Considerando que maiores valores de R_p indicam maior resistência à corrosão, esses resultados são consistentes com as medidas de perda de massa, indicando que a adição de nanocristais de algodão aumenta a resistência à corrosão do revestimento de Zinco, seguido pela adição de nanopartículas de Casca de Soja branqueada com hipoclorito e Peróxido. Sendo assim, a partir desse momento daremos continuidade aos ensaios apenas com os nanocristais de Soja branqueada com Hipoclorito e os nanocristais de Algodão, para avaliar o melhor nanocristal para combater os efeitos da corrosão.

6.2.2.2. Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Curvas típicas de polarização potenciodinâmica em revestimentos de Zinco expostos a NaCl de 0,5 mol/L obtidas na presença de várias concentrações de nanocristais de soja são mostradas na Figura 21. Pode-se observar que na região ativa, a densidade de corrente tende a diminuir com o aumento do conteúdo de nanocristais de soja. Isso mostra que o revestimento de zinco se tornou menos ativo e, portanto, mais resistente à corrosão com o aumento do teor de nanocristais de soja, o que está de acordo com os resultados de perda de massa e com os resultados de R_p . A relação entre o potencial de corrosão (E_{corr}) e a concentração de nanocristais adicionados na deposição do banho não é clara na Figura 18. No entanto, aumentando a concentração de nanocristais de soja de 1,0% v/v para 10% v/v há um aumento no E_{corr} (de -1,072 V vs. SCE para -1,054 V vs. SCE), o que é consistente com a constatação

de que o aumento no teor de nanocristais de soja resulta em um aumento na resistência à corrosão do revestimento.

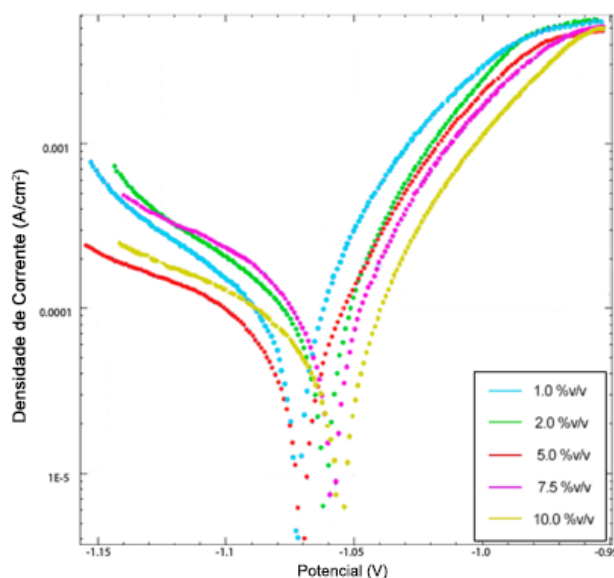


Figura 21: Curvas de polarização potenciodinâmica na solução de NaCl 0,5 mol/L dos revestimentos de Zinco obtidos na presença de diferentes concentrações de nanocristais de soja adicionados ao banho de deposição. As curvas foram obtidas a uma taxa de varredura de 10mV/seg.

A Figura 22 mostra as curvas típicas de polarização potenciodinâmica em revestimentos de Zinco expostos a NaCl de 0,5 mol/L obtidas na presença de várias concentrações de nanocristais algodão adicionados ao banho de deposição. Nestas curvas pode-se observar que na região anódica para um determinado potencial, como 1,05 V vs. SCE, a densidade de corrente tende a diminuir com o aumento do teor de nanocristais de algodão. Isso indica que o revestimento de zinco se tornou menos ativo e, portanto, mais resistente à corrosão com o aumento do teor de nanocristais de algodão, o que é consistente com os resultados de R_p e de perda de massa. Na Figura 18 também pode ser observado que o potencial de corrosão aumenta com o aumento do teor de nanocristais de algodão, passando de -1,11V vs. SCE (adição de 1,0 % v/v) para -1,08 V vs. SCE (adição de 7,5 % v/v 10,0 % v /v). Este aumento no E_{corr} é consistente com a constatação de que o aumento do teor de nanocristais de algodão resulta em um aumento na resistência à corrosão do revestimento. No entanto, não é possível distinguir os potenciais de corrosão dos revestimentos obtidos na presença de 7,5 % v/v 10,0 % v/v de nanocristais.

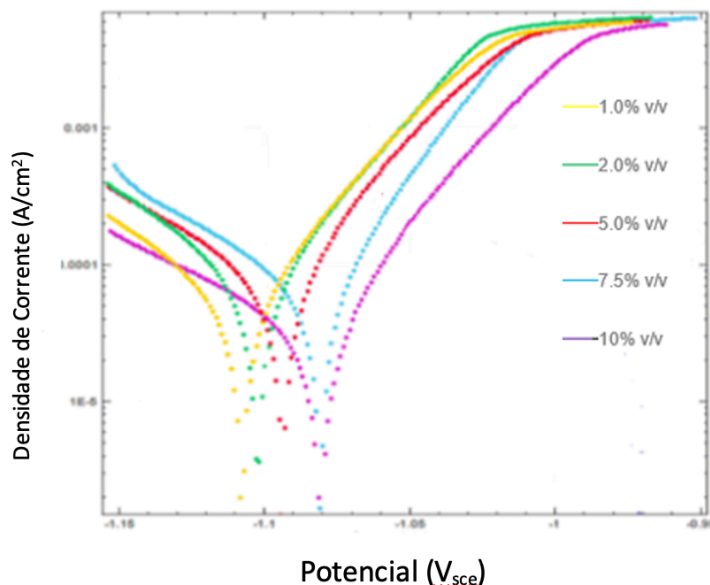


Figura 22: Curvas de polarização potenciodinâmica na solução de NaCl 0,5 mol/L dos revestimentos de Zinco obtidos na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão adicionados ao banho de deposição. As curvas foram obtidas a uma velocidade de varredura de 10 mV/seg.

É importante ressaltar que o E_{corr} indica a tendência à corrosão, mas o aumento do E_{corr} , que é um valor dinâmico, não necessariamente mostra uma diminuição na taxa de corrosão, que é um valor cinético (XIANG *et al.*, 2018). Por exemplo, o efeito real da presença do produto de corrosão na taxa de corrosão não é refletido pelo E_{corr} . Portanto, a avaliação da resistência à corrosão não pode ser baseada apenas no E_{corr} .

6.2.2.3. Espectroscopia de Impedância

Nas Figuras 23 e 24 estão representadas respectivamente, os diagramas de Nyquist correspondentes aos depósitos obtidos na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão, e de nanocristais de soja. Os diagramas foram obtidos na solução NaCl 0,5 mol/L em seus respectivos potenciais de corrosão após 3 minutos de imersão. Os dados experimentais foram analisados também de acordo com o modelo de circuito equivalente mostrado nas Figuras 27 e 28.

Para todas as amostras, pode-se ver que os gráficos de Nyquist são caracterizados por um semicírculo capacitivo deprimido sobre a faixa de frequência alta e intermediária e uma cauda de Warburg (uma linha inclinada quase reta) em frequências muito baixas. Isso é típico

de uma situação em que o metal se dissolve sob uma camada de produto de corrosão com a redução do oxigênio dentro dos poros da camada (JUNTER *et al.*, 1988). O comportamento de impedância semelhante sugere que o mesmo mecanismo de corrosão opera na superfície de amostras distintas de revestimento de Zinco.

O diâmetro dos semicírculos corresponde à resistência de transferência de carga na interface do eletrodo (ou seja, a resistência de transferência de carga do processo de corrosão), enquanto a cauda de Warburg está relacionada ao processo de difusão das espécies reativas. Para o sistema em estudo (ou seja, revestimentos de Zinco em uma solução de NaCl), a resposta de frequência alta e intermediária é geralmente atribuída aos produtos de revestimento e corrosão, bem como às camadas porosas e compactas de $Zn(OH)_2$, $ZnCl_2$ e ZnO , enquanto a resposta de frequência muito baixa pode estar associada a uma camada de difusão de espessura finita relacionada principalmente à redução de oxigênio (YANG *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2007).

A presença do semicírculo em altas frequências observadas nas Figuras 23 e 24 é característica do revestimento de Zinco em solução de NaCl, e pode estar relacionada à camada de cloreto de hidróxido de zinco (RAMANAUSKAS, 1999). O módulo de impedância e o diâmetro do semicírculo aumentam com a adição tanto dos nanocristais de algodão como dos nanocristais de soja no banho de deposição e esse aumento é maior com o aumento do teor de nanocristais. Nos gráficos de Nyquist, a resistência de polarização se assemelha ao formato de um semicírculo e, conseqüentemente, um diâmetro maior deste semicírculo indica uma maior resistência de polarização (ANWAR *et al.*, 2018). Portanto, os diagramas de Nyquist indicam melhor resistência à corrosão do revestimento de Zinco com a adição de nanocristais de algodão e de soja e o aumento da concentração dessas partículas aumenta a resistência à corrosão do revestimento.

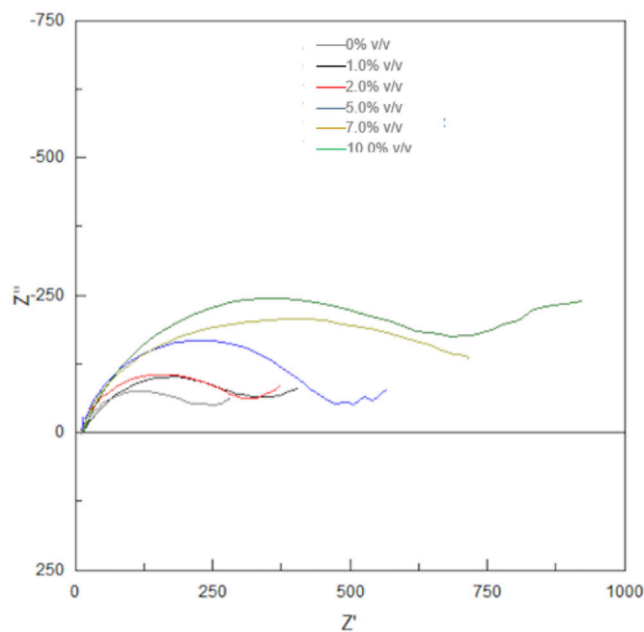


Figura 23: Diagramas de Nyquist na solução NaCl 0,5 mol/L correspondentes aos depósitos obtidos na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (0,0 % v/v, 1,0 % v/v, 2,0 % v/v, 5,0 % v/v, 7,5 % v/v, 10 % v/v).

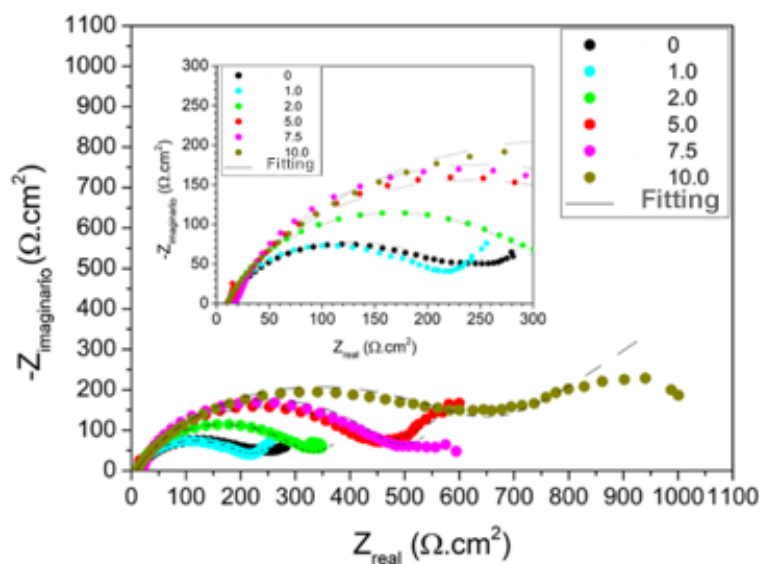


Figura 24: Diagramas de Nyquist na solução NaCl 0,5 mol/L correspondentes aos depósitos obtidos na presença de diferentes concentrações de nanocristais de soja (0,0 % v/v, 1,0 % v/v, 2,0 % v/v, 5,0 % v/v, 7,5 % v/v, 10 % v/v).

Na Figura 25 estão representados os diagramas de impedância de Bode ($\log |Z|$ vs $\log f$) correspondentes aos depósitos contendo diferentes concentrações do nanocristal de algodão. Na Figura 26 estão representados os diagramas de impedância de Bode ($\log |Z|$ vs $\log f$ e (ângulo de fase (θ) vs $\log f$)) correspondentes aos depósitos contendo diferentes concentrações do nanocristal de soja. Os diagramas foram obtidos na solução NaCl 0,5 mol/L em seus respectivos potenciais de corrosão após 3 minutos de imersão.

Através de uma avaliação qualitativa dos diagramas de Bode, as seguintes observações podem ser feitas para as amostras analisadas: (a) na faixa de alta frequência (ou seja, frequências superiores a 1000 Hz), o $\log |Z|$ é baixo e permanece quase constante, e os valores do ângulo de fase (θ) são em torno de 0° , indicando uma resposta típica de comportamento resistivo, que por sua vez corresponde à resistência da solução, R_s ; (b) na faixa de média frequência (ou seja, frequências entre 1 e 1000 Hz), os valores máximos de θ são alcançados e uma relação linear entre $\log |Z|$ e \log (Frequência) é visto, mas com inclinações sempre maiores que valores máximos de -1 e θ muito inferiores a 90° , sugerindo que a impedância comportamento não é totalmente capacitivo. Na região de baixa frequência (Frequências inferiores a 1 Hz), os valores de θ aproximam-se rapidamente de zero com frequência decrescente e um comportamento resistivo começa a ser exibido. Esse comportamento de impedância geralmente está associado a resistência de polarização. No entanto, a região onde $\log |Z|$ é independente do \log Frequência (ou seja, o limite de corrente contínua) não é atingido até 10^{-2} Hz. Isso pode estar relacionado à ocorrência de um comportamento de impedância do tipo Warburg nas frequências muito baixas.

Ressalta-se também que para revestimentos de zinco com adição de nanocristais de soja superiores a 2% v/v, e para a adição dos nanocristais de algodão a partir de 1 % v/v os valores de $|Z|$ em uma frequência fixa de 0,1 Hz são muito maiores do que para o revestimento de Zinco sem qualquer aditivo. Como os valores de $|Z|$ a uma frequência fixa de 0,1 Hz pode ser interpretada como a resistência à polarização (que é inversamente proporcional à taxa de corrosão), essas observações sugerem que a adição tanto dos nanocristais de soja como dos nanocristais de algodão melhora substancialmente a resistência à corrosão dos revestimentos de zinco (PESHOVA *et al.*, 2018; DELLA ROVERE *et al.*, 2012; CHANDRASEKAR *et al.*, 2010).

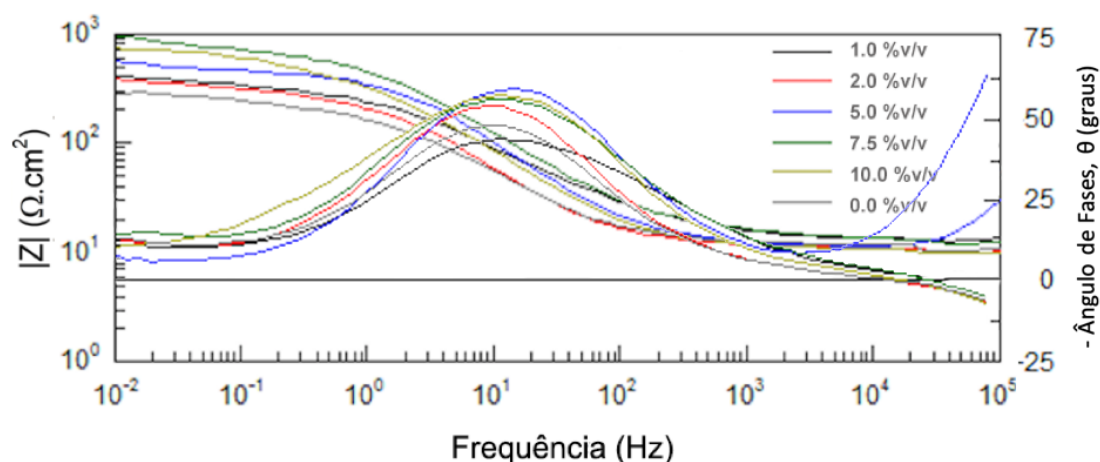


Figura 25: Diagramas de Bode em solução 0,5 mol/L de NaCl para os depósitos de zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristal de algodão.

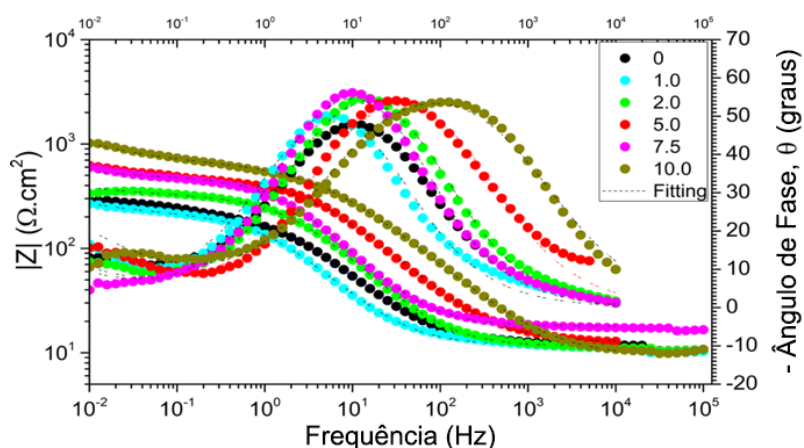


Figura 26: Diagramas de Bode em solução 0,5 mol/L de NaCl para os depósitos de zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristal de soja.

É de conhecimento geral que uma interface metal-solução, que sustenta uma reação eletroquímica, apresenta um comportamento de impedância que pode ser emulado por um circuito eletrônico composto por uma combinação específica de resistores e capacitores. Portanto, a fim de avançar ainda mais na análise de impedância e obter suporte quantitativo para os dados experimentais EIS dos revestimentos de Zinco em estudo, foi realizado um procedimento de ajuste utilizando circuitos elétricos equivalentes (CEE). A seleção do CEE mais adequado para descrever os dados experimentais foi feita considerando um levantamento bibliográfico e três diretrizes principais: (i) um número mínimo de elementos do circuito deve ser empregado; (ii) os elementos do circuito devem ter significado físico no sistema em estudo;

(iii) a qualidade do ajuste deve ser boa (ou seja, $\chi^2 \leq 10^{-3}$) e os erros associados a cada elemento do circuito devem ser adequadamente baixos (ou seja, $\leq 5\%$).

O CEE representado na Figura 27 [Rs(EFC(RpW))] atendeu a todos os requisitos e foi utilizado no procedimento de ajuste dos dados experimentais EIS (LOPES *et al.*, 2014). É composto por um resistor (Rs) em série com uma associação de um elemento de fase constante (EFC) em paralelo com um resistor (Rp) seguido por um elemento de impedância do tipo Warburg (W). O significado físico dos elementos CEE pode ser explicado da seguinte forma: Rs é a resistência da solução de NaCl 0,5 mol/L; EFC denota o elemento capacitivo associado à dupla camada elétrica; Rp é a resistência de polarização diretamente ligada à resistência de transferência de carga do processo de corrosão, W representa o processo de difusão através de uma camada de espessura finita (QUEVEDO *et al.*, 2018).

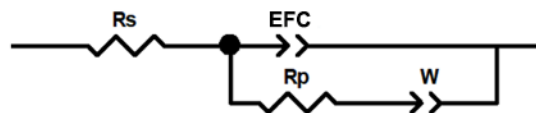


Figura 27: Circuito elétrico equivalente usado para análise do espectro de impedância (Soja).

A utilização de um EFC em vez de um capacitor ideal foi necessária devido à dispersão de frequência causada por não homogeneidade na superfície do eletrodo (rugosidade superficial, impurezas e porosidade) e outras fontes de distribuição de corrente não uniforme. A impedância de um EFC é definida pela Equação 8:

$$\text{EFC} = [Y_0 (j\omega)\alpha]^{-1} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

Y_0 – é um parâmetro relacionado à capacitância (com dimensões de $S \cdot s / \text{cm}^2$);

j – é o número imaginário ($j^2 = -1$);

ω – é a frequência angular e α é um parâmetro ajustável, que representa o desvio do comportamento puramente capacitivo.

O EFC emula um capacitor ideal para $\alpha = 1$, uma impedância do tipo Warburg com caráter difusional para $\alpha = 0,5$, um resistor ideal para $\alpha = 0$ e -1 para um indutor puro (YANG *et al.*, 2021; PESHOVA *et al.*, 2018).

Os valores numéricos obtidos para todos os parâmetros do CEE são apresentados na Tabela 12 em função da concentração de nanocristais (% v/v) de soja nos revestimentos de Zinco. Observe que os baixos valores de χ^2 (ou seja, na ordem de 10^{-3}) indicam um ajuste de boa qualidade e resultados satisfatórios. A partir de 2 % v/v de nanocristais de soja, também pode ser observado que os valores de R_p (ou seja, resistência à transferência de carga) das amostras aumentam com, indicando uma melhora nas propriedades de corrosão dos revestimentos de zinco. Por fim, o valor de R_p para a amostra de revestimento de Zinco com 10 %v/v de nanocristais de soja indica que esta amostra apresenta melhor resistência à corrosão que as demais quando exposta à solução de NaCl 0,5 mol/L.

Table 12: Parâmetros eletroquímicos ajustados a partir dos dados experimentais EIS das amostras de revestimento de Zinco em uma solução de NaCl 0,5 mol/L.

Concentração de nanocristais (%v/v)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_0(\text{S} \cdot \text{s}^\alpha / \text{cm}^2)$	α	$R_p(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W(\text{S} \cdot \text{s}^{1/2} / \text{cm}^2)$	χ^2
0	12,0	$8,170 \times 10^{-4}$	0,763	219,6	$4,079 \times 10^{-2}$	$9,414 \times 10^{-4}$
1,0	11,8	$1,122 \times 10^{-3}$	0,803	196,7	$4,804 \times 10^{-2}$	$4,775 \times 10^{-3}$
2,0	11,4	$4,484 \times 10^{-4}$	0,810	303,7	$4,277 \times 10^{-2}$	$2,465 \times 10^{-3}$
5,0	12,6	$2,038 \times 10^{-4}$	0,775	435,6	$1,710 \times 10^{-2}$	$3,888 \times 10^{-3}$
7,5	17,9	$3,624 \times 10^{-4}$	0,832	449,7	$3,429 \times 10^{-2}$	$3,079 \times 10^{-3}$
10	9,6	$1,373 \times 10^{-4}$	0,724	623,7	$8,113 \times 10^{-3}$	$2,652 \times 10^{-3}$

Os resultados dos ensaios de impedância estão, portanto, coerentes com os resultados obtidos a partir das curvas de polarização e do ensaio de massa que mostram que a resistência à corrosão do depósito de zinco aumenta com a adição dos nanocristais de algodão e de soja, e com a elevação da concentração dessas partículas. Com o objetivo de entender o efeito desses nanocristais na resistência à corrosão, assim como na morfologia e na estrutura do depósito de zinco, os depósitos foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, além da obtenção da rugosidade.

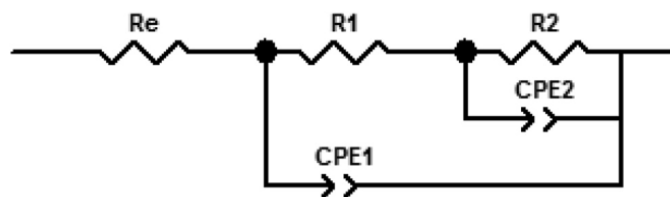


Figura 28: CEE algodão. R_e é a resistência da solução de NaCl 0,5 mol/L; R_1 é a resistência de transferência de carga; CPE 1 é o elemento de fase constante; CPE 2 é a capacitância do revestimento; R_2 é a resistência do produto de corrosão.

6.3. Efeito dos Nanocristais na Morfologia e na Estrutura do Depósito de Zinco

6.3.1. MEV

Na Figura 29 são exibidas as micrografias de MEV dos depósitos de zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de soja. A Figura 29-a mostra que o revestimento de Zinco apresenta uma estrutura poliédrica constituída por cristais hexagonais paralelos ao substrato, o que é típico de um revestimento de Zinco sem aditivo (SAJJADNEJAD *et al.*, 2015). Com a adição de nanocristais de soja no banho de deposição, as micrografias de MEV mostram que os cristais tendem a se orientar perpendicularmente à superfície. Este efeito foi observado (XIA *et al.*, 2009) com a incorporação de nanopartículas de TiO_2 no revestimento de Zinco e tem sido atribuído a uma menor concentração de íons Zn^{2+} nas superfícies laterais do depósito em relação à superfície superior do depósito, o que resulta em crescimento na direção perpendicular à superfície. Essa menor concentração de íons Zinco nas superfícies laterais do depósito está relacionada à formação de áreas deficientes desses íons na superfície do eletrodo devido à presença de nanocristais na eletrodeposição.

Com a adição de 1,0% v/v de nanocristais de soja em nanocristais de deposição de banho, as imagens MEV (Figura 28-b) revelam que o revestimento de Zinco é composto por duas camadas, uma camada interna com grãos menores e com presença de trincas, e uma camada externa, caracterizada pela presença de cristais poliédricos (Figura 29-b). Com o aumento da concentração de nanocristais (Figuras 29-c, 29-d e 29-e) no banho de deposição, a presença da camada interna diminui e os cristais passam a apresentar o formato de plaquetas.

Para uma concentração de 10,0 v/v % de nanocristais de soja, observa-se a presença de uma única camada com cristais em forma de plaquetas (Figura 29-f).

O efeito da incorporação de nanocristais de soja no revestimento de Zinco pode estar relacionado à alteração na taxa de nucleação heterogênea causada pela incorporação dos nanocristais. A presença de uma camada interna formada a partir da nucleação do depósito no substrato de aço e de uma camada externa formada a partir da nucleação do depósito na camada interna, também foi observada na deposição do revestimento de Zn-Co (LIMA NETO *et al.*, 2007). Essa morfologia é atribuída a uma maior taxa de nucleação dos núcleos de Zn-Co na camada interna em relação à taxa de nucleação desses núcleos no substrato de aço, o que resulta na formação da camada externa. Foi proposto por PRAVEEN e VENKATESHA (2008), que os nanocristais de TiO_2 atuam como sítios de nucleação heterogêneos no revestimento de Zinco, o que aumenta a taxa de nucleação. Portanto, um possível aumento na taxa de nucleação na camada de Zinco, resultando na formação da camada externa, pode ser atribuído ao papel do nanocristal de soja como sítio de nucleação heterogêneo, aumentando assim a taxa de nucleação.

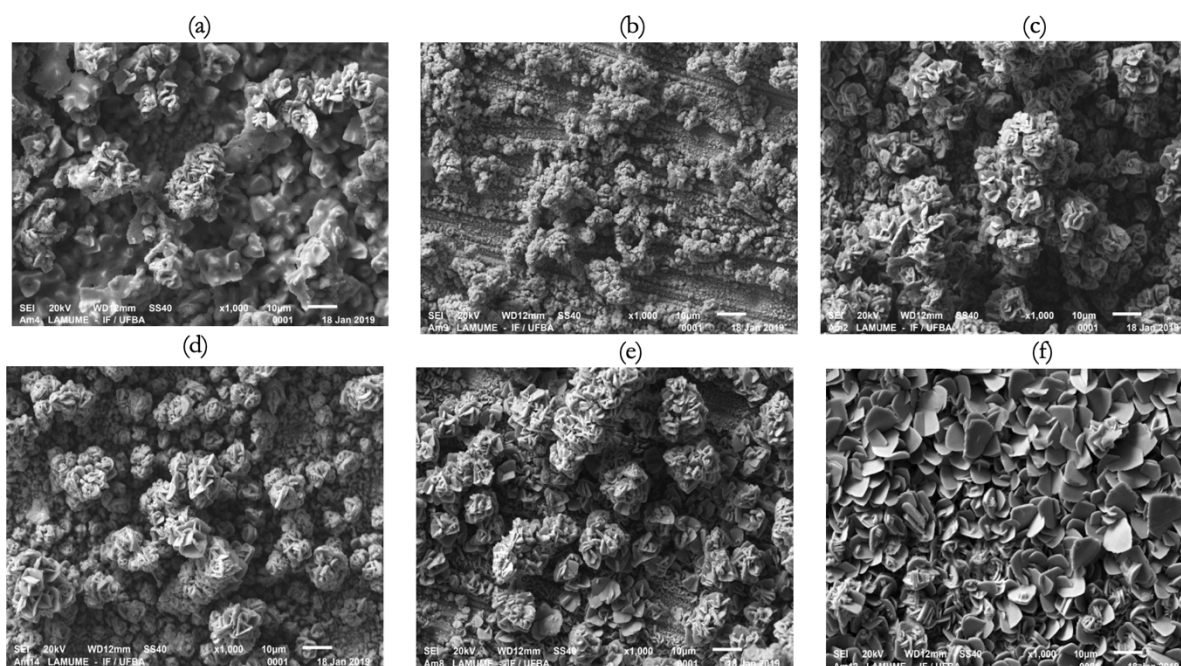


Figura 29: MEV microscopia de revestimentos de zinco obtidos na ausência (Figura 29-a) e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de soja: 1,0 % v/v (Figura 29-b); 2,0% v/v (Figura 29-c); 5,0% v/v (Figura 29-d); 7,5% v/v (Figura 29-e); 10% v/v (Figura 29-f).

A Figura 30 mostra as micrografias SEM do revestimento de Zinco obtido na ausência (Figura 30-a) e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (Figura 30-b, 30-c, 30-d, 30-e, 30-f). Essas micrografias mostram que a incorporação dos nanocristais afeta significativamente a morfologia do revestimento de zinco, que na ausência dos nanocristais apresenta uma estrutura poliédrica como visto anteriormente. A adição de nanocristais na deposição do banho resulta em um refinamento de grão bem distinguível, além de uma superfície mais uniforme e compacta.

Como pode ser visto nas micrografias na Figura 30, a adição de 1,0% v/v de nanocristais à deposição do banho é suficiente para afetar significativamente a morfologia do revestimento de zinco. A adição de maiores concentrações de nanocristal não altera significativamente a morfologia observada nestas micrografias.

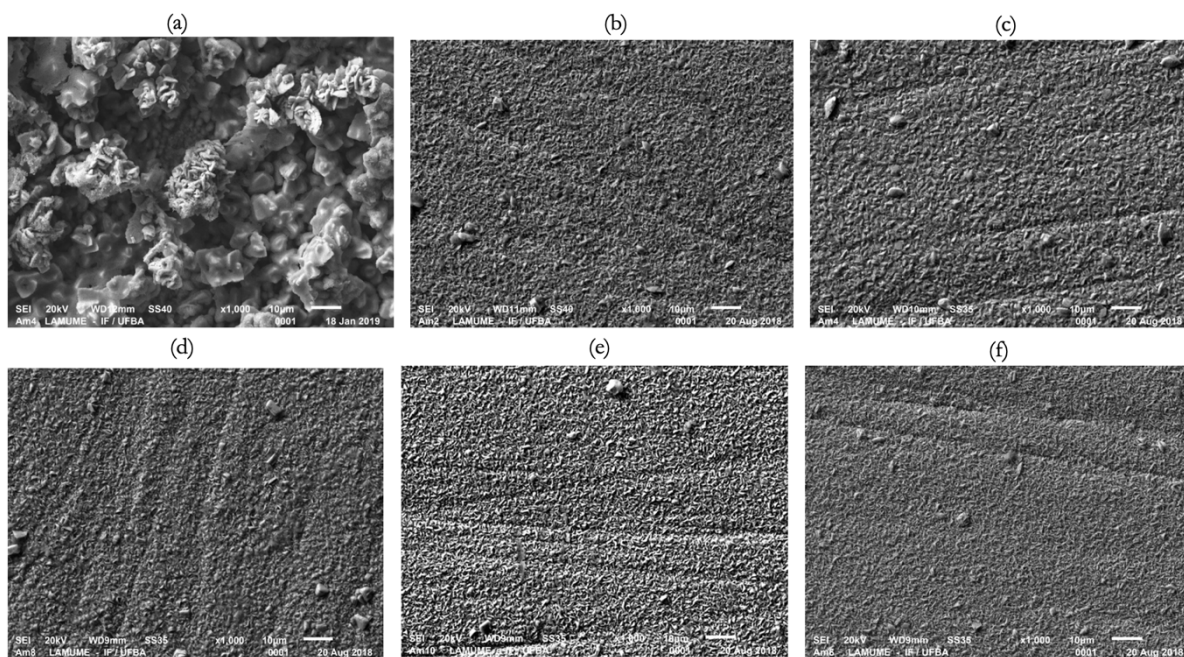


Figura 30: MEV micrografias de revestimento de Zinco obtidas na ausência (Figura 30-a) e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (Figura 30-b (1,0%v/v), Figura 30-c (2,0%v/v), Figura 30-d (5,0%v/v), Figura 30-e (7,5%v/v), Figura 30-f (10 %v/v)).

A redução significativa no tamanho de grão do revestimento de zinco com a adição de nanopartículas também é observada com a adição de nanocristais SPM (micelas poliméricas estabilizadas) (KOLEVA *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2012) e com a adição de nanocristais cerâmicos como TiO_2 (PRAVEEN e VENKATESHA, 2008). Os nanocristais de algodão provavelmente atuam como sítios de nucleação heterogênea de zinco durante o processo de eletrodeposição. O aumento dos sítios de nucleação retarda o crescimento do cristal resultando no refino do grão (PRAVEEN e VENKATESHA, 2008).

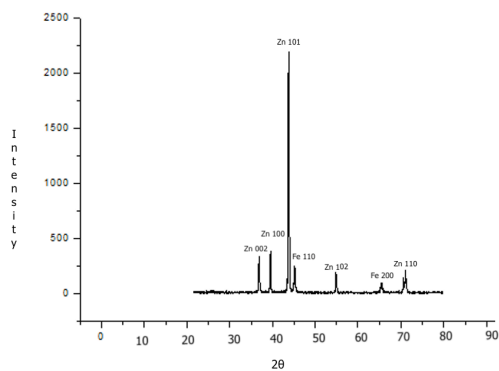
As figuras 29 e 30 mostram que a adição dos nanocristais de soja e de algodão afetam de maneira diferente a morfologia do depósito de zinco, sendo que a adição dos nanocristais de algodão resulta em um refino significativo dos grãos, além de uma superfície nitidamente mais compacta, o que não é observado com a adição dos nanocristais de soja

6.3.2. DRX

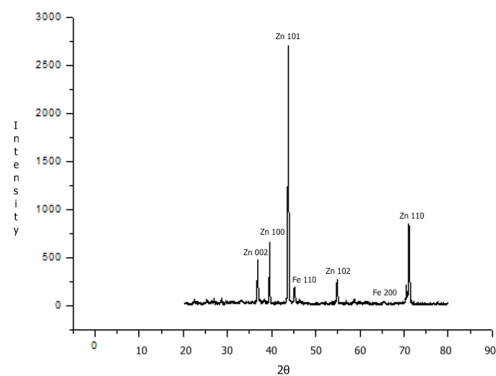
A Figura 31 mostra os difratogramas de raios X (DRX) dos revestimentos de zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão adicionados no banho de deposição (1,0 %v/v; 2,0 %v/v; 5,0 %v/v; 7,5 %v/v e 10 %v/v).

Os difratogramas exibem picos de difração de zinco indexados como (002), (100), (101), (102) e (110), que estão em boa concordância com os valores padrão (JCPDS 4-0831). Os picos restantes correspondem ao Fe do substrato de aço carbono ($2\theta = 44,7^\circ$ e $2\theta = 65^\circ$).

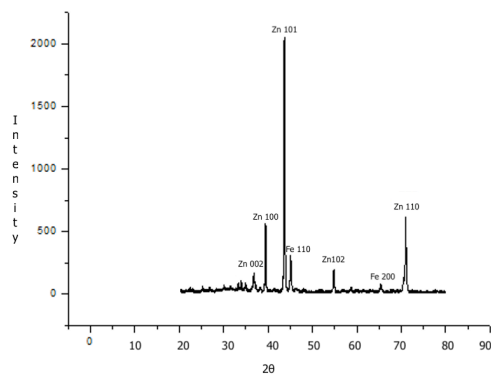
Os picos estreitos de DRX indicam que todos os depósitos são cristalinos. A adição de nanocristais de algodão não resulta na presença de um pico adicional. Na ausência de nanocristais, o plano (101) é a orientação cristalográfica preferida, portanto, a maioria dos cristalitos da amostra de zinco são orientados paralelamente a esse plano. No entanto, na presença dos nanocristais há uma mudança nas orientações cristalográficas e (110) é a orientação cristalográfica preferida dos revestimentos de zinco. A alteração das orientações cristalográficas preferidas indica que a presença de nanocristais afeta a nucleação do mecanismo de revestimento além do superpotencial de deposição (JINGXIAN *et al.*, 1999). A mudança nas orientações cristalográficas dos revestimentos de zinco obtidos na presença de aditivos também foi relatada em outros trabalhos. (MOUANGA *et al.*, 2009; RAMANAUSKAS, 1999).



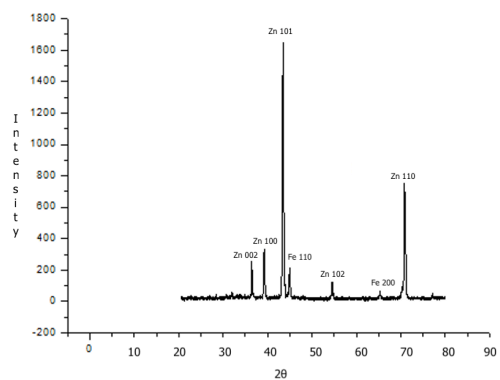
(a) Sem nanocristais



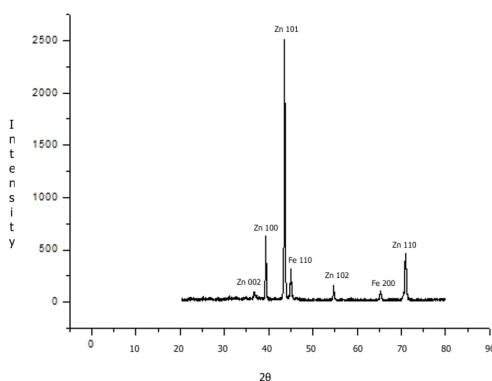
(d) 5.0%v/v nanocristais de algodão



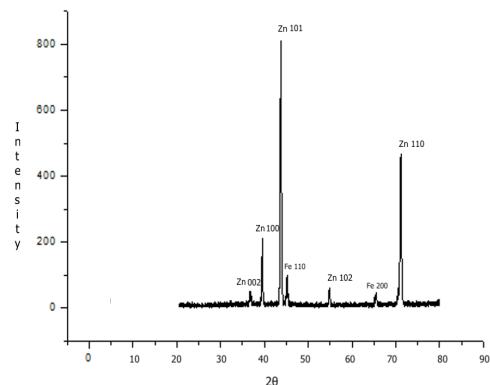
(b) 2.0%v/v nanocristais de algodão



(e) 7.5%v/v nanocristais de algodão



(c) 1.0%v/v nanocristais de algodão



(f) 10%v/v nanocristais de algodão

Figura 31: Difratomogramas de raios X dos revestimentos de zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão adicionadas no banho de deposição.

Para esclarecer o efeito da adição de nanocristais de algodão nas orientações cristalográficas de grãos policristalinos de zinco foram obtidos os valores de RTC (Coeficiente de Textura Relativo) dos planos cristalográficos na ausência e presença dos nanocristais, conforme mostrado na Tabela 13.

No revestimento de cristais hexagonais, como o revestimento de zinco, a presença de planos cristalográficos, ou seja, a textura do revestimento, pode afetar propriedades como dureza e resistência à corrosão. Este efeito está relacionado com a energia de ligação por unidade de área e conseqüentemente com a densidade de empacotamento, sendo que uma maior densidade de empacotamento favorece a dureza e resistência à corrosão (RAMANAUSKAS *et al.*, 2003; JANTAPING *et al.*, 2017). Para o zinco, a ordem dos planos cristalinos em relação ao aumento da densidade atômica da superfície é $(100) > (101) > (110) > (002)$ (HAMID & GHAYAD, 2002).

A Tabela 13 mostra que a adição de nanocristais de algodão aumenta a presença do plano (110) em detrimento do plano (101), o que deve favorecer maior densidade de empacotamento. Por outro lado, a adição de nanocristais diminui a presença de planos basais (002) que possuem maior densidade de empacotamento. Além disso, a adição de 5,0 %v/v, 7,5 %v/v e 10,0 %v/v, de nanocristais, diminui a presença de planos piramidais (100) que exibem átomos fracamente empacotados. Portanto, considerando esse comportamento, não há dependência de textura clara com a adição de nanocristais.

Tabela 13: Percentual de RTC em função dos planos cristalográficos do revestimento de Zinco obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão.

Plano (hkl)	%RTC					
	Sem aditivo	1,0 %v/v	2,0 %v/v	5,0 %v/v	7,5 %v/v	10 %v/v
(002)	13,0	4,3	1,3	8,9	7,1	2,3
(100)	21,5	22,2	27,1	20,4	13,1	16,6
(101)	28,4	18,4	26,1	18,2	16,1	14,1
(102)	16,2	10,7	7,9	9,9	7,1	6,0
(110)	20,9	44,4	37,5	42,7	56,5	61,0

6.4. Efeito da Adição dos Nanocristais na Eficiência de Deposição e seu Respectivo Consumo Energético

O efeito da adição dos nanocristais de soja e de algodão na eficiência de deposição do depósito de zinco foi analisado através da eficiência de corrente, sendo os resultados listados nas Figuras 32 e 33. A eficiência de corrente para os depósitos contendo os nanocristais foi determinada considerando a densidade de corrente de deposição de 20 mA/cm^2 , a qual como visto no item 5.4, é a que resulta em uma maior resistência à corrosão do depósito de zinco na presença dos nanocristais. No entanto, na ausência dos nanocristais a eficiência de corrente para a densidade de corrente de deposição de 20 mA/cm^2 , foi de 56,98 % (valor médio de 3 medidas), enquanto a maior eficiência de corrente para o depósito na ausência de nanocristais foi de 85,6% que corresponde a uma densidade de corrente de 10 mA/cm^2 (valor médio de 3 medidas). Portanto, para efeito de comparação foi utilizada a eficiência de corrente de 85,86% para o depósito sem nanocristais.

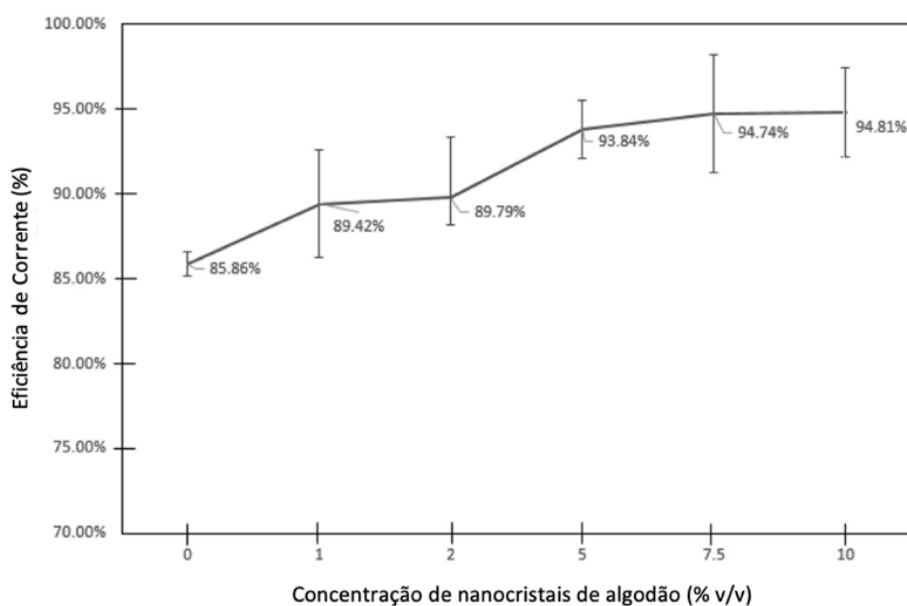


Figura 32: Eficiência atual do processo de deposição de revestimento de zinco obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão.

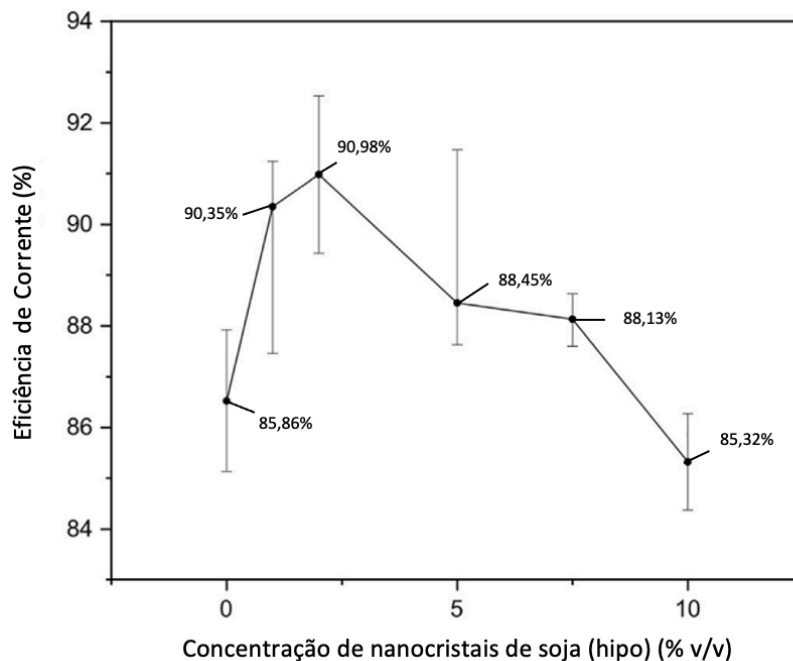


Figura 33: Eficiência atual do processo de deposição de revestimento de zinco obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de nanocristais de soja (hipo.).

Como pode ser observado através das Figuras 32 e 33 a adição dos nanocristais de algodão eleva a eficiência de corrente, e esse efeito é intensificado com a elevação da concentração do nanocristal. Por outro lado, ocorre a elevação da eficiência de corrente com a adição dos nanocristais de soja até a concentração de 2 % v/v, passando a ocorrer a diminuição desse parâmetro a partir dessa concentração. É possível que esse comportamento esteja relacionado com uma maior aglomeração dos nanocristais de soja, a qual se intensifica com a elevação da concentração, e a partir de 2 % v/v o nível de aglomeração passa a ser suficiente para causar a diminuição da eficiência de corrente.

Também foi analisado o consumo energético do processo de deposição na presença de diferentes concentrações dos nanocristais de soja e de algodão. A Tabela 14 mostram que a adição de nanocristais de algodão no banho de deposição leva a diminuição do consumo de energia. Porém para a soja a partir da concentração de nanocristais de 2,0 %v/v, o comportamento muda, começa a subir, contudo para os valores de concentração mais altos os resultados estão dentro da margem de erro. Apesar da importância da eficiência de corrente no processo de eletrodeposição, pois afeta o consumo de energia durante o processo, existem poucos estudos na literatura sobre o efeito da presença de nanopartículas inertes na eficiência de corrente do revestimento de zinco, e não está claro como esse efeito ocorre.

Tabela 14: Valores do consumo de energia correspondentes aos depósitos de zinco contendo diferentes concentrações de nanocristais de soja e de algodão.

Concentração % (v/v)	Energia consumida (kwh/ton) Algodão	Energia consumida (kwh/ton) Soja
0	2034,94	2034,94
1,0	1953,93	1932,29
2,0	1945,87	1920,57
5,0	1861,89	1975,86
7,5	1844,21	1981,56
10	1842,84	2049,56

A eficiência atual da deposição do processo depende de fatores como a viscosidade do banho de deposição e a evolução do hidrogênio durante a deposição. Durante a eletrodeposição de Zinco, em condições normais de deposição, os átomos de H não penetram no substrato de aço, evitando assim a fragilização do substrato (SANG-HYUM *et al.*, 2021). No entanto, a evolução do hidrogênio tende a afetar a eficiência da deposição. Maior evolução intensa de hidrogênio e maior viscosidade do banho de deposição tendem a diminuir a eficiência da corrente (XING *et al.*, 2014; ABBOTT *et al.*, 2015).

O efeito da adição de nanopartículas inertes na eficiência atual do revestimento está relacionado com a viscosidade do banho de deposição e com a reação de evolução do hidrogênio. Um possível aumento da viscosidade do banho de deposição causado pela adição das partículas pode diminuir a condutividade do banho inibindo assim a reação de redução do cátion metálico. Por outro lado, favorecer a reação de evolução de hidrogênio (REH) implica em uma diminuição na eficiência da corrente. Dependendo das características da partícula, a adição da partícula inerte no banho de deposição pode causar diferentes efeitos na viscosidade do banho e na evolução do hidrogênio durante a eletrodeposição e, conseqüentemente, na eficiência da corrente.

Diferentemente dos resultados obtidos no presente trabalho, a adição de nanopartículas no banho de deposição pode diminuir a eficiência de corrente do revestimento de zinco. Portanto, o efeito da adição das nanopartículas na eficiência atual do revestimento de zinco depende da partícula analisada. Em um processo de eletrodeposição de Zinco com corrente pulsada (TULIO *et al.*, 2007), verificou-se que a adição de 20 g/l de nanopartículas de SiC no banho de deposição ácida de Zinco contendo 2 g/l de gelatina, diminui a eficiência de corrente, embora este parâmetro permaneça acima de 97,5% com a adição de SiC. Esta adição de SiC

desloca o potencial de redução dos íons H e Zn para a direção anódica, com o aumento das respectivas densidades parciais de corrente. Em potenciais mais altos, o aumento da corrente parcial de H₂ é mais intenso do que a corrente parcial de redução de Zinco, implicando em uma diminuição na eficiência da corrente (BAIK & FRAY, 2001). Verificou-se em (VLASA *et al.*, 2010) que em uma solução em branco (ausência do composto de Zinco), sobre um substrato de zinco puro, a adição de nanopartículas de SiC na deposição do banho resulta na elevação de REH, enquanto a adição de nanocristais de Al₂O₃ tem efeitos insignificantes sobre ela. O aumento da eficiência de corrente causado pela adição dos nanocristais de algodão e de soja no banho de deposição de zinco indica que a adição deles não causou um aumento de viscosidade do banho de deposição suficiente para afetar a eficiência de corrente. Portanto, o aumento da eficiência de corrente pode estar relacionado ao efeito dos nanocristais na reação de evolução de hidrogênio.

Durante o processo de galvanoplastia do revestimento de Zinco, defeitos presentes no revestimento em formação podem atuar como sítios ativos para a adsorção de hidrogênio, favorecendo assim a REH (JUTTNER *et al.*, 1988). Portanto, é possível que a formação de um revestimento com superfície mais compacta e com menos defeitos causados pela adição dos nanocristais, resulte na diminuição da REH e conseqüentemente no aumento da eficiência de corrente. O aumento da eficiência de corrente com o aumento do teor de nanocristais na deposição do banho pode estar relacionado com a diminuição da rugosidade da superfície de revestimento (Tabela 15), que por sua vez pode estar associada a um menor número de defeitos.

6.5. Efeito da adição dos nanocristais na rugosidade do depósito de zinco

Os valores de rugosidade dos revestimentos de Zinco obtidos na ausência e presença de várias concentrações de nanocristais de algodão e soja estão listados na Tabela 15. Esses valores mostram que a adição de nanocristais diminui a rugosidade do revestimento de Zinco, o que é consistente com a micrografia MEV (Figura 30) indicando a presença de uma superfície mais compacta com a adição de nanocristais. Esses resultados também mostram que a diminuição da rugosidade é intensificada com o aumento do teor de nanocristais adicionados na deposição do banho.

Tabela 15: Valores médios do efeito da adição de diferentes concentrações de nanocristais na rugosidade do depósito de zinco.

Concentração dos nanocristais (% v/v)	Rugosidade (μm) Nanocristal de soja	Rugosidade (μm) Nanocristal de algodão
0	6,5	6,5
1,0	4,95	5,48
2,0	3,46	2,99
5,0	3,45	2,41
7,5	2,78	0,84
10,0	0,49	0,45

A diminuição da rugosidade indica que a adição de nanocristais de soja/algodão resulta na presença de uma superfície mais lisa e com menos defeitos. É possível que os nanocristais, devido à sua dimensão nanométrica, preencham as lacunas e defeitos presentes na superfície do revestimento resultando em uma superfície mais uniforme e, portanto, menos rugosa. Também é possível que a formação de um revestimento mais uniforme esteja relacionada ao desempenho do nanocristal como sítio de nucleação (SISHI *et al.*, 2021). Com a adição dos nanocristais de soja/algodão no banho de deposição, esses nanocristais atuam como sítios de nucleação, aumentando assim a taxa de nucleação do revestimento de zinco, o que inibe o crescimento dos núcleos, resultando em maior refinamento de grãos e um depósito mais compacto e com superfície mais uniforme.

Como pode ser observado através das medidas de rugosidade a adição dos nanocristais de algodão implica em uma diminuição da rugosidade mais intensa do que a causada pela adição dos nanocristais de soja. Esses resultados estão coerentes com as micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, que mostram que a adição dos nanocristais de soja resulta em uma superfície mais compacta, em relação ao observado com a adição dos nanocristais de soja. O fato de a adição dos nanocristais de algodão implicar em uma superfície do depósito de zinco mais uniforme e compacta e, portanto, com uma menor área de exposição ao meio corrosivo, está coerente com o fato de que a adição dos nanocristais de algodão resulta em uma elevação da resistência à corrosão superior a causada pela adição dos nanocristais de soja. Esse comportamento como visto no item 6.2.2.1 está provavelmente relacionado com uma menor aglomeração dos nanocristais de algodão.

É importante ressaltar que em revestimentos nanocompósitos de Zinco contendo nanopartículas cerâmicas, um surfactante é adicionado no banho de deposição para inibir a aglomeração das nanopartículas e permitir maior incorporação das mesmas no revestimento de Zinco (SAJJADNEJAD *et al.*, 2014; ALEMDAR & SAIN, 2008).

Assim como ocorre com a adição de óxido de grafeno (SISHI *et al.*, 2021) e nanopartículas de sílica (KATAYOON & FARZAD, 2019), é possível que a adição dos nanocristais de soja e de algodão aumente a resistência à transferência de íons atuando como uma barreira de transferência de íons. De acordo com esse mecanismo, a presença da nanopartícula no revestimento dificulta a difusão do oxigênio, inibindo a reação de redução com consequente redução da taxa de corrosão (SISHI *et al.*, 2021).

O efeito das nanopartículas no aumento da resistência à corrosão do revestimento também tem sido relacionado à formação de um filme passivo mais protetor. A nucleação passiva do filme ocorre preferencialmente no contorno de grão do revestimento. Devido ao refino de grão causado pelo nanocristal, a área de contorno de grão e consequentemente a taxa de nucleação aumentam, o que resulta em um filme passivo mais uniforme e mais protetor (SISHI *et al.*, 2021). Com a corrosão do Zinco, inicialmente é produzido $Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$, que tende a formar $Zn(OH)_2$. Este composto é um filme denso que atua como uma camada protetora na superfície do revestimento de Zinco. Foi proposto que no revestimento de Zinco puro pode ocorrer a conversão de $Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$ em ZnO , que é um filme menos aderente e menos protetor que o filme de $Zn(OH)_2$ (SISHI *et al.*, 2021). No entanto, foi demonstrado (MOUANGA *et al.*, 2010) que $Zn(OH)_2$ reage com íons cloreto para formar cloreto de hidróxido de zinco ($Zn_5(OH)_8Cl_{12}$). Este composto atua como um filme passivo na superfície do zinco, e foi constatada (MOUANGA *et al.*, 2010) a presença deste filme em uma solução de NaCl 0,6 mol/L, concentração próxima à utilizada no presente trabalho. É necessário que o revestimento de Zinco seja imerso por um certo tempo na solução de NaCl, como 24 horas de imersão em solução de NaCl 5 mol/L, para que um filme de $Zn_5(OH)_8Cl_{12}$ com capacidade de proteção contra corrosão seja formado nesta solução (EMBRAPA, 2021; ZAMBOM *et al.*, 2021).

Os ensaios eletroquímicos do presente trabalho foram obtidos após a imersão do revestimento na solução de NaCl por um curto período (3 minutos), o que provavelmente não foi suficiente para formar $Zn_5(OH)_8Cl_{12}$. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho não permitem avaliar o efeito da adição de nanocristais de soja e de algodão no comportamento do filme passivo.

6.6. Efeito da Adição dos Nanocristais na Dureza do Depósito de Zinco

Na Tabela 16 estão listados os resultados dos ensaios de microdureza Vicker dos depósitos de zinco contendo diferentes concentrações de nanocristais de soja e de algodão. Geralmente, a incorporação de nanocristais cerâmicos duros aumentam a dureza do revestimento metálico como visto para SiO₂ (SAJJADNEJAD *et al.*, 2014) e TiO₂ (PRAVEEN e VENKATESHA, 2008). Além dessas, também foi relatado que a incorporação de nanocristais poliméricos de polietileno (PE) aumenta a dureza do revestimento de Níquel. Este efeito é atribuído ao fortalecimento da dispersão e refino de grãos (MOKABBER *et al.*, 2013).

Os resultados obtidos no presente trabalho (Tabela 16) mostram que a adição de nanocristais de algodão e de soja reduz a dureza do revestimento de zinco. A dureza diminui com o aumento da concentração de nanocristais de algodão e de soja na deposição do banho.

O aumento da dureza do revestimento devido à incorporação de nanocristais cerâmicos como as de SiO₂ é atribuído à formação de uma rede dessas partículas no revestimento (SAJJADNEJAD *et al.*, 2014). No entanto, a formação de uma rede de nanocristais de algodão e soja reduzem a dureza do revestimento de zinco devido à baixa dureza desses nanocristais. Além da dureza do nanocristal, o efeito de sua incorporação na dureza do revestimento também está relacionado aos mecanismos de endurecimento que podem estar presentes no revestimento de zinco, sendo os principais (KILAM *et al.*, 2005): endurecimento por dispersão; a diminuição do tamanho dos grãos, conhecido como efeito Hall-Petch; e reforço de partículas.

Tabela 16: Valores médios do efeito da adição de diferentes concentrações de nanocristais na microdureza depósito de zinco.

Concentração dos nanocristais (% v/v)	Microdureza (Kgf/mm ²) Nanocristal de soja	Microdureza (Kgf/mm ²) Nanocristal de algodão
0	84,7	84,7
1,0	71,6	68,3
2,0	70,6	67,0
5,0	70,3	65,5
7,5	70,1	63,5
10,0	69,0	63,0

O reforço das partículas é causado pela presença de partículas duras que ajudam diretamente a transportar cargas externas. As partículas duras inibem a deformação da matriz

resultando no fortalecimento do revestimento. Os nanocristais de algodão e soja não são partículas duras e, portanto, o fortalecimento das partículas não ocorre aqui. É possível que a força de ligação interfacial entre os nanocristais de algodão assim como dos nanocristais de soja e a matriz de zinco tenha sido fraca. Portanto, na presença de uma carga externa aplicada, ocorreria a descolagem na interface entre os nanocristais de algodão e de soja e a matriz de zinco, o que colabora para a redução da dureza do revestimento (ROVENTI *et al.*, 2013).

Com a diminuição do tamanho dos grãos, há um aumento da área dos contornos dos grãos resultando na inibição do movimento das discordâncias com o consequente aumento da resistência à deformação plástica localizada. O endurecimento da dispersão é causado pela presença de partículas que interagem com a descolagem, dificultando seu movimento. Para que esse mecanismo ocorra é necessário que as partículas sejam pequenas o suficiente para interagir com as discordâncias. No entanto, embora a incorporação de nanocristais de algodão/soja provoque o refino de grãos e essas partículas sejam pequenas o suficiente para interagir com discordâncias, a diminuição da dureza do revestimento indica que prevalece o efeito causado pela presença de uma rede de nanocristais de baixa dureza, além da fraca interação entre os nanocristais e a matriz.

A dureza do nanocompósito também depende da força de ligação interfacial entre a nanopartícula e a matriz, pois uma ligação fraca resulta na ligação da nanopartícula na interface quando uma carga externa é aplicada, evitando assim que a presença da nanopartícula aumente a dureza do revestimento (KILAM *et al.*, 2005). Portanto, é possível que a presença de fraca força de ligação interfacial entre os nanocristais de soja/algodão e a matriz de zinco colabore para reduzir a dureza do revestimento.

A diminuição da microdureza causada pela adição de nanocristais de algodão/soja provavelmente leva a uma menor resistência ao desgaste. Portanto, é importante que o revestimento de zinco contendo nanocristais de algodão/soja sejam utilizados em aplicações onde a resistência ao desgaste não é um fator importante. A diminuição da dureza do revestimento de zinco pode ser atenuada com a adição de nanocristais cerâmicas como SiC, WC e MoSO₂ (SAJJADNEJAD *et al.*, 2015).

7. CONCLUSÕES

Pôde-se perceber que quase todos os nanocristais em estudo são promissores no controle e combate aos malefícios causados pela corrosão. Apenas para o nanocristal de Licuri que não foi dado prosseguimento aos estudos, pois, o depósito formado não era estável. Além disso, o nanocristal de casca de soja branqueada com peróxido, que não teve resultados tão bons, foi visto que para o nanocristal de casca de soja, branqueada com hipoclorito e o nanocristal de algodão mostraram resultados superiores a estudos feitos anteriormente com diversos aditivos como por exemplo ácido fórmico, gelatina e glicerina.

Foi visto que a resistência à corrosão aumenta com o aumento do teor de nanocristais adicionados. A adição de nanocristais no banho de deposição aumenta a eficiência da corrente, (porém apresentaram características diferentes, enquanto o algodão aumentava com o aumento da quantidade de nanocristais adicionados, para soja a eficiência foi melhorada apenas com menores quantidades de nanocristais).

O efeito da adição de nanocristais de algodão à deposição do banho na melhoria da resistência à corrosão do revestimento de zinco deve estar relacionado com a morfologia do revestimento. A adição de nanocristais produziu um revestimento com uma estrutura de grão fino (o refino dos grãos causado pela adição de nanocristais de algodão também pode ter afetado o comportamento do revestimento de zinco em relação à corrosão, inibindo assim a ocorrência de corrosão localizada) e uma superfície mais compacta, o que é demonstrado pela diminuição da rugosidade. Com a face menos rugosa, há uma menor área de superfície em contato com a solução corrosiva, o que favorece a redução da taxa de corrosão.

A dimensão nanométrica dos nanocristais de algodão e de soja provavelmente permite que eles preencham as lacunas e defeitos entre os grãos, resultando em uma área superficial menor. Além disso, o preenchimento de lacunas e defeitos também favorece a resistência à corrosão, pois atuam como sítios ativos de corrosão. Os nanocristais de algodão também podem atuar como uma barreira física contra a penetração de agentes corrosivos, aumentando assim a resistência à corrosão. Devido à sua baixa solubilidade e baixa condutividade elétrica, também é possível que a presença de nanocristais de algodão e de soja ajude a reduzir a taxa de corrosão por reduzir a área ativa da superfície em

contato com a solução agressiva, além da possibilidade de diminuir a corrosão atual ou até mesmo favoreça a formação de produtos de corrosão que juntamente com esses nanocristais formam uma barreira protetora contra a corrosão.

Conforme visto, a presença dos planos cristalográficos pode afetar a resistência à corrosão do revestimento de zinco. A presença de planos com maior densidade de empacotamento como (002) favorece a resistência à corrosão devido a planos superficiais mais compactos, superfície mais lisa e menor energia livre de superfície. Conforme mencionado na introdução, o aumento da resistência à corrosão do revestimento de zinco devido à adição de nanopartículas de SPM é atribuído ao aumento da presença de planos com maior densidade planar. No entanto, não é possível afirmar que a adição de nanocristais favorece a formação de uma textura mais compacta já que houve uma diminuição no RTC do plano (002) com a adição de nanocristais. O preenchimento das lacunas e defeitos do revestimento, além do desempenho dos nanocristais como barreira física, não dependem de seu efeito na textura. Isso explica o fato de que a adição dos nanocristais de algodão aumenta a resistência à corrosão, embora não favoreça a formação de uma textura mais compacta.

A adição de nanocristais de algodão e de soja reduz a dureza do revestimento de zinco. A dureza diminui com o aumento da concentração de nanocristais de algodão na deposição do banho. Com a adição de 10% v/v de nanocristais de algodão, a resistência à polarização do revestimento foi melhorada em até 5 vezes, enquanto sua taxa de corrosão foi reduzida em até 6 vezes em comparação com o revestimento de zinco sem nanocristais.

Os resultados obtidos por EIS, estão de acordo com as medidas de perda de massa e R_p obtidas através das curvas de polarização potenciodinâmica, que indicam que a adição de nanocristais de algodão e de soja no banho de deposição aumenta a resistência à corrosão do revestimento de Zinco em solução de NaCl 0,5 mol/L e esta melhora é mais significativo com o aumento do teor de nanocristais.

8. TRABALHOS FUTUROS

Como indicação para possíveis estudos sobre o efeito do nanocristais de casca de soja e de fibra de algodão está a utilização desses nanocristais nos depósitos de Zn-Ni, que já se mostram com grande capacidade de proteção corrosiva.

Também seria importante avaliar o efeito da adição de nanocristais cerâmicos como o grafeno e nanotubos de carbono, juntamente com os nanocristais de casca de soja e fibra de algodão. Seria interessante avaliar o efeito sinérgico entre esses nanocristais cerâmicos e os nanocristais em estudo nesse trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbott PA, Ballantyne A, Harris CR, Juma JA, Ryder KS. A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions. *Electrochimical Acta*. 2015; 176: 718 - 726.

Abdel - Azim AA, Milad R, El-Ghazawy R, Kamal R. Corrosion inhibition efficiency of water soluble ethoxylated trimethylol propane by gravimetric analysis. *Egypt J Pet* 2014; 23: 15 – 20.

Abd El-Lateef HM, Abo - Riya MA, Tantawy AH. Empirical and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of some novel synthesized cationic Gemini surfactants on carbon steel pipelines in acid pickling processes. *Corros Sci* 2016; 108: 94 – 110.

ABIT. Perfil do setor. Disponível em: <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 5 de setembro de 2018.

ABRABA. Algodão no mundo. Disponível em: <http://www.abrapa.com.br/Paginas/dados/algodao-no-mundo.aspx>. Acesso em: 12 de setembro de 2018.

Abraham, M., Holdway, P., Thuvander, M., Cerezo, A., & Smith, G. D. W. (2002). Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline nickel. *Surface engineering*, 18(2), 151-156.

Abu-Danso, E, Srivastava V., Sillanpaa, M., Bhatnagar, A. Pretreatment assisted synthesis and characterization of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers from absorbent cotton. *Biological Macromolecules*, v. 102, p. 248 - 257, 2017.

Alemdar, A., Sain, M., Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, vol. 99, p. 1664 – 1671, 2008.

Ali TA, Farag AA, Mohamed GG. Potentiometric determination of iron in polluted water samples using new modified Fe (III) - screen printed ion selective electrode. *J Ind Eng Chem* 2013; 20: 2394 – 2400.

Alipour K, Nasirpouri F. Effect of Morphology and Surface Modification of Silica Nanoparticles on the Electrodeposition and Corrosion Behavior of Zinc-Based Nanocomposite Coatings. *Journal Electrochemical Society*. 2019; 166: D1 - D9.

Almeida MDJ, Rovere CAD, Lima LRPA, Ribeiro DV, Souza CAC. Glycerol Effect on the Corrosion Resistance and Electrodeposition Conditions in a Zinc Electroplating Process. *Materials Research-Ibero-american Journal of Materials*. 2019; 22: 1 - 13.

Alves, L. Medronho, B., Antunes, F. E., Fernández - García, M. P., Ventura, J., Araújo, J. P., Romano, A., Lindman, B. Unusual extraction and characterization of

nanocrystalline cellulose from cellulose derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 210, p.106 – 112, 2015.

Amblard, J., Maurin, G., Wiart, R. “Electrocrystallisation Aspect Fondamentaux. Techniques L’ingenieur.” Paris. vol 3. (1978), pp 1 - 23.

Ansell, M. P., Mwaikambo, L. Y. The structure of cotton and other plant fibres. EICHORN, S. J. *et al.* (Editores). *Handbook of textile fibre structure*, vol. 2, Cambridge: Woodhead publishing, 2009.

Anwae S, Zhang Y, Khan F. Electrochemical behaviour and analysis of Zn and Zn-Ni alloy anti corrosive coatings deposited from citrate baths. *RSC Adv* 2018; 8: 28861 - 73.

Aparicio M, Jitianu A, Rodriguez G, Degnah A, Al-Marzoki K, Mosa J, Klein LC. Corrosion protection of AISI 304 stainless steel with melting gel coatings. *Electrochim Acta* 2016; 202: 325 – 332.

ASTM G31-72 - Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, (2004). BERGSTRESSER, T. R., MERCHANT, H. D. “Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits.” *The Minerals, Metals & Materials Society*, (1995).

Atkins, P., Jones, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

ASTM D3359 – Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. American Welding Society (1985).

Avella, M., Errico, M. E., & Martuscelli, E. (2001). Novel PMMA/CaCO₃ nanocomposites abrasion resistant prepared by an in situ polymerization process. *Nano letters*, 1(4), 213-217.

Azar M M K, Gugtaped H S, Rezaei M. Evaluation of corrosion protection performance of electroplated zinc and zinc-graphene oxide nanocomposite coatings in air saturated 3.5 wt. % NaCl solution. *Colloids Surface A Physicochemical Engineering Aspect*. 2020; 601:125051 - 125062.

Azeez, A. A Rhee, K. Y., Park, S. J., Hui, D. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review. *Composites Part B: Engineering* Volume 45, Issue 1, February 2013, Pages 308 - 320

Baik DS, Fray DJ. Electrodeposition of Zn from high acid zinc chloride solutions. *J Appl Electrochem* 2001; 31: 1141 e 7.

Bocca, C., Barbucci, A., Delucchi, M., & Cerisola, G. (1999). Nickel–cobalt oxide-coated electrodes: influence of the preparation technique on oxygen evolution reaction (OER) in an alkaline solution. *International journal of hydrogen energy*, 24(1), 21-26.

Belbekhouche S., Bras, J., Siqueira, G. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, p. 1740 – 1748, 2011.

Boshkov N, Tsetkova N, Petrov K, Avdeev G, Tsvetanov Ch, Raichevsky G *et al.* Corrosion behavior and protective ability of Zn and Zn – Co electrodeposits with embedded polymeric nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2008; 254: 5618 - 5625.

Boshkov N, Boshkova, N. Application of PEO₇₅PPO₃₀PEO₇₅ stabilised polymeric micelles for improved corrosion resistance of composite zinc coatings. *Transaction IMF*. 2017; 95:316-320.

Braun, B., Dorgan, J. R., Chandler, J. P. *Cellulosic Nanowhiskers: Theory and Application of Light Scattering from Biomacromolecules*, v. 9, n. 4, p. 1255 - 1263, 2008.

Callister, W. “Fundamentos de engenharia e ciências dos materiais”. 2ª Edição. LTC (2006).

Capiotto, N. Uso do Silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo: s.n., 2006.

Cascudo, O. O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas. 1ª ed. Goiânia: PINI e UFG, 1997.

Chandrasekar MS, Shanmugasigamani, S Pushpavanam M. Synergetic effects of pulse constraints and additives in electrodeposition of nanocrystalline zinc: corrosion, structural and textural characterization. *Mater Chem Phys* 2010; 124: 516 - 28.

Cheng, L., Luo, Y., Ma, S., Guo, W., Wang, X. Corrosion resistance of inorganic zinc-rich coating reinforced by Ni-coated coal fly ash, *J. Alloys Compd.* 786 (May 2019) 791 –797.

Cherkaoui, M., Chassaing, E., Quang, K., V. Pulse plating of Ni-Cu alloys *Surface and Coatings Technology*, 1988

Chialvo, M. R. G., Chialvo, A. C. “Hydrogen evolution reaction on smooth Ni(1-x) + Mo(x) alloys (0 ≤ x ≤ 0.25).” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 448, p. 87- 93, 1998.

Cui, G., Bi, Z., Zhang, R., Liu, J., Yu, X., & Li, Z. A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings. *Chemical Engineering Journal*, 373, (2019) 104 - 121.

Daltro, N.R., Desenvolvimento de um laminado compósito híbrido a base de fibras de vidro/licurí. 2011. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós - Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.

Departamento do Agronegócio da Federação das Indústrias do Estado de São Paulo – DEAGRO/FIESP. Boletim Soja Setembro 2016. Disponível em:

http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-soja/attachment/boletim_soja_setembro2016. Acesso em: 26 de setembro de 2018.

Della Rovere, C. A., Alano, J. H., Silva, R., Nascente, P. A. P., Otubo, J., & Kuri, S. E. (2012). Characterization of passive films on shape memory stainless steels. *Corrosion Science*, (57), 154 - 161.

Dennis, V. R., Patil, V., Andrews, J.L., Aldinger, J.P., Yadav, G.D., Banerjee, S. Hybrid nanostructured coatings for corrosion protection of base metals: a sustainability perspective. *Material Research Express* 2 (2015), 032001.

Dhoke, SK, Khanna, AS, Mangal Sinha, TJ, "Effect of Nano-ZnO Particles on the Corrosion Behavior of Alkyd-Based Waterborne Coatings." *Prog. Org. Coat.*, 64 371–382 (2009)

Dutra, A., Nunes. L. "Proteção Catódica", 4ª Edição. Interciência (2006).

Dutta A, Saha SK, Adhikari U, Banerjee P, Sukul D. Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2 - (substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1M HCl solution: a combined experimental and theoretical approach. *Corros Sci* 2017; 123: 256 – 266.

Eichhorn S., Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. *Soft Matter*, vol. 7, p. 303–315, 2011.

Elemike EE, Nwankwo HU, Onwudiwe DC. Synthesis and comparative study on the anti-corrosion potentials of some Schiff base compounds bearing similar backbone. *J Mol Liq* 2019; 276: 233–242.

EMBRAPA. O cultivo da soja. Disponível em: <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>. Acesso em: 17 de novembro de 2021.

Esteves, M. C. "Eletrodeposição de Filmes Finos e Materiais Nanoestruturados das Ligas Magnéticas Cobalto-Níquel e Cobalto-Níquel Molibdênio." Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade e São Paulo, São Paulo, 2009.

Fan, J., Li, Y. Maximizing the yield of nanocrystalline cellulose from cotton pulp fiber. *Carbohydrate Polymers*. 88. 1184 – 1188. 10.1016/j.carbpol.2012.01.081.

Farag, A. A., Noor El-Din M. R. The adsorption and corrosion inhibition of some nonionic surfactants on API X65 steel surface in hydrochloric acid. *Corros Sci* 2012; 64: 174–183.

Farag, A. A., Ismail A. S., Migahed, M. A. Environmental-friendly shrimp waste protein corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution. *Egypt J Pet* 2018; 27: 1187 – 1194.

Farag, A. A., Migahed, M. A., Badr, E. A. Thiazole ionic liquid as corrosion inhibitor of steel in 1 M HCl solution: gravimetric, electrochemical, and theoretical studies. *J Bio – Tribo -Corros* 2019; 5: 53.

Farag, A. A. Applications of nanomaterials in corrosion protection coatings and inhibitors. *Journal Corrosion Reviews*, 2019.

Fayomi, O. S. I., Popoola, A. O. I., Olorunniwo, O. E. Structural and properties of Zn-Al₂O₃- SiC nano-composite coatings by direct electrolytic process. *International Journal Advance Manufacturing Technology*. 2016; 87; 389 – 398.

Fedrizzi, L., Rossi, S., Cristel, R., Bonora, P. L. Corrosion and wear behaviour of HVOF cermet coatings used to replace hard chromium. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2803 – 2814.

Flauzino Neto, W. P., Silverio, H. A., Dantas, N. O., Pasquini, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, vol. 42, p. 480 – 488, 2013.

Flauzino Neto, W. P., Silverio, H. A., Dantas, N. O., Pasquini, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. *Industrial Crops Products*. 2014; 42; 480 – 488.

Fleming, K., Gray D., Matthews, S. Cellulose crystallites. *Chemistry-a European Journal*, 2001: p. 1831-1835.

Garcia, J.R., Silva, F. L. G., Senna, L. F., Lagado D. C. B., “Metodologia da Superfície de Resposta na Avaliação do Efeito de Aditivos nas Propriedades Anticorrosivas de Revestimento de Liga Cu/Zn”. 16ª SEMIC, UERJ (2007).

Gemelli, E. “Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização.” Rio de Janeiro. Ed. LTC. (2001).

Gentil, Vicente., “Corrosão”, 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC (2011).

Ghorbani, M., Saleh, F., Razavizadeh, O. Enhanced Hardness and Corrosion Resistance of Zn/SiO₂ Films by Electrodeposition. *Journal Electrochemical Society*. 2015; 162; D – 480 - D485.

Guimarães, E. A. Efeito da adição de fibras da palma do licuri (*Syagrus coronata*) no comportamento físico e mecânico de compósitos de matriz cimentícia. 2013. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais – PPGCEM - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.

Guler, O., Bagci, N. A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020; 9; 6808 - 6833.

Gul, H., Uysal, M., Akbulut, H., Alp, A. Effect of PC electrodeposition on the structure and tribological behavior of Ni – Al₂O₃ nanocomposite coatings. *Surface Coating Technology*. 2014; 258: 1202 - 1211.

Habibi, Y., Goffin, A. L., Schiltz, N., Duquesne, E., Dubois, P., Dufresne, A., 2008. Bionanocomposites based on poly(epsilon-caprolactone) - grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. *Journal of Materials Chemistry* 18, 5002-5010.

Habibiy, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*, 2010. 110(6): p. 3479 - 3500.

Hamad, W. Y. Cellulose Nanocrystals: Properties, production, and application. Chichester: John Wiley & Sons, 2017.

Hamid, Z.A., Ghayad, I. M. Characteristics of electrodeposition of Ni-polyethylene composite coatings. *Mater Lett* 2002; 53: 238 e 43.

Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L.A., Lindstrom, T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, 2007. 43(8): p. 3434 - 3441.

Holler, J. F., Skoog, D. A., Crouch, S.R. Princípios de análise instrumental. 6.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

Hou, B., Li, X., Ma, X., Du, C., Zhang, D., Zheng, M., Xu, W., Lu, D., Ma, F. The cost of corrosion in China. *npj Mater Degrad* 1, 4 (2017).

Hovestad, A., Heesen, R., Janssen, L. J. J. Electrochemical deposition of zinc-polystyrene composites in the presence of surfactants. *Journal Applied Electrochemical*. 1999; 29: 331 – 338.

Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi, H. Tempo - oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 2011. 3(1): p. 71-85.

Jantaping, N., Schuh, C. A., Boonyngmaneerat, Y. Influences of crystallographic texture and nanostructural features on corrosion properties of electrogalvanized and chromate conversion coatings. *Surf Coating Technol* 2017; 329: 120 e 30.

Jesus, M. D. Efeito do glicerol como aditivo para resistência à corrosão do revestimento de zinco obtido através de eletrodeposição. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, Ba, Brasil 2015.

Jiang, L., Morelius, E., Zhang, J., Wolcott, M., Holbery, J. (2008). Study of the Poly (3 - hydroxybutyrate – co – 3 - hydroxyvalerate) / Cellulose Nanowhisker Composites Prepared by Solution Casting and Melt Processing. *Journal of Composite Materials*. 42. 2629-2645. 10.1177/0021998308096327.

Jingjing, L., Zhanqian, S., Dagang, L., Shibin, S., Yong, G. Cotton cellulose nanofiber-reinforced high density polyethylene composites prepared with two diferente pretreatment methods. *Industrial Crops Products*. 2014; 59:318-328.

Jingxian, Y., Yongyan, C., Hanxi, Y. The influences of organic additives on zinc electrocrystallization from KCl solutions. *J Electrochem Soc* 1999; 146: 1789 e 93.

Júnior, S. O. P. Estudo do Processo de Eletrodeposição da Liga Zn-Fe. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 1994.

Juttner, K., Lorenz, W.J., Kendig, M. W., Mansfeld F. Electrochemical impedance spectroscopy on 3-D inhomogeneous surfaces: corrosion in neutral aerated solutions. *J Electrochem Soc* 1988;135: 332-9.

Karhan, I. H., Cetinkara, H. A., Guder, H. S. Electrodeposition and Characterization of Zn, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni Coatings in Presence of Gelatin as Additive, *Trans. Inst. Met. Finish.* 86 (2008) 157-161.

Kakaei, M.N., Danaee, I., Zaarei, D. Evaluation of cathodic protection behavior of waterborne inorganic zinc-rich silicates containing various contents of MIO pigments, *Anti-Corros. Methods Mater.* 60 (1) (Jan. 2013) 37 – 44.

Kale, R. D., Bansal, P. S., Gorade, V. G. Extraction of Microcrystalline Cellulose from Cotton Sliver and Its Comparison with Commercial Microcrystalline Cellulose. *Polymers and the Environment*, v. 26, n. 1, p. 355-364, 2018.

Katayoon, A., Farzad, N. Effect of Morphology and Surface Modification of Silica Nanoparticles on the Electrodeposition and Corrosion Behavior of Zinc-Based Nanocomposite Coatings. *Journal Electrochemical Society.* 2019;166; D1-D9.

Kavitha, B., Santhosh, P., Renukadevi, M., Kalpana, A., Shakkthivel, P., Vasudevan, T. Role of organic additives on zinc plating. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3438–3442.

KiLam, C., Cheung, H.Y., Kin, T.I., Min Zhou, L.I., Wai Ho M, H. D. Cluster size effect in hardness of nanoclay/epoxy composites. *Compos Bull Eng* 2005;36:263e9.

Khalil, A., H.P.S., Bhat, A.H. and Ireana Yusra, A.F. (2012) Green Composites from Sustainable Cellulose Nanofibrils: A Review. *Carbohydrate Polymers*, 87, 963-979.

Koleva, D. A., Boshkov, N., Bachvarov, V., Zhan, H., de Wit, J. H. W., Van Breugel, K. Application of PEO113eb-PS218 nano-aggregates for improved protective characteristics of composite zinc coatings in chloride-containing environment. *Surf Coating Technol* 2010; 204: 3760 e 72.

Kumar, K. D., Kumar, G. P., Reddy, K. S. (2015). Rapid microwave synthesis of reduced graphene oxide-supported TiO₂ nanostructures as high performances photocatalyst. *Materials Today: Proceedings*, 2(4-5), 3736-3742.

Lacourcelle, L. *Traite de galvanotechnique (Galva-conseil, 1997)* p. 234.

Lagaron, J. M., Lopez - Rubio, A., Nanotechnology forbioplastics: opportunities, challenges and strategies. *Trends in Food Science & Technology*, vol. 22, p. 611-617, 2011.

- Leão, M., Aquino, E., Tinô, S. R. L., Fontes, R. (2011). Licuri fibers: Alternative reinforcement to polymeric composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 30. 516-523. 10.1177/0731684411399133.
- Li, M. C., Jiang, L. L., Zhang, W. Q., Qian, Y. H., Luo, S. Z., Shen, J. N. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3.5% NaCl solutions. *Journal Solid State Electrochemical*. 2007; 11: 1319 – 1325.
- Li, J., Song, Z., Li, D., Shang, S., Guo, Y. (2014). Cotton cellulose nanofiber-reinforced high density polyethylene composites prepared with two different pretreatment methods. *Industrial Crops and Products*. 59. 318–328. 10.1016/j.indcrop.2014.05.033.
- Liu, S., Chevali, V. S., Xu, Z., Hui, D., Hang, H. A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials *Composites Part B: Engineering* 136 (2018) 197.
- Lima-Neto, P., Correia, N.A., Colares, R.P., Araujo, W. S. Corrosion study of electrodeposited Zn and Zn-Co coatings in chloride medium. *Journal Brazilian Chemical Society*. 2007;18;1164-1175.
- Loar, G. W., Romer, K. R., Aoe, T. J., Zinc alloy electrodeposits for improved corrosion protection. *Plating and Surface Finishing*, vol. 3 (1991), p. 74.
- Lopes, I. M. F., Loureiro, C. R. O., Junqueira, R. M. R. Corrosion monitoring of galvanized steel in soil extract solutions by electrochemical impedance spectroscopy. *Materwiss Werksttech*. 2014; 45: 619 – 27.
- Lopes, C. S. Estudo da adição de ácido fórmico em banhos de eletrodeposição à base de Zinco. (Mestrado). Universidade Federal da Bahia. 2015.
- Lowenheim, F.A. *Modern electroplating*. 3rd ed. New York: JohnWiley, 1974 801p.
- Lu H., Gui, Y., Zheng, L., Liu, X. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulosenanocrystals obtained from sweet potato residue. *Food Research International*, vol. 50, p. 121–128, 2013.
- Luduena, L.N., Vecchio, A., Stefani, P.M. *et al.* Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural by products. *Fibers Polym* 14, 1118–1127 (2013). <https://doi.org/10.1007/s12221-013-1118-z>
- Martins, D. F. “Estudo de Banhos Ácidos para Substituição de Banho Alcalino Cianídrico na Eletrodeposição de Zinco sobre Pregos.” Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2009.
- Martins, M. A., Teixeira, E. M., Correia, A. C., Ferreira, M., Mattoso, L. H. C. Nanofibras de celulose obtidas a partir de algodão comercial. In: *Proceedings of VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio*; 2012. p. 237e9. Fortaleza, Brasil.
- Mello, A. G. B. Influência da deformação plástica na corrosão de aço carbono, aço inoxidável e cobre em sistemas de resfriamento. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. Brasil. 2008.

Melo, R. L., Eletrodeposição, caracterização e estudos de corrosão de camadas de Ni-Mo-P. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil 2009.

Migahed, M. A., Farag, A. A., Elsaed, S. M., Kamal, R., El-Bary, H. A. Corrosion inhibition of steel pipelines in oil well formation water by a new family of nonionic surfactants. *Chem Eng Comm* 2012; 199: 1335–1356.

Mo, R., Hu, J., Huang, H., Sheng, X., Zhang, X. Tunable, self-healing and corrosion inhibiting dynamic epoxy-polyimine network built by post-crosslinking. *J Mater Chem A* 2019; 7: 3031–3038.

Mohamed, H. A., Farag, A. A., Badran, B. M. Friendly to environment heterocyclic adducts as corrosion inhibitors for steel in water-borne paints. *J Appl Polym Sci* 2010; 117: 1270–1278.

Mokabber, T., Rastegari, S., Razavizadeh, H. Effect of electroplating parameters on properties of Zn/TiO₂ composite coatings. *Surf Eng* 2013; 29: 41e5.

Montemor, M. F. *et al.* Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. *Cement & Concrete Composites*. v. 25, p.1-12, 2003.

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3941–3994.

Mooney, T., *Electroplated Coatings Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, (2003), p 772–785.

Morais, J. P. S., Rosa, M. F., Souza Filho, M. S. M., Nascimento, L. D., Nascimento, D. M. Cassales, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, vol. 91, p. 229 – 235, 2013.

Morandi, G., Heath, L., Thielemans, W. Cellulose Nanocrystals Grafted with Polystyrene Chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP). *Langmuir*, v. 25, n. 14, p. 8280-8286, 2009.

Moreira F. K. V. Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir da pectina, amido e nanofibras de celulose. 2010. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos–UFSCar, São Carlos, São Paulo, Brasil.

Morón, L. E., Méndez, A., Castañeda, F., Flores, J. G., Ortiz-Frade, L., Meas, Y., Trejo, G. “Electrodeposition and corrosion behavior of Zn coatings formed using as brighteners arene additives of different structure.” *Surface and Coatings Technology*. Vol. 205, (2011), p 4985-4992.

Mouanga, M., Ricq, L., Douglade, J., Berc, O. T. Corrosion behaviour of zinc deposits obtained under pulse current electrodeposition: effects of coumarin as additive. *Corrosion Sci* 2009; 51: 690 e 8.

Mouanga, M., Ricq, L., Douglade, J., Berc, P. Effects of some additives on the corrosion behaviour and preferred orientations of zinc obtained by continuous current deposition. *Journal of Applied Electrochemistry* (2007) 37:283–289

Mouanga, M., Ricq, L., Douglade, J., Berc, P. Influence of coumarin on zinc electrodeposition, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) p. 762-767.

Mouanga, M., Berçot, P., Rauch, J. Y. Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization. *Corrosion Science.* 2010; 52:5984-5992.

Mousavi, Z., Soofivand, F., Esmaceli-Zare, M., Salavati-Niasari, M., & Bagheri, S. (2016). ZnCr₂O₄ nanoparticles: Facile synthesis, characterization and photocatalytic properties. *Scientific reports*, 6(1), 1-18.

Muresan, L., Oniciu, L., Froment, M., Maurin, G. *Electrochim Acta* 37:2249. (1992).

NACE. *Corrosion Engineer's Reference Book*. 3^o Edição (2002) p 111.

Nakano H, Ura, T., Oue, S., Kobayashi, S. Effect of PreadSORption of Organic Additives on the Appearance and Morphology of Electrogalvanized Steel Sheets, *ISIJ. Int.* 54 (2014) 1653-1660.

Nayana, K.O, Venkatesha, T.V. Bright Zinc Electrodeposition and Study of Influence of Synergistic Interaction of Additives on Coating Properties, *J. Ind. Eng. Chem.* 124 (2010) 516-528.

Nazari, M. H., Zhang, Y., Mahmoodi, A., Xu, G., Yu, J., Wu, J., Shi, X. Nanocomposite organic coatings for corrosion protection of metals: A review of recent advances. *Progress in Organic Coatings* 162 (2022)

Nazari, M. H., Bergner, D., Shi, X. Managing metallic corrosion on winter maintenance equipment assets, *Environ. Sustain. Transp. Infrastruct.* 2015, <https://doi.org/10.1061/9780784479285.006>.

Nazari, M. H., Shi, X. Polymer-based nanocomposite coatings for anticorrosion applications, in: M. Hosseini, A.S.H. Makhlof (Eds.), *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*, Springer International Publishing, 2016, pp. 373–398.

Negm, A., N., Yousef, A., M., Tawfik, M., S. (2013). Impact of synthesized and natural compounds in corrosion inhibition of carbon steel and aluminium in acidic media. *Recent Patents on Corrosion Science*, 3(1), 58-68

Neto, P. L., Sousa, A. O., Nogueira, M. I. C., Colares R. P. Estudos da Corrosão de Eletrodepósitos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co em Meio de Cloreto e de Sulfato. 6^o COTEQ, 22^o CONBRASCOR (2002).

Ni, H., Zeng, S., Wu, J., Cheng, X., Luo, T., Wang, W., Zeng, W., Chen, Y. Cellulose nanowhiskers: preparation, characterization and cytotoxicity evaluation. *Biomed Mater Eng.* 2012;22(1-3):121-7. doi: 10.3233/BME-2012-0697. PMID: 22766710.

Nunes, L. P., *Fundamentos de Resistência à Corrosão*. Editora Interciência, IBP ABRACO, (2007).

Olajire, A. A. Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures, *J. Mol. Liq.* 269. 2018. 572–606, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.053>. Elsevier B.V.

Oliveira. J. C. Síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos reforçados com whiskers de celulose da fibra de licuri. (Mestrado). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2015.

Osborne, K. *Metal Protection Ltd.* Auckland, with editing by John Packer, (1999).

Othman, N.H., Ismail, M. C., Mustapha, M., Sallih, N., Kee, K. E., Jaal, R. A., Graphene-based polymer nanocomposites as barrier coatings for corrosion Graphene-based polymer nanocomposites as barrier coatings for corrosion protection, *Prog. Org. Coat.* 135 (Oct. 2019) 82–99, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.030>.

Pajarito, B., Kubouchi, M. *Journal of chemical engineering of Japan* 46 (1) (2013) 18.

Pandey, J. K., Kim, C. S., Chu, W. S., Choi, W. I., Ahn, S. H., Lee, C. S. Preparation and structural evaluation of nano reinforced composites from cellulose whiskers of grass and biodegradable polymer matrix. *Journal of Composite Materials*, vol. 46(6), p. 653-663, 2012.

Panossian, Z. *Corrosão e Proteção*, Editora IPT, 1a Ed., São Paulo-SP, 1996.

Pereira, F. V., De Paula, E. L., Mesquita, J. P., Lucas, A. A., Mano, V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. *Quim. Nova*, vol. 37, p. 1209-1219, 2014.

Peshova, M., Bachvarov, V., Vitkova, S., Atanasova, G., Boshkov, N.. Electrodeposited zinc composite coatings with embedded carbon nanotubes – advanced composite materials for better corrosion protection. *Transaction IMF.* 2018;96;324–331.

Petersson, L., Kvien, I., Oksman, K. (2007). Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science and Technology.* 67. 2535-2544. 10.1016/j.compscitech.2006.12.012.

Pourghasemi Hanza, A., Naderi, R., Kowsari, E., Sayebani, M. Corrosion behavior of mild steel in H₂SO₄ solution with 1,4-Di [1'-methylene-3'-methyl imidazolium bromide]-benzene as an ionic liquid. *Corros Sci* 2016; 107: 96–106.

Pourhashem, S., Saba, F., Duan, J. Alimorad Rashidi, Fang Guan, Elham Garmroudi Nezhad, Baorong Hou. *Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior*

corrosion protection performance: A review. *Journal of industrial and Engineering Chemistry* 88 (2020) 29–57

Praveen, B. M., Venkatesha, T.V. Electrodeposition and properties of Znnanosized TiO₂ composite coatings. *Applied Surface Science* " Volume 254, Issue 8, 15 February 2008, Pages 2418-2424.

Pugas, M. S. Íons de Metais Pesados Ni, Cu e Cr em Área Impactada por Resíduos de Galvanoplastia na Região Metropolitana de São Paulo. São Paulo, 2007.

Pugazhenthii, I., Safiullah, S. M., Basha, K. A. UV and corrosion protective behavior of polymer hybrid coating on mild steel, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (16) (Apr. 2018), <https://doi.org/10.1002/app.46175>.

Quevedo, M. C., Galicia, G., Mayen-Mondragon, R., Liongueras, J.G. Role of turbulent flow seawater in the corrosion enhancement of an Al-Zn-Mg alloy: An electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis of oxygen reduction reaction (ORR). *Journal Material Research Technological*.2018;7:149–57.

Qian, Y., Li, Y., Jungwirth, S., Seely, N., Fang, Y., Shi, X. The application of anti-corrosion coating for preserving the value of equipment asset in chloride-laden environments: a review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 10756–10780.

Rajendran, S., Nguyen, T.A., Kakooei, S., Yeganeh, M., Li, Y. *Corrosion Protection at the Nanoscale*, Elsevier, 2020.

Ramanathan, L. V. - *Corrosão e seu controle*. Editora Hemus (2004)

Ramanen, P., Penttila, P. A., Svedstrom, K., Maunu, S. L., Serimaa, R. (2012). The effect of drying method on the properties and nanoscale structure of cellulose whiskers. *Cellulose*, 19(3), 901-912. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9695-3>

Ramanauskas R. Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion. *Appl Surf Sci* 1999; 153: 53 e 64.

Ramanauskas, R., Juskenas, R., Kalinichenko, A., Garfias-Mesias, A. L. F. Microstructure and corrosion resistance of electrodeposited zinc alloy coatings. *J Solid State Electrochem* 2003; 8: 416 e 21.

Ramezanzadeh, M., Ramezanzadeh, B., Mahdavian, M., Bahlakeh, G. Development of metal-organic framework (MOF) decorated graphene oxide nanoplateforms for anti-corrosion epoxy coatings, *Carbon* 161 (May 2020) 231–251, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.082>.

Raquez, J. M., Murena, Y., Goffin, A. L., Habibi, Y., DeBuyl, F., Dubois, P. Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably - integrated approach. *Composites Science and Technology*, vol. 72, p. 544-549, 2012.

Rebouillat, S., Pla, F., State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, vol. 4, p. 165-188, 2013.

Rech, A. M. Avaliação da espectroscopia no infravermelho combinada a análise multivariada para caracterização e controle de qualidade de bebidas saborizadas a base de soja. 2014, 46 f. Trabalho de Conclusão (Bacharelado) – Bacharelado em Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, Brasil.

Ribeiro, D. V., Sales, A., Sousa, C. A. C., Almeida, F. C. R., Cunha, M. P. T., Lourenço, M. Z., Helene, Paulo. *Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise*. Rio de Janeiro: ELSEVIER, 2014.

Roberge, P. R. *Corrosion Engineering: Principles and Practice*, McGraw-Hill, New York, 2008.

Rofagha, R., Langer, R., El-Sherik, A., Erb, U., Palumbo, G., Aust, K. (1991). A Comparison Of The Corrosion Behaviour Of Nanocrystalline And Normal Crystalline Nickel. *MRS Proceedings*, 238, 751. doi:10.1557/PROC-238-751.

Rojas, M. J. Produção de etanol e hidrolisado proteico da casca de soja. 2012, 95 f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, Brasil.

Roman, M., Winter, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. *Biomacromolecules*, vol.5, p. 1671- 1677, 2004.

Roventi, G., Bellezze, T., Frates, R. Electrodeposition of ZnSiC nanocomposite coatings. *J Appl Electrochem* 2013; 43: 839 e 46.

Saha, S. K, Dutta, A., Ghosh, P., Sukul, D., Banerjee, P. Adsorption and corrosion inhibition effect of Schiff base molecules on the mild steel surface in 1 M HCL medium: a combined experimental and theoretical approach. *Phys Chem Chem Phys* 2015; 17: 5679–5690.

Saha, S. K., Dutta, A., Ghosh, P., Sukul, D., Banerjee, P. Novel Schiff-base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel surface in 1 M HCl medium: experimental and theoretical approach. *Phys Chem Chem Phys* 2016; 18: 17898–17911.

Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*. 2007 Aug;8(8):2485-91. doi: 10.1021/bm0703970. Epub 2007 Jul 13. PMID: 17630692.

Sajjadnejad, M., Omidvar, H., Javanbakht, M., Pooladi, R., Mozafari, A. Direct current electrodeposition of Zn and Zn-SiC nanocomposite coatings. *Surf Coat Int J* 2014; 42:1 e 6.

Sajjadnejad, M., Mozafari, A., Omidvar, H., Javanbakht, M. Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and ZnSiC nanocomposite coatings. *Appl Surf Sci* 2014; 300: 1 e 7.

Sajjadnejad, M., Ghorbani, M., Afshar, A. Microstructure-corrosion resistance relationship of direct and pulse current electrodeposited Zn-TiO₂ nanocomposite coatings. *Ceramic International*. 41 (2015) 217-224.

Sang-Hyun, Y., Ahjeong, L., In-Seok, J., Hyoung, S. P., Min, J., Kee, Y. L., Young -Kook L. Hydrogen absorption, desorption and embrittlement of Zn and ZnNi-electrodeposited bolts. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;11;1604-1610.

Santana, R. A. C., Otimização do Processo de Eletrodeposição das Ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para Mitigar o Efeito da Corrosão. Tese de Doutorado. UFCG –PB (2007).

Santana, L. L. Preparação e caracterização de nanocompósitos de proteína isolada de soja reforçados com nanocristais de celulose extraídos da casca da soja e da fibra do algodão comercial. Dissertação de Mestrado. UFBA, 2016.

Santos, A. P., Manhabosco, S. M., Rodrigues, J. S., Dick, L. F. P. Comparative study of the corrosion behavior of galvanized, galvanized and Zn₅₅Al coated interstitial free steels. *Surface and coatings technology*. v. 279, p.150-160, 2015.

Sastri, V.S., Ghali, E., Elboudjaini, M., *Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions*, 1 edition, Wiley, Chichester, England; Hoboken, NJ, 2007.

Satyamurthy, P., Jain, P., Balasubramanya, R., Nadanathangam, V. (2011). Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*. 83. 122-129. 10.1016/j.carbpol.2010.07.029.

Schilardi, P., Mendez, S. Salvarezza, R. C., Arvia, A. J. *Langmuir*. Vol. 14 (1998) p 4308-4314.

Segal, L., Creely, J. J., Martin, A.E., Conrad, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, v. 29(10), p. 786-794, 1959.

Sekar, R., Jayakrishnan, S. Characteristics of Zinc Electrodeposits from Acetate Solutions, *J. Appl. Electrochem*. 36 (2006) 591-597.

Silberberg, M. S. *Principles of General Chemistry*. McGraw-Hill Higher Education, 2007 Pennsylvania State University

Silva, E. G., Implicações da atividade extrativista sobre a estrutura populacional, densidade e viabilidade do banco de sementes de *Syagrus coronata* (Mart.) Beccari. 2010. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Ecologia e Biomonitoramento. Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, Bahia, Brasil.

Silva J. B. A. Preparação de Nanobiocompósitos Reforçados com Nanowhiskers de Celulose. 2013. Tese (Doutorado) – Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, Bahia, Brasil.

Silva, R. S., Ferreira, J. Z., Meneguzzi, Anticorrosive acrylic intelligent paint, *Chem. Pap.* 74 (2) (2020) 631–639.

Silva, G. C. Comportamento eletroquímico do cromo em soluções contendo íons cloreto. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Araraquara, SP. Brasil, 2000.

Sishi, L., Gongsheng, S., Yupeng, Z., Qiang, F., Chunxu, P. Graphene Reinforced Zn–Ni Alloy Composite Coating on Iron Substrate by Pulsed-reverse Electrodeposition and Its High Corrosion Resistance. *ACS Omega.* 2021;21;13728–13741.

Sherbini, E.E.F., Wahaab, S.M.A., Deyab, M. Ethoxylated fatty acids as inhibitors for the corrosion of zinc in acid media. *Materials Chemistry and Physics.* Volume 89, Issues 2–3, 15 February 2005, Pages 183-191

Shi, X., Nguyen, T. A., Suo, Z., Liu, Y., & Avci, R. (2009). Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. *Surface and Coatings Technology*, 204(3), 237-245.

Sorensen, P. A., Weinell, C. E., Dam-Johansen, K. Kiil, S. Reduction of cathodic delamination rates of anticorrosive coatings using free radical scavengers. *J Coat Technol Res* 7, 773–786 (2010). <https://doi.org/10.1007/s11998-010-9267-0>

Soriano, C., Alfantazi, A. Corrosion behavior of galvanized steel due to typical soil organics. *Construcion and building materials.* v. 102, p. 904-912, 2015.

Sorour, N., Zhang, W., Ghali, E., Houlachi, G. A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation), *Hydrometallurgy.* 171 (2017) 320-332.

Swanson, R. W., Mckelvey, V. E., Sheldon, R. P., 1953. Progress report on investigations of western phosphate deposits. *U. S. Geol, Survey Circ.* 297.

Tan, X. Y., Hamid, S. B. A., Lai, C. W. Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis. *Biomass and Bioenergy*, vol. 81 p. 584-591, 2015.

Tang, Y., Shen, X., Zhang, J., Guo, D., Kong, F., Zhang, N. Extraction of cellulose nanocrystals from oldcorrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication. *Carbohydrate Polymers*, vol. 125 p.360–366, 2015.

Teixeira, E. M., Oliveira, C. R., Mattoso, L. H. C., Corrêa, A. N., Paladin, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polímeros*, vol. 20, no 4, p. 264-268, 2010

Teixeira, E. M., Lotti, C., Corrêa, A. N., Teodoro, K. B. R., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C. Thermoplastic Corn Starch Reinforced with CottonCellulose Nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*. vol. 120, p. 2428–2433, 2011.

Ten, E., Jiang, L., Wolcott, M. P. Preparation and properties of aligned poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) /cellulose nanowhiskers composites. *Carbohydr Polym*. 2013 Jan 30;92(1):206-13. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.09.033. Epub 2012 Sep 24. PMID: 23218284.

Thambiraj, S., Shankaran, D. R. Preparation and physicochemical characterization of cellulose nanocrystals from industrial waste cotton. *Applied Surface Science*, v. 412, p. 405-416, 2017.

Ticianelli, E. A., Gonzalez, E. R., *Eletroquímica*. 1 ed. São Paulo, 1998 p. 190-202.

Theivasanthi, T., Christma, A. F. L., Toyin, A. J., Gopinath, S. C. B., Ravichandran, R. Synthesis and characterization of cotton fiber-based nanocellulose. *Int J Biol Macromol*. 2018 Apr 1; 109:832-836. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.11.054. Epub 2017 Nov 11. PMID: 29133091.

Gautrais, J., Thorpe, S. Rate coding versus temporal order coding: a theoretical approach. *Biosystems*. Volume 48, Issues 1–3, 1 November 1998, Pages 57-65

Trejo, G., Ruiz, H., Borges, R. O., Meas, Y. Influence of Polyethoxylated Additives on Zinc Electrodeposition from Acidic Solutions, *J. Appl. Electrochem*. 31 (2001) 685-692.

Tulio, P. C., Rodrigues, S. E.B., Carlos, I. A. The influence of SiC and Al₂O₃ micrometric particles on the electrodeposition of ZnNi films and the obtainment of ZnNieSiC and ZnNieAl₂O₃ electrocomposite coatings from slightly acidic solutions. *Surf Coating Technol* 2007; 202:191e9.

Vathsala, K., Venkatesha, T. V. Zn-ZrO₂ nanocomposite coatings: Electrodeposition and evaluation of corrosion resistance. *Applied Surface Science*. 2011;257;8929-8936.

Venkatachalam, C. S., Rajagopalan, S.R., Sastry, M.V.C. *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1257.

Venkatesha, T. V., Chandrappa, K. G. 2012. Effect of surfactants on co-deposition of B₄C nanoparticles in Zn matrix by electrodeposition and its corrosion behavior. *Surface Coating Technology*. 2012; 206:2249-2257.

Venkatesha, T. V., Chandrappa, K. G. Effect of surfactants on co-deposition of B₄C nanoparticles in Zn matrix by electrodeposition and its corrosion behavior. *Surface Coating Technology*. 2012; 206:2249-2257.

Vlasa, A., Varvara, S., Pop, A., Bulea, C., Muresan, L. M. Electrodeposited ZnTiO₂ nanocomposite coatings and their corrosion. *J Appl Electrochem* 2010; 40:1519e27.

Volpi, E., Foiadelli, C., Trasatti, S., Koleva, D. A. Development of smart corrosion inhibitors for reinforced concrete structures exposed to a microbial environment. *Ind Eng Chem Res* 2017; 56: 5778–5794.

Voronova, M., Zakharov, A., Kuznetsov, O., Surov, O. (2012). The effect of drying technique of nanocellulose dispersions on properties of dried materials. *Materials Letters*. 68. 164–167. 10.1016/j.matlet.2011.09.115.

Vykhodtseva, L. N., Edigarvan, A. A., Lubnin, E. N., Polukarov, Y. M., Safonov, V.A. Composition, Structure, and Corrosion– Electrochemical Properties of Chromium Coatings Deposited from Chromium(III) Electrolytes Containing Formic Acid and Its Derivatives. *Russian Journal of Electrochemistry*. Vol. 40, (2004), p. 387.

Xia, X., Zhitomirsky, I., McDermid, J. R. Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings. *Journal Materials Processes Technological*. 2009;209; 2632–2640.

Xiang, T., Zhang, M., Li, C., Dong, C., Yang, L., Chan, W. CeO₂ modified SiO₂ acted as additive in electrodeposition of Zn-Ni alloy coating with enhanced corrosion resistance. *Journal Alloy Compound*. 736; 2018; 62 – 70.

Xing, S., Zanella, C., Deflorian, C. F. Effect of pulse current on the electrodeposition of copper from choline chloride-ethylene glycol. *Journal of Solid State Electrochemical*. 2014;18;1657-1663.

Wang, N., Ding, E., Cheng, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulosenanocrystals with sulfate groups. *Polymer*, vol. 48, p. 3486-3493, 2007.

Watanabe, R. H. Aplicação de complexos de metais de transição coordenados a típicos aditivos orgânicos de banhos eletrolíticos em eletrodeposição binária de metais. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade e São Paulo, São Paulo, 2008.

Weil, R. The Structures of Electrodeposits and the Properties that Depend on Them *Annu. Rev. Mater. Sci.* Vol. 19 (1989) p 165-182.

Wolyneć, S. Corrosão de metais: definição e principais tipos. Em: *Simpósio de Materiais de Construção: durabilidade dos materiais e componentes de construção civil*, 2., São Paulo, 2003. São Paulo: EP/USP. p. 15-31.

Yang, X., Gao, Z., Wang, X., Hu, W. Effect of Surfactants on the Corrosion and Wear Performance of Zinc-Epoxy Powder Composite Coatings. *International. Journal Electrochemical Science*. 2021; 16;1-14.

Yeh, J. K. M., Chang, K. C. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 (3) (2008) 275.

Yu, Y., Zuo, Y., Zhang, Z., Wu, L., Ning, C., Zuo, C. Al₂O₃ coatings on zinc for anti-corrosion in alkaline solution by electrospinning, *Coatings* 9 (11) (2019) 692.

Zambom, M. A., Santos, G. T., Modesto, E. C., Alcalde, C. R., Gonçalves, G. D., Silva D. C. Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos. *Acta Science-Animal Science*. 2021; 23;937–943.

Zeiger W, Schneider M, Scharnwber D, Worch H (1995) Corrosion behavior of a nanocrystalline FeAl alloy. *Nanostruct Mater* 6:1013–101614.

Zhang, X. G. Galvanic corrosion of zinc and its alloys. *Journal Electrochemical Society*. 1996;143;1472-1485.

Zhang, O., Hua, Y. *Handbook of Surface and Interface Analysis*, second ed., CRC Press, Boca Raton - London, 2009.

Zhou, Q., Brumer, H., Teeri, T. Self-Organization of Cellulose Nanocrystals Adsorbed with Xyloglucan Oligosaccharide-Poly (ethylene glycol)-Polystyrene Triblock Copolymer. *Macromolecules*, 2009: p. 5430-5432.

Zhu, Y., Elim, H. I., Foo, Y. L., Yu, T., Liu, Y., Ji, W., ... & Sow, C. H. (2006). Multiwalled carbon nanotubes beaded with ZnO nanoparticles for ultrafast nonlinear optical switching. *Advanced Materials*, 18(5), 587-592.

Available online at www.sciencedirect.com

jmr&t
Journal of Materials Research and Technology
journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmrt



Original Article

Electrodeposition and the properties of a Zn-Cotton nanocrystal composite coating



Carolina da S. Lopes^{a,*}, Isabel C. Rigoli^b, Carlos A.D. Rovere^c,
Claudia L.F. da Rocha^a, Carlos A.C. de Souza^a

^a Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Rua Aristides Novis, 02, Federação, Salvador, Bahia, Brazil

^b Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, 147, Ondina, Salvador, Bahia, Brazil

^c Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, Km 235 Jardim Guanabara, São Carlos, São Paulo, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 November 2021

Accepted 4 January 2022

Available online 13 January 2022

Keywords:

Cotton nanocrystals

Zinc coating

Electrodeposition

Corrosion

ABSTRACT

The present work proposes the study of a composite zinc coating obtained through electrodeposition containing nanoparticles of a natural polymer of cotton nanocrystals. In this work, the effect of the addition of cotton nanocrystals on the morphology, structure, corrosion resistance, and hardness of the zinc coating is investigated. The effect of adding these particles on deposition efficiency is also investigated using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction, roughness and Vicker microhardness measurements, mass loss tests, obtaining potentiodynamic polarization curves, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Current density efficiency measures were also taken. It was found that the addition of the cotton nanocrystal in the deposition bath lead to the production of a coating with finer morphology and with less roughness compared to Zn coating obtained in the absence of the nanocrystal. However, it was found that the addition of cotton nanocrystal decreased the hardness of the coating. The results show that the addition of cotton nanocrystal increases the current efficiency and corrosion resistance of zinc coating in 0.5 mol/L NaCl solution, and this effect is more significant with the increase in the content of the nanocrystals. With the addition of 10% v/v of cotton nanocrystal the polarization resistance of the coating was improved up to 5-fold while its corrosion rate was reduced by up to 6-fold compared to the zinc coating without nanocrystals.

© 2022 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

Due to the commercial importance of cotton, it is interesting to carry out studies on new applications of products derived

from it. Among these products are the cotton nanocrystals which, given their characteristics, are promising for use in various applications. Studies into applications of these nanocrystals mainly involve their use as a polymer matrix reinforcement [1]. However, it is important to carry out studies

* Corresponding author.

E-mail address: carolinalops@gmail.com (C.S. Lopes).

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.016>

2238-7854/© 2022 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

to add value to these products. Among these is the use of cotton nanocrystals as components of composites using the zinc coating matrix obtained by electrodeposition.

Zinc coating obtained through electrodeposition has been widely used to protect steel substrates against corrosion, mainly due to its relatively low cost. However, zinc coatings present a low resistance to corrosion in aggressive media, such as those containing chloride and sulfur oxides. A strategy to increase the corrosion resistance of a zinc coating is to add nanoparticles into coating matrix resulting in the formation of the metal matrix composite (MMC). The incorporation of nanoparticles causes the formation of a more compact coating structure in comparison with the microparticles, thus resulting in greater resistance to corrosion [2]. Several studies have reported the increased corrosion resistance of the zinc coating obtained by electrodeposition with the incorporation of both ceramic and polymeric nanoparticles. Nanoparticles exhibit greater ease of dispersion in the bath deposition compared to submicron particles resulting in superior corrosion resistant coatings [3].

The incorporation of ceramic nanoparticles in the zinc coating results in composites such as Zn-TiO₂ [3–6], Zn-Al₂O₃ [7], Zn-ZrO₂, Zn-WC, Zn-SiO₂ [8], Zn-SiC [9,10], and Zn-graphene oxide (GO) [11,12] which increase the corrosion resistance of the coating. However, because they are highly hydrophilic, ceramic nanoparticles in the form of oxides tend to agglomerate in the deposition bath. This prevents enough nanoparticles from being incorporated into the coating for the coating to present the desired properties. Therefore, it is necessary to add a surfactant to the deposition bath to avoid the agglomeration of the nanoparticles [13].

The increased corrosion resistance of zinc coating due to the incorporation of ceramic nanoparticles is mainly attributed to the filling of gaps and defects between grains by nanoparticles, and the formation of a physical barrier to the initiation and growth of the corrosion defects [4,14]. It has been suggested [12] that nanoparticles due to high impermeability act as a barrier against the penetration of corrosive agents such as oxygen and chloride. Also mentioned are the reduction in the active coating area and the promotion of uniform corrosion to the detriment of localized corrosion [14]. The inhibition of localized corrosion is related [12] to the refining of grains caused by the addition of nanoparticles which results in a more uniform distribution of current during corrosion thus inhibiting the occurrence of localized corrosion.

Research on the effect of incorporating polymeric nanoparticles on zinc coating corrosion resistance mainly involves polystyrene nanoparticles [15] and stabilized polymeric micelles (SPM) with a core and shell made up of different polymers [16–18]. It has also been reported [19] that the incorporation of ZnO nanoparticles coated with polymeric material cationic polyelectrolyte polyethyleneimine (PEI) and polyacrylic acid (PAA) increases the corrosion resistance of zinc coating in 5 wt. % NaCl solution.

Some studies have found that there is an increase in the corrosion resistance of zinc coating in NaCl solution with the incorporation of small amounts of SPM nanoparticles consisting of polypropylene oxide (core) and polyethylene oxide-b (shell) (PEO₇₅PPO₃₀PEO₇₅) [16,18] and SPM nanoparticles consisting of polystyrene (core) and polyethylene oxide (shell)

(PEO₁₁₃-b-PS₂₁₈) [17]. The effect of the incorporation of SPM on the improved corrosion resistance of Zn coating is mainly attributed to the formation of a mixed layer containing corrosion products and SPM that acts as a protective barrier against corrosion. It is proposed that in the presence of SPM nanoparticles, part of the zinc corrosion products that would be released or partially dissolved in the medium remain trapped under the embedded micelles, thus increasing protection against corrosion of the steel substrate. This trapping of corrosion products occurs in the hydrophobic colors of the micelles after the shell collapses [18]. It has also been suggested [16] that the incorporation of SPM nanoparticles in the Zn coating increases the presence of planes with greater planar density thus resulting in increased corrosion resistance.

As with ceramic oxide nanoparticles, it has also been found that polystyrene nanoparticles tend to agglomerate in the zinc deposition bath [15]. Therefore, in the Zn deposition bath in the presence of SPM nanoparticles, a wetting agent is added to inhibit the agglomeration of the nanoparticles [16–18].

The incorporation of SPM nanoparticles as well as the incorporation of ceramic nanoparticles in the Zn coating given the relatively high cost of these nanoparticles is a significant limitation. An alternative is the addition of nanoparticles obtained from natural polymers, which are obtained from an abundant and renewable product. Among these nanoparticles are those obtained from cotton fiber, which, unlike SPM nanoparticles, are obtained from simple process with a relatively low cost of production. A relatively simple process for obtaining these is the acid hydrolysis of the cotton fiber resulting in the removal of the amorphous phase and the permanence of the cellulose crystalline phase. The nanoparticles obtained using this method have a thin rod shape with an average length of 151 ± 50 nm and a diameter of 14.9 ± 5 nm [19] and are called cellulose nanocrystals or “whiskers” of cellulose.

Due to the high surface area and stiffness, cotton cellulose nanocrystals have potential as a reinforcement in polymeric matrices [19]. It has been found [20] that the incorporation of cotton nanocrystals increases the mechanical resistance of high-density polyethylene. Research on applications for cotton fiber with the aim of adding value to this product has aroused growing interest. The possibility of cotton nanocrystals being used to increase the corrosion resistance of zinc coating may represent a new application for this product. Due to their small size cotton nanocrystals can penetrate pores and gaps in coatings, increasing their compactness, in addition to acting as a barrier against corrosion. Therefore, it is interesting to investigate the effect of incorporating cotton nanocrystals on resistance corrosion and the electroplating process of zinc coating.

In a study on the effect of the addition of cotton nanocrystals on the corrosion resistance of zinc coating obtained by electrodeposition, it is important to study how the incorporation of these nanoparticles affects the current efficiency of deposition. However, although the current efficiency affects the energy consumption of the electrodeposition process, it is not clear in the literature how the incorporation of the nanoparticles affects this.

The objective of this paper is to investigate how the incorporation of cotton nanocrystals affects the structure, corrosion resistance, hardness and galvanostatic deposition efficiency of zinc coating.

2. Materials and methods

2.1. Electrolyte and electrodeposition process

Zinc coatings were electrodeposited onto samples of disc-shaped carbon steel AISI 1020 substrate embedded in polymeric resin. To obtain the Zinc coatings, a bath deposition (pH 4.8) was used with the following composition [21]: 0.10 M ZnCl₂, 2.80 M KCl and 0.32 M H₃BO₃. Five contents of cotton nanocrystals were added to the electrodeposition bath (1.0 % v/v; 2.0 %v/v; 5.0 %v/v; 7.5 %v/v; 10.0 %v/v). For a nanocrystal concentration higher than 10.0% v/v the adhesion of the coating on the substrate was not adequate. The conditions used in the galvanostatic deposition to obtain a 10 μm thick Zn coating were: room temperature; without agitation; current density 20 mA cm⁻²; graphite bar used as anode; and electrodeposition time of 34 min and 6 s.

2.2. Obtaining cotton nanocrystals

The nanocrystals were obtained from cotton fibers initially submitted to an acid hydrolysis process. This process was carried out in a 56% v/v sulfuric acid solution at 70 °C, the solution remaining under constant stirring for 90 min. The reaction was stopped by adding ice cold water. Then the hydrolysis product was centrifuged and washed successively until turbidity appeared in the solution, which characterizes the dispersion of nanocrystals in solution (suspension). After the solution obtained was filtered in a vacuum pump, the suspension was subjected to dialysis (ion exchange through a semipermeable membrane) until the pH was 7. With a diameter of 10.15 ± 2.43 nm and a length/diameter ratio of 21.73 ± 6.41 nm the particles obtained are classified as nanocrystals. These nanocrystals have a crystallinity index of 78.86% and a zeta potential of -22.23 ± 0.29 mV [22].

2.3. Corrosion studies

The effect of nanocrystals on the corrosion resistance of Zn coating was evaluated through mass loss and electrochemical tests. The corrosion rate was obtained through mass loss tests in 0.5 mol/L NaCl solution (pH around 6.7). All values were obtained in triplicates. Coatings obtained in the absence and presence of nanocrystals were immersed during different periods in the corrosive solution (14 h, 24 h, and 36 h). In order to remove the corrosion products, the samples after being removed from the aggressive solution were immersed in the solution of glycine (aminoacetic acid - C₂H₅O₂N) 1.36 M at room temperature. The corrosion rate (CR), expressed in mm per year, was calculated using the relationship:

$$CR = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (1)$$

where: K is a constant (for CR mm/year, K = 8.76 × 10⁴); W is the mass loss in g; A is the area in cm² of the sample immersed in the corrosive solution; T is the immersion time in hours in the corrosive solution; and D is the coating density.

Electrochemical measurements were obtained with an AUTOLAB Potentiostatic & Galvanostatic model PGSTAT 100 instrument, using Autolab software NOVA 1.7. These measurements involved obtaining potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). As reference electrode and auxiliary electrode, Hg/Hg₂Cl₂ (saturated calomel electrode - SCE) and graphite were used respectively. The potentiodynamic polarization curves were obtained at a scan rate of 10 mV s⁻¹ in the anodic direction, with the polarization beginning after a period of immersion of the sample in the corrosive solution for 3 min. The polarization resistance (Rp) values were obtained next to the corrosion potential (overpotential of 10 mV) from the inverse of the slope of a plot of the potential versus the current density.

The EIS measurements were performed over a frequency range of 100 kHz to 10 mHz using a 10 mV amplitude of the sinusoidal voltage. Before measurement the coated samples were exposed to 0.5 M NaCl solutions for 3 min.

2.4. Characterization of zinc coating

The surface morphology of the coating was investigated using the JEOL JSM – 6610LV scanning electron microscope (SEM). The structure of Zn coatings was analyzed using X-ray diffraction (X-ray diffractometer brand SHIMADZU model XRD-6000), with CuKα radiation (40 kV and 40 mA). The RTC (hkl) (Relative Texture Coefficient) values were obtained through equations (2) and (3) [23]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{\left(\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right)}{\left(\sum_1^n \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right)} \quad (2)$$

$$RTC_{(hkl)} = \frac{TC_{(hkl)}}{\sum_1^n TC_{(hkl)}} \quad (3)$$

where: TC_(hkl) is the texture coefficient for the reflection (hkl); I_(hkl) is the intensity of the reflection of the crystalline plane of the analyzed sample; I_{0(hkl)} is the intensity of the crystal plane reflection of the reference power Zn sample [23]; n is the number of peaks that the analyzed sample presents.

Roughness of the coatings was analyzed using an Olympus laser confocal microscope, model LEXT OLS 4100, with 200X objective lenses. Measurements are made in each sample along its width, in total three measurements, and in tribology by definition, the surface presents peaks (highest region) and valleys (deepest region). The total roughness is the measurement from the highest peak to deepest valley of the surface. Then, the average roughness is the value calculated between the measurements of the peaks and valleys.

The microhardness tests were performed using the Model Shimadzu microdurometer - HMV series, with a displacement ±12.5 mm (0–25 mm) for both axes (X and Y), movement speed of up to 2 mm/s and positioning accuracy between 0.02 and 10 mm. The tests were carried out using Vickers indenter at 50 g load (15 s duration).

2.5. Deposition efficiency

The current efficiency (% CE) [24] was determined by the ratio between zinc coating mass and the theoretical mass calculated using the following relationship:

$$(\% \text{ CE}) = 100 \times \left(\frac{mr}{mc} \right) \quad (4)$$

where: mr is the measured Zn mass gain, and mc is the calculated mass given by the following relationship:

$$mr = \frac{t_i \times M_i \times I}{n_i \times C_i \times F} \quad (5)$$

where: t_i is the deposition times (second), M_i is the atomic mass of that element (g mol^{-1}), I is the deposition current (amperes), n_i is the number of electrons transferred per atom of metal, C_i is the weight fraction (1 to Zn coating), and F is Faraday's constant.

Using the Faraday's law, the m_c is related with the thickness of the coating by following relation:

$$t = m_c / d_{Zn} \cdot S \quad (6)$$

where t is the coating thickness, ($10 \mu\text{m}$); d_{Zn} is the zinc density, (7.14 g cm^{-3}); S is the electrodeposition surface.

The Energy consumption (kwh/ton), EC , was calculated by using the following equation [25]:

$$EC = \frac{V_m \times 8.4 \times 10^5}{10 \times CE} \quad (7)$$

where: V_m is the average potential (V) and CE the current efficiency (%).

The current efficiency obtained in the absence of nanocrystals corresponds to that of the coating obtained in a current density of 10 mA/cm^2 , while the other coatings were obtained at 20 mA/cm^2 .

3. Results and discussion

3.1. Morphology and structure

Fig. 1 shows the SEM micrographs of Zn coating obtained in the absence (Fig. 1a) and the presence of different concentrations of cotton nanocrystals (Fig. 1b–f). These micrographs show that the incorporation of the nanocrystals significantly affects the morphology of the zinc coating. In the absence of nanocrystals, the zinc coating displays a polyhedral crystalline structure. The

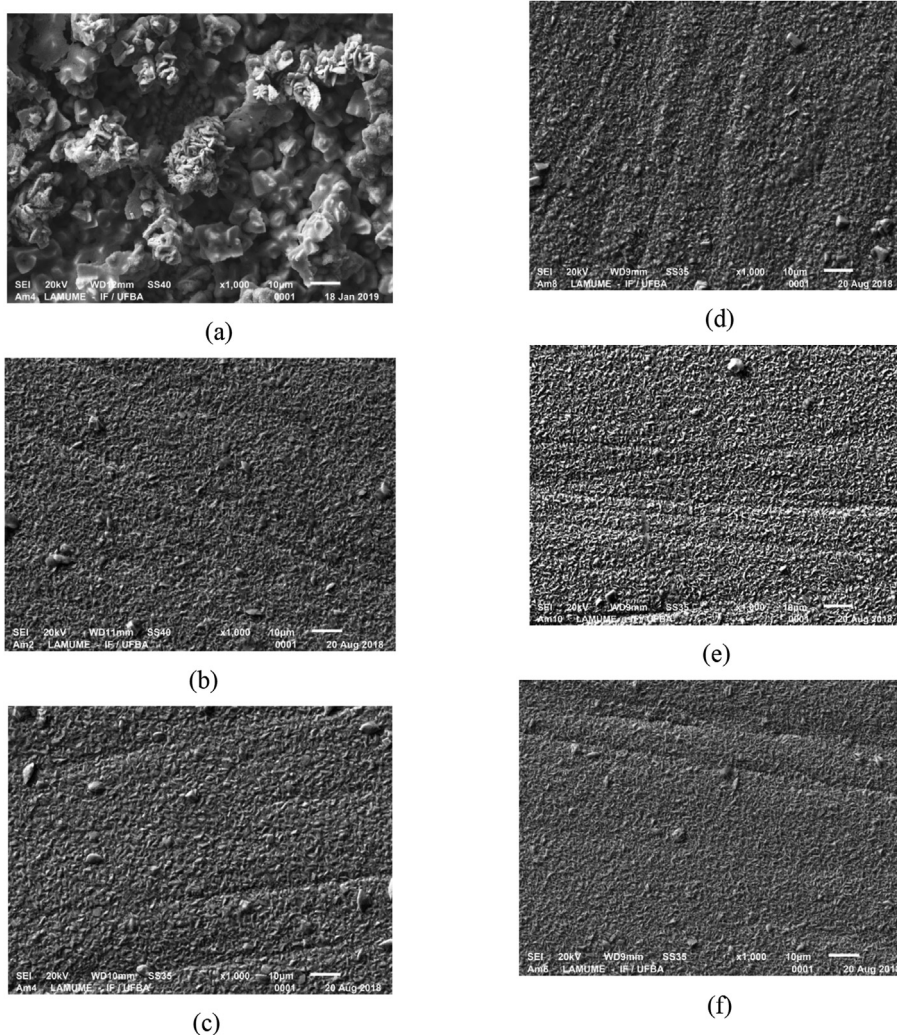
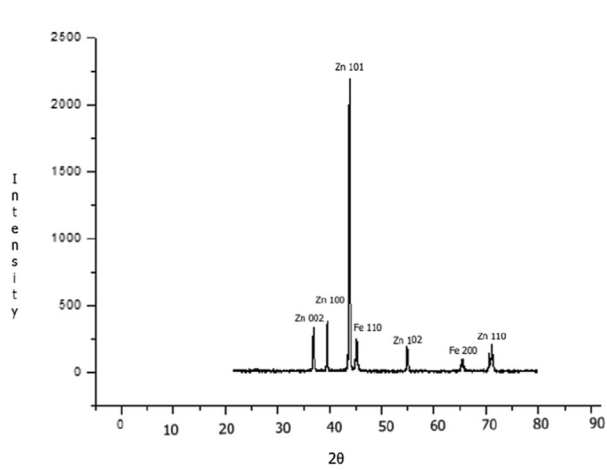
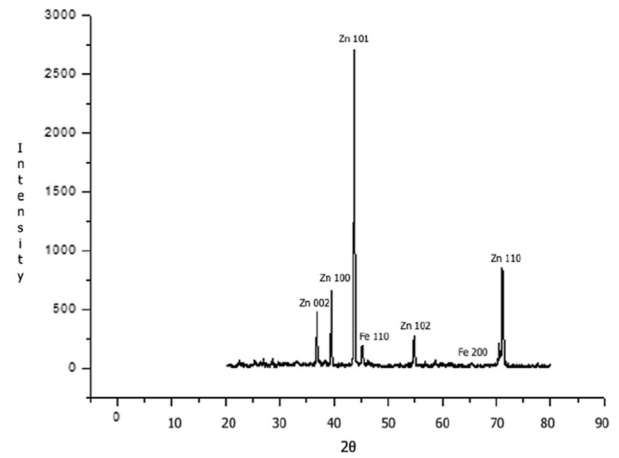


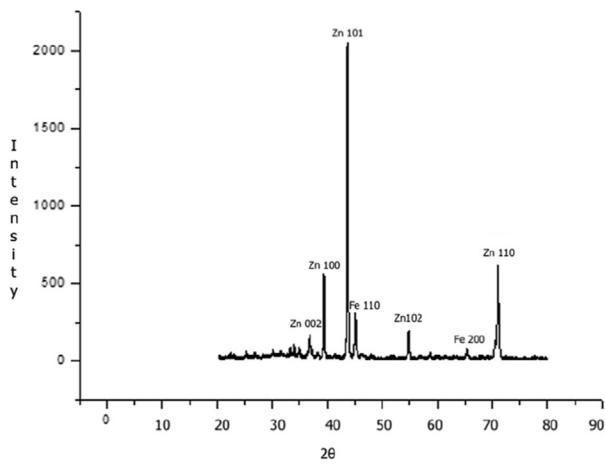
Fig. 1 – SEM micrographs of Zn coating obtained in the absence (a) and the presence of different concentrations of cotton nanofibres (b) (1.0%v/v), (c) (2.0%v/v), (d) (5.0%v/v), (e) (7.5%v/v), (f) (10 %v/v).



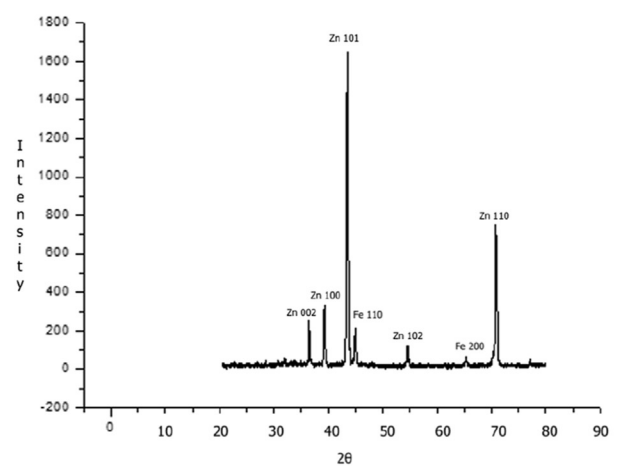
(a) Without Nanoparticles



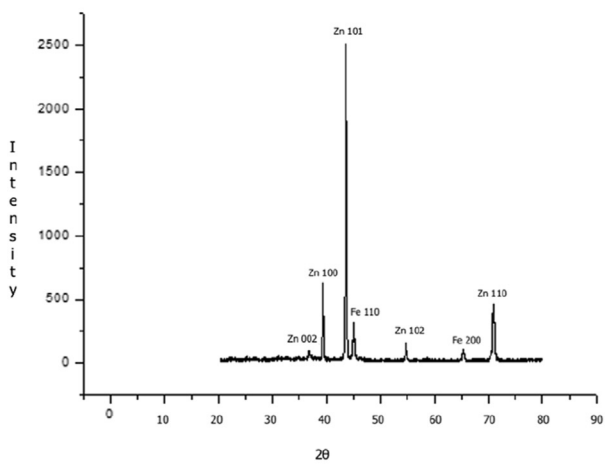
(d) 5.0%v/v of Cotton Nanoparticles



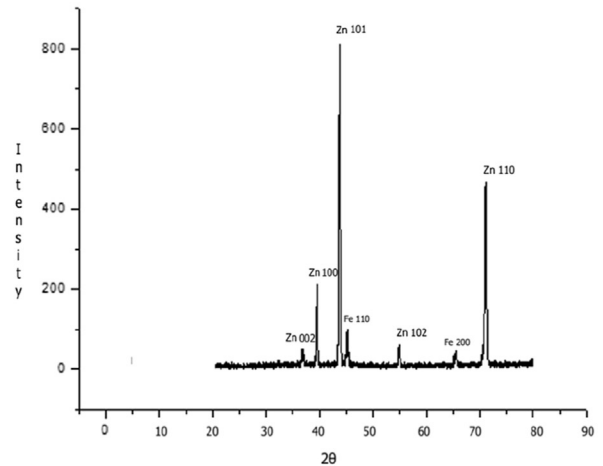
(b) 2.0%v/v of Cotton Nanoparticles



(e) 7.5%v/v of Cotton Nanoparticles



(c) 1.0%v/v of Cotton Nanoparticles



(f) 10%v/v of Cotton Nanoparticle

Fig. 2 – X-ray diffractograms of the zinc coatings obtained in the absence and in the presence of different concentrations of cotton nanofibers added in the deposition bath.

Table 1 – Percentage of RTC as a function of crystallographic planes of Zn coating obtained in the absence and in the presence of different concentrations of nanocrystals.

Plane (hkl)	%RTC					
	Without	1.0 %v/v	2.0 %v/v	5.0 %v/v	7.5 %v/v	10 %v/v
(002)	13.0	4.3	1.3	8.9	7.1	2.3
(100)	21.5	22.2	27.1	20.4	13.1	16.6
(101)	28.4	18.4	26.1	18.2	16.1	14.1
(102)	16.2	10.7	7.9	9.9	7.1	6.0
(110)	20.9	44.4	37.5	42.7	56.5	61.0

addition of nanocrystals in the bath deposition results in a well distinguishable grain refinement, in addition to a more uniform and compact surface.

The significant reduction in the zinc coating grain size with the addition of nanoparticles is also observed with the addition of SPM (stabilized polymeric micelles) nanoparticles [16–18] and with the addition of ceramic nanoparticles such as TiO₂ [5]. Nanoparticles such as cotton nanocrystals probably act as sites of heterogeneous zinc nucleation during the electrodeposition process. The increase in nucleation sites retards the crystal growth resulting in grain refining [5].

As can be seen from the micrographs in Fig. 1, the addition of 1.0 %v/v of nanocrystals to the bath deposition is sufficient to significantly affect the morphology of the zinc coating. The addition of higher concentrations of nanocrystal does not significantly change the morphology observed in these micrographs. However, x-ray, roughness, and diffraction measurements, as shown below, demonstrate the effect of varying these concentrations.

Fig. 2 shows the X-ray diffractograms of the zinc coatings obtained in the absence and in the presence of different concentrations of cotton nanocrystals added in the deposition bath (1.0 %v/v; 2.0 %v/v; 5.0 %v/v; 7.5 %v/v and 10 %v/v). The diffractograms exhibit zinc diffraction peaks indexed as (002), (100), (101), (102), (103), and (110), which are in good agreement with the standard values (JCPDS 4–0831). The remaining peaks correspond to the Fe of the carbon steel substrate ($2\theta = 44.7^\circ$, and $2\theta = 65^\circ$). The narrow XRD peaks indicate that all the deposits are crystalline. The addition of cotton nanocrystals does not result in the presence of an additional peak.

To clarify the effect of adding cotton nanocrystals on the crystallographic orientations of zinc polycrystalline grains RTC (Relative Texture Coefficient) values of plans were obtained in the absence and presence of nanocrystals, as shown in Table 1. In the absence of nanocrystals, the plane (101) is the preferred crystallographic orientation, therefore, most of the zinc sample crystallites are oriented parallel to that plane. However, in the presence of the nanocrystals there is a change in the crystallographic orientations and (101) is the preferred crystallographic orientation of the zinc coatings. Changing the preferred crystallographic orientations indicates that the presence of nanocrystals affects the nucleation of coating mechanism in addition to the deposition superpotential [26]. The change in the crystallographic orientations of the zinc coatings obtained in the presence of additives has also been reported in other works [27,28].

In hexagonal crystals coating such as zinc coating, the presence of crystallographic planes, that is, the texture of the coating, can affect properties such as hardness and corrosion resistance. This effect is related to the bond energy per unit area and consequently to the packing density, with a higher packing density favoring hardness and resistance to corrosion [29,30]. In relation to zinc the order of crystal planes with respect to increasing the atomic surface density is (100) > (101) > (110) > (002) [31].

Table 1 shows that the addition of nanocrystals increases the presence of the plane (110) at the expense of the plane (101), which should favor greater packing density. On the other hand, the addition of nanocrystals decreases the presence of basal planes (002) which have a higher packing density. Furthermore, the addition of 5.0 %v/v, 7.5 %v/v, and 10.0 %v/v, of nanocrystals decreases the presence of pyramidal planes (100) which exhibit weakly-packed atomic. Therefore, considering this behavior, it there is no clear texture dependency with the addition of nanocrystals.

3.2. Roughness and hardness

The roughness and microhardness values of Zn coatings obtained in the absence and presence of various concentrations of cotton nanocrystals are listed in Table 2. These values show that the addition of nanocrystals decreases the roughness of the Zn coating, which is consistent with the SEM micrograph (Fig. 1) indicating the presence of a more compact surface with the addition of nanocrystals. These results also show that the decrease in roughness is intensified with the increase in the content of nanocrystals added in the bath deposition. It is possible that the nanometric dimension allows cotton fibers to fill the gaps and defects between the grains, thus resulting in less roughness in the coating.

Generally, the incorporation of hard ceramic nanoparticles increases the hardness of the metallic coating. The incorporation of ceramic nanoparticles such as SiO₂ [8], and TiO₂ [5] increases the hardness of the zinc coating. In addition to the ceramic nanoparticles, it has also been reported that the incorporation of polymeric nanoparticles of polyethylene (PE) increases the hardness of Ni coating. This effect is attributed to dispersion-strengthening and grain refining [32]. However, the results obtained in the present work, see Table 2, show that the addition of cotton nanocrystals reduces the hardness of the zinc coating. The hardness decreases with the increase in the concentration of cotton nanocrystals in the bath deposition.

The increased hardness of the coating due to the incorporation of ceramic nanoparticles such as SiO₂ nanoparticles is

Table 2 – Roughness and microhardness values of Zn coatings obtained in the absence and presence of various concentrations of cotton nanocrystals.

Concentration % (v/v)	Roughness/ μm	Hardness Kg/mm ²
0	6.5 ± 0.065	84.7 ± 3.20
1.0	5.48 ± 0.060	68.3 ± 3.10
2.0	2.99 ± 0.060	67.0 ± 2.90
5.0	2.41 ± 0.065	65.5 ± 2.50
7.5	0.84 ± 0.065	63.5 ± 3.5
10	0.45 ± 0.065	63.0 ± 3.4

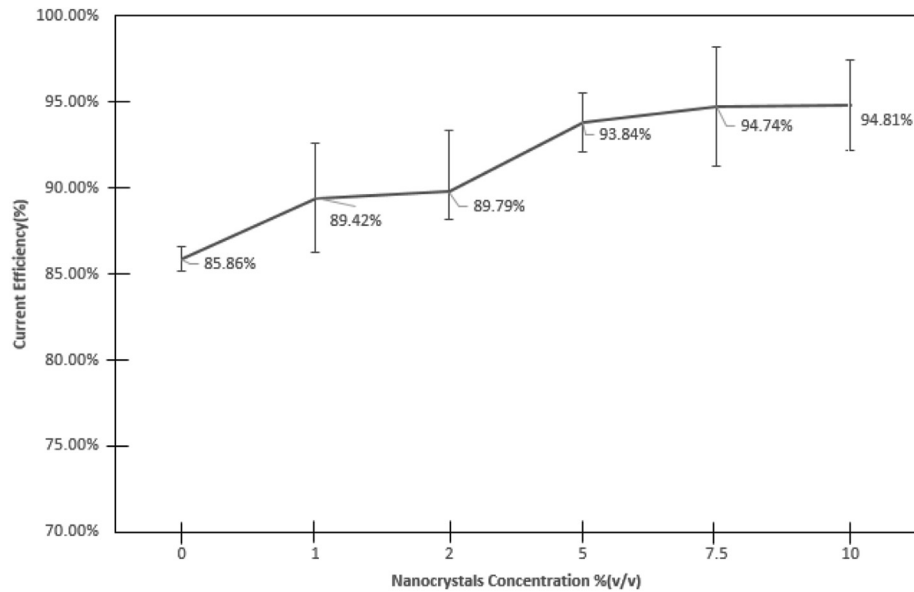


Fig. 3 – Current efficiency of the zinc coating deposition process obtained in the absence and in the presence of different concentrations of cotton nanocrystals.

attributed to the formation of a network of these particles in the coating [9]. However, the formation of a cotton nanocrystals network reduces the hardness of the zinc coating due to the low hardness of these nanocrystals.

In addition to the hardness of the nanoparticle, the effect of its incorporation into the hardness of the coating is also related to the hardening mechanisms that may be present in the zinc coating, the main ones being [33]: dispersion-strengthening; the decrease in the size of the grains, known as the Hall-Petch effect; and particle-strengthening.

The particle-strengthening is caused by the presence of hard particles that directly help carry external loads. The hard particles inhibit the deformation of the matrix resulting in the strengthening of the coating. Cotton nanocrystals are not hard particles and, therefore, particle-strengthening does not occur here. It is possible that the interfacial bonding strength between the cotton nanocrystals and the matrix zinc was weak. Therefore, in the presence of an external load applied, debonding at the interface between the cotton nanocrystals and zinc matrix would occur, which collaborates to reduce the hardness of the coating [34].

With the decrease in the size of the grains, there is an increase in the area of the grain contours resulting in the inhibition of the movement of dislocations with the consequent increase in resistance to localized plastic deformation.

Dispersion-strengthening is caused by the presence of particles that interact with the dislocation, hindering their movement. For this mechanism to occur it is necessary that the particles be small enough to interact with the dislocation. However, although the incorporation of cotton nanocrystals causes grain refining and these particles are small enough to interact with dislocations, the decrease in coating hardness indicates that the effect caused by the presence of a low hardness nanocrystal network prevails.

The decrease in microhardness caused by the addition of cotton nanocrystals probably leads to less resistance to wear. Therefore, it is important that the zinc coating containing cotton nanocrystals be used in applications where wear resistance is not an important factor. The decrease in zinc coating hardness can be attenuated with the addition of ceramic nanoparticles such as SiC, WC and MoSO₂ [4]. In a future work, the joint effect of the addition of ceramic nanoparticles and cotton nanocrystals on the hardness and corrosion resistance of the coating will be analyzed.

3.3. Efficiency of the deposition current

In Fig. 3 the values of the current efficiency of the zinc coating deposition process obtained in the absence and in the presence of different concentrations of cotton nanofibers added in

Table 3 – Energy consumption values corresponding to zinc coating deposition process obtained in the absence and in the presence of different concentrations of cotton nanocrystals.

Concentration % (v/v)	Energy consumption (kwh/ton) Minimum value	Energy consumption (kwh/ton) Average value	Energy consumption (kwh/ton) Maximum value
0	2052.16	2034.94	2017.55
1.0	2026.44	1953.93	1886.42
2.0	1980.95	1945.87	1871.06
5.0	1896.45	1861.89	1828.51
7.5	1914.32	1844.21	1779.04
10.0	1895.63	1842.84	1792.92

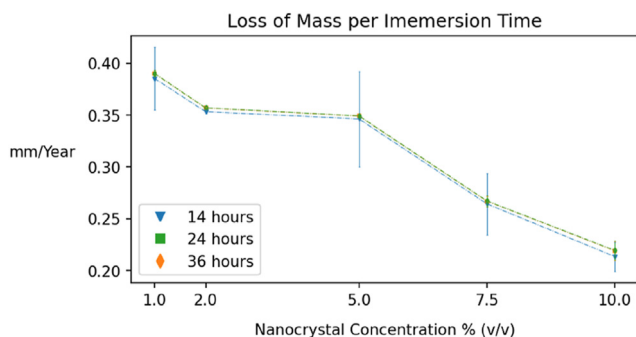


Fig. 4 – Corrosion rate for different immersion times in NaCl 0.5 M solution of Zn coatings obtained in the absence and presence of different levels of cotton nanofibers added in the bath deposition.

the bath deposition are reported. The current efficiency represented in Fig. 3 of Zn coating obtained in the absence of nanocrystals corresponds to that of the coating obtained in a current density of 10 mA/cm^2 , while the other coatings were obtained at 20 mA/cm^2 . The nanocrystal free Zn coating exhibits higher current efficiency when deposited at 10 mA/cm^2 . Therefore, the effect of nanocrystal addition on current efficiency was compared in the condition in which Zn coating without nanocrystal presents higher current efficiency. Table 3 lists the energy consumption values corresponding to these depositions.

Fig. 3 and Table 3 show that the addition of cotton nanocrystals to the bath deposition increases the current efficiency with a consequent decrease in energy consumption. This becomes clear from the 2.0 %v/v concentration of nanocrystals, and for the highest concentration values the results are within the error margin.

Despite the importance of current efficiency in the electrodeposition process, as it affects energy consumption

during the process, there are few studies in the literature on the effect of the presence of inert nanoparticles on the current efficiency of zinc coating, and it is not clear how this effect occurs.

The effect of adding inert nanoparticles on the current efficiency of coating is related to the viscosity of the deposition bath and to the hydrogen evolution reaction. A possible increase in the viscosity of the deposition bath caused by the addition of the particles can decrease the conductivity of the bath thus inhibiting the reaction of reducing the metal cation. On the other hand, favoring the hydrogen evolution reaction (HER) implies a decrease in the current efficiency. Depending on the characteristics of the particle, the addition of the inert particle in the deposition bath can cause different effects on the viscosity of the bath and on the evolution of hydrogen during electrodeposition, and consequently on the current efficiency.

Unlike the results obtained in the present work, the addition of nanoparticles in the deposition bath may decrease the current efficiency of zinc coating. Therefore, the effect of adding the nanoparticles on the current efficiency of zinc coating depends on the particle analyzed. In a process of electrodeposition of Zn with pulsed current [35], it was found that the addition of 20 g/L of SiC nanoparticles in the acidic Zn deposition bath containing 2 g/L of gelatin, decreases the current efficiency, although this parameter remains above 97.5% with the addition of SiC. This addition of SiC moves the reduction potential of H and Zn ions towards the anodic direction, with the increase in the respective partial current densities. At higher potentials, the increase in H_2 partial current is more intense than the partial current of Zn reduction, implying a decrease in current efficiency [36]. It has been found [37] that in a blank solution (absence of the Zn compound), on a pure zinc substrate, the addition of SiC nanoparticles in the bath deposition results in the elevation of HER, while the addition of Al_2O_3 nanoparticles has negligible effects on it.

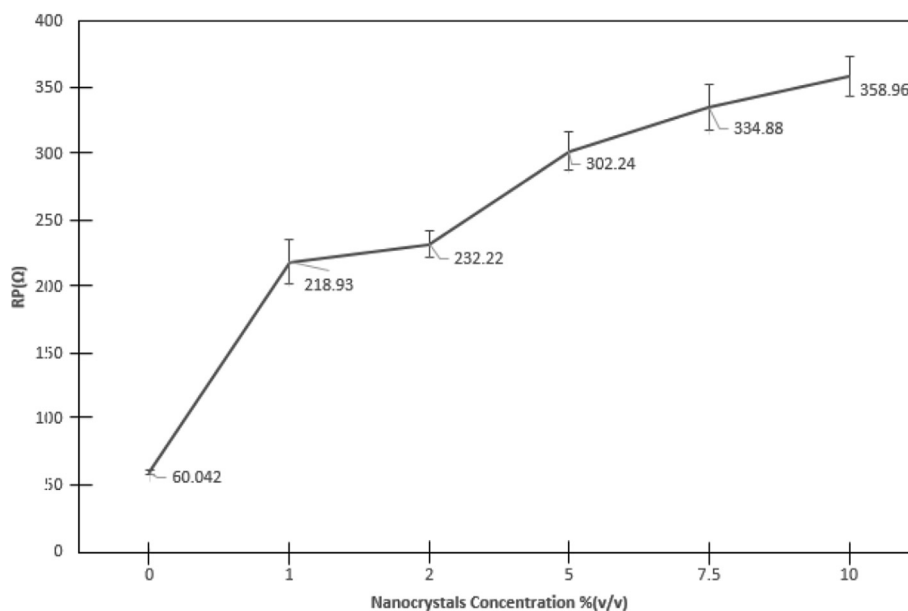


Fig. 5 – Polarization resistance (Rp) in the 0.5 M NaCl solution of the Zn coatings obtained in the absence and in the presence of different concentrations of cotton nanofibers added in the bath deposition.

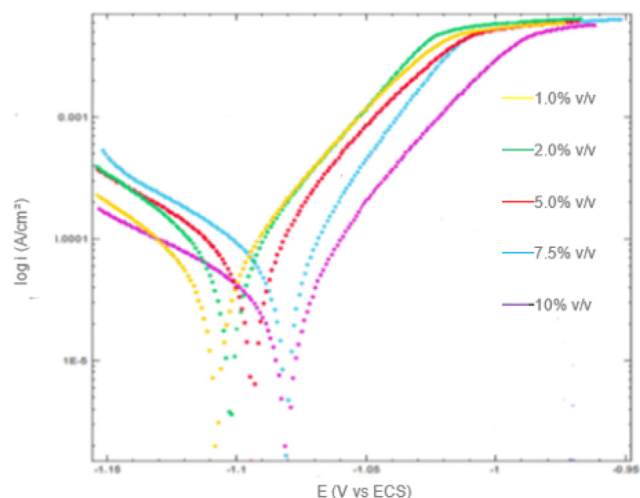


Fig. 6 – Potentiodynamic polarization curves in the 0.5 M NaCl solution of the Zn coatings obtained in the presence of different concentrations of cotton nanocrystals added to the bath deposition. The curves were obtained at a scanning speed of 10 mV/s.

The increase in current efficiency caused by the addition of cotton nanofibers in the zinc deposition bath indicates that the addition of these nanoparticles that it did not cause an increase in viscosity sufficient to affect the current efficiency. Therefore, the increase in current efficiency must be related to the effect of cotton nanofibers on HER.

During the electroplating process of Zn coating, defects present in the coating being formed can act as active sites for the adsorption of hydrogen, thus favoring HER [38]. Therefore, it is possible that the formation of a coating with a more compact surface and with fewer defects caused by the addition of cotton nanocrystals, as observed in Fig. 3, results in a decrease in HER and consequently in an increase in current efficiency. The increase in the current efficiency with the increase in the nanocrystal content in the bath deposition may be related to the decrease in the roughness of the coating surface (Table 2), which in turn may be associated with a smaller number of defects.

3.4. Corrosion resistance

The effect of the addition of cotton nanocrystals on the corrosion resistance of Zn coating was analyzed through mass loss measurements and electrochemical techniques, which involved obtaining potentiodynamic polarization curves, resistance of polarization and impedance spectroscopy measurements.

Fig. 4 shows the results from the mass loss tests after different immersion times in the 0.5 M NaCl solution. These were obtained in the absence and presence of different concentrations of cotton nanocrystals added in the bath deposition. The corrosion rate values indicated that the addition of cotton nanocrystals increased the corrosion resistance of Zn coating in 0.5 M NaCl. The corrosion rate decreases with the increased concentration of cotton nanocrystals in the bath deposition.

Fig. 5 shows the polarization resistance (R_p) of Zn coatings obtained in the absence and in the presence of different concentrations of cotton nanocrystals added in the bath deposition. The R_p were obtained from potentiodynamic polarization curves in 0.5 M NaCl. The results obtained show that the value of R_p increases with the addition of cotton nanocrystals and with the increase in the concentration of these nano particles in the bath deposition. Considering that higher R_p values indicate enhanced corrosion resistance, these results are consistent with the loss mass measurements, indicating that the addition of cotton nanocrystals increases the corrosion resistance of the Zn coating.

Fig. 6 shows typical curves of potentiodynamic polarization, in 0.5 M NaCl of Zn coatings obtained in the presence of various concentrations of cotton nanocrystals added to the bath deposition. In these curves it can be observed that in the anodic region for a given potential, such as 1.05 V vs. SCE, the current density tends to decrease with the increase in the content of cotton nanocrystals. This indicates that the zinc coating became less active and therefore more resistant to corrosion with the increase in the content of cotton nanocrystals, which is consistent with the results of R_p in Fig. 5. In Fig. 6 it can also be observed that the corrosion potential (E_{cor}) increases with the increase in the cotton nanocrystal content, changing from -1.11 V vs. SCE (addition of 1.0% v/v) to -1.08 V vs. SCE (addition of 7.5% v/v and 10.0% v/v). This increase in the E_{cor} is consistent with the finding that the increase in the content of cotton nanocrystals results in an increase in the corrosion resistance of the coating. However, it is not possible to distinguish the corrosion potentials of the coatings obtained in the presence of 7.5% v/v and 10.0% v/v of nanocrystals.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results data, as Nyquist and Bode plots obtained from the 0.5 M NaCl solution, are presented in Figs. 7 and 8, respectively. These

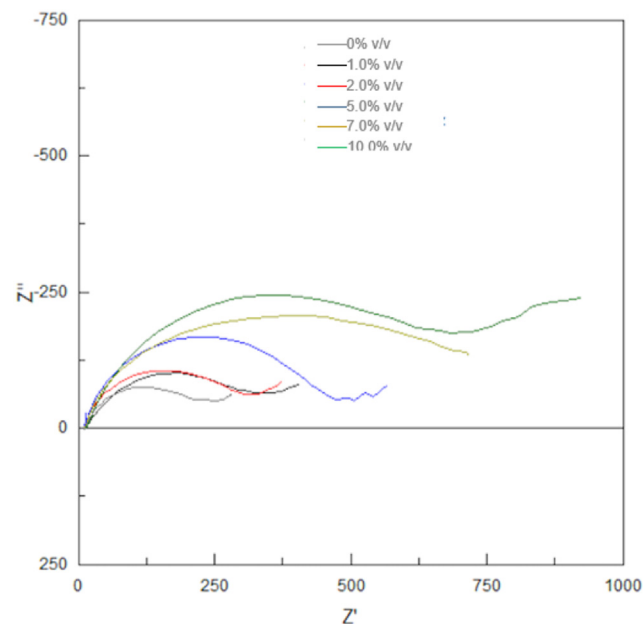


Fig. 7 – Nyquist plot in 0.5 M NaCl solution for zinc coatings obtained in the absence and presence of different concentrations of cotton nanofibers.

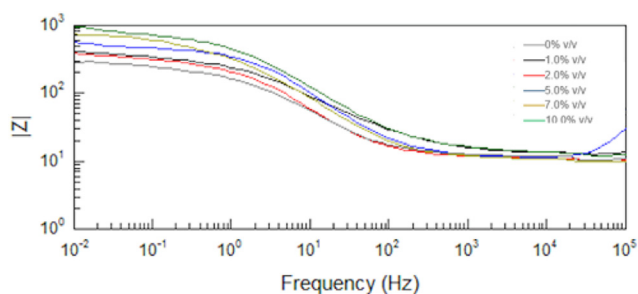


Fig. 8 – Bode plot in 0.5 M NaCl solution for zinc coatings obtained in the absence and presence of different concentrations of cotton nanocrystals.

diagrams correspond to the zinc coatings obtained in the absence and presence of different concentrations of cotton nanocrystals. The experimental data were analyzed according to the equivalent circuit model shown in Fig. 9.

Nyquist diagram in Fig. 7 corresponding to the Zn coatings obtained in the absence and presence of cotton nanocrystals exhibits a capacitive behavior with depressed loops. This is typical of a situation in which the metal dissolves under a corrosion product layer with the reduction in oxygen within the layer pores [38]. The presence of the semicircle at high frequencies observed in Fig. 7 is characteristic of Zn coating in a NaCl solution, and can be related to the zinc hydroxide chloride layer [28]. The diagram in Fig. 7 shows that the impedance modulus and the diameter of the semicircle increases with the addition of cotton nanocrystals in the bath deposition and that this increase is greater with the increase in the content of nanocrystals. In the Nyquist plots, the polarization resistance resembles the shape of a semicircle and consequently a larger diameter of this semicircle indicates a greater polarization resistance [39]. Therefore, Nyquist diagrams indicate improved corrosion resistance of the Zn coating with the addition of cotton nanocrystals and increasing the concentration of these particles increases the corrosion resistance of the coating.

The Bode ($\log |Z| = f(\log \omega)$) impedance diagrams in Fig. 8 illustrates that in the low frequency domain, the impedance values increase with the addition and with the increase in the concentration of cotton nanocrystals. This behavior can be clearly observed at frequency 0.01 Hz. Considering that the impedance in the low frequency end of spectrum ($Z_{f \rightarrow 0}$) is interpreted as polarization resistance [40], the Bode diagram as well as the Nyquist diagram show that the addition of cotton nanocrystals raises the polarization resistance and consequently decreases the corrosion rate of the Zn coating.

The results obtained through EIS, are consistent with the measures of mass loss and R_p obtained through the potentiodynamic polarization curves, which indicate that the addition of cotton nanocrystals in the bath deposition increases the corrosion resistance of Zn coating in 0.5 M NaCl solution and this improvement is more significant with the increase in the content of nanocrystals.

The effect of adding cotton nanocrystals to the bath deposition in improving the corrosion resistance of the zinc coating must be related to the morphology of the coating. As observed through the SEM micrographs (Fig. 1) and roughness

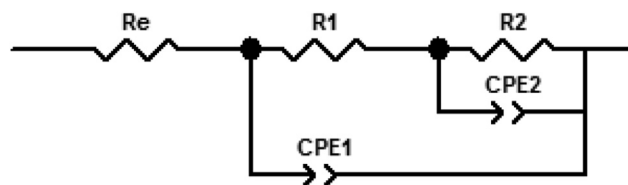


Fig. 9 – Equivalent circuit for impedance analysis where Re: solution resistance, CPE1: constant phase element, R1: charge transfer resistance, CPE2: capacitance of the coating, R2: resistance of the corrosion product.

measurements (Table 2), the addition of cotton nanocrystals makes the coating surface more compact and less rough and therefore there is a smaller surface area in contact with the corrosive solution, which favors the reduction of the corrosion rate. As seen in item 3.3, the nanometric dimension of the cotton nanocrystals probably allows them to fill the gaps and defects between the grains, thus resulting in a smaller surface area. In addition, filling gaps and defects also favors corrosion resistance as they act as active corrosion sites.

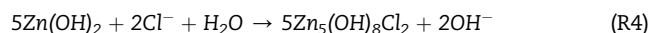
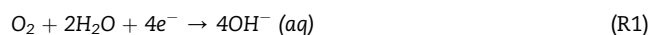
The refining of the grains caused by the addition of cotton nanocrystals may also have affected the behavior of the zinc coating in relation to corrosion. As seen in the introduction, it is possible that grain refining results in a more uniform distribution of current during corrosion thus inhibiting the occurrence of localized corrosion [12]. Cotton nanocrystals can also act as a physical barrier against the penetration of corrosive agents, thus increasing corrosion resistance. Due to their low solubility and low electrical conductivity, it is also possible that the presence of cotton nanocrystals helps to reduce the corrosion rate by reducing the active area of the surface in contact with the aggressive solution, in addition to the possibility of distracting the corrosion current [12,14].

As seen in item 3.2, the presence of the crystallographic planes can affect the corrosion resistance of the zinc coating. The presence of planes with higher packing density as the (002) favors corrosion resistance due to more compact surface planes, smoother surface, and less surface free energy [16]. As mentioned in the introduction, the increased corrosion resistance of zinc coating due to the addition of SPM nanoparticles is attributed to the increase in the presence of planes with a higher planar density. However, in the present work, as seen in item 3.2, it is not possible to state that the addition of nanocrystals favors the formation of a more compact texture. A decrease in the RTC of the (002) plane with the addition of nanocrystals was found. The filling of the gaps and defects of the coating in addition to the performance of nanocrystals as a physical barrier do not depend on their effect on the texture. This explains the fact that the addition of the nanocrystals cotton increases the resistance to corrosion, although it does not favor the formation of a more compact texture. These findings are consistent with the results obtained by Chandrasekar et al. [41] who found that the addition of piperonal in the deposition bath containing PVA increases the corrosion resistance of the Zinc coating, although it results in a significant decrease in the RTC plane of (002). This effect is attributed to the decrease in surface roughness that predominates over the texture effect.

It is possible that the addition of cotton nanocrystals favors the formation of corrosion products that together with these

nanocrystals form a protective barrier against corrosion. It has been reported that the presence of inert nanoparticles, such as SiO₂ [42], and SPM — polystyrene (core) and polyethylene oxide (shell) — [16], the formation of corrosion products such as zinc hydroxide chloride — Zn₅(OH)₈Cl₂H₂O — which acts as a passive film, therefore increasing the corrosion resistance of the coating. In the presence of nanoparticles such as those of SiO₂ and SPM it has been suggested [16,42] that they act as a support for zinc hydroxide chloride making this film protective against corrosion.

It is likely that zinc hydroxide chloride could be formed in the zinc coating analyzed in the present work. In a 0.6 M NaCl solution, therefore, with a concentration similar to that used in the present work [43], the formation of zinc hydroxide chloride — Zn₅(OH)₈Cl₂H₂O — was identified. In a NaCl solution, the zinc corrosion process occurs through two partial reactions, the cathodic oxygen reduction reaction (R1) and the anodic Zn dissolution reaction (R2). It can be expected that the formation of zinc hydroxide occurs through the reaction between the Zn cation and the hydroxyl anion (R3). Zinc hydroxide chloride is formed with the migration of chloride anions to the anodic site, where these anions react with zinc hydroxide (R4) [43,44].



In order to form zinc hydroxide chloride with a corrosion protection capacity, it is necessary that the zinc coating be immersed in the NaCl solution for a certain time [45]. Hashimoto et al. [42] found that zinc hydroxy chloride acts as a protective film against corrosion on a Zn-SiO₂ composite subjected to a cycle of wet period, dry period and 0.5 wt% NaCl solution spray for 1 h. According to these authors, SiO₂ particles stimulate the formation and support this corrosion product. However, the presence of zinc hydroxy chloride was only identified after 30 cycles. It has been reported [16] that the corrosion rate of zinc coating in 5 mol/L NaCl solution decreases with the incorporation of SPM nanoparticles when the coating is immersed in the solution for 24 h. This effect is attributed to the formation of the zinc hydroxide chloride that acts as protective layer. However, at the beginning of the electrochemical test (after the fixing of the open circuit potential (OCP)) when there was not enough time to form this layer, the corrosion rate of the coating increases with the incorporation of the nanoparticles. In the present work, the results of the electrochemical tests were obtained after the coating was immersed in the NaCl solution for a short period of time (30 s), which was probably not sufficient to form the zinc hydroxide chloride that acts as protective layer. Therefore, these results show that the incorporation of cotton nanocrystals increases the corrosion resistance of zinc

coating even in the absence of the protective layer of zinc hydroxidechloride.

In a future work, the effect of corrosion products on the corrosion resistance of the coating containing cotton nanocrystals will be analyzed through XPS and X-Ray diffraction.

As previously seen, in order for the incorporation of ceramic oxide nanoparticles and SPM polymeric nanoparticles to result in the increased corrosion resistance of the zinc coating, the addition of surfactant or wetting agent in the deposition bath is necessary to inhibit the agglomeration of the nanoparticles in the bath deposition. However, the results obtained show that the amount of cotton nanocrystals incorporated in the zinc coating was sufficient to significantly increase the corrosion resistance of the coating, even without the addition of a surfactant in the deposition bath. In a future work, how the presence of surfactants in the deposition bath affects the incorporation of cotton nanocrystals in the zinc coating will be analyzed.

4. Conclusions

In the present work, how the addition of cotton nanocrystals to the deposition bath affects the deposition efficiency and the characteristics of the zinc coating was examined.

The addition of nanocrystals produced a coating with a fine-grained structure and a more compact surface, which is demonstrated by the decrease in roughness.

Mass loss, potentiodynamic polarization and EIS measurements show that the zinc coating obtained in the presence of cotton nanocrystals increases the corrosion resistance of the Zn coating in 0.5 wt. % NaCl solution. Furthermore, corrosion resistance increases with the increase in the content of the added nanocrystals.

The addition of cotton nanocrystals to the bath deposition increases the current efficiency with a consequent decrease in energy consumption.

The addition of cotton nanocrystals reduces the hardness of the zinc coating. The hardness decreases with an increase in the concentration of cotton nanocrystals in the bath deposition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Carolina da S. Lopes reports financial support was provided by Foundation for Research Support of Bahia State. Carlos A. C. de Souza reports financial support was provided by Federal University of Bahia. Isabel C. Rigoli reports financial support was provided by Federal University of Bahia. Claudia L. F. da Rocha reports financial support was provided by Federal University of Bahia. Carolina da S. Lopes reports financial support was provided by Salvador University. Carlos A. D. Rovere reports financial support was provided by Federal University of Sao Carlos.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Bahia State Research Support Fund (FAPESB) for financial support for completing that work. Special thanks to the teachers of the Department of Science and Technology of Materials and laboratories of the Institute of Chemistry and Nuclear Physics Institute of UFBA by ongoing collaboration in conducting the tests.

REFERENCES

- [1] Jingjing L, Zhanqian S, Dagang L, Shibin S, Yong G. Cotton cellulose nanofiber-reinforced high density polyethylene composites prepared with two different pretreatment methods. *Ind Crop Prod* 2014;59:318–28.
- [2] Gül H, Uysal M, Akbulut H, Alp A. Effect of PC electrodeposition on the structure and tribological behavior of Ni–Al₂O₃ nanocomposite coatings. *Surf Coating Technol* 2014;258:1202–11.
- [3] Walsh FC, Wang S, Zhou N. The electrodeposition of composite coatings: diversity, applications and challenges. *Curr Opin Electrochem* 2020;20:8–19.
- [4] Sajjadnejad M, Ghorbani M, Afshar A. Microstructure-corrosion resistance relationship of direct and pulse current electrodeposited Zn–TiO₂ nanocomposite coatings. *Ceram Int* 2015;41:217–24.
- [5] Praveen BM, Venkatesha TV. Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings. *Appl Surf Sci* 2008;254:2418–24.
- [6] Daniyana AA, Umoreua LE, Popoolab API, Fayomi OSI. Comparative studies of microstructural, tribological and corrosion properties of Zn–TiO₂ and Zn–TiO₂–WO₃ nanocomposite coatings. *Results Phys* 2017;7:3222–9.
- [7] Fayomi OSI, Popoola API, Olorunniwo OE. Structural and properties of Zn–Al₂O₃–SiC nano-composite coatings by direct electrolytic process. *J Adv Manuf Technol* 2016;87:389–98.
- [8] Ghorbani M, Salehi F, Razavizadeh O. Enhanced hardness and corrosion resistance of Zn/SiO₂ films by electrodeposition. *J Electrochem Soc* 2015;162:480–5.
- [9] Sajjadnejad M, Omidvar H, Javanbakht M, Pooladi R, Mozafari A. Direct current electrodeposition of Zn and Zn–SiC nanocomposite coatings. *Surf Coat Int J* 2014;42:1–6.
- [10] Sajjadnejad M, Mozafari A, Omidvar H, Javanbakht M. Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and Zn–SiC nanocomposite coatings. *Appl Surf Sci* 2014;300:1–7.
- [11] Rekha MY, Srivastava C. Microstructure and corrosion properties of zinc-graphene oxide composite coatings. *Corrosion Sci* 2019;152:234–48.
- [12] Azar MMK, Gujtapeh HS, Rezaei M. Evaluation of corrosion protection performance of electroplated zinc and zinc-graphene oxide nanocomposite coatings in air saturated 3.5 wt. % NaCl solution. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspect* 2020;601:125051–62.
- [13] Venkatesha TV, Chandrappa KG. Effect of surfactants on co-deposition of B4C nanoparticles in Zn matrix by electrodeposition and its corrosion behavior. *Surf Coating Technol* 2012;206:2249–57. 2012.
- [14] Alipour K, Nasirpour F. Effect of morphology and surface modification of silica nanoparticles on the electrodeposition and corrosion behavior of zinc-based nanocomposite coatings. *J Electrochem Soc* 2019;166:D1–9.
- [15] Hovestad A, Heesen R, Janssen LJJ. Electrochemical deposition of zinc–polystyrene composites in the presence of surfactants. *J Appl Electrochem* 1999;29:331–8.
- [16] Boshkov N, Boshkova N. Application of PEO₇₅PPO₃₀PEO₇₅ stabilised polymeric micelles for improved corrosion resistance of composite zinc coatings. *Transact IMF* 2017;95:316–20.
- [17] Koleva DA, Boshkov N, Bachvarov V, Zhan H, de Wit JHW, Van Breugel K. Application of PEO₁₁₃–b-PS₂₁₈ nano-aggregates for improved protective characteristics of composite zinc coatings in chloride-containing environment. *Surf Coating Technol* 2010;204:3760–72.
- [18] Boshkov N, Tsetkova N, Petrov K, Avdeev G, Tsvetanov Ch, Raichevsky G, et al. Corrosion behavior and protective ability of Zn and Zn–Co electrodeposits with embedded polymeric nanoparticles. *Appl Surf Sci* 2008;254:5618–25.
- [19] Martins MA, Teixeira EM, Correia AC, Ferreira M, Mattoso LHC. Nanofibras de celulose obtidas a partir de algodão comercial. In: *Proceedings of VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio*; 2012. p. 237–9. Fortaleza, Brasil.
- [20] Li J, Song, Li D, Shang S, Guo Y. Cotton cellulose nanofiber-reinforced high density polyethylene composites prepared with two different pretreatment methods. *Ind Crop Prod* 2014;59:318–28.
- [21] Almeida MD, Rovere CAD, Lima LRPDA, Ribeiro V, Souza CAC. Glycerol effect on the corrosion resistance and electrodeposition conditions in a zinc electroplating process. *Mater Res Ibero-AM J* 2019;22:1–13.
- [22] Santana LL. *Preparação e caracterização de nanocompósitos de proteína isolada de soja reforçados com nanocristais de celulose extraídos da casca de soja e da fibra de algodão* [Dissertation]. Salvador: Graduate Program in Chemical Engineering of Federal University of Bahia; 2016.
- [23] Bérubé LPA. Quantitative method of determining the degree of texture of zinc electrodeposits. *J Electrochem Soc* 1989;136:2314–5.
- [24] Soares ME, Souza CAC, Kuri SE. Corrosion resistance of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled flow and gelatin additive. *Surf Coating Technol* 2006;201:2953–9.
- [25] Lins VFC, Castro MMR, Araújo CR, Oliveira DB. Effect of nickel and magnesium on zinc electro-winning using sulfate solutions. *Braz J Chem Eng* 2011;28:475–82.
- [26] Mouanga M, Ricq L, Douglade G, Douglade J, Berçot P. Influence of coumarin on zinc electrodeposition. *Surf Coating Technol* 2006;201:762–7.
- [27] Jingxian Y, Yongyan C, Hanxi Y. The influences of organic additives on zinc electrocrystallization from KCl solutions. *J Electrochem Soc* 1999;146:1789–93.
- [28] Mouanga M, Ricq L, Douglade J, Berçot P. Corrosion behaviour of zinc deposits obtained under pulse current electrodeposition: effects of coumarin as additive. *Corrosion Sci* 2009;51:690–8.
- [29] Ramanauskas R. Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion. *Appl Surf Sci* 1999;153:53–64.
- [30] Ramanauskas R, Juškėnas R, Kaliničenko A, Garfias-Mesias ALF. Microstructure and corrosion resistance of electrodeposited zinc alloy coatings. *J Solid State Electrochem* 2003;8:416–21.
- [31] Jantaping N, Schuh CA, Boonyngrameeray Y. Influences of crystallographic texture and nanostructural features on corrosion properties of electrogalvanized and chromate conversion coatings. *Surf Coating Technol* 2017;329:120–30.
- [32] Hamid ZA, Ghayad IM. Characteristics of electrodeposition of Ni-polyethylene composite coatings. *Mater Lett* 2002;53:238–43.

- [33] Mokabber T, Rastegari S, Razavizadeh H. Effect of electroplating parameters on properties of Zn–nano-TiO₂ composite coatings. *Surf Eng* 2013;29:41–5.
- [34] KiLam C, Cheung HY, Kin Tl, Min Zhou LI, Wai Ho M, Hui D. Cluster size effect in hardness of nanoclay/epoxy composites. *Compos Bull Eng* 2005;36:263–9.
- [35] Roventi G, Bellezze T, Frates R. Electrodeposition of Zn–SiC nanocomposite coatings. *J Appl Electrochem* 2013;43:839–46.
- [36] Tulio PC, Rodrigues SEB, Carlos IA. The influence of SiC and Al₂O₃ micrometric particles on the electrodeposition of ZnNi films and the obtainment of ZnNi–SiC and ZnNi–Al₂O₃ electrocomposite coatings from slightly acidic solutions. *Surf Coating Technol* 2007;202:191–9.
- [37] Baik DS, Fray DJ. Electrodeposition of Zn from high acid zinc chloride solutions. *J Appl Electrochem* 2001;31:1141–7.
- [38] Vlasa A, Varvara S, Pop A, Bulea C, Muresan LM. Electrodeposited Zn–TiO₂ nanocomposite coatings and their corrosion. *J Appl Electrochem* 2010;40:1519–27.
- [39] Jüttner K, Lorenz WJ, Kendig MW, Mansfeld F. Electrochemical impedance spectroscopy on 3-D inhomogeneous surfaces: corrosion in neutral aerated solutions. *J Electrochem Soc* 1988;135:332–9.
- [40] Anwar S, Zhang Y, Khan F. Electrochemical behaviour and analysis of Zn and Zn–Ni alloy anti-corrosive coatings deposited from citrate baths. *RSC Adv* 2018;8:28861–73.
- [41] Chandrasekar MS, Shanmugasigamani, Pushpavanam M. Synergetic effects of pulse constraints and additives in electrodeposition of nanocrystalline zinc: corrosion, structural and textural characterization. *Mater Chem Phys* 2010;124:516–28.
- [42] Hashimoto S, Abe M. The characterization of electrodeposited Zn–SiO and composites before and after corrosion test. *Corros Sci* 1994;36:2125.
- [43] Mouanga M, Berçot P, Rauch JY. Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: corrosion layer characterization. *Corros Sci* 2010;52:5984–92.
- [44] Chen ZY, Persson D, Leygraf C. Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc—effect of CO₂ and SO₂. *Corros Sci* 2008;50:111–23.
- [45] Ferreira Jr JM, Oliveira M, Trindadeb GF, Santos LCL, Tomachukd CR, Baker MA. Development and characterisation of zinc oxalate conversion coatings on zinc. *Corros Sci* 2018;137:2013–32.

Available online at www.sciencedirect.com

jmr&t
Journal of Materials Research and Technology
journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmrt



Original Article

Electrodeposited Zn-soybean nanocrystal composite coatings: an effective strategy to produce cheaper and corrosion resistant Zn composite coatings



Carolina da Silva Lopes ^{a,**}, Carlos Alberto Della Rovere ^{b,*},
Isabel Cristina Rigoli ^c, Claudia Lisiane Fanezi da Rocha ^d,
Carlos Alberto Caldas de Souza ^a

^a Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brazil

^b Laboratório de Corrosão Munir Rachid, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brazil

^c Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brazil

^d Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 May 2022

Accepted 17 July 2022

Available online 5 August 2022

Keywords:

Electrodeposition

Zn coating

Soybean nanocrystals

Corrosion

Roughness

ABSTRACT

Zn-soybean nanocrystal composite coating was produced through electrodeposition. The coatings were obtained in the absence and presence of different concentrations of soybean nanocrystals obtained through the bleaching process with a sodium hypochlorite (NaClO) solution and hydrolysis in a sulfuric acid solution. The effect of nanocrystal addition on the coating characteristics was analyzed through scanning electron microscopy (SEM), roughness measurements, hardness measurements, corrosion resistance evaluation and current efficiency determination. Corrosion resistance was evaluated at 0.5 wt% NaCl solution through mass loss and electrochemical measurements. The results obtained indicate that the presence of soybean nanocrystal reduces the hardness, but increases the corrosion resistance of the Zn coating and this effect is related to the decrease in the roughness of the coating.

© 2022 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

The development of coatings consisting of a metallic matrix obtained by electrodeposition and nanoparticles of ceramic or

polymeric materials has aroused growing interest due to the high corrosion resistance and hardness that these coatings can achieve. It has been found [1–8] that obtaining a zinc coating containing ceramic nanoparticles is an effective alternative to increase the corrosion resistance of a Zn coating

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: carolinalops@gmail.com (C. da Silva Lopes), rovere@ufscar.br (C.A. Della Rovere).

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.110>

2238-7854/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

deposited on a steel substrate. Zinc has a uniform corrosion rate several times higher than steel [9]. Therefore, it is possible to significantly increase the corrosion resistance of zinc while maintaining its ability to exercise cathodic protection of the steel substrate.

The increased corrosion resistance of Zn coating with the incorporation of nanoparticles such as graphene oxide (GO) [1,2], SiO₂ [3], SiC₄, TiO₂ [5,6], Al₂O₃ [7] and ZrO₂ [8] is mainly attributed to the increased compactness of the coating and the formation of a physical barrier caused by the presence of nanoparticles. The increase in compactness is related to the filling of defects in the coating by nanoparticles [10,11] and the increase in the nucleation rate in the zinc coating due to the presence of nanoparticles [1]. Given their high impermeability, ceramic nanoparticles act as a physical barrier against the penetration of agents that favor corrosion, such as oxygen [12]. The incorporation of ceramic nanoparticles in the Zn coating, as with GO, can also result in a significant increase in the mechanical strength and hardness of the coating with the nanoparticle acting as a reinforced element [13].

The incorporation of ceramic nanoparticles in the Zn coating presents an important limitation because of the relatively high cost of these nanoparticles. An alternative to ceramic nanoparticles is the addition of particles obtained from agricultural waste, which are relatively cheap natural polymers.

Due to its low cost, abundance, biodegradability and biocompatibility, agricultural waste is a promising product for use in several applications and it has aroused interest among researchers. Among these applications are materials for energy technology and discontinuous phase in emerging matrices. As materials for energy technology, the following applications can be mentioned: source of hard carbon to be used as anodes in sodium-ion battery and potassium-ion battery [14]; source to synthesize Mg₂Si- and SiC-based thermoelectric materials [15]; use as triboelectric nanogenerator [16]; silicon anodes and sulfur cathodes for lithiated Si-S batteries [17]; polymer electrolyte for sodium ion batteries [18], Li-O₂ batteries [19], and potassium batteries [20]; water evaporation and purification components [21]; solid electrolyte for dye sensitized solar cells [22]; and material for quasi-solid-stater electrolytes in aqueous dye-sensitized solar cells [23].

In relation to the emerging matrix, the use of agricultural waste as raw material for the production of silicon-based materials and carbon enriched materials used in metal matrix, polymer matrix and ceramic matrix has shown promise [24]. Several agricultural residues, after undergoing appropriate treatment, have shown satisfactory behavior as reinforcement of matrix metal, among them rice hull ash which, when incorporated in matrices constituted by aluminum alloys, increases the hardness, mechanical resistance and wear resistance of matrix [25–28]. Also been found to be promising is the use of rice hulls to manufacture porous silica monoliths [28], and as a source of amorphous silica used as components of macroporous SiOC/SiO₂ ceramic nanocomposites [29].

The use of cellulose nanocrystals (CWs) obtained from agricultural residues as a discontinuous polymer matrix phase has aroused increasing interest among researchers. Examples of the addition of CWs in the polymeric matrix

include the following: the addition of cotton CWs in Polyurethane matrices, which increases the Young's modulus and the storage modulus of matrices [30], the addition of CWs in polyvinyl acetate adhesive improved the elastic stiffness of the joints and the bond quality [31], and the addition of CWs in high density polyethylene matrix increasing the maximum tensile strength up to 42% [32].

Due to their nanometric dimension, non-toxic character, biodegradability, and biocompatibility, cellulose nanocrystals (CWs) are considered promising as a discontinuous phase of composites. Furthermore, using these nanocrystals in a Zn coating may represent a new application for agricultural products from which these nanoparticles are obtained.

It has been found [33] that the incorporation of polymeric nanoparticles of PTEF (polytetrafluoroethylene) in a Ni coating increases the corrosion resistance of the coating by filling the pores of the coating, thus increasing its compactness. Therefore, it is interesting to study the effect of the addition of CWs obtained from natural products, considering that the addition of these nanocrystals can also decrease porosity and increase the compactness of the coating. In a prior study [34], the effect of the addition of nanocrystals obtained from cotton fiber on the corrosion resistance of Zn coating was evaluated, and it was found that the presence of these nanocrystals significantly increases the corrosion resistance of the coating.

Cellulose nanocrystals (CWs) obtained from soybean hulls can become an important alternative for the use of this residue and, consequently, add value to soybean production [35]. Soybean hulls are a residue from the soybean oil extraction process, which is produced in large quantities in several countries, including Brazil. This residue has a relatively low cost of production and is obtained from an abundant and renewable product. The world production of soybean (2020/2021 crop) is estimated at 362,947 million tons and that of Brazil at 135,409 million tons [36], with each ton of soy yielding around 20 kg of hulls (2%) [37]. Soy hulls are generally used in animal feed, however, a significant amount of this residue is not used [38].

In the process of obtaining CWs from soybean hulls, the bleaching step is performed to isolate cellulose by removing components such as lignin and hemicellulose. This process is usually carried out by acid hydrolysis in a sulfuric acid solution with the addition of hydrogen peroxide or sodium hypochlorite. The acid hydrolysis breaks the disordered and amorphous parts of the cellulose, releasing the more resistant crystalline nanosized domains. The CWs obtained by this method exhibit aspect ratio, high crystallinity, specific surface area and exhibit great potential as reinforcement in nanocomposite with polymeric matrix [35].

It has been found [38] that the addition of CWs obtained from soybean hulls significantly increases the mechanical strength of a rubber matrix. This effect is attributed to the high aspect ratio and the stiffness of the percolating nanoparticles network formed within the polymer matrix. However, the nanocrystals in nanocomposites consisting of metallic coatings have not been analyzed.

This paper aims to investigate how the galvanostatic deposition efficiency and the characteristics of the electro-deposited Zn coating on a steel substrate are affected by the incorporation in the coating of nanocrystals obtained from

soybean hulls. The effect of incorporating nanocrystals on the structure of the coatings, morphology, hardness, and corrosion resistance is analyzed.

2. Material and methods

2.1. Generation and characteristics of the soybean nanocrystals

Obtaining soybean nanocrystals involved a mercerization process with a solution of NaOH 2% (m/m), bleaching process with sodium hypochlorite (NaClO) solution and hydrolysis in a sulfuric acid solution [39].

After being crushed in a knife mill, the soybean hulls were washed with water at 50 °C for 50 min and dried in an air circulation oven at 60 °C for 24 h. After this treatment, the fibers underwent a mercerization process with a 2% NaOH solution (m/m) for 1 h.

After washing and drying, the fiber was submitted to the first stage of the treatment, which consisted of the mercerization process with a 2% NaOH solution (m/m) for 1 h. Then, the fiber was washed with distilled water until the filtering solution reached neutral pH (pH = 7). The fiber was again dried for a period of 24 h at a temperature of 60 °C.

In the bleaching process that followed mercerization, the fibers were treated in a solution of sodium hypochlorite (NaClO) and a buffer solution [35]. The bleached soybean was hydrolyzed in a 56% v/v H₂SO₄ solution at 50 °C for 50 min at a rotation of 1.700 RPM. A proportion of 1.0 g of fiber for every 30 ml of H₂SO₄ solution was used.

The hydrolysis product was centrifuged at 3400 RPM, then successively washed until the appearance of turbidity in the supernatant solution, which corresponds to the dispersion of the nanocrystals. The nanocrystal suspension was then separated, filtered and then subjected to dialysis until it reached pH 7.0 and subsequently stored under refrigeration.

Table 1 lists the characteristics of the soybean nanocrystals used in the present work.

2.2. Electrolyte and electrodeposition process

Zinc deposits were obtained from an acid deposition bath (pH 4.8) with the following composition [40]: 0.10 mol/L ZnCl₂, 2.80 mol/L KCl, and 0.32 mol/L H₃BO₃. In the deposition bath, different concentrations of soybean nanocrystals were added (1.0% v/v; 2.0% v/v; 5.0% v/v; 7.5% v/v; 10% v/v) without stirring and at room temperature. It was found that with the addition of a soybean nanocrystal content greater than 10% v/v, the coating did not adhere to the substrate. The deposits were deposited on an AISI 1020 carbon steel substrate at a current density of 20 mA/cm⁻², for 34 min at room temperature.

Table 1 – Characteristics of the soybean nanocrystals.

Crystallinity Index (%)	Zeta potential (mV)	L (nm)	D (nm)	(L/D)
67.15	-20.40	301.85	12.33	25.83

2.3. Corrosion studies

The effect of soybean nanocrystals on the corrosion resistance of Zn coating was evaluated through gravimetric tests and electrochemical tests in 0.5 mol/L NaCl solution (pH around 6.7).

The gravimetric test involved measurements of mass loss. The deposits obtained in the absence and presence of different concentrations of nanocrystals were immersed in the corrosive solution for 14 h. After immersion in the corrosive solution, the sample was immersed in a 1.36 mol/L solution of amino acetic acid [40] to remove the corrosion products. Then, the sample was dried and weighed.

The corrosion rate (CR) in mm per year was obtained from the following relationship [40]:

$$CR = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (1)$$

where: K is a constant (for CR mm/year, $K = 8.76 \times 10^4$); W is the mass loss (g); A is the exposed area (cm²); T is the immersion time; (h) D was considered the density of pure zinc.

Electrochemical measurements were obtained using an AUTOLAB Potentiostatic & Galvanostatic model PGSTAT 100 instrument, using Autolab software NOVA 1.7. These measurements involved getting potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). These measurements were started after the sample remained immersed in the corrosive solution for 3 min. In order to ensure good reproducibility of the experimental data, a minimum of three sets of electrochemical measurements for each sample were recorded and an average value was considered.

As reference electrode and auxiliary electrode, Hg/Hg₂Cl₂ (saturated calomel electrode - SCE) and graphite were used, respectively. The potentiodynamic polarization curves were obtained at a scan rate of 10 mV s⁻¹ in the anodic direction. The initial and final sweep potentials were respectively -1.15 V and -0.95 V vs. SCE. The polarization resistance (Rp) values were obtained next to the corrosion potential (overpotential of 10 mV) from the inverse of the slope of a plot of the potential versus the current density. Measurements were made in triplicate.

The EIS measurements were performed at the corrosion potential over a frequency range of 100 kHz to 10 mHz using a 10 mV amplitude of the sinusoidal voltage.

2.4. Characterization of zinc coating

Micrographs of the surface of the zinc deposit were obtained using a JEOL JSM – 6610LV scanning electron microscope.

The roughness of the deposit was analyzed using rugozimeter Shimadzu Mitutoyo, series SJ410, where the peaks and troughs are measured. The parameters obtained were: Rt (roughness total) and Ra (roughness average). As it is a very specific measurement, it was decided to consider the average roughness in this study, therefore there were three parallel measurements on the same surface and the average value of the three was considered. A microdurometer (Model Shimadzu microdurometer – HMV series) was used to measure the Vickers microhardness of the coating, carried out with a

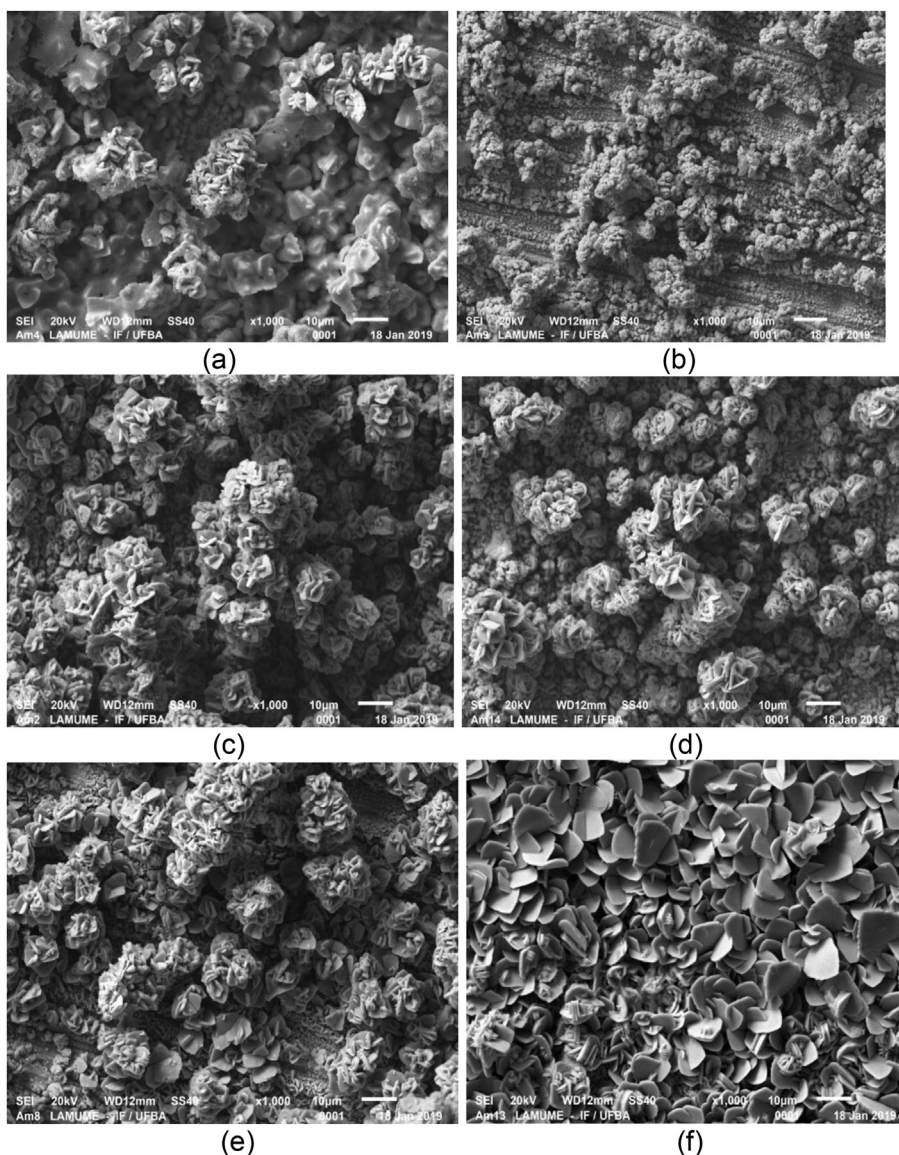


Fig. 1 – SEM images of zinc coatings obtained in the absence (a) and in the presence of different levels of soybean nanocrystals: 1.0% v/v (b); 2.0% v/v (Fig. 1(c)); 5.0% v/v (d); 7.5% v/v (e); 10% v/v (f).

load of 50 g and time of load of 15 s. Measurements were made in triplicate.

2.5. Deposition efficiency

The current efficiency (% CE) which indicates the efficiency of the galvanostatic deposition was obtained through the following relationship [41]:

$$(\% E) = 100 \times \left(\frac{mr}{mc} \right) \tag{4}$$

where *mr* is the mass of the Zn coating and *mc* is the theoretical mass calculated by the following equation:

$$mc = \frac{t_i \times M_i \times I}{n_i \times C_i \times F} \tag{5}$$

where *t_i* is the deposition times, *M_i* is the atomic mass of that element (g mol⁻¹), *I* is the deposition current (A), *n_i* is the

number of electrons transferred per atom of metal, *C_i* is the weight fraction (1 to Zn coating), and *F* is Faraday’s constant.

The *mc* (obtained using the Faraday’s law) can be related to the thickness of the deposit by following ratio:

$$t = mc / d_{ZnS} \tag{6}$$

where *t* is the coating thickness, (5 μm); *d_{Zn}* is the zinc density, (7.14 g cm⁻³); *S* is the surface area on which the deposition occurred.

Energy consumption (kWh/ton), *EC*, was obtained through the following equation [42]:

$$EC = \frac{V_m \times 8.4 \times 10^5}{10 \times CE} \tag{7}$$

where *V_m* is the average potential (V) and *CE* the current efficiency (%).

3. Results and discussion

3.1. Effect of the addition of soybean nanocrystals on the morphology of zinc coating

SEM micrographs of the Zn coatings in the absence and presence of soybean nanocrystals are shown in Fig. 1.

Fig.1(a) shows that Zn coating consists of hexagonal crystals parallel with the substrate, which is typical of a Zn coating without an additive obtained under DC conditions [5]. With the addition of soybean nanocrystals in the deposition bath, SEM micrographs show that the crystals tend to orient themselves perpendicular to the surface. This effect has been observed [43] with the incorporation of TiO₂ nanoparticles in the Zn coating and has been attributed to a lower concentration of Zn²⁺ ions on the lateral surfaces of the deposit in relation to the upper surface of the deposit, which results in growth in perpendicular direction to the surface. This lower concentration of Zn ions on the lateral surfaces of the deposit is related to the formation of deficient areas of these ions at the electrode surface due to the presence of nanoparticles in the DC electrodeposition.

With the addition of 1.0% v/v of soybean nanocrystals in bath deposition nanocrystals, the SEM images (Fig. 1(b)) reveal that the Zn coating is made up of two layers, an inner layer with smaller grains and with the presence of cracks, and an outer layer, which is characterized by the presence of polyhedral crystals (Fig. 1(b)). This morphology observed in the inner layer was also observed for Zn–Co coating [44]. With the increase in the concentration of nanocrystals (Fig. 1(c)–(e)) in the bath deposition, the presence of the inner layer decreases, and the crystals start to present the shape of platelets. For a concentration of 10.0 v/v % of soybean nanocrystals, the presence of a single layer with platelet-shaped crystals is observed (Fig. 1(f)).

The effect of the incorporation of soybean nanocrystals in the Zn coating may be related to the alteration in the heterogeneous nucleation rate caused by the incorporation of the nanocrystals. The presence of an inner layer formed from nucleation on the steel substrate and an outer layer in Zn–Co coating were also found [44]. This morphology is attributed to a higher nucleation rate of Zn–Co nuclei on the inner layer in relation to the nucleation rate of these nuclei on the steel substrate, which results in the formation of the outer layer. It has been proposed [6] that TiO₂ nanoparticles act as heterogeneous nucleation sites in the Zn coating which increases

the nucleation rate. Therefore, in the present work, a possible increase in the nucleation rate on the Zn layer, resulting in the formation of the outer layer, can be attributed to the role of the soybean nanocrystal as a heterogeneous nucleation site, thus increasing the nucleation rate. It is possible that with the increase in the concentration of nanocrystals and the consequent increase in the nucleation rate, the crystals start to present a more homogeneous shape, as can be seen in coatings formed from the concentration of 10.0 v/v% of nanocrystals (Fig. 1(f)).

3.2. Effect of the addition of soybean nanocrystals on the roughness and hardness of the zinc coating

The variation in the surface average roughness and hardness of a Zn coating obtained in the absence and presence of different concentrations of soybean nanocrystals are shown in Table 2. These results show that the addition of 1% v/v of the nanocrystal is enough to reduce the microhardness of the coating, and with the increase in this concentration the microhardness starts to decrease slightly.

The decrease in roughness indicates that the addition of soybean nanocrystals results in the presence of a smoother surface with fewer defects. It is possible that the nanocrystals, due to their nanometric dimension, fill the gaps and defects present on the coating surface resulting in a more uniform surface and therefore, less rough. It is also possible that the formation of a more uniform coating is related to the performance of the nanocrystal as a nucleation site [1]. With the addition of the soybean nanocrystals in the deposition bath, these nanocrystals act as nucleation sites, thus increasing the nucleation rate of the zinc coating, which inhibits nuclei growth, resulting in greater grain refining and a more compact deposit with a more uniform surface.

Regarding hardness, the results in Table 2 show that there is a decrease in microhardness with the addition of the nanocrystals, and this decrease is intensified with the increase in concentration. The increase in hardness of a Zn coating with the addition of nanoparticles has been observed with the addition of different ceramic nanoparticles such as SiO₂, TiO₂, and graphene [3,6]. This effect is attributed to the formation of a network of high hardness nanoparticles, which inhibits the deformation of the metallic matrix (particle-strengthening) [3]. Grain refining (Hall-Petch effect) and dispersion-strengthening [45] are also related to increased hardness. An increase in the hardness of Ni coating with the addition of polyethylene nanoparticles has also been found, and this effect is attributed to grain refining and dispersion-strengthening [46].

It is possible that the addition of the soybean nanocrystals causes grain refining, thus increasing the grain boundary area with the consequent increase in hardness. It is also possible that the soybean nanocrystals, due to their small size, interact with the dislocations thus increasing hardness due to dispersion-strengthening. However, the effect of the formation of a network of particles with low hardness prevails due to the addition of the soybean nanocrystals, which results in a decrease in the hardness of the coating. The hardness of the nanocomposite also depends on the interfacial bonding strength between the nanoparticle and the matrix, as a weak

Table 2 – Roughness and Vickers microhardness of the Zn coating in the absence and presence of different soybean nanocrystal concentrations.

Nanocrystal Concentration (% v/v)	Microhardness (Kgf/mm ²)	Roughness (μm)
0	84.7 ± 3.10	6.5 ± 0.070
1.0	71.6 ± 2.90	4.95 ± 0.060
2.0	70.6 ± 3.0	3.46 ± 0.065
5.0	70.3 ± 3.0	3.45 ± 0.060
7.5	70.1 ± 3.10	2.78 ± 0.060
10	69.0 ± 2.9	0.49 ± 0.065

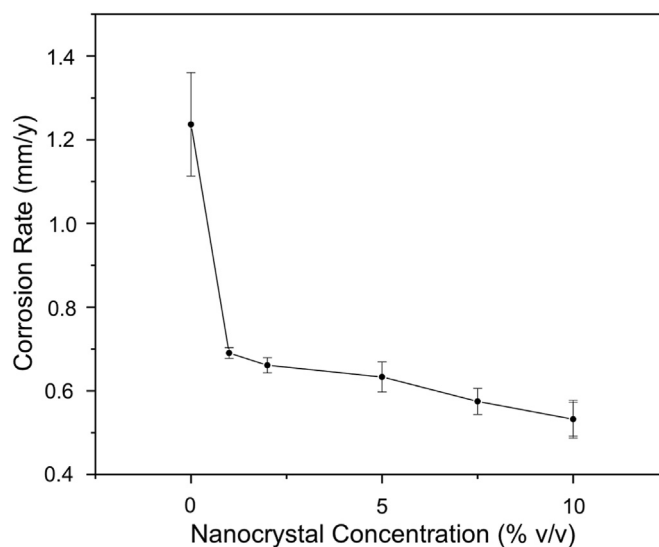


Fig. 2 – Corrosion rate in the 0.5 mol/L NaCl solution (immersion for 14 h) of the Zn coatings obtained in the absence and in the presence of different concentrations of soybean nanocrystals added in the bath deposition.

bond results in the bonding of the nanoparticle at the interface when an external charge is applied, thus preventing the presence of the nanoparticle from increasing the hardness of the coating [47]. Therefore, it is possible that the presence of weak interfacial bonding strength between the soybean nanocrystals and the matrix zinc collaborate to reduce the hardness of the coating. Decreased hardness generally indicates lower abrasion wear resistance. Therefore, soybean nanocrystals should be added when the abrasion wear resistance of the Zn coating is not an important factor.

3.3. Corrosion resistance evaluation

The effect of the addition of soybean nanocrystals on the corrosion resistance of Zn coating was analyzed using mass loss measurements and electrochemical techniques, which involved obtaining potentiodynamic polarization curves, resistance of polarization and impedance spectroscopy measurements.

Figure 2 shows the results of the corrosion rate obtained from the mass loss tests in NaCl 0.5 mol/L solution. These results were obtained in the absence and presence of different concentrations of soybean nanocrystals. The corrosion rate values indicated that the addition of nanocrystals increased the corrosion resistance of the Zn coating in the 0.5 mol/L NaCl solution, and this increase is greater with increasing concentrations of nanocrystals.

The values of the polarization resistance, R_p , obtained from the potentiodynamic polarization curves are shown in Fig. 3. This shows that the addition of the nanocrystals to the deposition bath increases the polarization resistance, indicating an increase in the corrosion resistance of the Zn coating, and this increase is greater with increasing concentrations of nanocrystals.

Typical curves of potentiodynamic polarization in 0.5 mol/L NaCl of Zn coatings obtained in the presence of various concentrations of soybean nanocrystals are shown in Fig. 4. It

can be seen that in the active region, the current density tends to decrease with the increase in the content of soybean nanocrystals. This shows that the zinc coating became less active and therefore more resistant to corrosion with the increase in the content of soybean nanocrystals, which is consistent with the results of mass loss and with the results of R_p . The relationship between the corrosion potential, E_{corr} , and the concentration of nanocrystals added in the bath deposition is not clear in Fig. 4. However, increasing the concentration of soybean nanocrystals from 1.0% v/v to 10% v/v there is a significant increase in E_{corr} (from -1.072 V vs. SCE to -1.054 V vs. SCE), which is consistent with the finding that the increase in the content of soybean nanocrystals results in an increase in the corrosion resistance of the coating. It is important to emphasize that the E_{corr} indicates the corrosion tendency, but the increase in the E_{corr} , which is a dynamic value, does not necessarily show a decrease in the corrosion rate, which is a kinetic value [48]. For example, the actual effect of the presence of the corrosion product on the corrosion rate is not reflected by E_{corr} . Therefore, the evaluation of corrosion resistance cannot be based on the E_{corr} alone.

Figures 5 and 6 show the typical EIS Nyquist and Bode plots for the zinc coating samples in a 0.5 mol/L NaCl solution at their respective E_{corr} after 3 min of immersion time.

For all samples, it can be seen that the Nyquist plots are characterized by a depressed capacitive semicircle over the high and intermediate frequency range and a Warburg tail (an almost straight sloping line) at very low frequencies. This similar impedance behavior suggests that the same corrosion mechanism operates on the surface of distinct Zn coating samples. The diameter of the semicircles corresponds to the charge transfer resistance at the electrode interface (i.e., the charge transfer resistance of the corrosion process), whereas the Warburg tail is related to the diffusion process of the reactive species. For the system under study (i.e., Zn coatings in a NaCl solution), the high and intermediate frequency response is usually attributed to the coating and corrosion

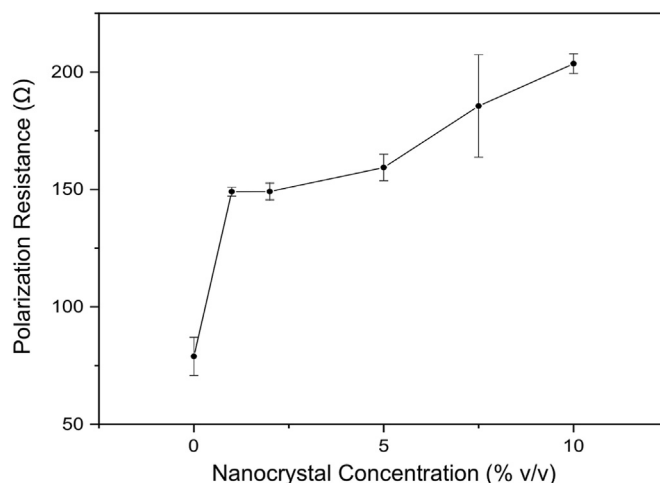


Fig. 3 – Polarization resistance in the 0.5 mol/L NaCl solution of the Zn coatings obtained in the absence and in the presence of different concentrations of soybean nanocrystals added in the bath deposition.

products as well as to the porous and compact layers of $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnCl_2 , and ZnO , while the very low-frequency response may be associated with a diffusion layer of finite thickness related mainly to oxygen reduction [49–51]. It can also clearly be seen in Fig. 5 that the capacitive semicircle diameter of each zinc coating sample is different, especially for the zinc coatings with the addition of soybean nanocrystals higher than 2% v/v. This implies that both their charge transfer resistances at the electrode interface and their levels of corrosion resistance are distinctive. In addition, the larger capacitive semicircle is observed for the zinc coating with the addition of 10% v/v soybean nanocrystals, indicating that the corrosion protection afforded by this zinc coating is better than that of a Zn coating without additive.

On the other hand, the following observations can be taken from a qualitative assessment of the Bode plots for all samples: (i) in the high-frequency range (i.e., frequencies higher than 1000 Hz), the $\log |Z|$ is low and remains almost constant, and the values of phase angle (θ) are around 0° , indicating a typical resistive behavior response, which in turn corresponds to the solution resistance, R_s ; (ii) in the medium-frequency range (i.e., frequencies between 1 and 1000 Hz), the θ maximum values are attained, and a linear relationship between $\log |Z|$ and $\log (\text{Frequency})$ is seen, but with slopes always higher than -1 and θ maximum values much lower than 90° , suggesting that the impedance behavior is not fully capacitive. At the low-frequency region (Frequencies lower than 1 Hz), the values of θ rapidly approach zero with

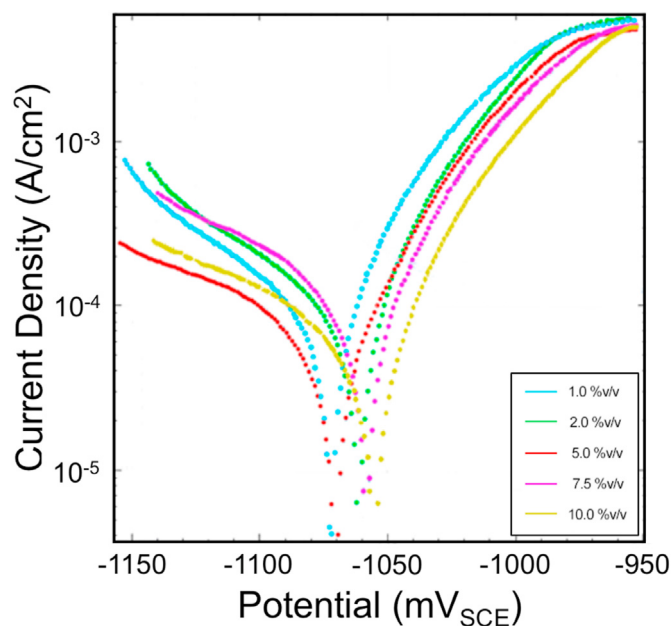


Fig. 4 – Potentiodynamic polarization curves in the 0.5 mol/L NaCl solution of the Zn coatings obtained in the presence of different concentrations of soybean nanocrystals added to the bath deposition. The curves were obtained at a scanning rate of 10 mV/s.

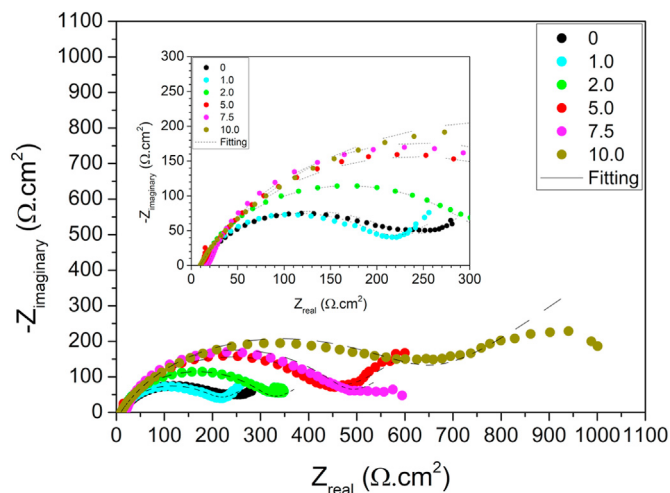


Fig. 5 – Nyquist plots in a 0.5 M NaCl solution for zinc coatings obtained in the absence and presence of different concentrations of soybean nanocrystals (0.0% v/v, 1.0% v/v, 2.0% v/v, 5.0% v/v, 7.5% v/v, 10% v/v).

decreasing frequency and a resistive behavior begins to be exhibited. This impedance behavior is usually associated with polarization resistance. However, the region where $\log |Z|$ is independent of the \log Frequency (i.e., the direct current limit) is not reached until 10–2 Hz. This may be related to the occurrence of a Warburg-type impedance behavior at the very low frequencies. It should also be noted that for zinc coatings with the addition of soybean nanocrystals higher than 2% v/v, the values of $|Z|$ at a fixed frequency of 0.1 Hz are much higher than that for the Zn coating without any additive. As the values of $|Z|$ at a fixed frequency of 0.1 Hz can be interpreted as the polarization resistance (which is inversely proportional to the corrosion rate), these observations suggest that the addition of soybean nanocrystals substantially improves the corrosion resistance of zinc coatings [52,53].

It is common knowledge that a metal-solution interface, which sustains an electrochemical reaction, exhibits an impedance behavior that can be emulated by an electronic circuit composed of a specific combination of resistors and capacitors. Therefore, in order to further advance in the impedance analysis and gain quantitative support for the EIS

experimental data of the Zn coatings under study, a fitting procedure was conducted using equivalent electric circuits (EEC). The selection of the most suitable EEC to describe the experimental data was made considering a literature survey and three key guidelines: (i) a minimum number of circuit elements should be employed; (ii) circuit elements must have physical meaning in the system under study; and (iii) the goodness-of-fit must be good (i.e., $\chi^2 \leq 10^{-3}$) and the errors associated with each circuit element should be suitably low (i.e., $\leq 5\%$). The EEC depicted in Fig. 7 [Rs (CPE (RpW))] met all of the above requirements and was used in the fitting procedure of the EIS experimental data [54]. It is composed of a resistor (Rs) in series with an association of a constant phase element (CPE) in parallel with a resistor (Rp) followed by a Warburg-type impedance element (W). The physical meaning of EEC elements can be explained as follows: Rs is the resistance of the 0.5 M NaCl solution; CPE denotes the capacitive element associated with the electrical double layer; Rp is the polarization resistance directly linked with the charge transfer resistance of the corrosion process, W stands for the diffusion process through a layer of finite thickness [55].

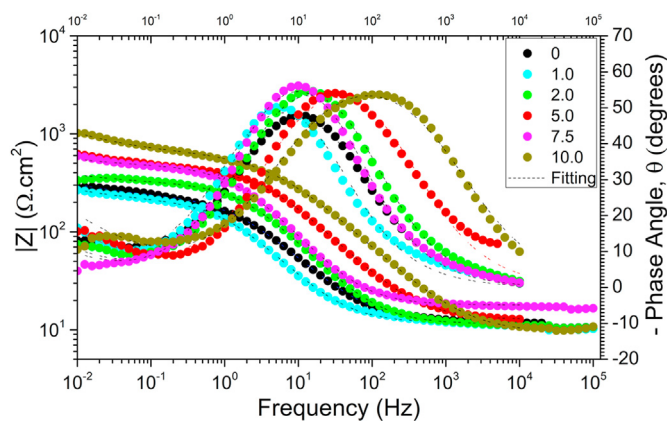


Fig. 6 – Bode plots in a 0.5 mol/L NaCl solution for zinc coatings obtained in the absence and presence of different concentrations of soybean nanocrystals (0.0% v/v, 1.0% v/v, 2.0% v/v, 5.0% v/v, 7.5% v/v, 10% v/v).

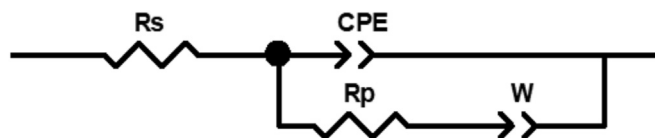


Fig. 7 – Equivalent electrical circuits used for analysis of impedance spectra.

Using a CPE instead of an ideal capacitor was necessary due to frequency dispersion caused by inhomogeneities in the electrode surface (superficial roughness, impurities and porosity) and other sources of non-uniform current distribution. The impedance of a CPE (Z_{CPE}) is defined as:

$$Z_{CPE} = [Y_0 (j\omega)^\alpha]^{-1} \quad (8)$$

where Y_0 is a parameter related to the capacitance (with dimensions of $S \cdot s^\alpha / cm^2$); j is the imaginary number ($j^2 = -1$); ω is the angular frequency and α is an adjustable parameter, which represents the deviation from purely capacitive behavior. The CPE emulates an ideal capacitor for $\alpha = 1$, a Warburg-type impedance with a diffusional character for $\alpha = 0.5$, an ideal resistor for $\alpha = 0$, and -1 for a pure inductor [49–52].

The numerical values obtained for all parameters of the EEC are presented in Table 3 as a function of the nanocrystal concentration (% v/v) in the Zn coatings. Note that the low χ^2 values (i.e., in the order of 10^{-3}) indicate a good quality fitting and satisfactory results. From 2% v/v of soybean nanocrystals, it can also be seen that the R_p (i.e., charge transfer resistance) values of the samples increase with the increasing addition of this additive, indicating an improvement in corrosion properties of the zinc coatings. Finally, the value of R_p for the Zn coating sample with 10% v/v of soybean nanocrystals indicates that this sample exhibits better corrosion resistance than the others when exposed to the 0.5 mol/L NaCl solution. This corroborates very well with the results of the polarization curves and mass loss.

The increase in the corrosion resistance of the Zn coating with the addition of the soybean nanocrystals is probably related to the alteration caused to the surface of the Zn coating with the addition of the soybean nanocrystals, which results in a smoother surface and fewer defects. A smoother surface reduces the contact area with the corrosive solution, thus increasing the corrosion resistance of the coating. Furthermore, the defects present on the coating surface act as corrosion sites and therefore the corrosion resistance is improved with the reduction of these defects. SEM photomicrographs (Fig. 1) show that the addition of the nanocrystals

alters the morphology of the Zn coating. However, it is not possible to clearly analyze through these micrographs the effect of adding different concentrations of nanocrystals on the compactness of the coating. On the other hand, the roughness measurements (Table 2) show that the roughness decreases with the addition of soybean nanocrystals, which indicates a more uniform surface with fewer defects, therefore more resistant to corrosion, an effect that is intensified with a higher concentration of nanocrystals.

As with the addition of graphene oxide [1] and silica nanoparticles [11], it is possible that the addition of soybean nanocrystals increases ion transfer resistance by acting as an ion transfer barrier. According to this mechanism, the presence of the nanoparticle in the coating hinders the diffusion of oxygen, thus inhibiting the reduction reaction with a consequent reduction in the corrosion rate [1].

The effect of nanoparticles in increasing the corrosion resistance of the coating has also been related to the formation of a more protective passive film. The passive film nucleation occurs preferentially at the coating grain boundary. Therefore, due to the grain refining caused by the nanocrystals, the grain boundary area and consequently the nucleation rate increase, which results in a more uniform and more protective passive film [1]. With the corrosion of Zn, initially $Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$ is produced, which tends to form $Zn(OH)_2$. This compound is a dense film that acts as a protective layer on the surface of the Zn coating. It has been suggested that in the pure Zn coating, the conversion of $Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$ into ZnO can occur, which is a less adherent and less protective film than the $Zn(OH)_2$ film [1]. However, it has been shown [12] that $Zn(OH)_2$ reacts with chloride ions to form zinc hydroxide chloride ($Zn_5(OH)_8Cl_2$). This compound acts as a passive film on the zinc surface, and the presence of this film was found [12] in a 0.6 mol/L NaCl solution, which is a concentration close to the one used in the present work. However, it is necessary that the Zn coating be immersed for a certain time in the NaCl solution, such as 24 h immersions in 5 mol/L NaCl solution, so that a $Zn_5(OH)_8Cl_2$ film with corrosion protection capacity is formed in this solution [56,57].

The electrochemical tests in present work were obtained after the coating was immersed in the NaCl solution for a

Table 3 – Electrochemical parameters fitted from the EIS experimental data of the Zn coating samples in a 0.5 M NaCl solution.

Nanocrystal Concentration (% v/v)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	Y_0 ($S \cdot s^\alpha / cm^2$)	α	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	W ($S \cdot s^{1/2} / cm^2$)'	χ^2
0	12.0	8.170×10^{-4}	0.763	219.6	4.079×10^{-2}	9.414×10^{-4}
1.0	11.8	1.122×10^{-3}	0.803	196.7	4.804×10^{-2}	4.775×10^{-3}
2.0	11.4	4.484×10^{-4}	0.810	303.7	4.277×10^{-2}	2.465×10^{-3}
5.0	12.6	2.038×10^{-4}	0.775	435.6	1.710×10^{-2}	3.888×10^{-3}
7.5	17.9	3.624×10^{-4}	0.832	449.7	3.429×10^{-2}	3.079×10^{-3}
10.0	9.6	1.373×10^{-4}	0.724	623.7	8.113×10^{-3}	2.652×10^{-3}

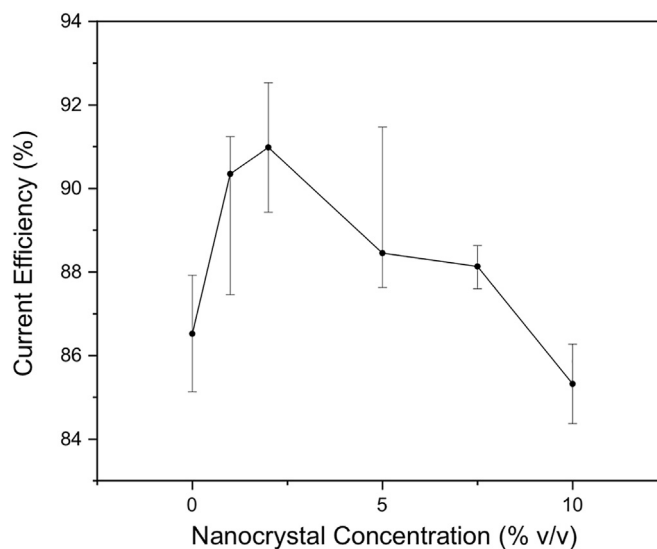


Fig. 8 – Current efficiency (CE) of Zn coating in the absence and presence of different soybean nanocrystal concentrations.

short period of time (3 min), which was probably not sufficient to form $Zn_5(OH)_8Cl_2$. Therefore, the results obtained in this work do not allow us to evaluate the effect of the addition of soybean nanocrystals on the behavior of the passive film. In future work, electrochemical measurements will be performed after different periods of immersion of the Zn coating in the NaCl solution. A possible effect of the soybean nanocrystals on the behavior of the passive film will be analyzed through X-ray and XPS diffraction.

It is important to emphasize that in Zn nanocomposite coatings containing ceramic nanoparticles, a surfactant is added in the deposition bath to inhibit the agglomeration of the nanoparticles and allow greater incorporation of them in the Zn coating [4,58]. Therefore, in future work, how the addition of the surfactant affects the incorporation of soybean nanocrystals in the Zn coating will be analyzed and consequently the corrosion resistance of the coating.

3.4. Deposition efficiency

Figure 8 shows the effect of the addition of soybean nanocrystals on the current efficiency (CE) of the Zn deposit. The energy consumption (EC) values corresponding to these depositions are shown in Fig. 9. The results obtained indicate that the addition of soybean nanocrystals does not decrease the current efficiency of the deposition process and consequently does not increase the energy consumption. The addition of 2% v/v of nanocrystals increases the current efficiency with a consequent decrease in energy consumption. However, the results regarding the addition of the other nanocrystal concentrations are within the error margin.

The current efficiency of process deposition depends on factors such as the viscosity of the deposition bath and the evolution of hydrogen during deposition. During Zn electro-deposition, under normal deposition conditions, the H atoms

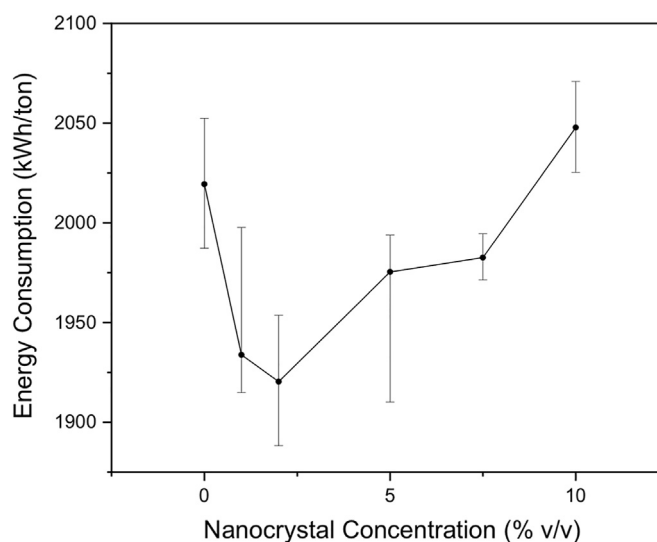


Fig. 9 – Energy consumption (EC) of Zn coating in the absence and presence of different soybean nanocrystal concentrations.

did not permeate into the steel substrate, thus avoiding substrate embrittlement [59]. However, hydrogen evolution tends to affect deposition efficiency. Higher intense hydrogen evolution plus a higher deposition bath viscosity tend to lower current efficiency [60,61].

The increase in current efficiency caused by the addition of 2% v/v of nanocrystals may be related to the effect of this additive in reducing defects present on the coating surface. As shown in Table 2, the addition of 2% v/v of nanocrystal reduces the roughness of the coating, indicating the formation of a more compact coating with fewer defects. Defects present in the coating can act as hydrogen adsorption sites, which favors the hydrogen evolution reaction and, consequently, the decrease in current efficiency [62]. Therefore, it is possible that the decrease in the presence of defects caused by the addition of nanocrystals was enough to inhibit hydrogen evolution, thus favoring the increase in current efficiency. However, an increase in current efficiency is not observed with an increase in nanocrystal concentration from 2% v/v. This may be related to the increase in the viscosity of the deposition bath, which compensates for the effect caused by the reduction in the number of coating defects.

4. Conclusion

The incorporation of soybean nanocrystals in a Zn coating process affects the morphology of the coating and this effect may be related to the alteration in the heterogeneous nucleation rate caused by the incorporation of the nanocrystals.

The results show that with the addition of nanocrystals in the bath deposition, the roughness of the coating decreases and this effect is intensified with a greater concentration of nanocrystals.

The hardness of the Zn coating decreases with the addition of soybean nanocrystals. The addition of 1% v/v of nanocrystals is enough to reduce the microhardness of the coating and with the increase in this concentration, the microhardness starts to drop slightly.

The corrosion resistance of the Zn coating increases with the addition of the soybean nanocrystals and this effect is more intense with the increase in the concentration of the nanocrystals. The results obtained from electrochemical impedance indicate that the increase in corrosion resistance occurs from the addition of 2% v/v nanocrystals.

The addition of soybean nanocrystals did not negatively affect current efficiency, the results being within the margin of error. The exception is the addition of 2% v/v nanocrystals, which causes the current efficiency to rise.

Declaration of Competing Interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Carolina da S. Lopes reports financial support was provided by Foundation for Research Support of Bahia State. Carolina da S. Lopes reports financial support was provided by Salvador University. Carlos A. C. de Souza reports financial support was

provided by Federal University of Bahia. Isabel C. Rigoli reports financial support was provided by Federal University of Bahia. Claudia L. F. da Rocha reports financial support was provided by Federal University of Bahia. Carlos A. D. Rovere reports financial support was provided by Federal University of Sao Carlos.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Bahia State Research Support Fund (FAPESB) for their financial support to complete the work. Special thanks to the teaching staff at the Department of Science and Technology of Materials and laboratories of the Institute of Chemistry and Nuclear Physics Institute of UFBA for their ongoing collaboration in conducting the tests.

REFERENCES

- [1] Sishi L, Gongsheng S, Yupeng Z, Qiang F, Chunxu P. Graphene reinforced Zn–Ni alloy composite coating on iron substrate by pulsed-reverse electrodeposition and its high corrosion resistance. *ACS Omega* 2021;21:13728–41.
- [2] Azar MMK, Gugtapeh HS, Rezaei M. Evaluation of corrosion protection performance of electroplated zinc and zinc-graphene oxide nanocomposite coatings in air saturated 3.5 wt.% NaCl solution. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspect* 2020;601:125051.
- [3] Ghorbani M, Saleh F, Razavizadeh O. Enhanced hardness and corrosion resistance of Zn/SiO₂ films by electrodeposition. *J Electrochem Soc* 2015;162:D-480–D485.
- [4] Sajjadnejad M, Mozafari A, Omidvar H, Javanbakht M. Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and Zn–SiC nanocomposite coatings. *Appl Surf Sci* 2014;300:1–7.
- [5] Sajjadnejad M, Ghorbani M, Afshar A. Microstructure-corrosion resistance relationship of direct and pulse current electrodeposited Zn–TiO₂ nanocomposite coatings. *Ceram Int* 2015;41:217–24.
- [6] Praveen BM, Venkatesha TV. Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings. *Appl Surf Sci* 2008;254:2418–24.
- [7] Fayomi OSI, Popoola AOI, Olorunniwo OE. Structural and properties of Zn–Al₂O₃–SiC nano-composite coatings by direct electrolytic process. *Int J Adv Manuf Technol* 2016;87:389–98.
- [8] Vathsala K, Venkatesha TV. Zn–ZrO₂ nanocomposite coatings: electrodeposition and evaluation of corrosion resistance. *Appl Surf Sci* 2011;257:8929–36.
- [9] Zhang XG. Galvanic corrosion of zinc and its alloys. *J Electrochem Soc* 1996;143:1472–85.
- [10] Venkatesha TV, Chandrappa KG. Effect of surfactants on co-deposition of B4C nanoparticles in Zn matrix by electrodeposition and its corrosion behavior. *Surf Coating Technol* 2012;206:2249–57.
- [11] Katayoon A, Farzad N. Effect of morphology and surface modification of silica nanoparticles on the electrodeposition and corrosion behavior of zinc-based nanocomposite coatings. *J Electrochem Soc* 2019;166:D1–9.
- [12] Mouanga M, Berçot P, Rauch JY. Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: corrosion layer characterization. *Corros Sci* 2010;52:5984–92.
- [13] Güler Ö, Bağcı N. A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites. *J Mater Res Technol* 2020;9:6808–33.

- [14] Soltani N, Bahrami A, Giebeler L, Gemming T, Mikhailova D. Progress and challenges in using sustainable carbon anodes in rechargeable metal-ion batteries. *Prog Energy Combust Sci* 2021;87:100929.
- [15] Bahram A, Schiering G, Nielsch K. Waste recycling in thermoelectric materials. *Adv Energy Mater* 2020;10:1904159.
- [16] Mengyan Y, Xiao T, Tao H. Green and recyclable cellulose based TENG for sustainable energy and human-machine interactive system. *Chem Eng J* 2022;422:136150.
- [17] Alidoost M, Mangini A, Caldera F, Anceschi A, Amici J, Versaci D, et al. Micro-mesoporous carbons from cyclodextrin nanospheres enabling high-capacity silicon anodes and sulfur cathodes for lithiated Si-S batteries. *Chem Eur J* 2022;28:e202104201.
- [18] Manarin E, Corsini F, Trano S, Fagiolari L, Amici J, Francia C, et al. Cardanol-derived epoxy resins as biobased gel polymer electrolytes for potassium-ion conduction. *ACS Appl Polym Mater* 2022;4(5):3855–65.
- [19] Amici J, Torchio C, Versaci D, Dessantis D, Marchisio A, Caldera F, et al. Nanosponge-based composite gel polymer electrolyte for safer Li-O₂ batteries. *Polymers* 2022;13:1–14.
- [20] Trano S, Corsini F, Pascuzzi G, Giove E, Fagiolari L, Amici J, et al. Lignin as polymer electrolyte precursor for stable and sustainable potassium batteries. *ChemSusChem* 2022;5:e202200294.
- [21] Ming Y, Yu C, Wei L, Peng M. Reduced graphene oxide decorated cellulose acetate filter evaporators for highly efficient water evaporation and purification driven by solar energy and environmental energy. *Adv Sustainable Syst* 2022;15(2022):2200023.
- [22] Rahman NA, Hanifah SA, Mobarak NN, Ahmad A, Ludin NA, Bella F, et al. Chitosan as a paradigm for biopolymer electrolytes in solid-state dye-sensitized solar cell. *Polymer* 2021;230:1–13.
- [23] Haro FC, Tatsi E, Fagiolari L, Bonomo M, Barolo C, Turri S, et al. Lignin-based polymer electrolyte membranes for sustainable aqueous dye-sensitized solar cell. *ACS Sustainable Chem Eng* 2021;9(25):8550–60.
- [24] Bahrami A, Soltan N, Pech-Canul MI, Gutierrez CA. Development of metal-matrix composites from industrial/agricultural waste materials and their derivatives. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2016;46:143–208.
- [25] Soltani N, Bahrami A, Pech-Canul MI, González LA. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chem Eng J* 2015;264:899–935.
- [26] Soltani N, Bahrami A, Pech-Canul MI, Gonzalez LA. Improving the interfacial reaction between cristobalite silica from rice husk and Al-Mg-Si by CVD-Si₃N₄ deposition. *Waste Biomass Valoriz* 2020;11:3789–99.
- [27] Soltani N, Bahrami A, Pech-Canul MI, González LA, Garlo A. Surface modification of rice-husk ash (RHA) by Si₃N₄ coating to promote its wetting by Al-Mmatriz metallicag-Si alloys. *Mater Chem Phys* 2018;203:223–34.
- [28] Bahrami A, Simon U, Soltani N, Zavareh S, Schmidt J, Pech-Canul MI, et al. Eco-fabrication of hierarchical porous silica monoliths by ice-templating of rice husk ash. *Green Chem* 2017;19:188–95.
- [29] Soltani N, Simon U, Bahrami A, Wang X, Selve S, Eppinge JD, et al. Macroporous polymer-derived SiO₂/SiOC monoliths freeze-cast from polysiloxane and amorphous silica derived from rice husk. *J Eur Ceram Soc* 2017;37:4809–20.
- [30] Redondo A, Mortensen N, Djehghi K, Jang D, Ortuso RD, Weder C, et al. Comparing percolation and alignment of cellulose nanocrystals for the reinforcement of polyurethane nanocomposite. *ACS Appl Mater Interfaces* 2022;14:5.
- [31] Kamboj G, Gaff M, Smardzewski J, Haviarova E, Hui D, Rezaei F, et al. Effect of cellulose nanofiber and cellulose nanocrystals reinforcement on the strength and stiffness of PVAc bonded joints. *Compos Struct* 2022;295:1–9.
- [32] Vahidi G, Bajwa DS, Shojaeiarani J, Stark NM. Experimental investigation into the direct feeding of coupling agent, cellulose nanocrystals, and nano zinc oxide in high-density polyethylene. *Compos C: Open Access* 2022;8:1–10.
- [33] Iacovetta D, Tam J, Erb U. Synthesis, structure, and properties of superhydrophobic nickel–PTFE nanocomposite coatings made by electrodeposition. *Surf Coating Technol* 2015;276:134–41.
- [34] Lopes CS, Rigoli IC, Rovere CAD, Rocha CLF, Souza CAC. Electrodeposition and the properties of a Zn-Cotton nanocrystal composite coating. Electrodeposition and the properties of a Zn-Cotton nanocrystal composite coating. *J Mater Res Technol* 2022;17:852–65.
- [35] Flauzino Neto WP, Silvério HA, Dantas NO, Pasquini D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – soy hulls. *Ind Crop Prod* 2014;42:480–8. <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>. Access: 17/11/2021.
- [36] Zambom MA, Santos GT, Modesto EC, Alcalde CR, Gonçalves GD, Silva DC, et al. Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos. *Acta Sci-Anim Sci* 2021;23:937–43.
- [37] Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. *Bioresour Technol* 2008;99:1664–71.
- [38] Santana LL. Preparação e caracterização de nanocompósitos de proteína isolada de soja reforçados com nanocristais de celulose extraídos da casca de soja e da fibra de algodão [Dissertation]. In: Salvador: postgraduate program in chemical engineering. Federal University of Bahia; 2016.
- [39] Almeida MJD, Rovere CAD, Lima LRPA, Ribeiro DV, Souza CAC. Glycerol effect on the corrosion resistance and electrodeposition conditions in a zinc electroplating process. *Mater Res-Ibero-Am J* 2019;22:1–13.
- [40] Soares ME, Souza CAC, Kuri SE. Corrosion resistance of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled flow and gelatin additive. *Surf Coating Technol* 2006;201:2953–9.
- [41] Lins VFC, Castro MMR, Araújo CR, Oliveira DB. Effect of nickel and magnesium on zinc electrowinning using sulfate solutions. *Braz J Chem Eng* 2011;28:475–82.
- [42] Xia X, Zhitomirsky I, McDermid JR. Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings. *J Mater Process Technol* 2009;209:2632–40.
- [43] Lima-Neto P, Correia AN, Colares RP, Araujo WS. Corrosion study of electrodeposited Zn and Zn-Co coatings in chloride medium. *J Braz Chem Soc* 2007;18:1164–75.
- [44] Mokabber T, Rastegari S, Razavizadeh H. Effect of electroplating parameters on properties of Zn–nano-TiO₂ composite coatings. *Surf Eng* 2013;29:41–5.
- [45] Hamid ZA, Ghayad IM. Characteristics of electrodeposition of Ni-polyethylene composite coatings. *Mater Lett* 2002;53:238–43.
- [46] Kilam C, Cheung HY, Kin TI, Min ZLI, Wai HM, Hui D. Cluster size effect in hardness of nanoclay/epoxy composites. *Compos B Eng* 2005;36:263–9.
- [47] Xiang T, Zhang M, Li C, Dong C, Yang L, Chan W. CeO₂ modified SiO₂ acted as additive in electrodeposition of Zn-Ni alloy coating with enhanced corrosion resistance. *J Alloys Compd* 2018;736:62–70.
- [48] Yang X, Gao Z, Wang X, Hu W. Effect of surfactants on the corrosion and wear performance of zinc-epoxy powder composite coatings. *Int J Electrochem Sci* 2021;16:1–14.
- [49] Mouanga M, Ricq L, Douglade J, Berçot P. Corrosion behaviour of zinc deposits obtained under pulse current electrodeposition: effects of coumarin as additive. *Corros Sci* 2009;51:690–8.

- [51] Li MC, Jiang LL, Zhang WQ, Qian YH, Luo SZ, Shen JN. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3.5% NaCl solutions. *J Solid State Electrochem* 2007;11:1319–25.
- [52] Peshova M, Bachvarov V, Vitkova S, Atanasova G, Boshkov N. Electrodeposited zinc composite coatings with embedded carbon nanotubes – advanced composite materials for better corrosion protection. *Trans IMF* 2018;96:324–31.
- [53] Della Rovere CA, Alano JH, Silva R, Nascente PA, Otubo J, Kuri SE. Characterization of passive films on shape memory stainless steels. *Corros Sci* 2012;57:154–61.
- [54] Lopes IMF, Loureiro CRO, Junqueira RMR. Corrosion monitoring of galvanized steel in soil extract solutions by electrochemical impedance spectroscopy. *Mater Werkst* 2014;45:619–27.
- [55] Quevedo MC, Galicia G, Mayen-Mondragon R, Llongueras JG. Role of turbulent flow seawater in the corrosion enhancement of an Al-Zn-Mg alloy: an electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis of oxygen reduction reaction (ORR). *J Mater Res Technol* 2018;7:149–57.
- [56] Hashimoto S, Abe M. The characterization of electrodeposited Zn-SiO and composites before and after corrosion test. *Corros Sci* 1994;36:2125–37.
- [57] Boshkov N, Boshkova N. Application of PEO₇₅PPO₃₀PEO₇₅ stabilised polymeric micelles for improved corrosion resistance of composite zinc coatings. *Trans IMF* 2017;95:316–20.
- [58] Praveen BM, Venkatesha TV. Electrodeposition and corrosion resistance properties of Zn-Ni/TiO₂ nano composite coatings. *Int J Electrochem* 2011;261:407.
- [59] Sang-Hyun Y, Ahjeong L, In-Seok J, Hyoung SP, Min J, Kee YL, et al. Hydrogen absorption, desorption and embrittlement of Zn and ZnNi-electrodeposited bolts. *J Mater Res Technol* 2021;11:1604–10.
- [60] Xing S, Zanella C, Deflorian CF. Effect of pulse current on the electrodeposition of copper from choline chloride-ethylene glycol. *J Solid State Electrochem* 2014;18:1657–63.
- [61] Abbott PA, Ballantyne A, Harris CR, Juma JA, Ryder KS. A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions. *Electrochim Acta* 2015;176:718–26.
- [62] Vlasa A, Varvara S, Pop A, Bulea C, Muresan LM. Electrodeposited Zn-TiO₂ nanocomposite coatings and their corrosion. *J Appl Electrochem* 2010;40:1519–27.