

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**

**ESCOLA POLITÉCNICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**



Universidade  
Federal da Bahia

ALEXANDRE MAGNO COUTINHO BORGES

**EFEITOS DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE  
OBTIDOS DA FIBRA DE SISAL NAS  
CARACTERÍSTICAS DE DEPÓSITOS À BASE DE  
Zn-Ni OBTIDO POR ELETRODEPOSIÇÃO**

SALVADOR – BA

2023

ALEXANDRE MAGNO COUTINHO BORGES

EFEITOS DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS DA  
FIBRA DE SISAL NAS CARACTERÍSTICAS DE DEPÓSITOS À  
BASE DE Zn-Ni OBTIDO POR ELETRODEPOSIÇÃO

Tese de Doutorado  
apresentada à Universidade  
Federal da Bahia, como  
parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química,  
para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia  
Química.

Orientador: Carlos Alberto  
Caldas de Souza

Salvador – BA

2023

---

B732 Borges, Alexandre Magno Coutinho.  
Efeitos dos nanocristais de celulose obtidos da fibra de sisal nas características de depósitos à base de ZN-NI obtido por eletrodeposição/ Alexandre Magno Coutinho Borges. – Salvador, 2023.

128f.: il. color.

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

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2023.

1. Sisal (fibra). 2. Nanocristais de celulose. 3. Eletrodeposição. 4. Corrosão. 5. Zinco. I. Souza, Carlos Alberto Caldas de. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

---

CDD: 677.1



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA POLITÉCNICA



EUFBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese  
**“EFEITOS DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS DA FIBRA  
DE SISAL NAS CARACTERÍSTICAS DE DEPÓSITOS À BASE DE Zn-Ni  
OBTIDO POR ELETRODEPOSIÇÃO”** de **ALEXANDRE MAGNO  
COUTINHO BORGES** como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor  
em Engenharia Química.

Salvador, 17 de novembro de 2023.

Comissão Examinadora:

**Prof. Dr. CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA, UFBA**

Presidente (Orientador)

**Profa. Dra. LÚCIA HELENA MASCARO SALES, UFSCAR**

Examinador Externo à Instituição

Programa de Pós-graduação em Eng<sup>a</sup> Química - UFBA - Escola Politécnica – UFBA  
Rua Aristides Novis, nº 2 - 2º Andar - Federação

CEP: 40.210-630 Salvador – Bahia

<http://www.ppeq.ufba.br> - E-mail: ppeq@ufba.br Tel. 71-3283-9809 Fax.3283-9810



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA POLITÉCNICA



EPUFBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Profa, Dra. CÉLIA DE FRAGA  
MALFATTI, UFRGS**

Examinador Externo à Instituição

Documento assinado digitalmente

gov.br

VANESSA SILVEIRA SILVA

Data: 07/12/2023 13:30:00-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Profa. Dra. VANESSA SILVEIRA SILVA,  
UFBA**

Examinadora Externa ao Programa

Documento assinado digitalmente

gov.br

RAILDO ALVES FIUZA JUNIOR

Data: 30/11/2023 17:45:41-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. RAILDO ALVES FIUZA  
JUNIOR, UFBA**

Examinador Externo ao Programa

Programa de Pós-graduação em Eng<sup>a</sup> Química - UFBA - Escola Politécnica - UFBA Rua Aristides  
Novis, nº 2 - 2º Andar - Federação

CEP: 40.210-630 Salvador - Bahia

<http://www.ppeq.ufba.br> - E-mail: [ppeq@ufba.br](mailto:ppeq@ufba.br) Tel. 71-3283-9809 Fax.3283-9810

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por me permitir realizar esse trabalho.

Aos meus familiares, à minha namorada que sempre me incentivaram e acreditaram em mim.

E em especial, ao meu orientador Professor Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza e à minha Orientadora Isabel Cristina Rigoli principais idealizadores do trabalho.

À coordenação do PPEQ

À Fapesb, pelo apoio financeiro concedido

Aos colegas de laboratório que contribuíram com a parceria.

E de forma geral, a todos que torceram pelo meu sucesso.

Muito obrigado!

## RESUMO

As Ligas de Zn-Ni têm sido usadas para diminuir a taxa de corrosão de substratos de aço carbono. Elas são utilizadas em aplicações como revestimento de parafusos, peças roscadas, válvulas para gasodutos, trens de pouso de aeronaves, componentes de sistemas de freios e outros. No presente trabalho, foram produzidos, pela técnica de eletrodeposição, revestimentos de Zn-Ni contendo nanocristais de celulose (CNC) obtidos a partir da fibra de sisal. A obtenção dos nanocristais envolveu o branqueamento da fibra bruta de sisal e, em seguida, a hidrólise ácida para extrair os nanocristais. O efeito das concentrações do CNC-Sisal (0% V/V, 2% V/V, 3% V/V e 4% V/V) na morfologia e microestrutura do revestimento de Zn-Ni foi analisado através Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), difração de raios X e medições de rugosidade usando microscopia confocal. O efeito da adição de CNC-Sisal na eficiência da deposição galvanostática também foi analisado. Além disso, foi analisada a taxa de corrosão por perda de massa e por testes eletroquímicos. Também foi investigado, o efeito da adição de CNC-Sisal na microdureza do revestimento. Os resultados mostram que a adição de nanocristais altera a estrutura, a morfologia, aumenta a eficiência de corrente e a resistência à corrosão do revestimento Zn-Ni, sendo esses efeitos mais significativos com a adição de 2% V/V. Nesta concentração, a adição de CNC-Sisal diminuiu a rugosidade de  $0,39 \pm 0,04 \mu\text{m}$  para  $0,21 \pm 0,03 \mu\text{m}$ , a dimensão do cristalito de  $57,4 \pm 0,2 \text{ nm}$  para  $48,0 \pm 0,2 \text{ nm}$  e aumentou o coeficiente de textura correspondente ao plano (330)  $\gamma$  de 75% para 96%. Esta elevação do coeficiente de textura favorece a densidade de empacotamento do revestimento. Com relação à eficiência de corrente de deposição, observou-se que a adição de 2% V/V de CNC-Sif aumentou a eficiência de corrente de deposição do revestimento Zn-Ni de 85% para 93%. Além disso, verificou-se que esta concentração diminuiu a taxa de corrosão de  $0,146 \pm 0,021 \text{ mm/ano}$  para  $0,036 \pm 0,017 \text{ mm/ano}$  e aumentou a resistência à polarização de  $1083 \pm 173 \text{ Ohm}$  para  $3485 \pm 324 \text{ Ohm}$ . Com relação à propriedade mecânica analisada, constatou-se que a adição dos nanocristais aumentou a microdureza do revestimento, na presença de 2 %v/v do CNC-Sisal, de  $238 \pm 12 \text{ HV}$  para  $336,3 \pm 32 \text{ HV}$ . Os resultados obtidos indicam que a adição do CNC-Sisal no recobrimento de Zn-Ni é promissora, pois reduz a energia consumida durante o processo de eletrodeposição além de aumentar a resistência à corrosão do depósito Zn-Ni e a microdureza do revestimento.

Palavras-chave: Corrosão, Eletrodeposição, Nanocristais de celulose, Fibra de sisal, Zinco, Níquel

## ABSTRACT

Zn-Ni alloys have been used to decrease the corrosion rate of carbon steel substrates. These are used in applications such as bolt coatings, threaded parts, swift valves for gas pipelines, aircraft landing gear, brake system components and others. Zn-Ni coatings containing nanocrystals of cellulose (CNC) obtained from sisal fiber (Sif), were manufactured using the electroplating technique. Obtaining the nanocrystals involved bleaching raw sisal fiber and then acid hydrolysis to extract the nanocrystals. The effect of the concentrations of the CNC-Sif (0 % V/V, 2% V/V, 3% V/V, and 4% V/V) on the morphology and microstructure of the Zn-Ni coating was analyzed through Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction, and roughness measurements using confocal microscopy. The effect of the addition of CNC-Sif on the efficiency of galvanostatic deposition was analyzed. The corrosion rate through mass loss and electrochemical tests were also analyzed. The effect of adding CNC-SIF on coating microhardness investigated. The results show that the addition of nanocrystals alters the structure, the morphology, increases current efficiency and the corrosion resistance of the Zn-Ni coating and these effects are more significant with the addition of 2% V/V. At this concentration, the addition of CNC-Sif decreased the roughness from  $0.39 \pm 0.04 \mu\text{m}$  to  $0.21 \pm 0.03 \mu\text{m}$ , the crystallite dimension from  $57.4 \pm 0.2 \text{ nm}$  to  $48 \pm 0.2 \text{ nm}$ , and increased the texture coefficient corresponding to the (330)  $\gamma$  plane of 75% to 96%. This elevation of the texture coefficient favors the packing density of the coating. Regarding the deposition current efficiency, it was observed that the addition 2% V/V of CNC-Sif increases the deposition current efficiency of the Zn-Ni coating from 85% to 93%. Furthermore, it was found that this concentration decreases the corrosion rate from  $0.146 \pm 0.021 \text{ mm/year}$  to  $0.036 \pm 0.017 \text{ mm/year}$  and increases polarization resistance from  $1083 \pm 173 \text{ Ohm}$  to  $3485 \pm 324 \text{ Ohm}$ . Regarding the analyzed mechanical property, it was found that the addition of the nanocrystals increases the microhardness of the coating, in the presence of 2% V/V of the CNC-Sif, from  $238 \pm 12 \text{ HV}$  to  $336.3 \pm 32 \text{ HV}$ . The results obtained indicate that the addition of the CNC-Sif in the Zn-Ni coating is promising, because it reduces the energy consumed during the electrodeposition process in addition to increasing corrosion resistance of the Zn-Ni coating and the microhardness.

Keywords: Corrosion, Electrodeposition, Cellulose nanocrystals, Sisal fiber, Zinc, Nickel

# Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>18</b>
2.1 PROSPECÇÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS .....	18
2.1.1 <i>Prospecção dos temas pelo Scopus</i> .....	18
2.1.2 <i>Prospecção dos temas pelo Science Direct</i> .....	21
2.1.3 <i>Consideração finais sobre a prospecção de artigos</i> .....	23
2.2 LIGAS CONTENDO ZN (ZN-LIGAS) .....	24
2.2.1 <i>Zn-Ni</i> .....	28
2.3 BANHO ELETROLÍTICO .....	32
2.3.1 <i>Eletrodeposição da liga Zn-Ni por banhos ácidos</i> .....	35
2.3.2 <i>Eletrodeposição da liga Zn-Ni por banhos alcalinos</i> .....	37
2.4 ADITIVOS.....	39
2.4.1 <i>Aditivos aplicados em banhos de Zn e Zn-ligas</i> .....	40
2.4.2 <i>Aditivos Inorgânicos</i> .....	44
2.4.3 <i>Aditivos orgânicos</i> .....	47
2.4.4 <i>Aditivos de nanopartículas em banhos de Zn e Zn-ligas</i> .....	51
2.4.5 <i>Celulose nanocristalina</i> .....	63
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>67</b>
3.1 OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA FIBRA DE SISAL .....	67
3.1.1 <i>Limpeza e trituração das fibras</i> .....	68
3.1.2 <i>Branqueamento das fibras de sisal</i> .....	68
3.1.3 <i>Extração dos whiskers</i> .....	69
3.1.4 <i>Análise gravimétrica e características dos nanocristais</i> .....	69
3.2 PREPARAÇÃO DO CORPO DE PROVA.....	71
3.3 PREPARAÇÃO DOS BANHOS ELETROLÍTICOS.....	72
3.4 ANÁLISE DA ACIDEZ E CONDUTIVIDADE DO BANHO .....	74
3.5 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO .....	74
3.6 TESTES DE ADERÊNCIA .....	75
3.7 ENSAIO DE EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO .....	75
3.8 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS DEPÓSITOS.....	77
3.8.1 <i>Ensaio de perda de massa</i> .....	77
3.8.2 <i>Ensaio eletroquímico</i> .....	78
3.9 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO, MORFOLOGIA E ESTRUTURA DOS DEPÓSITOS.....	79
3.10 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO MECÂNICO POR MEIO DE ENSAIO DE MICRODUREZA.....	81
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>82</b>
4.1 CONDUTIVIDADE E PH DOS BANHOS DE DEPOSIÇÃO .....	82
4.2 TESTE DE ADERÊNCIA.....	83
4.3 EFEITO DA ADIÇÃO DOS NANOCRISTAIS NA COMPOSIÇÃO, MORFOLOGIA E ESTRUTURA DO DEPÓSITO ZN- NI .....	84
4.3.1 <i>Efeito do aditivo na porcentagem de Ni depositado</i> .....	84
4.3.2 <i>Morfologia e análise da rugosidade dos depósitos</i> .....	85
4.3.3 <i>Análise da estrutura dos depósitos através de DRX e Coeficiente de textura</i> .....	89
4.3.4 <i>Análise do tamanho dos cristalitos e da microdeformação através dos padrões de DRX</i> .....	92

4.5 EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO .....	94
4.6 RESISTÊNCIA À CORROSÃO .....	97
4.6.1 Avaliação da taxa de corrosão média pelo ensaio de perda de massa em tempo de imersão de 24h – Efeito da variação da densidade de corrente.....	97
4.6.2 Avaliação da taxa de corrosão média pelo ensaio de perda de massa – Avaliação do tempo de imersão em ambiente agressivo .....	99
4.6.3 Avaliação da taxa de corrosão média pelo ensaio de perda de massa em tempo de imersão de 24 h – Efeito da variação do pH .....	102
4.6.4 Avaliação da taxa de corrosão média pelos ensaios eletroquímicos .....	103
4.6.5 Discussões finais sobre a influência dos nanocristais na resistência à corrosão dos depósitos .....	109
4.7 EFEITO DA ADIÇÃO DOS NANOCRISTAIS NA MICRODUREZA DO REVESTIMENTO ZN- NI.....	113
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>116</b>
<b>6. SUGESTÕES DE TRABALHO .....</b>	<b>117</b>
<b>7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>118</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Quantidade de artigos publicados com a palavra-chave: Corrosion. No período de 2000 a 2023. Total de 313665 artigos. (Fonte: Scopus).....	19
Figura 2 - Quantidade de artigos publicados com as palavras-chave: Corrosion/Electrodeposition/Zinc-Nickel. No período de 2000 a 2023. Total de 278 artigos. (Fonte: Scopus) .....	20
Figura 3 - Quantidade de artigos publicados com a palavra-chave: Corrosion. No período de 2000 a 2023. Total de 392395 artigos. (Fonte: Science Direct) .....	21
Figura 4 - Quantidade de artigos publicados com as palavras-chave: Corrosion/Electrodeposition/Zinc-Nickel. No período de 2000 a 2023. Total de 272 artigos. (Fonte: Science Direct).....	22
Figura 5 - Exemplo esquemático da formação de micro e nanocompósitos (Argila + polímero). (Fonte: Camargo, 2009) .....	52
Figura 6 - Formação de revestimentos de nanocompósitos. As partículas nanométricas são suspensas no eletrólito e depositadas com o metal. (Fonte: Low <i>et al.</i> , 2006) .....	53
Figura 7 - Tipo de material celulósico obtido por diferentes tratamentos. a) Nanofibras e b) Nanocristais de celulose. (Fonte: Taipina, 2012) .....	64
Figura 8 - Fluxograma com as etapas utilizadas para se obter os nanocristais de celulose (Fonte: Próprio autor, 2022).....	67
Figura 9. Micrografia de MET e DRX dos nanocristais de celulose advindo da fibra de sisal sob temperatura de 60°C e 30 min de tempo de extração (Fonte: Teodoro <i>et al.</i> 2011).....	70
Figura 10 - Construção do eletrodo de trabalho (Fonte: Próprio autor, 2022).....	71
Figura 11 - Desenho esquemático do eletrodo de trabalho (esquerda) e eletrodo lixado (direita) sendo preparado para a eletrodeposição. (Fonte: Pedroza, 2013 e próprio autor, 2021) .....	72
Figura 12 - Banho eletrolítico Zn-10%Ni (Fonte: Próprio autor, 2021) .....	73
Figura 13 - Célula eletrolítica (à esquerda) componentes do processo de eletrodeposição (à direita). (Fonte: Pedroza, 2013 e Próprio autor, 2021).....	74
Figura 14 - Ensaio de perda de massa (Fonte: Próprio autor, 2021).....	78
Figura 15. Imagens dos depósitos após teste de aderência (Fonte: Próprio autor, 2021) .....	83
Figura 16 - Imagem MEV superficial do revestimento Zn-Ni na ausência e na presença de diferentes concentrações de CNC-Sisal (0% V/V; 2% V/V; 3% V/V; 4% V/V). Aproximação de 5000x.....	85
Figura 17 - Imagens topográficas bidimensionais de microscopia confocal dos revestimentos de Zn-Ni obtidas na ausência e presença de CNC-Sisal.....	86
Figura 18 - Padrão de difratograma de raios X dos revestimentos de Zn-Ni obtidos na ausência e na presença de várias concentrações de CNC-Sisal.....	89
Figura 19 - Coeficiente de textura do revestimentos de Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal.....	91
Figura 20 - Eficiência de deposição em função do teor de CNC-Sisal (0% V/V, 2%V/V, 3%V/V, 4% V/V).....	95
Figura 21 - Taxa de corrosão média dos teores (0% (V/V); 2% (V/V); 3% (V/V); 4% (V/V)), em diferentes densidades de corrente de deposição em solução de 0,5 M de NaCl.....	98

Figura 22 - Taxa de corrosão em função do tempo de imersão (24h; 48h; 72h) para as concentrações analisadas (0% (V/V); 2% (V/V); 3% (V/V); 4% (V/V)). .....	100
Figura 23 - Taxa de corrosão média dos teores (0% (V/V); 2% (V/V); 3% (V/V); 4% (V/V), no pH de 2 e 3,5.....	102
Figura 24 - Curvas de polarização potenciodinâmica na solução de NaCl 0,5 M dos revestimentos Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal. As curvas foram obtidas a uma taxa de varredura de 10 mV/s. ....	104
Figura 25 - Resistência à polarização (RP) dos revestimentos Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal .....	106
Figura 26. Diagrama de Nyquist em solução de NaCl 0,5M dos revestimentos Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal.....	107
Figura 27. Diagrama de Bode em solução de NaCl 0,5M dos revestimentos Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal.....	107
Figura 28 - Valores de microdureza dos revestimentos Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal.....	113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidade de artigos publicados, durante o período de 2000 até 2023, filtrados pelas palavras-chaves descritas em negrito, segundo o Scopus.....	20
Tabela 2. Quantidade de artigos publicados, durante o período de 2000 até 2023, filtrados pelas palavras-chaves descritas em negrito, segundo o Science Direct .....	23
Tabela 3. Características observadas em Zn-ligas.....	25
Tabela 4. Características dos banhos Zn-Ni com base na acidez .....	34
Tabela 5. Aditivos, depósitos e suas funções.....	41
Tabela 6. Aditivos de nanopartículas utilizadas em revestimentos de Zn, Ni e Zn-Ni....	54
Tabela 7. Caracterização dos nanocristais de celulose, onde L corresponde ao comprimento, D ao diâmetro dos nanocristais e L/D corresponde a razão de aspecto. (Fonte: Teodoro <i>et al.</i> , 2011) .....	70
Tabela 8. Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados no banho para obtenção dos depósitos Zn-10%Ni.....	72
Tabela 9. Composição do banho Zn-10%Ni .....	73
Tabela 10. Teores em % de solução de nanocristais de celulose adicionadas aos banhos.....	73
Tabela 11. Medidas de pH e condutividade dos banhos de deposição das ligas Zn-10%Ni nas diferentes concentrações do aditivo.....	82
Tabela 12. Porcentagem de níquel e zinco no depósito de Zn-Ni na ausência e na presença dos nanocristais de celulose. ....	84
Tabela 13. Parâmetros de rugosidade do revestimento de Zn-Ni na ausência e presença de diferentes concentrações de CNC-Sisal.....	87
Tabela 14. Tamanho do cristalito e valores de microdeformação dos revestimentos de Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal .....	92
Tabela 15. Valores de eficiência encontrados a partir da eletrodeposição de Zn-10%Ni com ausência e presença dos nanocristais. ....	95
Tabela 16. Potencial de corrosão (E <sub>cor</sub> ), em solução de NaCl 0,5 M dos revestimentos Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal .....	104

## 1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno que causa extensos prejuízos em uma variedade de setores industriais, abrangendo a indústria naval, química, construção civil, automobilística, transporte, meios de comunicação, medicina e arquitetura. De acordo com Hays (2022), Diretor geral da organização mundial de corrosão, estima-se que US\$ 2,2 trilhões é o custo anual da corrosão o que condiz com um valor superior a 3% do PIB mundial. Porém, os prejuízos com a corrosão não se restringem ao âmbito financeiro. Os danos podem ser capazes de causar acidentes de grandes proporções que podem levar até a morte, devido a fragilização das estruturas metálicas que sofrem o processo corrosivo.

Diante dos impactos decorrentes desse problema, torna-se necessário a utilização de métodos de proteção do ferro e do aço. Entre as diversas técnicas de proteção existentes, o revestimento metálico por eletrodeposição se destaca por proporcionar um aumento da resistência à corrosão e uma melhora significativa das propriedades mecânicas do material.

De acordo com Lotfi *et al* (2018), pode-se destacar o zinco e as suas ligas como revestimentos altamente utilizados: na indústria automobilística, no revestimento de peças como painéis de carroceria de automóveis, pinça de travão, tubos de fornecimento de fluido, tambor e cremalheira; na indústria de petróleo e gás como no revestimento de válvulas, bombas e nas plataformas offshore; na indústria aeronáutica como no revestimento do trem de pouso de aeronaves.

No entanto, o zinco possui restrições de aplicabilidade quando o meio exposto é o ambiente marinho, isso porque esse ambiente tem caráter altamente corrosivo, devido a presença de umidade e salinidade. Dessa forma, com o intuito de elevar a vida útil e melhorar o caráter protetivo do depósito de Zn, são adicionados outros elementos, como por exemplo, o ferro e o cobalto. De acordo com Abou-Krishna *et al.* (2019), a liga Zn-Co-Fe altera o mecanismo de nucleação e o crescimento dos grãos, assim como, aumenta a resistência à corrosão do substrato de aço. As ligas de Zn-Fe são muito utilizadas na indústria automotiva e apresentam boas propriedades de soldagem.

Outro elemento muito utilizado em ligas de zinco é o níquel. De acordo com Lee *et al* (2018) o níquel é um material de transição que possui uma excelente resistência à corrosão mecânica e oxidação, suas ligas são utilizadas em ambientes altamente agressivos como meios alcalinos e ácidos. Em atividades petrolíferas, por exemplo, o níquel está presente na composição de tubulações e equipamentos, principalmente em atividades onde exige resistência mecânicas. Vale ressaltar ainda que revestimentos de Zn-Ni, além de melhorar a resistência à corrosão são propostos para substituir revestimentos de Cd em elementos de fixação, pois diferentemente do Zn, apresentam uma característica superficial que evita o engripamento.

Todavia, uma grande desvantagem da utilização do níquel e suas ligas é o seu alto custo, o qual inviabiliza muitas vezes o emprego desse elemento em grandes porcentagens em processo de eletrodeposição. O valor do níquel por tonelada comercializado nas indústrias pode variar bastante, dependendo do tipo de níquel e das condições do mercado. Além disso, as cotações do níquel são normalmente apresentadas em dólares americanos, dessa forma as flutuações do câmbio também podem afetar o preço em outras moedas. Segundo o site *investing.com* (2022), no ano de 2022, a cotação média do níquel na Bolsa de metais de Londres oscilou entre \$20.000 – 30.000 por tonelada. Além das flutuações cambiais, o preço desse metal pode variar amplamente dependendo de fatores como a oferta e a demanda, as condições econômicas globais e políticas governamentais. Vale ressaltar ainda que o preço de venda final para as indústrias pode ser diferente do preço de mercado, já que os intermediários e os custos de transporte e produção também precisam ser considerados.

Nesse sentido, para diminuir o uso de materiais mais nobres, aparece como uma alternativa, a inserção de aditivos em banhos eletrolíticos advindos de polímeros naturais de baixo custo de obtenção, biodegradável e biocompatível. Assim, dentre os diversos aditivos existentes, surge como potencial, o uso de nanocristais de celulose obtidos através de biomassa, como a casca de soja, e fibras de plantas, como o sisal, ricos em celulose.

De acordo com Teodoro *et al.* (2011), o uso de fibras naturais como agente de reforço tem se revelado bastante promissor devido à sua larga abundância,

caráter renovável, sustentabilidade ao meio ambiente, além de proporcionar materiais de alto desempenho mecânico. A celulose nanocristalina (CNC) é um nanomaterial renovável que é utilizado em produtos químicos e farmacêuticos.

Dentre as biomassas que podem ser utilizadas para obtenção dos nanocristais, um destaque maior pode ser dado a fibra de sisal. Segundo a Embrapa (2022), o sisal é a principal fibra dura produzida no mundo, sendo um produto agrícola de grande importância socioeconômica em diversos países produtores como o Brasil. Ainda segundo o órgão, a região da Sisaleira, localizada na Bahia, é reconhecida como o maior polo de industrialização de sisal do mundo e concentra 95% da produção das fibras nacionais. Portanto, devido à alta relevância deste insumo, em caráter regional e nacional, é importante realizar estudos sobre novas aplicações para a fibra de sisal, a fim de agregar valor a este produto.

Vale ressaltar que há poucos estudos, na literatura, a respeito da utilização de nanocristais de celulose como aditivos em banhos de deposição para melhorar as propriedades dos materiais. Algumas pesquisas vêm sendo desenvolvidas utilizando nanocristais de casca de soja e algodão em banhos eletrolíticos com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão do zinco puro (LOPES *et al.*, 2022).

No entanto, não há referências quanto ao uso de nanocristais de celulose em banhos eletrolíticos de deposição Zn-Ni. Portanto, os objetivos do trabalho são:

## **1.1 Objetivo Geral**

Analisar o desempenho anticorrosivo, eficiência de corrente e comportamento mecânico de banhos de deposição Zn-Ni com aditivo de nanocristais de celulose, advindos da fibra de sisal, como uma alternativa à banhos eletroquímicos tradicionais.

## 1.2 Objetivos Específicos

- Analisar os benefícios da utilização dos nanocristais em banho de deposição Zn-10%Ni na substituição ao banho convencional, quanto a eficiência do processo
- Avaliar a influência do pH e da condutividade dos banhos de deposição.
- Analisar o efeito dos nanocristais na composição, morfologia e estrutura dos depósitos
- Comparar o desempenho em relação à resistência à corrosão e a eficiência de deposição da liga Zn-Ni com e sem aditivos dos nanocristais.
- Investigar a influência dos nanocristais no comportamento mecânico do revestimento Zn-Ni

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura está dividida em prospecção de artigos científicos (2.1), a qual visa a utilização de bancos de dados para prospectar artigos que estejam correlacionados ao tema proposto, e na fundamentação teórica (2.2) usada para embasar a tese descrita.

### 2.1 PROSPECÇÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS

A prospecção de artigos científicos é o processo de utilização de sistemas para mapear o avanço científico de uma área específica, com o objetivo de prever e planejar futuras linhas de pesquisa baseadas em análises estatísticas e dados concretos.

No presente trabalho foram utilizados o banco de dados do *Science Direct* e do *Scopus* para pesquisar as palavras chaves: *Corrosion*, *Electrodeposition*, *Zinc*, *Nickel*, *Nanocrystal*, *Cellulose* e *Sisal*.

Essas palavras abordam os principais temas apresentados na tese que são:

- **Corrosão:** Tema principal do trabalho
- **Eletrodeposição:** Técnica utilizada no trabalho que consiste no processo eletroquímico no qual um metal é depositado sobre um substrato utilizando corrente elétrica.
- **Zinco e níquel:** Metais utilizados no processo de eletrodeposição
- **Nanocristais de celulose:** Utilização destes como aditivo no banho de deposição Zn-Ni
- **Sisal:** Fonte de obtenção dos nanocristais de celulose

Cabe ressaltar que foi feita uma triagem com o intuito de buscar os artigos mais relevantes presentes na literatura que versam sobre o tema proposto. A pesquisa foi realizada para analisar a quantidade de artigos publicados ao longo dos anos de 2000 – 2021. Para isso, foram utilizadas a base de dados do *Scopus* e a do *Science Direct*.

#### 2.1.1 Prospecção dos temas pelo Scopus

Na figura 1 estão os resultados da prospecção de artigos utilizando-se do banco de dados do *Scopus* para o tema: *Corrosion* (*Corrosão*)

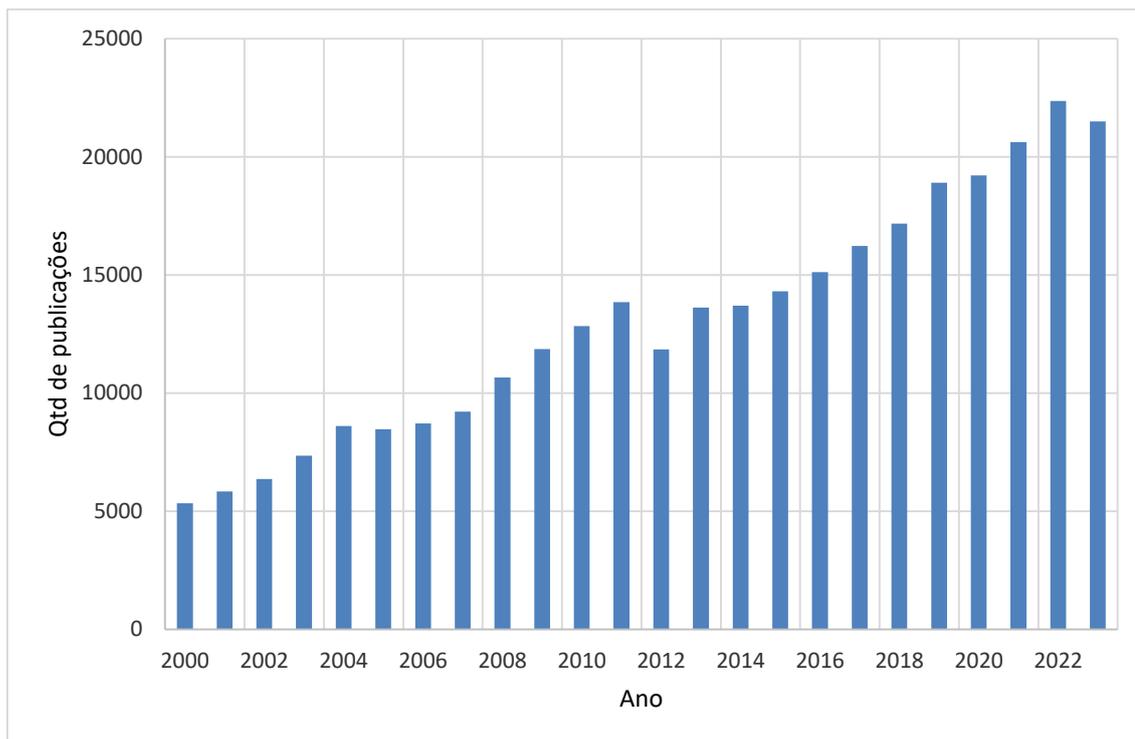


Figura 1 - Quantidade de artigos publicados com a palavra-chave: *Corrosion*. No período de 2000 a 2023. Total de 313665 artigos. (Fonte: Scopus)

Ao pesquisar pela palavra-chave: *Corrosion* foram encontrados um total de 313665 artigos publicados no ano de 2000 até o ano de 2023. A partir da análise da Figura 1, pode-se observar que o estudo e o interesse sobre o tema da corrosão vêm aumentando gradativamente ao longo dos anos 2000. Nota-se que nos anos de 2022 e 2023 foram os períodos de maiores publicações de artigos.

Após essa primeira busca, refinou-se a pesquisa para as palavras-chave: *Corrosion/Electrodeposition/Zinc-Nickel*. O resultado dessa pesquisa pode ser visto na Figura 2.

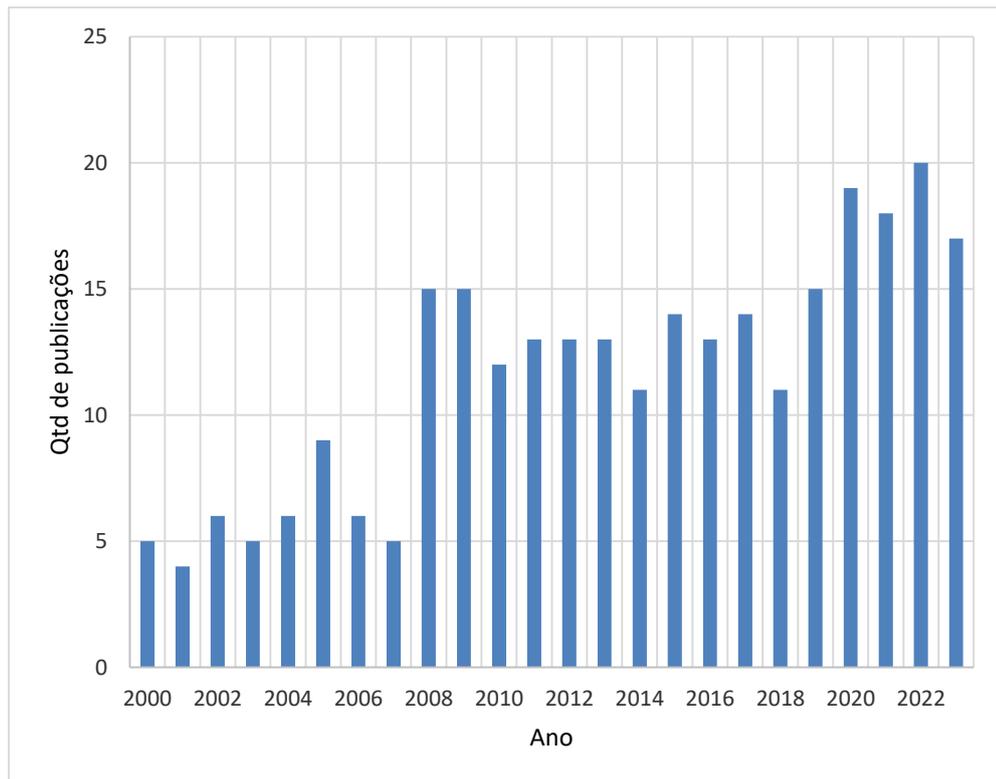


Figura 2 - Quantidade de artigos publicados com as palavras-chave: Corrosion/Electrodeposition/Zinc-Nickel. No período de 2000 a 2023. Total de 278 artigos. (Fonte: Scopus)

Analisando a Figura 2 observa-se que, assim como o crescimento no estudo sobre o tema da corrosão, o estudo sobre o processo de eletrodeposição e a utilização dos metais zinco e níquel nesse processo, seguem a mesma tendência, com destaque também para o ano de 2022 em que foi encontrada a maior quantidade de artigos publicados.

É importante ressaltar que todas as pesquisas realizadas com base nas palavras-chaves mencionadas seguiram uma tendência crescente entre os anos de 2000 e 2023, o que indica um aumento constante nos estudos relacionados aos temas mencionados. Isso evidencia a importância e a relevância desses tópicos.

Ao compilar todos os dados da pesquisa, foi possível construir a Tabela 1.

Tabela 1. Quantidade de artigos publicados, durante o período de 2000 até 2023, filtrados pelas palavras-chaves descritas em negrito, segundo o Scopus

<b>Corrosion</b>	<b>Electrodeposition</b>	<b>Zn-Ni</b>	<b>Nanocrystal</b>	<b>Cellulose</b>	<b>Sisal</b>	TOTAL
x						313665
x	x					19446

x	x	x				279
x	x	x	x			10
x	x	x	x	x		0
x	x	x	x	x	x	0

As pesquisas foram realizadas utilizando refinios, ou seja, o “x” na Tabela 2 indica que a palavra-chave escrita em negrito foi considerada na busca.

A Tabela 1 apresenta um fato relevante, dos 10 artigos publicados sobre os temas da corrosão/eletrodeposição/zinco-níquel/nanocristais, nenhum artigo foi encontrado incluindo o tema da celulose. Dessa forma, infere-se que a utilização de nanocristais de celulose como aditivo em banhos de eletrodeposição é um assunto ainda incipiente.

### 2.1.2 Prospecção dos temas pelo Science Direct

Na figura 3 estão os resultados da prospecção de artigos utilizando-se do banco de dados do *Science Direct* para o tema: *Corrosion*

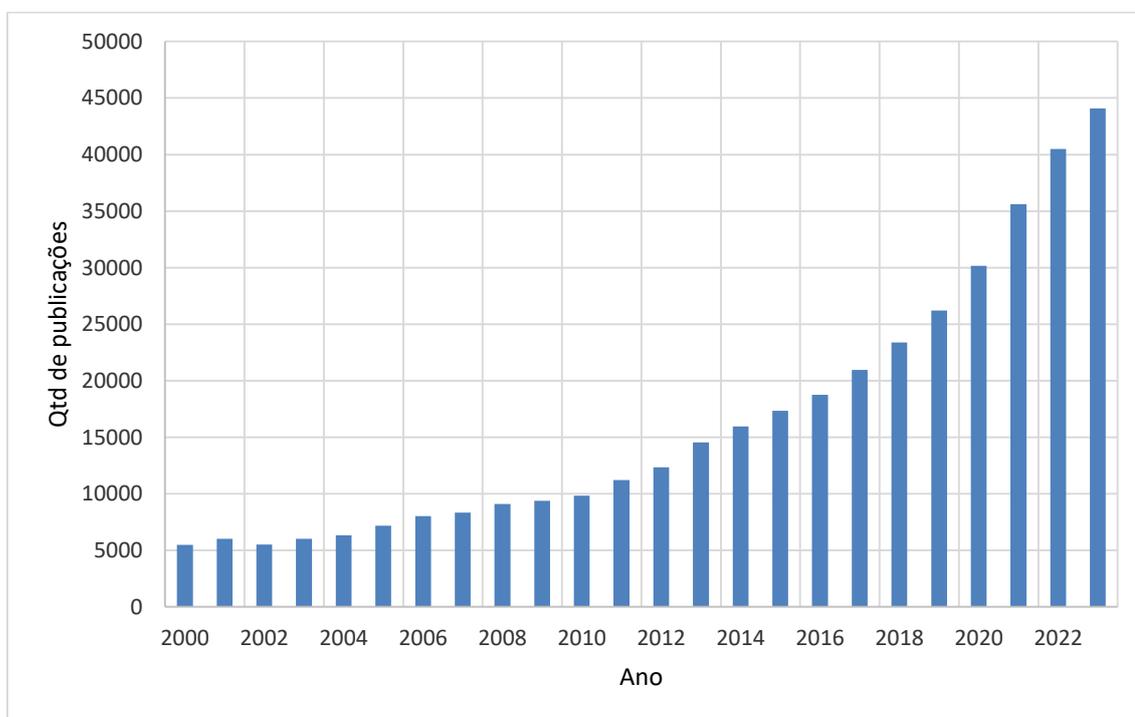


Figura 3 - Quantidade de artigos publicados com a palavra-chave: *Corrosion*. No período de 2000 a 2023. Total de 392395 artigos. (Fonte: Science Direct)

Ao pesquisar pela palavra-chave: *Corrosion* foram encontrados um total de 392395 artigos publicados no ano de 2000 até o ano de 2023. Com base na análise da Figura 3, pode-se observar uma tendência crescente sobre o tema da corrosão entre os anos de 2000 a 2023. Nota-se que o ano de 2023 foi o de maior quantidade de artigos publicados.

Após essa busca inicial, refinou-se a pesquisa para as palavras-chave: *Corrosion/Electrodeposition/Zinc-Nickel*. O resultado dessa pesquisa está apresentado na Figura 4.

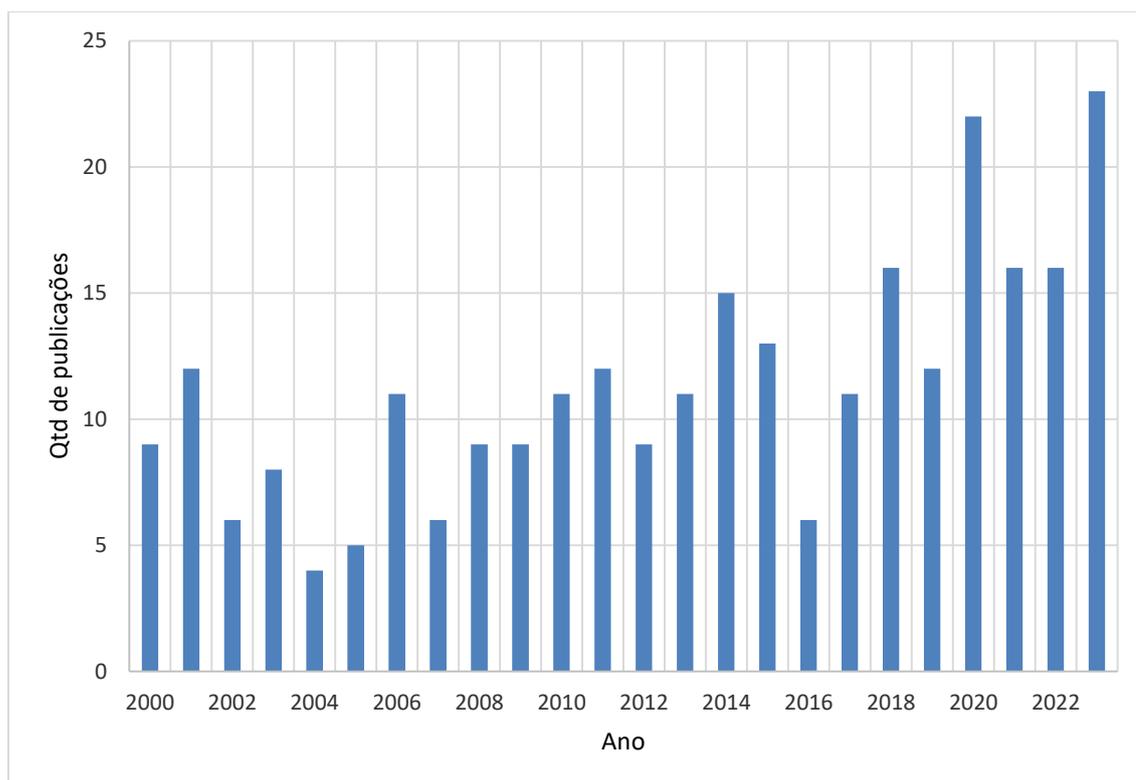


Figura 4 - Quantidade de artigos publicados com as palavras-chave: *Corrosion/Electrodeposition/Zinc-Nickel*. No período de 2000 a 2023. Total de 272 artigos. (Fonte: Science Direct)

Com base na Figura 4 nota-se que, assim como o crescente interesse sobre o tema da corrosão, o estudo sobre o processo de eletrodeposição e a utilização dos metais zinco e níquel nesse processo, seguem a mesma tendência. Cabe destacar também que o ano de 2023 apresentou a maior quantidade de publicações.

Salienta-se que, de modo geral, todas as pesquisas realizadas utilizando as palavras-chave mencionadas seguiram uma tendência crescente de gráfico entre os anos de 2000 e 2023. Isso evidencia a crescente importância e relevância desses tópicos na pesquisa científica.

Compilando todos os dados da pesquisa, foi possível organizar os resultados e construir a tabela 2

Tabela 2. Quantidade de artigos publicados, durante o período de 2000 até 2023, filtrados pelas palavras-chaves descritas em negrito, segundo o Science Direct

<b>Corrosion</b>	<b>Electrodeposition</b>	<b>Zn-Ni</b>	<b>Nanocrystal</b>	<b>Cellulose</b>	<b>Sisal</b>	TOTAL
x						392395
x	x					16889
x	x	x				272
x	x	x	x			20
x	x	x	x	x		7
x	x	x	x	x	x	0

Vale ressaltar que as pesquisas foram feitas utilizando refinis. Desse modo, o “x” na Tabela 2 corresponde que a palavra-chave escrita em negrito foi considerada na busca.

De acordo com a Tabela 2, dos 20 artigos publicados sobre corrosão, eletrodeposição, zinco-níquel e nanocristais, apenas 7 artigos abordam o tema da celulose. No entanto, uma análise detalhada desses artigos revela que eles se concentram no uso de nanocristais de celulose na biomedicina. Portanto, conclui-se que o uso de nanocristais de celulose como aditivo em banhos de eletrodeposição é um tópico pouco explorado até o momento.

Por fim, ao incluir a palavra-chave “Sisal” na busca nenhum artigo publicado foi identificado no intervalo entre 2000 e 2023, o que ressalta o caráter inédito da abordagem proposta no trabalho, baseada nessa fonte de dados.

### 2.1.3 Consideração finais sobre a prospecção de artigos

Com base nos dois bancos de dados apresentados (Scopus e Science Direct), observou-se uma tendência crescente, nos anos de 2000 a 2023, de estudos sobre o tema da corrosão e a utilização dos metais zinco e níquel no processo de eletrodeposição. Essa tendência pode ser explicada pela busca cada vez maior das indústrias: naval, aeroespacial, automotiva, eletrônica e petrolífera em propor técnicas que visam proteger o ferro e o aço contra os efeitos prejudiciais dos ataques corrosivos.

Entre elas, a eletrodeposição de revestimentos metálicos se destaca como uma opção altamente eficaz que proporciona uma significativa melhoria na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas do material. Embora o zinco e o níquel sejam amplamente utilizados em processos de eletrodeposição, o alto custo, especificamente do níquel, muitas vezes torna inviável o uso desse metal em grandes quantidades nas indústrias.

Dessa forma uma alternativa promissora para reduzir o uso de materiais mais nobres é a inserção de aditivos em banhos eletrolíticos, derivados de polímeros naturais que possuem baixo custo, alta biodegradabilidade e alta biocompatibilidade, além de serem recursos abundantes. Entre os diversos aditivos disponíveis, os nanocristais de celulose obtidos a partir de biomassa, como a fibra de sisal, que são ricos em celulose, surge com grande potencial de aceitação por essas indústrias.

Nas prospecções realizadas através dos bancos de dados *Scopus* e *Science Direct*, foram encontrados, respectivamente, um total de 10 e 20 artigos relacionados ao tema corrosão, eletrodeposição, Zn-Ni e nanocristais. No entanto apenas 7 desses artigos, pelo *Science Direct*, foram relacionados a nanocristais de celulose. Além disso, quando inserido o termo “sisal” em nenhum dos bancos de dados foram encontrados artigos.

Todavia desses 7 artigos encontrados, nenhum deles se referiam a um estudo específico da aplicação de nanocristais de celulose como aditivo em banhos de eletrodeposição. Os artigos dão destaque a utilização de nanocristais de celulose como matriz de reforço em produtos farmacêuticos, alimentícios e químicos, bem como de estudos gerais sobre a nanotecnologia empregada na biomedicina.

Assim, observou-se com base nesses dados, que não existem estudos que direcionam o uso de nanocristais de celulose em banhos de deposição de Zn-Ni, tampouco há referências ao uso de nanocristais de celulose provenientes da fibra de sisal em qualquer tipo de banho eletrolítico. Isso sugere que este estudo é um tema inédito e de grande relevância para diversas indústrias e para a produção científica, de modo geral.

## 2.2 LIGAS CONTENDO Zn (Zn-LIGAS)

Os revestimentos de zinco obtidos por galvanoplastia são amplamente utilizados para proteger o substrato contra a corrosão, devido ao seu efeito barreira e proteção catódica, mesmo em que algumas ocasiões o depósito apresenta fissuras. O efeito barreira está relacionado com a formação de compostos de zinco, como por exemplo o ZnO e o  $\text{Zn(OH)}_2$  que atuam como

uma barreira quando aplicado em superfícies metálicas. Eles reagem com a superfície metálica para formar uma camada, que atua como uma barreira protetora contra a corrosão (ZHANG *et al.*, 1996). Ressalta-se que em meio contendo cloreto pode-se formar o hidróxido cloreto de zinco  $Zn_5Cl_2(OH)_8$  que atua também como um filme protetor.

É importante frisar que revestimentos de zinco, obtidos por eletrodeposição, são aplicados nas indústrias para proteção contra a corrosão de aços e materiais ferrosos. Entretanto, uma das complexidades associadas a esse metal é que os revestimentos de zinco podem sofrer processos corrosivos acentuados, dependendo das condições ambientais às quais o material ficará exposto. O depósito de Zn apresenta uma baixa resistência à corrosão em ambientes agressivos, como por exemplo, a atmosfera marinha.

Assim, com o objetivo de aprimorar as propriedades de proteção das camadas de zinco, têm sido conduzidas pesquisas visando o desenvolvimento de ligas de zinco com metais de maior nobreza. Diversos metais, como níquel, molibdênio, ferro, cobalto, estanho, fósforo, manganês, cobre, antimônio, alumínio, zircônio e outros, são incorporados para melhorar as características do zinco.

Na Tabela 3 estão apresentadas as características observadas das ligas contendo Zn.

Tabela 3. Características observadas em Zn-ligas

LIGAS (Zn)	CARACTERÍSTICAS OBSERVADAS	REFERÊNCIAS
Zn-Ni	Eleva a resistência à corrosão do Depósito, em teores de 8 a 14%, em peso de Ni	Mathias <i>et al.</i> , 1990; Baldwin <i>et al.</i> , 2013
	Eleva a resistência à corrosão do Depósito em densidade de corrente de 30 mA/cm <sup>2</sup> , aumentando o teor de Ni para 18,9%, em peso	Tozar <i>et al.</i> , 2014
	Em teores de 10 a 15% de níquel, em peso, melhora a resistência à corrosão, à ductibilidade e à soldabilidade.	Barceló <i>et al.</i> , 1998; Yingguang; 2022
	Reduz a densidade de corrente de corrosão em 1,2 - 1,8x em uma espessura 1,5 µm em comparação ao revestimento de Zn	Artemenko <i>et al.</i> , 2023

	o revestimento liso e denso é mais sensível à variação de carga normal do que o revestimento áspero e poroso, pois este sofre menos desgaste devido à estrutura colunar do revestimento.	Lee <i>et al.</i> , 2018
Zn-Mo	Aumento da proteção à corrosão em baixos teores de Mo	Kazimierczak <i>et al.</i> , 2018
Zn-Fe	Aumento da taxa de corrosão  Diminui a resistência à tração.	He <i>et al.</i> , 2020  Panagopoulos <i>et al.</i> , 2009
Zn-Sn	Eleva a resistência à corrosão do depósito 30%Zn-70%Sn	Dubent <i>et al.</i> , 2007
Zn-Mn	Melhora a resistência à corrosão em banho de sulfato e aumenta a rugosidade  O Mn tem papel protetor na prevenção da dissolução do Zn em meio alcalino. A estabilidade à corrosão do revestimento de epóxi aumenta com o conteúdo de Mn no substrato de Zn-Mn.	Bucko <i>et al.</i> , 2011 e Bucko <i>et al.</i> , 2013  Buck <i>et al.</i> , 2015
Zn-Cu	Melhora a resistência à corrosão em banho de cloreto	Oulmas <i>et al.</i> , 2019
Zn-Sb	Aumento da eficiência de corrente, na faixa de 80 % a quase 100%.  Promove a formação de filmes finos com maior porcentagem atômica de zinco.	Kazimierczak <i>et al.</i> , 2014  Rajska <i>et al.</i> , 2020 e Kazimierczak <i>et al.</i> , 2014
Zn-B-Ni	Melhora das propriedades mecânicas e eletroquímicas	Shakoor <i>et al.</i> , 2015
Zn-Al-Zr	Diminui o tamanho dos grãos, promove uma rugosidade superficial e melhora a resistência à corrosão.	Cross <i>et al.</i> , 2016

Zn-Ni-P	<p>Aumenta a eficiência de deposição em pH próximo a 10, promove a amorfização da composição com perfil nodular contendo rachaduras</p> <p>A presença do P altera a morfologia e composição da liga ternária</p>	<p>Srisvastava <i>et al.</i>, 2017</p> <p>Backvarov <i>et al.</i>, 2012</p>
Zn-Co-Fe	Aumento da resistência à corrosão em substratos de aço inoxidável	Abou-Krishna <i>et al.</i> , 2019
Zn-Sn-Mo	Aumenta a eficiência de deposição com adição de molibdato de sódio	Kazimierczak <i>et al.</i> , 2013
Zn-Co-Ni	Favorece a cristalização da estrutura, promove uma superfície lisa sem poros e brilhante, melhora a resistência à corrosão e aumenta a dureza.	Kale <i>et al.</i> , 2021
Zn-Co-Mo	Favorece uma maior resistência à corrosão do substrato	Winiarski <i>et al.</i> , 2016

Conforme observado na Tabela 3, os metais adicionados à liga a base de Zn propiciam diversas características ao revestimento, como: alteração na eficiência de deposição e resistência à corrosão; aumento da dureza e demais propriedades mecânicas; modificação da morfologia, aspecto e estrutura do depósito, entre outras.

Com base nessa análise, foi realizada uma revisão da literatura que abrange artigos relacionados a pesquisas sobre ligas de zinco. Os estudos consultados serviram como fundamento para a concepção deste trabalho, o qual concentrou-se, especialmente, na liga Zn-Ni. Esta liga específica foi escolhida devido à sua ampla aplicação em diversas indústrias, tais como a automobilística, aeronáutica, petrolífera, entre outras.

Vale ressaltar ainda que, dentre os metais citados, o níquel se destaca também como um dos mais custosos financeiramente (cerca de \$25.000 – 30.000 por tonelada, segundo cotação internacional apresentada no site *Investing.com* (2022) no ano de 2022), portanto a busca por fontes alternativas a esse metal é extremamente desejável para as variadas áreas industriais.

### 2.2.1 Zn-Ni

Estudos sobre a resistência à corrosão de ligas de Zn-Ni contendo um teor de Ni entre 8 a 14%, em peso, têm constatado que a presença desse elemento aumenta de 6 a 7 vezes a resistência à corrosão em relação ao depósito contendo apenas Zn (MATHIAS *et al.*, 1990). De acordo com os autores, o zinco deixa de exercer a proteção catódica em ligas Zn-Ni quando o teor de níquel (Ni) na liga atinge um nível suficientemente alto que torna o zinco menos reativo em comparação ao níquel. Isso ocorre porque o zinco age como um metal de sacrifício, corroendo-se preferencialmente para proteger o metal subjacente. No entanto, se o teor de níquel na liga for muito elevado, o níquel, sendo menos reativo, não se corroerá tão facilmente quanto o zinco. Como resultado, o zinco deixa de exercer eficazmente a proteção catódica, uma vez que não consegue liberar elétrons para suprimir a corrosão, devido à presença predominante do níquel. Portanto, há um teor máximo de níquel a partir do qual o zinco deixa de exercer a proteção catódica eficazmente em ligas Zn-Ni. Os autores ainda citam que a partir de 21% p. de teor de Ni, o depósito deixa de exercer a proteção catódica devido ao aumento da corrosão galvânica, passando a ocorrer a dissolução da superfície do substrato de aço que está exposta ao meio corrosivo.

De acordo com Byk *et al.* (2008), a utilização das ligas Zn-Ni surgiu principalmente como alternativa aos depósitos de cádmio. Suas aplicações mais frequentes são na indústria automobilística, no revestimento de peças como painéis de carroceria de automóveis, pinça do travão, tubos de fornecimento de fluido, tambor e cremalheira; na indústria de petróleo e gás como revestimento de válvulas slift, bombas e nas plataformas offshore; na indústria aeronáutica como revestimento do trem de pouso de aeronaves.

Frisa-se ainda que com a crescente restrição de leis ambientais tornou-se necessária a busca por uma alternativa para os revestimentos eletrodepositados de cádmio e cádmio-titânio, uma vez que o processo de eletrodeposição do cádmio produz resíduos comprovadamente tóxicos tanto para o operador como para o meio ambiente. Sendo assim, a utilização das ligas de zinco-níquel surgiu de modo que fosse economicamente viável e obedecesse a legislação ambiental. Os depósitos de cádmio são amplamente empregados tanto na indústria automobilística quanto na aeroespacial, principalmente pela baixa fragilização por hidrogênio do substrato metálico e pelo seu potencial de redução menos negativo, acarretando assim na proteção do aço e conseqüentemente, no aumento da resistência a corrosão. As ligas de Zn-Ni também conferem ao material essas propriedades, por isso é uma alternativa atraente em diversas aplicações. Além disso, a proteção fornecida ao substrato ferroso é do tipo catódica e o depósito de Zn também melhora a aparência do produto e a aderência do aço a camada de pintura (BYK *et al.*, 2008 e LEE *et al.*, 2018).

Nas ligas de Zn-Ni comercial, o teor de Ni pode variar normalmente entre 10% a 20% em massa. Na indústria de autopeças esse valor varia entre 10% a 14% em massa e na indústria aeronáutica entre 17% a 20% em massa (MATHIAS *et al.*, 1990; BALDWIN *et al.*, 2013; BARCELO *et al.*, 1998 e BOEING 2002). Especificações da liga sobre o teor de níquel são publicadas pelas companhias e órgãos responsáveis, como a Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE).

Outros setores industriais se beneficiaram com a substituição do revestimento de zinco puro pelos de Zn-liga além dos segmentos já citados, como o de implementos agrícolas, de rede de transmissão de alta voltagem, eletrônicos, naval e a indústria bélica. Esse fato se deve a adição do elemento de liga, que permitiu um maior controle da corrosão, tornando menos frequentes paradas de produção decorrentes dessa oxidação do material.

Alguns estudiosos realizaram pesquisas para compreender melhor as propriedades da liga Zn-Ni, dentre eles vários se destacaram.

Barcelo *et al.* (1998) desenvolveram um estudo com ligas de Zn-Ni e constataram que com um teor de 12-15% de Ni, em peso, bons resultados em relação à resistência à corrosão dos depósitos foram encontrados. No entanto, relatou-se que resultados maiores que essa faixa estudada, pioraram as condições de proteção corrosiva do revestimento. Os autores observaram que com teores de Ni entre 10 a 15%, em peso, além de melhorar a resistência à corrosão, melhora-se a ductibilidade e a soldabilidade. Os estudiosos relataram ainda que é utilizada na indústria de aviação teores de Zn-Ni 15 a 22%. No processo de deposição da liga Zn-Ni utilizado pela empresa Boeing (2002) é recomendada a obtenção de depósitos entre 15 a 20% em peso de Ni, sem especificar, no entanto, o teor ótimo desse elemento no depósito.

Em estudo realizado por Baldwin *et al.* (2013), medições de potencial de circuito aberto feitas em soluções de NaCl indicaram que ligas de zinco contendo menos de aproximadamente 14%, em peso, de níquel têm potenciais que permanecem negativos em relação ao aço por longos períodos de imersão, sugerindo que os revestimentos se comportariam de forma sacrificial. Isso foi confirmado pelas medições de corrente galvânica que mostraram que, por longos períodos de tempo, os revestimentos de liga de zinco contendo menos de 14% em peso de níquel foram sacrificados em relação ao aço em condições de imersão total e névoa salina.

Tozar *et al.* (2014) analisaram o comportamento de revestimentos de liga de Zn-Ni produzidos galvanostaticamente pela aplicação de densidades de corrente variadas de 10 a 30 mA/cm<sup>2</sup>. A morfologia da superfície dos revestimentos foi examinada com MEV. Foi estudada, a estrutura cristalina dos revestimentos com espectroscopia de difração de raios-X (DRX). As composições dos revestimentos foram determinadas por espectroscopia de

absorção atômica. Foram analisadas, as propriedades de proteção contra corrosão usando: medições de potencial de circuito aberto (OCP), medições de polarização potenciodinâmica (Tafel) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Observou-se que os revestimentos de liga depositados foram compactos e de tamanho nanométrico, variando entre 26 nm a 36 nm. O conteúdo de níquel das amostras aumentou com o aumento das densidades de corrente e variou de 6,7 a 18,9% em peso. O melhor desempenho de proteção contra corrosão foi observado na amostra obtida a 30 mA/cm<sup>2</sup>.

De acordo com Lee *et al.* (2018), os revestimentos eletrodepositados de zinco-níquel, desenvolvidos na década de 1980 como substitutos dos revestimentos de zinco na indústria automotiva, ganharam interesse na indústria aeroespacial para substituir os revestimentos de cádmio. Devido às diferentes propriedades do material de Zn-Ni e Cd, há uma necessidade de caracterizar o Zn-Ni para aplicações tribológicas. No estudo apresentado pelos autores, foram realizados testes de desgaste deslizante em um tribômetro pino-sobre-plano alternativo usando uma contraface de aço em dois revestimentos de Zn-Ni eletrodepositados com microestrutura e topografia de superfície diferentes. Os testes foram realizados com cargas normais de 3, 7,5 e 12 N e umidade relativa de 60% por 2.000 ciclos. Foi observado que o aumento da carga normal aumentou o coeficiente de atrito em estado estacionário e o desgaste para ambos os revestimentos. Foi verificado que o revestimento liso e denso foi mais sensível à variação da carga normal do que o revestimento áspero e poroso, pois este sofreu menos desgaste devido à estrutura colunar do revestimento. No entanto, foi analisado que o revestimento mais liso e denso, embora tenha apresentado menos desgaste com cargas baixas, mostrou mais desgaste com cargas altas devido ao descolamento do revestimento.

Bachvarov *et al.* (2012) elaboraram um trabalho para investigar as condições de eletrodeposição de ligas ternárias de Zn-Ni-P em substratos de aço de baixo carbono. As composições químicas e de fase da liga foram determinadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (SEM), acoplada a um dispositivo de energia dispersiva de raios-X (EDAX) e análise de difração de raios-X (XRD). Observou-se que em valores de pH do eletrólito 2-3 e densidades de corrente de 1-2 A/dm<sup>2</sup>, as ligas eletrodepositadas apresentaram uma fase amorfa. O aumento do pH até 4 e maiores densidades de corrente (5 A/dm<sup>2</sup>) levaram à deposição de ligas de Zn-Ni-P com um teor muito pequeno de fósforo, ou seja, praticamente ligas de Zn-Ni foram obtidas. Foi constatado, entretanto, que essas ligas diferiram significativamente tanto na morfologia da superfície e composição de fase quanto nas ligas Zn-Ni usuais, eletrodepositadas a partir de eletrólitos livres de fósforo. O artigo relatou que Zn não se depositou com o P quando os íons  $Ni^{2+}$  não estiverem presentes no banho eletrolítico. A presença do P alterou as características gerais das ligas

obtidas. Conclui-se que o conteúdo de P foi dependente da porcentagem de Ni na liga.

Shakoor *et al.* (2015) propuseram um estudo visando analisar revestimentos de liga ternárias contendo Ni-B-Zn por meio do processo de eletrodeposição. Os autores observaram que os revestimentos Ni-B-Zn apresentaram propriedades mecânicas e eletroquímicas melhoradas em comparação com revestimentos de Ni-B e, portanto, podem ser aplicados com sucesso para contornar a corrosão em operações de processamento de gás. Isso porque, durante o processamento, gases como  $CO_2$ ,  $H_2S$  presentes nos poços de óleo e gás se dissolvem na água e geram um ambiente ácido que causa intensa corrosão.

Srisvastava *et al.* (2017) estudaram a eletrodeposição de revestimentos de liga de Ni-Zn-P, a partir de um eletrólito contendo ácido hipofosforoso como fonte de fósforo. Neste estudo, foi investigado o efeito do pH do eletrólito na composição do depósito, eficiência da corrente e codeposição anômala. Com o aumento do pH do eletrólito, o teor de Zn e P do revestimento da liga de Ni-Zn-P diminuiu com o aumento proporcional do teor de Ni. Verificou-se que a eficiência de deposição aumentou com o aumento do pH até um pH = 10. Em pH mais baixo, o efeito anômalo de  $Zn^{2+}$  foi proeminente, o que se tornou não anômalo em pH  $\geq 9,0$ . Foi observada que a taxa de deposição não foi afetada, de forma significativa, devido à variação do pH do eletrólito. Na investigação por difração de raios-X confirmou a deposição de ligas de Ni-Zn-P amorfas em toda a faixa de composição estudada. Através da análise MEV, foi mostrado um padrão de crescimento suave e nodular com múltiplas rachaduras, sendo dependente dos valores de pH. Na análise de seção transversal da microestrutura de liga de Ni-Zn-P depositada, foi observada o crescimento de múltiplas camadas com espessura não uniforme. Além disso, analisou-se que os revestimentos com teor de Zn na faixa de 18–22%, em peso, exibiram potencial de circuito aberto (OCP) de - 0,630 a - 0,600 V vs. SCE, que foram mais ativos, mas próximos ao substrato de aço OCP e, portanto, podem ser usados como sacrifício revestimento para a proteção do aço.

Em um estudo de Kale *et al.* (2021), foi analisada uma liga ternária Zn-Co-Ni, via eletrodeposição de corrente contínua (DC) sobre aço-carbono. A qualidade da deposição foi avaliada a partir de vários parâmetros, como concentração de eletrólito, densidade de corrente, temperatura do eletrólito e tempo. Com base no resultado obtido, os dados de DRX ilustraram o depósito ternário da liga constituído por três fases;  $Ni_3Zn_{22}$ ,  $CoZn_{13}$  e Zn puro e mostrou uma mudança significativa na estrutura de fase com propriedades cristalinas mais altas. As imagens MEV mostraram a morfologia da liga na superfície MS tendo uma superfície granular fina, lisa, brilhante e deposição uniforme, que apresentou melhor resistência à corrosão contra a degradação ambiental e materiais com ótima dureza para aplicações funcionais. Observou-se, através do

MFA (força atômica), um revestimento liso sem poros com rugosidade aumentada para aparelhos de melhor resistência mecânica. Por fim, observou-se uma melhor resistência à corrosão da liga ternária de Zn-Co-Ni em relação às ligas de Zn-Ni e Zn-Co. Assim, concluiu-se que as ligas ternárias são candidatas promissoras para proteção contra corrosão e aplicação de acabamento de metal brilhante na engenharia, automóveis, aeronaves e aplicações funcionais.

Em um trabalho realizado por Yingguang (2022), revestimento da liga Zn-Ni foi preparado em aço como material de construção por eletrodeposição. O comportamento de corrosão da liga Zn-Ni em solução simulada de poros de concreto foi estudado. O autor observou que quando a densidade de corrente atingiu  $3 \text{ A/dm}^2$ , o teor de níquel no revestimento da liga Zn-Ni diminuiu, assim como a resistência à corrosão devido à intensa evolução do hidrogênio e à grande quantidade de hidróxido metálico adsorvido na superfície do cátodo. A morfologia superficial do revestimento da liga Zn-Ni obtida por  $2,5 \text{ A/dm}^2$  foi mais compacta com 15,4% de níquel, levando à melhor resistência à corrosão.

Artemenko *et al.* (2023) estudaram o efeito da composição de fases de filmes de liga de zinco-níquel eletrodepositados em amostras de aço zincadas. O comportamento à corrosão foi investigado. As ligas foram eletrodepositadas a partir de eletrólitos diluídos de amônia-glicinato. Este tipo de eletrólito modelou o primeiro banho em um sistema de enxágue da linha de zincagem. Foi mostrado que a reação de deslocamento galvânico ao nível de  $0,32 \text{ mA / cm}^2$  não levou a uma diminuição da adesão dos filmes de liga ao substrato de zinco. A melhor proteção contra corrosão de um revestimento de zinco foi fornecida por um filme de liga de zinco-níquel, que além da fase  $\gamma$  também contém Ni ou a fase  $\beta$  amorfa. Na espessura de apenas aproximadamente  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ , a liga Zn-Ni deslocou o potencial de corrosão do aço galvanizado em 100–150 mV em uma direção positiva e reduziu a densidade da corrente de corrosão em 1,2–1,8 vezes

## 2.3 BANHO ELETROLÍTICO

As soluções eletrolíticas são compostas por um conjunto de reagentes adicionados em determinadas concentrações para cada tipo de banho. Estes podem ter caráter ácido ou alcalino, de acordo com a variação do pH. Cada componente, de forma conjunta ou isolada, desempenha funções durante a eletrodeposição. Segundo Mallet (2000), da empresa Gerdau, os principais componentes de um banho eletrolítico são:

- Sais dos metais: O íon do metal que se quer depositar é o componente essencial de um banho. Em meio ácido, os íons estão presentes como

cátions hidratados  $Mz^+(H_2O)_n$ . Em meio alcalino, estes íons se precipitam na forma de hidróxidos, a não ser que estejam complexados.

- Agentes complexantes: Em meio alcalino, os íons dos metais eletrodepositáveis, são solúveis somente complexados. Denomina-se complexo, os compostos formados pela união, em proporções estequiométricas, de moléculas capazes de existirem independentemente, mas que juntas formam uma nova substância, com outras propriedades. O íon metálico fica envolto em uma nuvem ligante, mudando muitas vezes sua valência e com isso dificultando sua migração e redução no cátodo, logo, a eficiência catódica. A necessidade do uso de complexantes está ligada à necessidade de uso de banhos alcalinos.
- Tampões de pH: São eletrólitos com baixa capacidade de dissociação, que tendem a estabilizar o pH de uma solução dentro de uma certa faixa. É fundamental em banhos ácidos e levemente em banhos alcalinos, onde além da eletrodeposição, também ocorre o desprendimento de hidrogênio. Uma solução normalmente usada como solução tampão é o ácido bórico.
- Tensoativos: São substâncias orgânicas que devido à elevada adsorção pelo eletrodo, baixam a tensão interfacial entre o eletrodo e a solução, aumentando a “molhabilidade” do eletrodo pela solução. São Aplicados normalmente em soluções ácidas, são fortemente adsorvidos pelo cátodo e assim favorecem o desprendimento de bolhas de hidrogênio que poderiam ficar ocluídas no eletrodepósito, provocando porosidades.
- Agentes de corrosão anódica: São substâncias usadas com a finalidade de dissolver filmes anódicos, especialmente os maus condutores elétricos, que se formam em alta densidade de corrente. A presença destes filmes polariza o anodo, baixam o potencial anódico a um valor capaz de passiva-lo, sendo que a reação predominante passa a ser a descarga de oxigênio.
- Íons bom condutores: São íons de alta molhabilidade obtidos de eletrólitos com elevada dissociação. Quando se formam filmes de produtos insolúveis sobre o anodo, a polarização cresce e a densidade de corrente cai acentuadamente. Por isso a adição de íons corrosivos como cloretos ou complexantes como o cianeto, que ao solubilizarem filmes, aumentam a condutividade da solução.
- Aditivos para brilho: São espécies químicas adicionadas em pequenas quantidades aos banhos, com a finalidade de obter eletrodepósitos com brilho, pela formação de cristais pequenos. Possuem elementos que favorecem a nucleação e o crescimento aleatório dos cristais, e não somente em sítios ativos que formariam cristais grandes. Em geral estes aditivos foram descobertos empiricamente e são muito específicos, variando com o tipo de metal e de banho e atuando sob condições operacionais definidas (temperatura, densidade de corrente).

Os banhos alcalinos possuem excelente capacidade de penetração e um baixo custo. Já os banhos ácidos apresentam alta velocidade de deposição, devido a altas eficiências de corrente anódica, excelente brilho e camada bem distribuída (MARTINS, 2009). Cada um desses banhos pode ser classificado em termos da composição química de sulfato e cloreto que são os mais comuns utilizados. Outros banhos, menos usuais, são compostos por acetato, amônio e citrato.

Em relação às propriedades do revestimento da liga de zinco-níquel (foco do presente trabalho), estas são avaliadas em banhos ácidos e alcalinos. Um exemplo de banho ácido de liga Zn-Ni utilizado comercialmente, é o composto por concentrações de  $NiSO_4$  ou  $NiCl_2$ ,  $ZnSO_4$  ou  $ZnCl_2$ ,  $H_3BO_3$  e aditivos, com pH variando em torno de 3 a 5. Já um exemplo de banho alcalino é o composto por ZnO,  $NiSO_4$  e aditivos, com pH variando em torno de 8 a 14.

A Tabela 4 apresenta algumas características de cada tipo de banho de banho quanto à acidez.

Tabela 4. Características dos banhos Zn-Ni com base na acidez

ACIDEZ DO BANHO	CARACTERÍSTICAS	REFERÊNCIAS
ÁCIDO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta velocidade de deposição</li> <li>• Alta eficiência de corrente</li> <li>• Excelente brilho</li> <li>• Camada bem distribuída</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eficiência (entre 95 a 100%)</li> <li>• Eleva a Dureza</li> <li>• Eleva a resistência à corrosão</li> </ul>	Martins (2009); Abou-Krishna (2012)  Loar et a., (1991)
ALCALINO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Excelente capacidade de penetração</li> <li>• Baixo custo</li> <li>• Maior ductibilidade</li> </ul>	Martins (2009); Loar et al., (1991)

Conforme observado na Tabela 4, o banho ácido em ligas Zn-Ni proporciona uma melhor resistência à corrosão, maior eficiência de deposição e elevada dureza em relação aos banhos alcalinos. Assim, foi apresentada uma revisão da literatura, que apontam pesquisas sobre diferentes composições de banhos Zn-Ni. Os artigos estudados serviram como base para o desenvolvimento do presente trabalho. Ressalta-se ainda que foi enfatizado os banhos ácidos de liga Zn-Ni, pois estes sugerem melhores características protetivas aos depósitos.

### 2.3.1 Eletrodeposição da liga Zn-Ni por banhos ácidos

Os banhos ácidos para depósitos de Zn-Ni são os mais conhecidos e utilizados, podendo ser à base de sulfato ou de cloreto. Segundo Loar *et al.* (1991) as principais características positivas do processo de deposição de Zn-Ni a partir do banho ácido são: a elevada eficiência de deposição galvanostática, entre 95 a 100%, a elevada dureza do depósito e a elevada resistência à corrosão dos depósitos. No entanto, o custo do processo é considerado mais elevado que o da deposição a partir do banho alcalino, há dificuldades no tratamento de resíduos (amônia e níquel) do processo e, o processo apresenta um pobre poder de penetração do depósito quando o substrato apresenta geometria complexa.

#### 2.3.1.1 Banho de Sulfato

Nos banhos à base de sulfato são geralmente utilizados  $ZnSO_4$  e  $NiSO_4$  como fonte respectivamente de zinco e níquel, sendo adicionado ácido sulfúrico para o ajuste do pH.

No entanto, Abou-Krishna *et al.* (2007) usaram um banho de sulfato contendo  $ZnSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  e ácido bórico para depositar liga de zinco-níquel. As ligas foram utilizadas com deposição galvanostática na densidade de corrente investigada de 10 mA / cm<sup>2</sup> para a deposição em uma haste de aço macio (de menor dureza e mais maleável). Neste estudo, foi investigado o efeito da concentração de ácido sulfúrico e sulfato de níquel e do tempo de deposição (de 1 a 20 min). As fases da liga de zinco-níquel variaram com as concentrações de níquel.

Em um outro trabalho, Abou-Krishna (2012) realizou estudos para investigar as influências da densidade de corrente e do pH no comportamento

de eletrodeposição de ligas de Zn-Ni-Fe usando um banho de sulfato. O banho consistia em 0,1 M de  $ZnSO_4$ , 0,1 M de  $NiSO_4$ , 0,1 M de  $FeSO_4$ , 0,2 M de  $Na_2SO_4$ , 0,2 M de  $H_3BO_3$  e 0,01 M de  $H_2SO_4$ . Observou-se que os depósitos de Zn-Ni-Fe com aparência de superfície brilhante e uniforme foram obtidos na faixa de pH 2–5. Constatou-se que os depósitos apresentaram alta resistência à corrosão.

Em um trabalho elaborado por Sachin *et al.* (2007), foi desenvolvido um revestimento de liga de zinco-níquel a partir de banho de sulfato sem cianeto. Os componentes utilizados no banho foram:  $ZnSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $H_3BO_3$  e  $Na_2SO_4$ . O controle do pH da solução foi definido por solução de ácido sulfúrico. A placa de zinco foi usada como ânodo ativada em ácido sulfúrico a 10%.

### 2.3.1.2 Banho de cloreto

Nos banhos a base de cloreto as fontes de zinco e níquel são, geralmente,  $NiCl_2$ ,  $ZnCl_2$  e o ajuste do pH é feito com a adição de ácido clorídrico.

O teor de níquel presente nos banhos ácidos de deposição de Zn-Ni varia entre 10,5 a 40 g/L e o de Zn entre 5,2 a 40 g/L (BOEING, 2002 e LOAR *et al.*, 1991). Nesses banhos contêm ainda, cloreto de amônio que serve para aumentar a condutividade do banho de deposição, ácido bórico que serve como tampão de pH e um aditivo para melhorar as características do depósito. É importante destacar que o cloreto de amônio pode atuar também como agente complexante em banho Zn-Ni.

Barcelo *et al.* (1998) desenvolveram um banho ácido de deposição de Zn-Ni sem a presença do cloreto de amônio, contendo além das fontes de Ni e Zn um tensoativo e um aldeído aromático, e obtiveram depósitos com propriedades semelhantes aos obtidos na presença do cloreto de amônio.

Gavrila *et al.* (2000) estudaram o comportamento de corrosão da liga de Zn-Ni, a base de cloreto, quando usadas como revestimentos sacrificiais em aço. Os componentes dos banhos foram: Sal de zinco, sal de níquel, amônia, e aditivos em um pH ácido médio de 5,5. Observou-se que o comportamento dos depósitos à corrosão estão ligados ao teor de níquel e, em menor grau, à sua estrutura.

Shorkabi-Ashassi *et al.* (2001) realizaram um estudo com ligas de zinco-níquel eletrodepositadas no aço a partir do banho de cloreto por corrente direta e pulsada. O banho foi composto pelos seguintes reagentes: cloreto de zinco; cloreto de níquel; ácido bórico; cloreto de amônio; mais aditivos em um pH de médio de 3,5. Observou-se que a corrente de pulso aumentou o brilho do

revestimento e diminuiu a precipitação do hidróxido de zinco na superfície do cátodo. Verificou-se que a corrente de pulso aplicada aumentou a porcentagem de níquel nos depósitos. A frequência de pulso e o ciclo de trabalho tiveram pouco efeito na composição química dos depósitos e a curva de polarização da deposição de zinco-níquel com corrente de pulso foi deslocada para potenciais positivos em comparação com as curvas de corrente contínua. Constatou-se que a temperatura do banho de galvanização teve um efeito muito forte na composição dos depósitos e que a dureza dos revestimentos de liga de Zn-Ni foi maior do que a dureza do revestimento de zinco.

### 2.3.2 Eletrodeposição da liga Zn-Ni por banhos alcalinos

De acordo com, Loar *et al.* (1991) os banhos alcalinos de deposição de Zn-Ni são menos utilizados do que os banhos ácidos. Esses banhos são mantidos em um pH superior a 14 e apresentam teores de Ni e Zn inferiores aos dos banhos ácidos, geralmente entre 7 a 10 g/l de Zn e apenas entre 1,4 a 1,6 g/L de Ni. No entanto, há banhos alcalinos em pH que giram em torno de 8 a 13 (LOTFI *et al.*, 2018)

Segundo Loar *et al.* (1991), os banhos alcalinos contêm, além das fontes de Zn e Ni, o hidróxido de sódio e um aditivo para manter o teor de Ni no banho e melhorar as características do depósito. Ainda segundo os autores, o teor de Ni contido nos depósitos de Zn-Ni obtidos a partir do banho alcalino, geralmente variam em torno de 5 a 10% em peso, sendo que essa proporção é menor do que é encontrado nos banhos ácidos. Ainda segundo o autor, a composição do depósito de Zn-Ni obtido a partir de um banho alcalino, não é significativamente afetada pela densidade de corrente de deposição, ao contrário do banho ácido. No que se refere à eficiência de deposição, no banho alcalino (45 a 80%) há uma considerável redução em relação ao banho ácido (95 a 100%), isso deve-se ao fato, em que alguns casos, ambientes alcalinos podem resultar em depósitos menos aderentes. Além disso, a velocidade das reações de redução de Zn e Ni pode ser afetada pelo pH mais alto, resultando em uma menor taxa de deposição.

Em relação às demais propriedades, a dureza e o brilho dos depósitos obtidos são inferiores à dos obtidos a partir do banho ácido. No entanto, a resistência à corrosão dos depósitos obtidos a partir dos banhos alcalinos é considerável boa. Como benefícios maiores em comparação com o banho ácido, pode-se destacar o custo do processo que é menor, a ductilidade dos depósitos obtidos é maior e o poder de penetração do depósito é excelente (LOAR *et al.*, 1991).

Abedini *et al.* (2020) analisaram a eletrodeposição potencioestática de uma liga ternária de Zn–Ni–Mn em solução alcalina com adição de sal de Mn. Foram estudados os efeitos da concentração do eletrólito  $Mn^{2+}$  e do potencial de deposição na morfologia da superfície, estrutura de fase e comportamento à corrosão de revestimentos. Os resultados da polarização de corrosão mostraram que a presença de maior teor de Mn em revestimentos de Zn–Ni–Mn levou à formação de uma boa camada passiva com um aumento de 7 vezes no  $R_p$  do revestimento e uma diminuição significativa na densidade da corrente de corrosão em comparação aos do revestimento Zn–Ni. As análises de DRX e XPS da superfície de Zn–Ni–Mn após o teste de corrosão mostraram que a camada passiva era composta de cloreto de hidróxido de zinco, óxido de zinco, carbonato de hidróxido de zinco e óxidos de manganês.

#### 2.3.2.1. Banho de Sulfato

Segundo Hu *et al.* (2003), para otimizar o revestimento da liga de zinco-níquel e a liberação de hidrogênio na liga de zinco-níquel, usa-se o banho de sulfato. Esse banho tem uma composição química que inclui  $ZnSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $Na_2SO_4$  e NaOH. No estudo apresentado pelos autores, a concentração de  $ZnSO_4$  foi baseada na razão iônica Zn / Ni e o pH do banho de eletrodeposição foi definido por NaOH e  $H_2SO_4$ . Usando as estratégias experimentais, a deposição ótima foi obtida a 50°C, a densidade de corrente em 25 mA / cm<sup>2</sup>, pH = 13 e a razão iônica de Zn / Ni de 0,9.

Wykpis *et al.* (2012) elaboram um banho alcalino de sulfato para analisar o efeito da densidade de corrente de deposição nas propriedades de revestimento da liga de zinco-níquel. O banho foi composto pelos seguintes reagentes:  $NiSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ , além do hidróxido de amônio e do sulfato de amônio. Verificou-se que os revestimentos de zinco-níquel apresentaram superfícies cinza e lisas. Foi constatado também, que os revestimentos não apresentaram grandes fissuras e indicaram uma boa adesão ao substrato.

#### 2.3.2.2 Banho de cloreto

Os banhos de cloreto empregados em faixas alcalinas são poucos utilizados. Em um estudo realizado por Wang *et al.* (2006), foram analisados os fatores que alteraram as propriedades do revestimento da liga de zinco-níquel, em um banho alcalino de cloreto, foram eles: temperatura, pH, proporção dos componentes e efeito de aditivos, dentro da faixa de pH = 7-8. Esse banho incluiu

concentrações de cloretos de zinco, níquel e potássio e HEDP (aditivo), e outros aditivos com condições de trabalho e densidade de corrente entre 8,5 a 20 mA / cm<sup>2</sup> onde o zinco foi o ânodo. Os efeitos dos parâmetros baseados no teor de níquel no banho foram otimizados com valores de 25-150 g / L nas condições de trabalho de 10 mA / cm<sup>2</sup> e 25°C.

Byk *et al.* (2008) elaboram um banho de cloreto na faixa alcalina (pH= 8) com concentrações de: óxido de zinco, cloreto de níquel, fosfato de sódio, cloreto de amônio. Os testes foram realizados em uma temperatura de 20°C, com densidade de corrente variando entre 5 a 40 mA / cm<sup>2</sup>. No estudo, os autores observaram, que o revestimento Zn-Ni com um teor de níquel de 19 at.% exibiu a maior resistência à corrosão.

## 2.4 ADITIVOS

Os aditivos, em banhos de eletrodeposição de ligas, possuem a mesma relevância dos sais metálicos, isso porque pequenas quantidades dessas substâncias podem reagir e alterar, consideravelmente, a estrutura morfológica dos depósitos, favorecendo a obtenção de depósitos mais uniformes e brilhantes. Esses componentes atuam também para propiciar depósitos mais resistentes à corrosão e a esforços mecânicos. Os aditivos podem ser adsorvidos na superfície do eletrodo para preencher espaços vazios não conseguidos pela deposição dos sais metálicos. Além disso, eles podem formar complexos com os íons metálicos, dificultando a ocorrência de deposição maciça do metal, a qual leva a depósitos não aderentes ao substrato.

Segundo Weil *et al.* (1989), a maior parte das 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, a estrutura do depósito e conseqüentemente, as suas propriedades.

Conforme Pedroza (2013), existem aditivos para diversas finalidades, como corante, antioxidante, conservante, emulsionante, espessante, gelificante, edulcorante, estabilizante, lubrificante e outros dependendo de qual uso foi feito.

De acordo com Siqueira (2007), dependendo do efeito causado, os aditivos recebem denominações diferentes, são eles:

- Niveladores: são aditivos cuja função é atenuar as microirregularidades (rugosidades) presentes no substrato;
- Brilhantadores: são aditivos cuja função é dar brilho aos depósitos

- Agentes tensoativos: são aqueles cuja função é diminuir a tensão superficial na interface cátodo/banho de modo a evitar a formação de poros devido ao gás hidrogênio;
- Refinadores de grãos: são aqueles que têm a função de diminuir o tamanho de grão do eletrodepósito;
- Aliviadores de tensão: as camadas eletrodepositadas, a partir de banhos não aditivados, apresentam tensões de tração residuais. Os aditivos influenciam nestas tensões, alguns aumentam o nível de tensões enquanto outros diminuem.
- Endurecedores: são aditivos que têm a propriedade de aumentar a dureza dos depósitos.
- Agentes complexantes: quando presentes no banho de deposição, os depósitos obtidos possuem melhor qualidade, devido ao aumento da polarização catódica.

Ainda com base no autor, além dessas funções, os aditivos podem atuar também para aumentar a eficiência de deposição, aumentar a condutividade do banho, aumentar/diminuir o teor de um determinado metal no depósito e diminuir o crescimento de eletrodepósitos dendríticos.

Outro ponto relevante apontado por Siqueira (2007), é que no caso específico de adsorção sobre o metal mais nobre de uma liga, o aditivo pode dificultar a deposição desse metal no processo de deposição e facilitar a co-deposição de outros metais nesta liga, visto que pode aumentar a polarização catódica do metal mais nobre, aproximando os potenciais de redução dos metais constituintes da liga.

Com base na literatura apresentada, pode-se inferir que o aumento da resistência à corrosão do depósito, devido à inserção dos aditivos nos banhos metálicos, é decorrente da alteração da morfologia, com a compactação do depósito e uma menor rugosidade, tornando o revestimento mais protetivo. Assim como o refino dos grãos que resulta em uma distribuição mais uniforme da corrente, evitando assim uma corrosão localizada. Além disso, os aditivos podem atuar como aliviadores de tensão de tração, fazendo com que o depósito seja mais resistente ao desgaste.

#### 2.4.1 Aditivos aplicados em banhos de Zn e Zn-ligas.

Os aditivos utilizados em zinco e ligas de zinco podem ser divididos como inorgânicos e orgânicos. Na tabela, são apresentados diversos aditivos aplicados na eletrodeposição de Zn e Zn-ligas.

Tabela 5. Aditivos, depósitos e suas funções.

ADITIVOS	DEPÓSITO	FUNÇÃO	AUTORES
Cloreto de Amônia	Zn-Ni	Aumentar a condutividade do banho de deposição.	Moron <i>et al.</i> (2011)
Ácido Bórico	Zn-Ni	Atuar como tampão para manter o pH ácido.	Moron <i>et al.</i> (2011)
Tiocinato de Amônia	Zn-Mn	Induzir o aumento do teor de Mn Compactar e refinar os grãos do revestimento	Díaz-arista <i>et al.</i> (2009)
Cloreto de potássio	Zn	Aumentar a condutividade do banho de deposição	Moron <i>et al.</i> (2011)
Dióxido de titânio	Ni-Zn	Aumentar as propriedades anticorrosivas e aumento da dureza	Katamipour <i>et al.</i> (2014)
Alumina	Zn-Ni	Aumentar a taxa de nucleação e compactar os depósitos	Ghaziof <i>et al.</i> (2015)
Borato de sódio	Zn-Ni	Uniformizar e refinar os grãos dos depósitos em substrato de aço inoxidável. Alterar a evolução do hidrogênio para potenciais mais catódicos	Conrad <i>et al.</i> (2015)
Alumina	Zn	Alterar a morfologia do depósito (menor tamanho de grão) e elevar a dureza	Su <i>et al.</i> (2020)

		do depósito	
Dextrina e furfural	Zn	Aumentar o brilho	Nikolic <i>et al.</i> (2002)
Gelatina	Zn-Ni	Aumentar a eficiência de deposição	Soares <i>et al.</i> (2005)
		Aumentar a resistência à corrosão	Soares <i>et al.</i> (2006)
Cumarina	Zn	Aumentar a resistência à corrosão e diminuir o tamanho dos grãos.	Mouang a <i>et al.</i> (2006)
	Zn-Co	Aumentar a eficiência de corrente. Aumentar a deposição do Zn e diminuir a de Co. Refinar os grãos	Mouang a <i>et al.</i> (2008)
Glicerol	Zn-Ni	Aumentar a eficiência de deposição e resistência à corrosão. Refinar os grãos	Pedroza <i>et al.</i> (2012)
5,5'-dimetil-hidantoína	Zn-Ni	Atuar como agente complexante	Feng <i>et al.</i> (2015)
EDTA	Zn-Ni	Aumentar a incorporação de Zn. Diminuir o tamanho dos grãos e a eficiência de corrente	Fashu <i>et al.</i> (2015)
Carboximetilcelulose (CMC)	Zn	Suprir a corrosão do zinco e diminuir a porosidade do depósito	Zhang <i>et al.</i> (2017)

CTAB e PEG	Zn-Sn	Uniformizar e refinar os grãos	Esfahani <i>et al.</i> (2018)
2,2-bipiridina	Zn-Ni	Aumentar o potencial de eletrodeposição e taxa de nucleação. Refinar os grãos	Feng <i>et al.</i> (2018)
Nicotinato de Metila	Zn	Diminuir as correntes de reação redox. Alterar o mecanismo de nucleação para progressivo. Homogeneizar e branquear os depósitos Zn em substrato de cobre	Ismail <i>et al.</i> (2020)
Niacina	Zn-Sn	Atuar como abrillantador e uniformizar os depósitos	Alesary <i>et al.</i> (2020)
TEAH	Zn-Ni	Compactar os grãos e aumentar a eficiência de deposição	Trudgeon <i>et al.</i> (2021)
Grafeno	Zn-Ni	Aumentar a resistência: à corrosão e às propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade)	Li <i>et al.</i> (2021)
Ácido Sulfanílico	Zn-Ni	Aumentar a uniformidade e brilho do depósito	Bhat <i>et al.</i> (2023)

Conforme observado na Tabela 5, os aditivos aplicados em Zn e Zn-ligas propiciam diversas características ao revestimento, como: aumentar a condutividade do banho; atuar na estabilização do pH; alterar a eficiência de deposição e resistência à corrosão; aumentar a dureza e demais propriedades mecânicas do depósito; modificar a morfologia, aspecto e estrutura do depósito; atuar como agente complexante; alterar as correntes e mecanismo de nucleação, entre outras. Pode-se notar que os aditivos oferecem funções semelhantes aos dos sais metálicos, em banhos eletrolíticos de Zn- e Zn-ligas.

Desta forma, foi exposta uma revisão de artigos que apresentam pesquisas sobre aditivos inorgânicos e orgânicos empregados em ligas à base de zinco. Esses estudos colaboraram para a elaboração do presente trabalho, que investigou os efeitos de um aditivo orgânico, composto por celulose nanocristalina, em um banho eletrolítico Zn-Ni.

#### 2.4.2 Aditivos Inorgânicos

Como já mencionado, o cloreto de amônia e o ácido bórico constituem a maioria dos banhos das ligas de zinco. O  $NH_4Cl$  é um aditivo inorgânico que atua para aumentar a condutividade do banho do banho de deposição. Já o ácido bórico é um aditivo que atua como tampão para manter estável o pH da solução eletrolítica. No entanto há outros aditivos que podem ser mencionados.

Díaz-arista *et al.* (2009) realizaram um estudo para avaliar a influência do tiocianato de amônia em ligas de Zn-Mn utilizando um banho ácido a base de cloreto. O efeito do aditivo sobre o depósito da liga Zn-Mn foi estudado pela morfologia, composição e estrutura cristalográfica. Os resultados mostraram que a presença do aditivo na solução induziu um aumento do teor de manganês de 3% na liga de Zn-Mn obtidos na ausência do aditivo para 6,2% na liga obtida na presença do aditivo. Observou-se que os revestimentos foram compactos e lisos e exibiram uma menor taxa de corrosão em comparação com os revestimentos obtidos na ausência do aditivo, sempre composto por uma mistura de Zn-ligas,  $\epsilon$ -fase Zn-Mn e  $\alpha$ -fase Zn-Mn.

O KCl é uma alternativa para substituir o  $NH_4Cl$ , por ser um aditivo inorgânico menos agressivo ao ambiente. O cloreto de potássio atua para aumentar a condutividade do banho, assim como o cloreto de amônio, no entanto esse aditivo é menos agressivo ao meio ambiente, tem baixo custo e alta taxa de revestimento do metal. Morón *et al.* (2011) desenvolveram um banho ácido a base de cloreto contendo 0,1 M cloreto de zinco + 0,32 M ácido bórico + 3 M cloreto de potássio + aditivos orgânicos em pH = 5,0. A fonte utilizada para aumentar a condutividade do banho de deposição foi o KCl.

Katamipour *et al.* (2014) apresentaram um estudo para analisar os efeitos do dióxido de titânio, como aditivo, em banhos de revestimentos Ni-Zn, usando o processo de eletrodeposição. Foram investigadas as propriedades do filme nanocompósito usando microscopia eletrônica de varredura (SEM), energia dispersiva de raios-X (EDX), mapeamento de EDX, teste de microdureza Vickers, teste de polarização Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados revelaram uma melhoria significativa das propriedades anticorrosivas e dureza dos revestimentos com o aditivo em comparação com o revestimento de liga de Ni-Zn. Observou-se que o banho

contendo o aditivo inorgânico, aumentou a dureza do revestimento em relação ao banho Ni–Zn. As melhorias foram relacionadas ao conteúdo de nano- $TiO_2$  nos revestimentos, à homogeneidade da superfície e à dispersão uniforme das nanopartículas na matriz do revestimento.

Ghaziof *et al.* (2015) analisaram o comportamento de um revestimento de Zn-Ni com  $Al_2O_3$  como aditivo, eletrodepositados em aço-carbono. Os resultados indicaram que os processos de eletrocristalização de Zn–Ni e Zn–Ni– $Al_2O_3$  foram governados por um processo de nucleação tridimensional controlado por difusão. A avaliação do modo de nucleação na presença e ausência de alumina mostrou que a nucleação progressiva foi predominante para o depósito de liga de Zn-Ni. No entanto, para o revestimento de compósito Zn-Ni, o modo de nucleação foi mais próximo da nucleação instantânea. Observou-se que os parâmetros de nucleação como densidade de locais de nucleação ativos e taxa de nucleação foram aumentados na presença de nanopartículas de alumina. Além disso, os revestimentos de nanocompósitos de Zn–Ni– $Al_2O_3$  produziram depósitos mais uniformes e compactos, com microestrutura de granulação fina, quando comparados aos revestimentos de Zn–Ni. Analisou-se que os resultados de DRX mostraram que a estrutura de fase de ambos os revestimentos de liga e compósito era única fase  $Ni_5Zn_{21} - \gamma$ , e que a incorporação de alumina no revestimento Zn-Ni refinou o tamanho do grão do cristal.

Conrad *et al.* (2015) desenvolveram um trabalho para inspecionar revestimentos de liga de fase  $\gamma$  de Zn-Ni depositados eletroquimicamente a partir de um banho eletrolítico de borato de sódio em substratos de aço inoxidável. As condições alcalinas foram usadas com uma faixa de pH de trabalho de 9,3 a 9,5, resultando em depósitos uniformes e protetivos contra corrosão. Observou-se que os depósitos eram aderentes com uma cobertura geral lisa e uniforme. O efeito da adição do borato foi examinado em relação à deposição de Zn, Ni e ligas de Zn-Ni. A presença de borato não afetou o potencial de remoção anódica do zinco em solução, mas resultou em uma mudança anódica no potencial de remoção do níquel com o aumento da concentração de borato. O borato foi adsorvido na superfície do eletrodo e mudou o início da evolução do hidrogênio para potenciais mais catódicos conforme a concentração de borato foi aumentada. A difração de raios-X e a espectroscopia de absorção atômica confirmaram a presença da liga da fase  $\gamma$  com uma faixa de teor de níquel de 8-15%. Os processos de potencial de pulso e potencial direto foram examinados como métodos de deposição. O método do potencial de pulso resultou em tamanhos de grãos menores e revestimentos uniformes, conforme confirmado na microscopia eletrônica de varredura. O potencial geral de corrosão para os revestimentos de fase  $\gamma$  de zinco-níquel foi melhorado em comparação com os revestimentos de níquel puro e zinco.

Su *et al.* (2020) desenvolveram revestimentos de zinco (Zn) contendo  $Al_2O_3$  como aditivo. Foi observado que as partículas de sol de alumina

carregadas positivamente migraram para o cátodo e então gelificaram junto com o zinco na superfície do cátodo, o que mudou o processo de eletrodeposição do zinco. Constatou-se que a morfologia da superfície e a estrutura de fase do revestimento de zinco foram alteradas significativamente, graças à incorporação de partículas de alumina no revestimento de zinco que provocou um depósito mais denso, com um tamanho de grão menor e com dureza elevada. Foi verificado que ao aumentar a concentração do sol de alumina no banho de galvanização, a microdureza e a resistência ao desgaste dos revestimentos de zinco aumentaram gradualmente. Além do mais, a adição de sol de alumina também melhorou a resistência à corrosão dos revestimentos de zinco. Portanto, esta abordagem mostrou uma grande promessa para obter revestimentos de zinco contendo alumina com propriedades de anticorrosão e propriedades mecânicas aprimoradas.

Li *et al.* (2021) efetuaram uma pesquisa para avaliar o comportamento de um revestimento de liga de Zn-Ni reforçado com grafeno (Gr) preparado em um substrato de ferro por eletrodeposição reversa pulsada. O óxido de grafeno hidrofílico (GO) foi adicionado diretamente ao eletrólito e reduzido durante o revestimento. Baseado nos resultados experimentais, os autores revelaram uma quantidade de concentração ideal (cerca de 0,4 g / L) de GO no eletrólito para atingir as mais altas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Observou-se que o revestimento composto mostrou refinamento de grão e uma microestrutura densa devido aos locais de nucleação heterogêneos fornecidos a partir das folhas de Gr durante a eletrodeposição. Notou-se também que em comparação com o revestimento Zn-Ni regular, o revestimento composto exibiu muitos aprimoramentos, incluindo aumento de dureza em 2,3 vezes, aumento do módulo de elasticidade em 39% e redução da taxa de corrosão de 37,66 para 1,30 mils / ano. Segundo os autores, esse revestimento tem vantagens de ser simples, eficaz, bem repetível, econômico e apoiar a produção em grande escala. Além disso, pode ser amplamente aplicado em eletrônicos, automóveis, engenharia naval e indústrias militares.

Bhat *et al.* (2023) desenvolveram, pelo processo de eletrodeposição, uma liga de zinco-níquel usando banho de sulfato em substrato de aço macio. Foi utilizado como aditivo o ácido sulfanílico ( $C_6H_7NO_3S$ ) para aumentar a uniformidade e brilho do depósito. Como agentes condutores do banho e como tampão para regular o pH do no banho foram utilizados cloreto de amônio e cloreto de potássio. Com base na aparência dos revestimentos, a composição do banho foi melhorada. Em uma ampla faixa de CD de 1,0-5,0 A/dm<sup>2</sup> foram produzidos depósitos com aspecto sólido poroso/brilhante/semi-brilhante/branco-acinzentado.

### 2.4.3 Aditivos orgânicos

Os aditivos orgânicos são frequentemente empregados em banhos de eletrodeposição, pois, mesmo em pequenas quantidades, têm o potencial de modificar as propriedades dos depósitos.

Nikolic *et al.* (2002) realizaram análises de reflexão e estruturais de revestimentos de zinco (Zn). Os revestimentos de zinco foram obtidos a partir de soluções de sulfato ácido na ausência e presença de dextrina e furfural. Eles foram examinados por STM, análise de difração de raios-X (DRX) e medições da reflexão da luz em suas superfícies. A reflexão da luz dos revestimentos de zinco e cobre obtidos das soluções de sulfato puras correspondentes era principalmente reflexão difusa. O revestimento de zinco obtido na presença de dextrina e furfural apresentou alto grau de reflexão espelhada, e com base na análise estrutural foram caracterizados como superfícies metálicas brilhantes espelhadas.

Soares *et al.* (2005), analisaram o efeito da gelatina como aditivo em banhos de depósitos Zn-Ni. De acordo com os autores, uma variedade de aditivos é geralmente adicionada às deposições do banho para melhorar a eficiência da deposição e as características do depósito. Uma liga eletrodepositada de Zn-Ni foi avaliada considerando uma célula eletroquímica em forma de duto com fluxo de eletrólito controlado e a presença do aditivo. O teor de Ni dependeu da concentração da gelatina e o fluxo observado foi laminar ou turbulento. O aumento da quantidade de gelatina e da taxa de fluxo reduziu o tamanho do grão dos depósitos. Os resultados indicaram que o aumento na concentração e no fluxo da gelatina favoreceu um aumento da eficiência da deposição.

Segundo Soares *et al.* (2006), estudos dos fatores que aumentam a resistência à corrosão de ligas de Zn-Ni eletrodepositadas são altamente relevantes devido ao amplo uso industrial dessas ligas como revestimentos de proteção para substratos de aço. No artigo analisado pelos autores, foi investigado o efeito da taxa de fluxo e da adição de gelatina ao banho de galvanização na resistência à corrosão de eletrodepósitos de Zn-Ni. Um aumento na taxa de fluxo e conteúdo de gelatina no banho de galvanização promoveu um aumento na resistência à corrosão do depósito de Zn-Ni.

Estudou-se, o efeito da cumarina na eletrodeposição do Zn em banho ácido a base de cloreto (MOUANGA *et al.*, 2006). Verificou-se que a resistência à corrosão dos depósitos de zinco melhorou com a utilização do aditivo. A presença da cumarina resultou em um depósito de zinco com menor tamanho de grãos na superfície do substrato.

Em outro estudo, Mouanga *et al.* (2008), investigaram a influência da cumarina como aditivo em eletrodeposição da liga Zn-Co, obtido a partir de um banho ácido a base de cloreto. Observou-se que os depósitos da liga Zn-Co, na presença do aditivo, apresentaram um tamanho de grão mais fino e bem estruturado. Foi verificado, um aumento da eficiência de corrente na presença de cumarina. O aditivo atuou para facilitar a deposição de zinco, aumentando a taxa de redução, tendo como decorrência uma diminuição da porcentagem de cobalto na liga.

Segundo Pedroza *et al.* (2012), eletrodepósitos de Zn-Ni têm sido usados para melhorar a resistência à corrosão de substratos de aço carbono em diversas aplicações, principalmente nas indústrias aeronáutica, de petróleo, gás e automotiva. O uso de componentes que aumentam a eficiência de deposição e a resistência à corrosão tem atraído interesse crescente. Neste estudo, os autores analisaram o efeito do glicerol como aditivo (para uma concentração de 0,34 mol / L) em um banho ácido de deposição de Zn-Ni. Foi analisada a eficiência de deposição por deposição galvanostática e potenciodinâmica, e a resistência à corrosão estimada com ensaios eletroquímicos e medidas de perda de massa. Os depósitos foram caracterizados por fluorescência de raios X, difração de raios X e microscópio eletrônico de varredura. Os resultados indicaram um aumento significativo na eficiência de deposição e resistência à corrosão quando se utilizou glicerol em concentrações de até 0,07 mol / L. Para concentrações de glicerol entre 0,14 e 0,34 mol / L, houve uma diminuição na eficiência de deposição, e essas concentrações não resultaram em um aumento claro na resistência à corrosão do depósito de Zn-Ni. A análise do efeito do banho de deposição de glicerol na eficiência de deposição e resistência à corrosão de uma liga de Zn-Ni indicou que esse efeito está relacionado à morfologia do depósito. A adição de glicerol à deposição da solução do banho de deposição resultou no refinamento do grão e na formação de um depósito mais compacto.

Feng *et al.* (2015) efetuaram uma pesquisa para investigar os efeitos da 5,5'-dimetil-hidantoína (DMH) em banhos alcalinos de revestimentos de liga de Zn-Ni. Os revestimentos com teores de 13% - 16% em peso de Ni e o eletrólito com alta eficiência de corrente (> 85%) foram obtidos. O comportamento eletroquímico do banho foi estudado por voltametria cíclica (CV), cronopotenciometria (CE) e polarização catódica. Os resultados mostraram que a deposição de ligas de Zn-Ni ocorreu em potencial moderado e a velocidade de rotação e a temperatura do banho tiveram um forte efeito nas curvas de polarização catódica. Foram investigados, os efeitos da relação  $Ni^{2+} / (Zn^{2+} + Ni^{2+})$  densidade de corrente, temperatura e velocidade de agitação no conteúdo de Ni e na eficiência da corrente catódica. Os estudos indicaram que a estrutura de fase, tamanho de grão, microdureza e resistência à corrosão dos depósitos são diretamente dependentes do teor de Ni nos depósitos. Observou-se que a

estrutura de fase dos depósitos mudou de uma mistura de fase  $\eta$  e fase  $\gamma$  para fase  $\gamma$  única com (411) orientação plana. Além disso, o tamanho do grão diminuiu com o aumento do teor de Zn nos depósitos e o aumento da densidade de corrente também levou à diminuição do tamanho do grão. O aumento da microdureza dos depósitos foi afetado pelo aumento do teor de Ni nos depósitos. Por fim, analisou-se que os revestimentos de liga de Zn-Ni com cerca teor de 13% de Ni, em peso, apresentaram melhor resistência à corrosão e que o DMH atuou como agente complexante da liga Zn-Ni.

Fashu *et al.* (2015) estudaram, separadamente, dois aditivos de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) - orgânico e cloreto de amônio - inorgânico na eletrodeposição de filmes de liga de Zn-Ni a partir de um solvente eutético. Foram investigados, os efeitos desses dois aditivos no comportamento de eletrodeposição, composição, morfologia e desempenho à corrosão das ligas Zn-Ni. Os comportamentos de eletrodeposição da liga Zn-Ni revelados pela voltametria cíclica mostram que a adição de EDTA ao eletrólito Zn-Ni aumentou a incorporação de Zn no filme de liga, enquanto a adição de cloreto de amônio produziu um efeito oposto ao suprimir a incorporação de Zn no filme. Com o aumento da concentração de EDTA no eletrólito, o conteúdo de Zn dos filmes de Zn-Ni aumentou, enquanto o tamanho do grão dos depósitos e a eficiência da corrente do processo de galvanização diminuíram. O aumento da concentração de cloreto de amônio no eletrólito refinou significativamente o tamanho do grão dos filmes de Zn-Ni eletrodepositados, reduziu o teor de Zn e aumentou a eficiência de deposição. Analisou-se através do teste de corrosão, que as resistências de barreira à corrosão de filmes de Zn-Ni eletrodepositados de eletrólitos contendo cloreto de amônio foram superiores àquelas eletrodepositadas de eletrólitos contendo EDTA, que por sua vez foram superiores àquelas eletrodepositadas de eletrólitos sem aditivos.

Zhang *et al.* (2017) avaliaram os efeitos do peso molecular e da solubilidade da carboximetilcelulose (CMC) nas características eletroquímicas de eletrodos de placa de zinco e baterias de Zn-Ni com e sem ZnO em solução de KOH 6 M, respectivamente. O resultado da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) indicou que, como um aditivo importante em eletrodos de pasta de zinco, os CMCs, pode suprimir a corrosão do zinco. O experimento de deposição de zinco revelou que os CMCs, podem suprimir a cinética de eletrodeposição de zinco e diminuir a porosidade dos depósitos de zinco. Os testes de desempenho da bateria Zn-Ni indicaram que uma concentração adequada de CMC solúvel diminuirá a polarização de carga e descarga e aumentará a capacidade de descarga. Estes resultados indicaram que a solubilidade de CMC em 6 M KOH mostraram efeitos eletroquímicos complexos em eletrodos de zinco em solução alcalina.

Esfahani *et al.* (2018) examinaram os efeitos dos aditivos orgânicos: CTAB e PEG na eletrodeposição de uma liga nanocristalina de Zn-Sn em

eletrólito ácido aquoso contendo gluconato. O estudo foi realizado na faixa de pH de 2 a 5. A morfologia da superfície da liga Zn-Sn depositada sob várias condições de galvanização mostrou que a produção de estrutura nanocristalina não era possível na ausência de aditivos. Observou-se que as adições de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e polietilenoglicol (PEG) com vários pesos moleculares serviram para auxiliar a formação da estrutura nanocristalina. Na presença de CTAB e concentrações iguais de PEG, a morfologia da superfície dos depósitos exibiu uma estrutura mais fina e uniforme. Todos os depósitos de liga de zinco-estanho exibiram um baixo teor de estanho (<35% em peso), conforme identificado por EDS. Os padrões de difração de raios-X dos depósitos mostraram picos de zinco hexagonal e estanho tetragonal e confirmaram a produção de um revestimento de liga co-depositado, semelhante a um revestimento de zinco-estanho do tipo mecânico.

Segundo Feng *et al.* (2018), os múltiplos aditivos utilizados em banho de deposição Zn-Ni não só tornam o eletrólito complicado e instável, mas também dificultam a análise do mecanismo de efeito de cada aditivo durante a eletrodeposição. No trabalho dos autores, foi pesquisada as características de uma liga nanocristalina Zn-Ni depositada a partir de um banho alcalino com 2,2-bipiridina como um aditivo orgânico. Fora, investigados, o mecanismo eletroquímico e o mecanismo de efeito da 2,2-bipiridina na formação da liga Zn-Ni. Observou-se que a presença de 2,2-bipiridina não alterou o mecanismo de crescimento controlado misto da liga Zn-Ni, porém o mecanismo de nucleação mudou de processo de nucleação instantâneo para progressivo com 2,2-bipiridina. Constatou-se que um aumento significativo do potencial de eletrodeposição de Zn-Ni foi observado na presença de 2,2-bipiridina devido à forte adsorção de 2,2-bipiridina na superfície do eletrodo. Concluiu-se que os efeitos sinérgicos do grupo contendo nitrogênio e estrutura de anel, foram responsáveis por aumentar a energia livre para formar novos núcleos, resultando em uma maior taxa de nucleação e menor tamanho de grão.

Ismail (2020) investigou as influências do nicotinato de metila (MN) como aditivo na eletrodeposição de zinco em um substrato de cobre. Os resultados desta investigação mostraram que o aditivo alterou, significativamente, a deposição de Zn. Vários métodos eletroquímicos, como voltametria cíclica, cronocoulometria e cronoamperometria, foram utilizados para entender as propriedades eletroquímicas dos eletrólitos de Zn na ausência e na presença de MN. A partir da análise experimental, foi descoberto que as correntes de reação redox diminuem quando o aditivo é incluído no eletrólito de Zn, e que a deposição de Zn segue um mecanismo de nucleação instantâneo na ausência do aditivo, enquanto na sua presença o mecanismo é mais próximo do crescimento progressivo. Além disso, verificou-se que a eficiência de corrente diminuiu de 98,99% na ausência de aditivo para aproximadamente 82% como resultado da inclusão do aditivo no banho de galvanização de Zn. Foi analisado que o

nicotinato de metila, como um aditivo, funcionou como um branqueador altamente influente que permitiu a formação de depósitos de zinco homogêneos e planos.

Alesary *et al.* (2020) analisaram os efeitos da niacina como aditivo na eletrodeposição da liga Zn-Sn. Além dos sais metálicos, o banho foi composto por ácido bórico, cloreto de amônio e niacina. Foram analisadas, as propriedades eletroquímicas do eletrólito Zn-Sn, as morfologias de superfície resultantes, composição e rugosidade do revestimento. Constatou-se que o ácido bórico e niacina funcionaram como abrillantadores, produzindo depósitos altamente uniformes. Verificou-se que esses aditivos afetaram, de forma significativa, a morfologia, a composição e a rugosidade do revestimento. Em análise DRX, foi observada que a estrutura cristalina dos revestimentos Zn-Sn, se descobriu que a composição da fase dos depósitos foi dependente do aditivo.

Trudgeon *et al.* (2021) elaboraram um trabalho com o objetivo de identificar uma composição eletrolítica adequada para a operação de uma célula de fluxo de zinco-níquel em temperatura ambiente, com a inserção de hidróxido de tetraetilamônio como aditivo. Foram investigados, o efeito da variação da composição eletrolítica contendo KOH, ZnO, hidróxido de tetraetilamônio (TEAH). Uma concentração de 15 mM de TEAH foi inserida para fornecer depósitos de zinco suaves e compactos. Concentrações crescentes de KOH foram prejudiciais à eficiência voltaica, com a eficiência coulômbica chegando ao pico em 6 M KOH. As eficiências coulômbicas de ambos os eletrodos de zinco e níquel melhoraram com a concentração de ZnO. O ciclo de célula de fluxo de zinco-níquel galvanostático produziu as maiores eficiências em um eletrólito de 6 M KOH com 0,5 M de ZnO e 15 mM de TEAH, com eficiências coulômbica, voltaica e energética de 98%, 88% e 86%, respectivamente.

#### 2.4.4 Aditivos de nanopartículas em banhos de Zn e Zn-ligas

O interesse pela área da nanotecnologia tem se ampliado significativamente, à medida que o estudo das nanopartículas continua a crescer. Isso reflete o aumento do interesse na realização de pesquisas relacionadas a esse campo em constante evolução. Todo esse interesse se deve ao fato das importantes propriedades e inovadoras aplicações que as nanoestruturas oferecem, tornando possível sua utilização e aplicabilidade em diversas áreas do conhecimento. Suas características apresentam possibilidades como melhoramento de materiais, obtenção de tecnologias mais precisas assim como desenvolvimento de novos produtos nanoestruturados. Todas essas possibilidades já vêm sendo estudadas e desenvolvidas,

comprovando progressivamente a capacidade da área nanotecnológica e as inovações que a mesma possibilita (ROSA *et al.*, 2020).

A Figura 5 apresenta o mecanismo de formação de um nanocompósito.

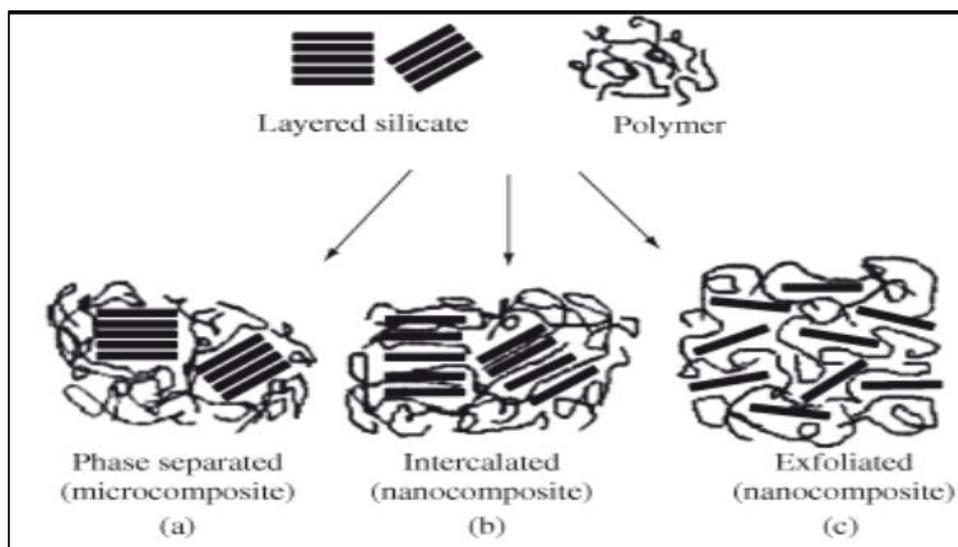


Figura 5 - Exemplo esquemático da formação de micro e nanocompósitos (Argila + polímero). (Fonte: CAMARGO, 2009)

Pode-se observar na figura 5 que para a formação de um nanocompósito o material deve estar disperso e uniformemente distribuído no outro, como pode ser visto em em b) e em c). Em b) observa-se a intercalação das cadeias dos materiais produzindo multicamadas ordenadas e dispersas. Em c) pode-se observar que as cadeias dos materiais estão completamente desordenadas e dispersas. Já em a), nota-se que o material não se encontra disperso no outro, com isso, há a formação de aglomerados ou tactoides. Quando há aglomerados os compósitos são considerados como microcompósitos ou nanocompósitos imiscíveis. Em banhos eletrolíticos são utilizados surfactantes/antiaglomerantes para evitar o agrupamento das partículas, mantendo assim, a nanoestrutura.

Low *et al.* (2006) citam que a eletrodeposição de revestimentos metálicos contendo partículas nanométricas é bastante pesquisada. Os autores mencionam que as partículas nanométricas, suspensas no eletrólito por agitação e / ou uso de surfactantes, podem ser codepositadas com o metal. A inclusão de partículas nanométricas pode trazer alguns benefícios ao depósito como: um aumento da microdureza, resistência à corrosão, crescimento modificado para formar um depósito de metal nanocristalino e mudança no potencial de redução de um íon metálico. Muitos parâmetros operacionais influenciam a quantidade de partículas incorporadas, incluindo densidade de corrente, agitação do banho (ou movimento da peça de trabalho) e composição do eletrólito. Low *et al.* (2006) relatam que altas taxas de incorporação das partículas dispersas foram alcançadas usando: uma alta concentração de nanopartículas na solução eletrolítica, nanopartículas de menor tamanho; uma baixa concentração de

espécies eletroativas, ultrassom durante a deposição e técnicas de corrente pulsada. Os revestimentos de gradiente de composição são possíveis tendo uma distribuição controlada de partículas no depósito de metal e os modelos teóricos usados para descrever o fenômeno de codeposição de partícula dentro de um depósito de metal são considerados criticamente.

A Figura 6 mostra os vários tipos de materiais nanoestruturados que podem ser produzidos por técnicas de eletrodeposição (corrente pulsada direta, corrente direta, corrente pulsada reversa, potencioestático e potencioestático pulsado).

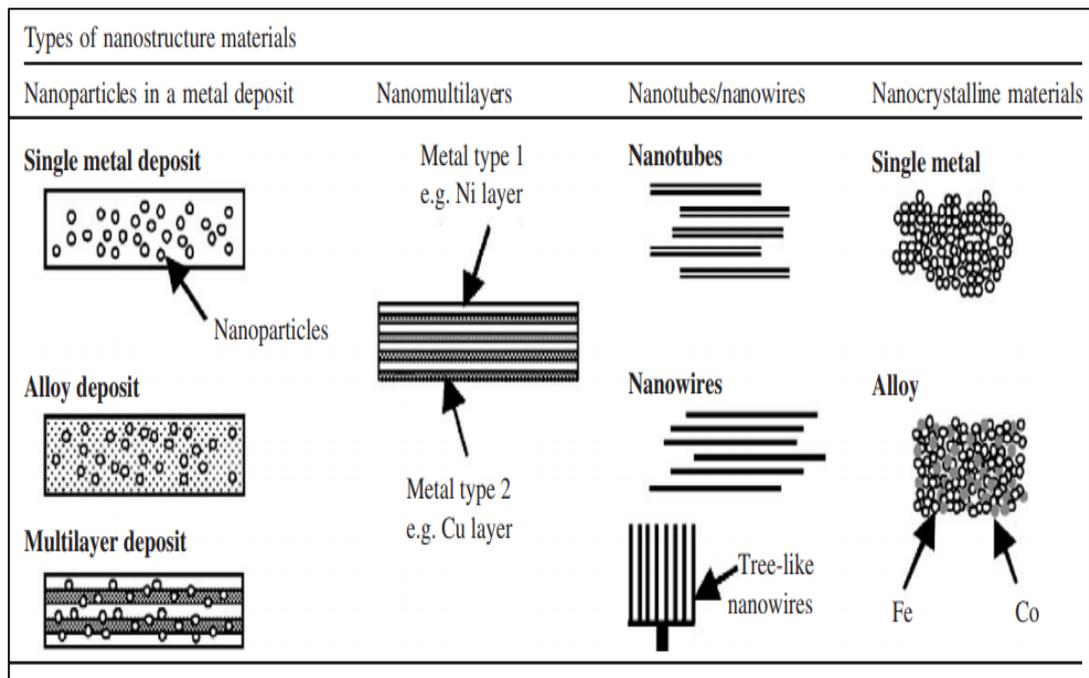


Figura 6 - Formação de revestimentos de nanocompósitos. As partículas nanométricas são suspensas no eletrólito e depositadas com o metal. (Fonte: LOW *et al.*, 2006)

As deposições das nanopartículas podem ocorrer no metal puro, em ligas metálicas e em deposições com multicamadas. As nanoestruturas podem ser dispostas em diversos tipos como: nanomultimicamadas, nanotubos, nanofios e nanocristais.

Na Tabela 6, são apresentados alguns aditivos de nanopartículas utilizadas em depósitos de Zn, Ni e Zn-Ni.

Tabela 6. Aditivos de nanopartículas utilizadas em revestimentos de Zn, Ni e Zn-Ni

ADITIVOS DE NANOPARTÍCULAS	DEPÓSITO	FUNÇÃO	REFERÊNCIAS
Cloreto de Cetilpiridínio+Nano Poliestireno	Zn	Alterar a rugosidade do depósito de zinco e aumentar a deposição	Hovestad <i>et al.</i> (1999)
Dodecil-glicol de sódio + nanoSiC	Ni	Alterar a morfologia do depósito	Niu <i>et al.</i> (2007)
NanoSPMs (etileno, propileno)	Zn	Melhorar a resistência à corrosão	Boshkov <i>et al.</i> 2008
Nanotubos de carbono (NTC)	Zn-Ni	Melhorar a resistência à corrosão, à dureza e ao desgaste do revestimento. Refinar os grãos do depósito e reduzir o coeficiente de atrito	Praveen <i>et al.</i> 2009 Tseluikin <i>et al.</i> 2016
Nanopolietileno/ poliestireno	Zn	Melhorar a resistência à corrosão	Koleva <i>et al.</i> 2010
CTAB + nanoB <sub>4</sub> C	Zn	Aumentar a resistência mecânica e resistência à corrosão. Refinar os grãos	Kumar <i>et al.</i> (2011)
NanoSiC	Zn	Induzir o aumento da rugosidade, dureza e porosidade do depósito. Aumentar a resistência à corrosão com a incorporação	Sajjadnejad <i>et al</i> (2014)

		das nanopartículas nos espaços vazios do depósito de Zn	
NanoCeO <sub>2</sub>	Zn	Favorecer depósitos de granulação mais fina. Aumentar a resistência à corrosão	Nemes <i>et al.</i> (2014)
Nano SPMs (Polipropileno e polietileno)	Zn	Aumentar a resistência à corrosão. Alterar a textura do revestimento	Boshkov <i>et al.</i> (2017)
NanoSi <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Zn-Ni	Mudar a morfologia do Zn-Ni e preencher os espaços vazios dos depósitos, aumentando o efeito da barreira física. Refinar os grãos, diminuir a rugosidade e melhorar o desempenho do revestimento.	Li <i>et al.</i> (2018)
NanoPolianilina-nanoSiO <sub>2</sub> + Antiaglomerante	Zn	Melhorar a resistência à corrosão do depósito	Kamburova <i>et al.</i> (2020)
NanoTiO <sub>2</sub>	Zn-Ni	Compactar e uniformizar o depósito. Refinar os grãos. Melhorar a resistência à corrosão.	Anwar <i>et al.</i> , (2020)
Nano-óxido de Grafeno	Zn	Aumentar a força de adesão, refinar os grãos, melhorar a	Azar <i>et al.</i> ,(2020)

		resistência à corrosão em até 5 vezes.	
Nanoplacas de Grafeno	Ni	Refinar os grãos. Melhorar a resistência à corrosão e aumentar a resistência ao desgaste	Hau <i>et al.</i> 2021
Nano-Carbeto de Tungstênio (WC)	Zn-Ni	Melhorar a resistência à corrosão do depósito e aumentar a dureza do depósito	Kumar <i>et al.</i> , (2021)

Conforme observado na Tabela 6, os aditivos de nanopartículas aplicados em Zn, Ni e Zn-Ni atuam, principalmente, para alterar a morfologia, refinar os grãos e aumentar a resistência à corrosão do revestimento, com a incorporação das nanopartículas nos espaços vazios dos depósitos. Ressalta-se ainda que a inserção desses aditivos em banho eletrolítico pode ser acompanhada de um agente surfactante que atua para evitar a aglomeração das nanopartículas.

Com isso, foi apresentada uma revisão da literatura de artigos que apresentam os efeitos de aditivos de nanopartículas em revestimentos de Zn, Ni e Zn-Ni. Esta revisão teve como propósito fornecer suporte para o desenvolvimento deste estudo, que se concentra na investigação dos impactos de um aditivo orgânico composto por celulose nanocristalina, derivada das fibras de sisal, em revestimentos de Zn-Ni.

#### 2.4.4.1 Aditivos de nanopartículas inorgânicas

Na área de estudo relacionada à eletrodeposição de materiais metálicos, há artigos na literatura que apresentam a utilização de nanopartículas de materiais inorgânicos como aditivo em matrizes metálicas.

Niu *et al.* (2007) analisaram o efeito das nanopartículas de SiC em compósitos eletrodepositados de Ni-SiC determinado por meio do método de titulação potenciométrica padrão. Os resultados mostraram que o alto valor de pH do banho favoreceu as nanopartículas de SiC carregadas negativamente e a alta temperatura do banho as favoreceu com carga positiva. Sob as condições experimentais, o dodecil-glicol de sódio foi adicionado e provou ser um

surfactante aniônico de modificação de superfície eficaz para nanopartículas de SiC. Os resultados também mostraram que o filme composto de Ni-SiC otimizado foi composto de nanopartículas com tamanho de grão médio na faixa nanométrica (100 nm). Por fim, verificou-se que as nanopartículas de SiC se dispersaram uniformemente na matriz de níquel.

Praveen *et al.* (2009) investigaram o comportamento de revestimentos compostos de Zn-Ni-NTC (nanotubo de carbono) preparados por eletrodeposição a partir de um banho de sulfato. Os autores avaliaram o efeito dos NTCs no comportamento à corrosão, resistência ao desgaste e dureza dos revestimentos compostos. Foram avaliadas as propriedades de corrosão por testes de polarização, impedância, perda de peso e névoa salina. A inclusão de partículas de NTC melhorou a resistência à corrosão, dureza e resistência ao desgaste do revestimento. Observou-se que o tamanho de grão do revestimento composto foi menor do que o do revestimento Zn-Ni puro com a mesma razão Zn / Ni. As imagens do microscópio eletrônico de varredura e os padrões de difração de raios-X do revestimento revelaram o refino dos grãos. Em outro estudo, Tseluikin *et al.* (2016), desenvolveram revestimentos eletroquímicos compostos (CECs) feitos de zinco-níquel- nanotubo de carbono obtidos em um regime reverso. Foi analisado que a introdução de nanotubos de carbono no eletrólito de deposição de uma liga de zinco-níquel resultou em um coeficiente de atrito reduzido e maior capacidade de proteção dos revestimentos formados.

Kumar *et al.* (2012) investigaram o efeito do dodecil sulfato de sódio (SDS) e do brometo de N, N, N, N cetiltrimetilamônio (CTAB) na co-deposição de nanopartículas de  $B_4C$  com Zn. O revestimento de compósito Zn- $B_4C$  foi depositado em substratos de aço a partir de uma solução contendo 1 g/L de partículas  $B_4C$  e 0,05 g/L de surfactante. Os estudos de polarização catódica e voltametria cíclica revelaram a maior influência do CTAB do que do SDS no revestimento de compósito. A presença de nanopartículas  $B_4C$  foi verificada por imagens de corte transversal em SEM e análise EDAX, que também evidenciaram que o CTAB induziu mais número de partículas  $B_4C$  no depósito de Zn do que SDS. Foi constatado que o Zn- $B_4C$ , na presença de CTAB, induziu a um menor tamanho de cristalito do que o compósito obtido na presença de SDS. Verificou-se que a orientação preferencial do revestimento de compósito Zn- $B_4C$  mudou na presença dos surfactantes. O compósito Zn -  $B_4C$  (na presença de CTAB) foi mais uniforme, possuindo menor tamanho de grão e maior resistência mecânica. Os dados de resistência à corrosão foram medidos por polarização anódica. Observou-se através da extrapolação de Tafel e métodos de impedância que os resultados foram concordantes entre si. A maior resistência à corrosão foi observada no compósito Zn- $B_4C$  fabricado na presença de CTAB.

Sajjadnejad *et al.* (2014) desenvolveram revestimentos de compósito de matriz de Zn e Zn puro contendo nanopartículas de carbeto de silício (SiC), de

tamanho nanométrico médio de 50 nm, preparados a partir do banho de sulfato de zinco. Foram examinados, os efeitos da frequência de pulso, densidade de corrente e ciclo de trabalho na quantidade de partículas incorporadas. Estudos de microscopia eletrônica revelaram que a morfologia do revestimento foi modificada pela presença de nanopartículas de SiC. Observou-se que na presença de nanopartículas de SiC, houve o crescimento do depósito, resultando em uma microestrutura muito rugosa e porosa. No entanto, em ciclos de trabalho muito baixos e muito altos, foi obtida uma microestrutura lisa e sem poros. Além disso, foram estudadas, as propriedades de resistência à corrosão dos revestimentos usando a técnica de polarização potenciodinâmica em solução 1 Mol de NaCl. Foi verificado que a presença de nanopartículas bem dispersas melhorou significativamente a resistência à corrosão do zinco, preenchendo lacunas e defeitos entre os flocos de zinco e levando a uma superfície mais lisa. No entanto, em alguns revestimentos, a presença das nanopartículas de SiC levou a uma microestrutura mista com flocos de zinco finos e grossos, apresentando uma baixa resistência à corrosão. Salientou-se ainda que a incorporação das nanopartículas de SiC aumentou a dureza dos revestimentos de Zn, por meio do refino da estrutura de depósito e do efeito de endurecimento por dispersão.

Nemes *et al.* (2014) efetuaram um trabalho com o objetivo de estudar a influência do regime de corrente na eletrodeposição de revestimentos de compósitos Zn/CeO<sub>2</sub> obtidos a partir de um eletrólito à base de cloreto, utilizando técnicas de eletrodeposição por corrente direta e pulsada. Nesse estudo, foi investigada, também, a influencia de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> nos depósitos. A microestrutura, microdureza, perfil de composição e os parâmetros de corrosão das amostras foram avaliados via MEV, GDOES, ensaios de microdureza e curvas de polarização, respectivamente. Foram utilizadas como referência, amostras de zinco puro obtidas nas mesmas condições experimentais. Verificou-se que a adição de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> levou a depósitos de granulação mais fina, com melhores propriedades de resistência à corrosão. O estudo também revelou que um regime de corrente pulsada foi preferível a uma abordagem de corrente contínua do processo de eletrodeposição, levando a revestimentos com melhores propriedades anticorrosivas.

Li *et al.* (2018) desenvolveram um estudo para avaliar a deposição de nanocompósitos de Zn–Ni–nanoSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Zn–Ni. Foram avaliados, os efeitos das nanopartículas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na microestrutura e nas propriedades da matriz de Zn–Ni. Através dos ensaios, foi observado que o revestimento de nanocompósito de Zn–Ni / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi distribuído uniformemente na matriz de Zn–Ni, compreendendo 4–7%, em peso, de Ni e 1,5–3%, em peso, de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Observou-se que a inclusão de nanopartículas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mudou a morfologia do Zn–Ni e preencheram os espaços vazios dos depósitos, aumentando o efeito da barreira física. Foi constatado também, que a liga Zn – Ni apresentou uma maior aspereza do que

o revestimento composto de Zn–Ni /  $Si_3N_4$ . Por fim, observou-se que a incorporação das nanopartículas de  $Si_3N_4$  no revestimento de Zn-Ni promoveu o refinamento do grão, diminui a rugosidade e melhorou o desempenho do revestimento.

De acordo com Kamburova *et al.* (2020) a polianilina (PANI) é um polímero condutor que pode ser usado para proteção ativa contra corrosão de metais e estruturas metálicas. No trabalho realizado pelos autores, foi preparada uma suspensão aquosa estável de partículas coloidais de PANI- $SiO_2$  carregadas positivamente adequadas para eletrodeposição com zinco na superfície do cátodo (aço). A estabilização da suspensão contra a agregação foi realizada por adsorção do copolímero anfifílico tri-bloco comercialmente disponível Pluronic F127 na superfície das partículas de PANI- $SiO_2$ . O polímero consiste em blocos de óxido de polietileno (PEO) como segmentos hidrofílicos e blocos de óxido de polipropileno (PPO) como a parte hidrofóbica. A estabilidade da suspensão foi comprovada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e investigações visuais. As partículas de PANI- $SiO_2$  foram incorporadas ao revestimento de zinco por co-deposição das partículas e zinco da solução de eletrólito de sulfato de zinco. A morfologia da superfície dos revestimentos de zinco híbrido foi investigada registrando as imagens MEV antes e depois do tratamento em um meio de corrosão modelo (solução de NaCl a 5% com pH 6,7). Os testes eletroquímicos revelaram maior resistência do revestimento híbrido à corrosão em comparação com o revestimento de zinco comum.

Anwar *et al.* (2020) realizaram uma pesquisa para averiguar o comportamento à corrosão de revestimentos de liga de Zn-Ni e compósito Zn-Ni-nano $TiO_2$  eletrodepositados, em aço, a partir de banho contendo citrato de amônio. Nesse estudo foi observado que o citrato atuou como agente de complexação dos íons zinco e níquel. O comportamento eletroquímico das amostras mostrou que a liga Zn-Ni com a incorporação de 0,003 mol/L de nanopartículas de titânia ( $TiO_2$ ) exibiu potencial de corrosão nobre ( $E_{corr}$ ) e corrente de corrosão decrescente ( $I_{corr}$ ). Isso levou ao aumento do módulo de impedância com um revestimento uniforme mais compacto e durável de tamanho de grão de 25,84 nm. O resultado da composição química mostrou que o revestimento de Zn-Ni + 0,003nano $TiO_2$  eletrodepositado a partir de um banho de citrato em vários testes de imersão reduziu a deszincificação no revestimento. Conclui-se que a presença de maior intensidade das fases  $\gamma$  ( $\gamma$ -NiZn<sub>3</sub>) (815) e  $\gamma$ -Ni<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> (330) (631) orientação plana e fase  $\beta$ -Ti proporcionaram melhor desempenho de resistência à corrosão do revestimento.

Azar *et al.* (2020) realizaram um estudo com objetivo de comparar e avaliar a microestrutura e o comportamento à corrosão de revestimentos de nanocompósitos de óxido de grafeno e Zn puro eletrodepositados, considerando os efeitos de aditivos brilhantadores como surfactante, e várias concentrações de óxido de grafeno como colóide em solução de eletrodeposição. Os

revestimentos de nanocompósitos de Zn e Zn-GO foram eletrodepositados galvanostaticamente sobre um substrato de aço carbono. Verificou-se que a incorporação de GO na matriz de Zn e a presença de aditivos abrillantadores levaram à produção de um revestimento com morfologia mais fina e aparência brilhante em comparação ao revestimento de Zn puro. Além disso, foi revelado que a força de adesão do revestimento de nanocompósito de Zn-GO foi duas vezes maior do que a do revestimento de Zn puro. Para comparar o comportamento à corrosão dos revestimentos, foram realizados testes de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), potenciométricos e imersão em solução de 3,5 % de NaCl, em peso. Com base nos resultados, observou-se que o aço-carbono revestido com nanocompósito de Zn-GO apresentou uma resistência à corrosão de até 5 vezes (de 105 para 510  $\Omega$  cm<sup>2</sup>) em comparação com o aço-carbono revestido com Zn puro, enquanto sua taxa de corrosão foi reduzida em até 15 vezes (de 32 para 2,4 mpa) em comparação com o aço macio revestido com Zn puro. A microestrutura de granulação fina e a alta impermeabilidade do GO a agentes corrosivos como oxigênio e cloreto são responsáveis pelo maior desempenho de resistência à corrosão dos revestimentos de Zn-GO quando comparados ao revestimento de Zn puro.

Em outro estudo, Hau *et al.* (2021) investigaram a influência de nanoplaquetas de grafeno (GNPs) na microestrutura e dureza de revestimentos compostos, para determinar o efeito do tamanho do GNP na resistência ao desgaste e propriedade anticorrosiva do níquel reforçado com GNP revestimento (Ni-GNPs). Os resultados experimentais indicaram que o pequeno tamanho do material GNP aumentou a resistência com a taxa de desgaste de  $13,2 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup> / Nm, e profundidade de desgaste de 17,69  $\mu$ m. Foi observado que a propriedade anticorrosiva foi aumentada significativamente, mostrado por meio da baixa densidade de corrente de corrosão (valor de  $I_{corr}$  de  $1,16 \times 10^{-7}$  A / cm<sup>2</sup>) e do alto potencial de corrosão (valor de  $E_{corr}$  de - 0,1661 V). Além disso, a massa perdida no teste de névoa de sal foi baixa com o peso de 12,3 mg, diminuindo para ~ 55,27% em comparação com o revestimento de Ni puro. Estes resultados foram atribuídos à distribuição uniforme do pequeno tamanho do GNP dentro da matriz de Ni, bem como ao efeito de refinamento do grão do revestimento composto ao usar o pequeno tamanho do GNP.

Kumar *et al.* (2021) avaliaram o desempenho contra a corrosão de revestimentos de Zn-Ni e nanorevestimentos compostos de Zn-Ni-WC (Carbeto de Tungstênio) fabricados em substrato de aço. Foi avaliada, a influência das nanopartículas de WC na deposição de Zn-Ni. Foram analisadas, as morfologias da superfície, coeficientes de textura via DRX (difração de raios-X), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDS (Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X). O teste eletroquímico, como curvas de polarização (PC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) resultou em uma taxa de

corrosão de 0,6948 Å / min para nanorrevestimento composto de Zn – Ni – WC, e 1,192 Å / min para revestimento Zn – Ni. Os resultados mostraram que o nanorrevestimento composto de Zn-Ni-WC reduziu a taxa de corrosão em 41,71% e mostrou um aumento de 8,56% na microdureza em comparação com a dureza do revestimento Zn-Ni. Esses resultados são aumentados para melhores características molhadas de zinco, que desenvolveu boa adesão metalúrgica interfacial entre os elementos de Ni e WC. Os resultados dos novos revestimentos de nanocompósitos de Zn-Ni-WC alcançaram uma grande melhoria da mecânica propriedade e proteção contra corrosão para a superfície do substrato de aço.

#### 2.4.4.2 Aditivos de nanopartículas orgânicas

Hovestad *et al.* (1999), avaliaram a codeposição eletroquímica de partículas de poliestireno (PS) e zinco em um eletrodo de cilindro rotativo. Observou-se através das medições reológicas, forte agregação das partículas de poliestireno no eletrólito de deposição de zinco. Para evitar a agregação das partículas, foi adicionado cloreto de cetilpiridínio (CPC), um surfactante catiônico. Contudo, os pesquisadores analisaram que o CPC não impediu a agregação de partículas de PS, mas um pequeno cisalhamento foi o suficiente para quebrar os agregados em partículas individuais. Analisou-se ainda que o surfactante aumentou a codeposição do poliestireno. Os autores relataram que outros surfactantes catiônicos (CTAB e CTAC) também aumentam a estabilidade da suspensão, todavia, diminuem a codeposição do poliestireno, independentemente de sua carga. A variação da incorporação de poliestireno com a quantidade de poliestireno suspenso, densidade de corrente e velocidade de rotação do eletrodo sugeriu que a codeposição de poliestireno com zinco foi determinada pela competição entre as forças de remoção de partículas e as forças de adesão de partículas na superfície do cátodo. Verificou-se ainda que o surfactante foi o responsável por alterar a rugosidade superficial do zinco devido a adsorção deste no eletrodo. Por fim, analisou-se que o cloreto de cetilpiridínio se comportou de maneira diferente dos outros surfactantes catiônicos, pois foi reduzido no cátodo.

Boshkov *et al.* (2008), estudaram o comportamento anódico contra à corrosão de revestimentos de nanocompósitos de Zn e Zn-Co em solução de 5% de NaCl. Observou-se que a matriz metálica das camadas incorporou micelas poliméricas estabilizadas de tamanho nanométrico (SPMs) obtidas a partir de copolímeros de bloco de poli (óxido de etileno) -b-poli (óxido de propileno) -b-poli (óxido de etileno). Foram avaliadas, as propriedades protetoras dos revestimentos compostos usando a técnica de polarização potenciodinâmica, medições de resistência de polarização e difração de raios-X. Os tamanhos e

distribuição das micelas poliméricas estabilizadas nos eletrólitos, bem como nas matrizes metálicas das camadas, foram investigados usando microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Os resultados obtidos foram comparados aos de revestimentos de depósitos de Zn e Zn-Co (~3% em peso) em condições idênticas. Conclui-se que os SPMs foram responsáveis por aprimorar a resistência à corrosão dos depósitos de Zn, devido à formação de uma camada de barreira constituída por produtos de corrosão com baixo produto de solubilidade (cristalitos de ZHC) e SPMs, o que retardou o avanço dos processos destrutivos até a profundidade do revestimento.

Koleva *et al.* (2010), elaboram um estudo para avaliar a influência de uma concentração muito baixa de nanoagregados de óxido de polietileno-b-poliestireno (micelas PEO-b-PS de 0,5 g/L no eletrólito inicial) no comportamento de corrosão e nas características de superfície dos revestimentos de zinco em uma solução corrosiva de 5% NaCl. Os revestimentos de zinco (Zn) e de polímero composto de Zn (Zn-Polímero) foram eletrodepositados a partir de eletrólitos levemente ácidos com uma espessura de revestimento de aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ . As técnicas experimentais envolvidas foram os métodos eletroquímicos (polarização potencio-dinâmica (PD), EIE e SVET) e técnicas de análise de superfície (MEV, EDX, DRX e XRF). Foram investigadas também, a morfologia, distribuição e tamanho das micelas PEO-b-PS. O comportamento eletroquímico foi estudado em determinados intervalos (desde as medidas iniciais após a estabilização do OCP até 480 h de imersão em 5% de NaCl). Observou-se uma maior resistência à corrosão do revestimento de nanocompósito (Zn-Polímero), em comparação com o Zn galvânico, especialmente após períodos prolongados de tratamento. Os autores concluíram que o melhor desempenho do revestimento de Zn-Polímero composto no meio agressivo de 5% de NaCl, deveu-se a combinação de efeitos de barreira aumentados na presença de nanoagregados que geraram uma camada mais uniforme de produtos bem compactos e estáveis.

Boshkov *et al.* (2017) pesquisaram a influência de micelas nano poliméricas estabilizadas (SPM) na estrutura, propriedades de corrosão e durabilidade de revestimentos de zinco. Os SPM foram baseados em óxido de polipropileno (núcleo) e óxido de polietileno (casca). Foram investigados, os processos de deposição e dissolução de zinco na presença e na ausência de SPM pelo método de polarização cíclica. Avaliaram-se as mudanças na matriz de zinco como resultado dos SPM incorporados por um método de difração de raios-X. Foram analisados ainda, o comportamento de corrosão e a capacidade de proteção dos revestimentos em solução de 3% de NaCl e temperatura ambiente de 30°C. Os autores concluíram que para uma concentração de 0,1 %, em peso, de SPM, o depósito apresentou melhor capacidade de proteção e maior suscetibilidade para passivação nesse meio em relação ao banho sem a presença do aditivo. Verificou-se também que a incorporação do SPM na matriz

metálica mudou parcialmente a orientação cristalográfica (textura) do revestimento composto de zinco.

#### 2.4.5 Celulose nanocristalina

Segundo Samir *et al.* (2015), a celulose é um polímero natural, renovável e biodegradável mais abundante do mundo. Esta é um exemplo clássico de elemento de reforço, que ocorrem como microfibrilas semelhantes a bigodes que são biossintetizadas. Em muitos casos, esse modo de biogênese leva a microfibrilas cristalinas quase isentas de defeitos, com a consequência de propriedades físicas próximas às de cristais perfeitos. Este polímero bastante "primitivo" pode ser usado para criar nanocompósitos de alto desempenho apresentando excelentes propriedades. Essa capacidade de reforço resulta da natureza química intrínseca da celulose e de sua estrutura hierárquica. Os nanocristais de celulose são identificados pela presença de: pelo menos uma dimensão que não ultrapassa os 100 nanômetros, por sua notável cristalinidade e sua configuração em formato de agulha.

Os *whiskers* de celulose (CW) ou celulose nanocristalina (NCC) são nanopreenchimentos de base biológica, produzidos a partir de vários recursos agrícolas, madeireiros e animais. Eles têm um grande potencial como materiais de reforço em matrizes poliméricas, devido à sua alta área de superfície juntamente com suas boas propriedades mecânicas, como por exemplo, o aumento da dureza. Os chamados "*whiskers*" constituem estruturas retilíneas e rígidas, obtidas após a hidrólise ácida e/ou enzimática da celulose, a qual promove a retirada da fase amorfa remanescente e gera-se uma suspensão coloidal aquosa na qual ficam contidas as nanoestruturas de celulose (HUBBE *et al.* 2008).

A Figura 7 apresenta um esquema de como são obtidos os materiais celulósicos, através de diferentes métodos de tratamentos.

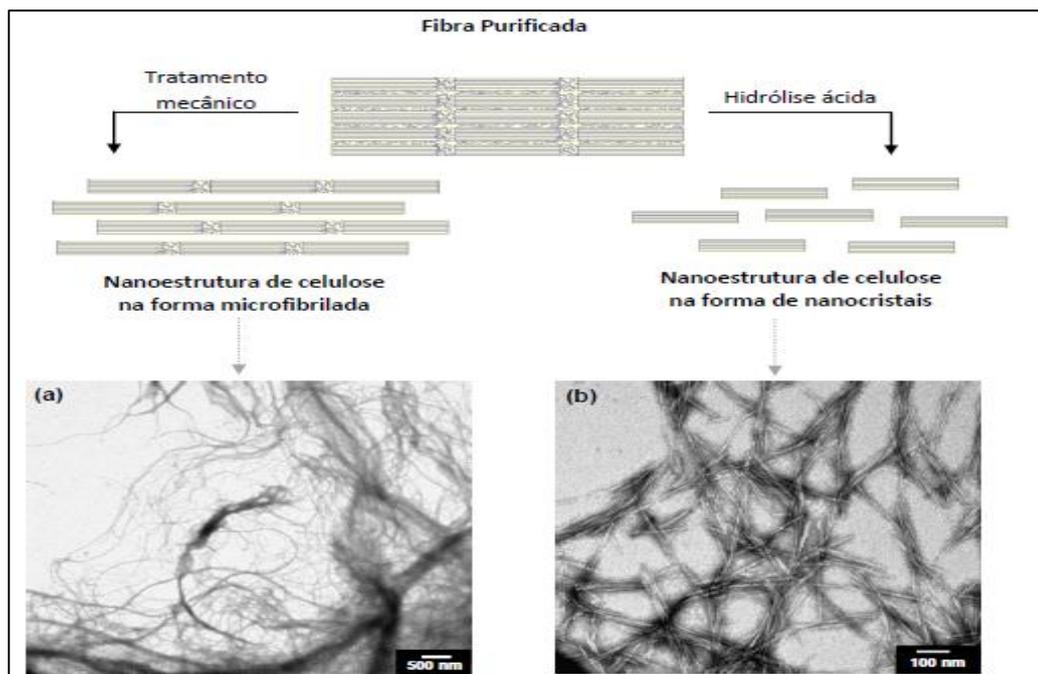


Figura 7 - Tipo de material celulósico obtido por diferentes tratamentos. a) Nanofibras e b) Nanocristais de celulose. (Fonte: TAIPINA, 2012)

A Figura 7 a) mostra o processo de produção da nanofibra que é obtido através de um tratamento mecânico da fibra purificada. Já a Figura 7 b) mostra o perfil dos nanocristais de celulose, observado através do MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), que são obtidos através da hidrólise ácida da fibra purificada.

Diferentes fontes de celulose são utilizadas para obtenção de whiskers: algodão, bagaço de cana-de-açúcar, curauá, soja e sisal, são alguns exemplos que podem ser citados. Para definir a qualidade desses *whiskers* é importante o estudo da caracterização destes quanto a: avaliação da razão de aspecto (L/D), morfologia, carga superficial, estabilidade térmica e cristalinidade.

De acordo com Rodriguez *et al.* (2006), o sisal tem sido usado como uma nova fonte de *nanowhiskers* de celulose. Em análise dos *whiskers* resultantes, os autores observaram partículas semelhantes a bastonetes com aspecto médio superior a faixa de valores de outros *nanowhiskers* de celulose. Em análise estatística média de comprimento e diâmetro, foram observados valores em torno de 250 e 4 nm, respectivamente, ou seja, uma razão de aspecto em torno de 63. Esta alta proporção, quando comparado a outros *nanowhiskers* de polissacarídeo, e juntamente com o baixo custo e alta disponibilidade do material de sisal, tornam esses, em particular, muito atraentes como reforço para materiais.

É importante destacar que o Brasil é o maior produtor mundial de fibras de sisal, cerca de 4,5 milhões de toneladas são comercializadas anualmente. Das folhas do sisal retiram-se as fibras através do processo de desfibrilamento. Devido ao seu alto conteúdo de celulose 50%-74%, a fibra de sisal vem sendo estudada como fonte para obtenção dos *whiskers* (Siqueira *et al.*, 2009)

Segundo Morán *et al.* (2007), fibras vegetais são compostas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. Estes componentes estão dispostos nas fibras em pacotes de celulose, chamados agregados fibrilares, envoltos por uma fase amorfa de lignina e hemiceluloses. A quantidade de celulose nas fibras varia de acordo com a fonte, ou ainda, como no caso do sisal, com a idade da planta. Em geral, o sisal apresenta teores de celulose, hemicelulose e lignina de, respectivamente, 50-74%, 10-14%, 8-11%.

Em estudo realizado por Teodoro *et al.* (2011) foram desenvolvidos *whiskers* de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida. Ao analisar os resultados, os autores constataram uma forte dependência da cristalinidade final dos *whiskers* com a temperatura e tempo de extração. Verificou-se que o uso da temperatura em 60 °C associado a um tempo de extração (30 minutos) resultou em nanocristais com boa estabilidade térmica, maior cristalinidade e manutenção da estrutura cristalina da celulose.

Segundo Trivedi *et al.* (2023), a nanocelulose tem sido proposta por muitos pesquisadores como um material de bio-reforço adequado para o desenvolvimento de bio-nanocompósitos sustentáveis em aplicações avançadas devido às suas excelentes propriedades. As técnicas convencionais para extrair nanocelulose da biomassa vegetal são demoradas e envolvem desperdício químico. Os autores desenvolveram um estudo que teve como objetivo extrair nanocelulose por meio de processos simples com consumo mínimo de produtos químicos em um tempo mínimo. No trabalho, a celulose nanocristalina foi extraída de fibras de sisal de forma eficiente por tratamento químico auxiliado por explosão a vapor e moagem mecânica. A morfologia da celulose nanocristalina de sisal extraída (CNC-S) foi analisada pela FESEM, enquanto o DLS, TEM e AFM confirmaram seu tamanho nanométrico. A razão de aspecto média e o potencial zeta do CNC-S foram de 7,4 e -14,3 mV, respectivamente. A análise de DRX indicou que a cristalinidade das fibras melhorou consideravelmente de 48,74% para fibras não tratadas (UT-S) para 74,28% para CNC-S. A estrutura química das fibras foi alterada à medida que a hemicelulose e a lignina foram eliminadas. A partir dos resultados do TGA-DTG, observou-se que o CNC-S apresentou boa estabilidade térmica. Os autores sugeriram que o processo de extração proposto pode ser considerado eficiente para converter fibras em nanocelulose de alto desempenho para ser utilizado como potencial material de reforço em aplicações avançadas.

Com isso, dentre os diversos aditivos existentes utilizados em banhos eletrolíticos para a produção de revestimentos metálicos, surge com grande potencial o uso de aditivos orgânicos, compostos por celulose nanocristalina, obtido através de elementos naturais como fibras de plantas de sisal. Sabe-se que esses *whiskers* são utilizados em matrizes poliméricas. No entanto, o presente trabalho visa utilizar uma solução desses *whiskers* em banhos eletrolíticos de matrizes metálicas, com o objetivo de formar um compósito de base metálica/nanopolimérica. Vale ressaltar que não há estudos acerca da utilização da celulose nanocristalina como aditivos em banhos de deposição Zn-Ni. Algumas pesquisas vêm sendo desenvolvidas, utilizando nanocristais de celulose a partir de fibra de licuri, soja, amido e algodão como aditivos em banho eletrolíticos a base de zinco puro.

Com isso, a principal finalidade deste estudo é investigar os efeitos dos nanocristais de celulose, a partir da fibra de sisal, em banhos eletrolíticos de ligas Zn-Ni. Como base para essa análise, foi averiguado o comportamento dos revestimentos em relação à: resistência à corrosão, eficiência de deposição e dureza do depósito. Os resultados obtidos foram comparados com ensaios realizados em banhos convencionais sem a presença do aditivo polimérico.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA FIBRA DE SISAL

As fibras de sisal foram originárias da Região Sisaleira-Ba. Para obtenção dos nanocristais foram seguidas as seguintes etapas, de acordo com o trabalho realizado por Teodoro *et al.*, (2011): Preparo da fibra bruta (limpeza e trituração), duas etapas de branqueamento da fibra bruta e hidrólise ácida para extração dos *whiskers*. A Figura 8 exemplifica os processos aplicados para obtenção dos nanocristais.

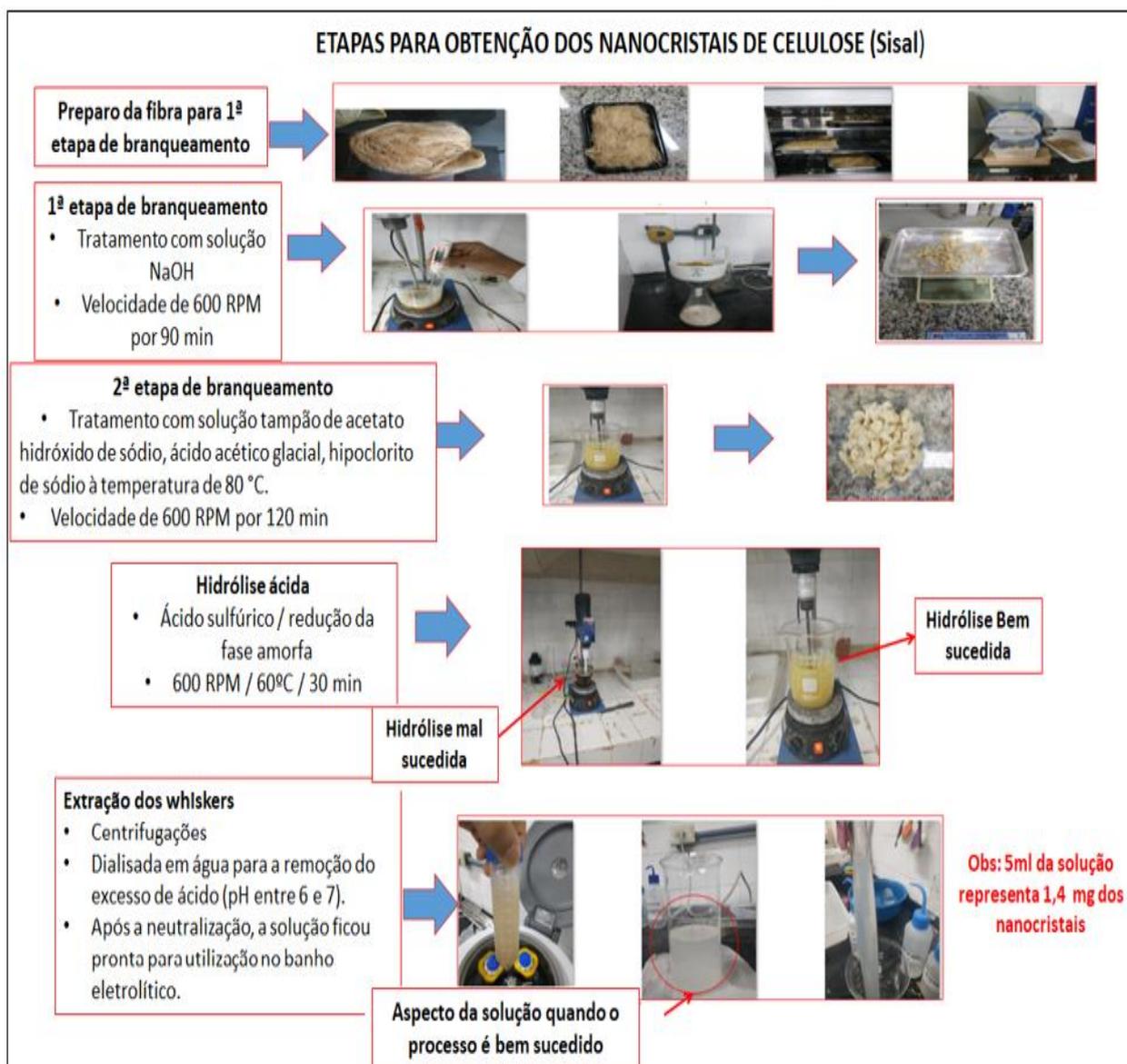


Figura 8 - Fluxograma com as etapas utilizadas para se obter os nanocristais de celulose (Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2022)

### 3.1.1 Limpeza e trituração das fibras

Cerca de 20g da fibra de sisal bruta foi limpa com água morna para retirar as impurezas (areia, barro, pedaços de plantas, etc). Após esse procedimento foi colocada em uma estufa (modelo: SSD 110L; marca: SolidSteet) para secar em temperatura de 30°C. As fibras secas foram colocadas em um moinho (tipo Willey SL 31 – Splabor) para processo de trituração.

### 3.1.2 Branqueamento das fibras de sisal

Após a trituração da fibra bruta prosseguiu-se para as etapas de branqueamento. Os reagentes empregados para o branqueamento das fibras foram: solução de hidróxido de sódio (NaOH, 5% (m/V), Exôdo Científica), ácido acético glacial PA (CH<sub>3</sub>COOH, 5% (V/V), Synth) e hipoclorito de sódio (NaClO, 2,5% (V/V); Neon). O branqueamento das fibras de sisal deu-se em duas etapas:

#### Tratamento com NaOH

Aproximadamente 10,0 g da fibra moída e peneirada (16 mesh) foram colocados em um béquer contendo 200 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH 5%, m/v) à temperatura de 90 °C. O sistema permaneceu sob constante agitação de 600 RPM por 90 minutos. Após o resfriamento procedeu-se a filtração sob vácuo. O material sólido retido foi lavado com água destilada até que se atingisse pH neutro. A fibra foi seca em estufa (modelo: SSD 110L; marca: SolidSteet) com circulação de ar a 50 °C até peso constante.

#### Branqueamento com tampão de acetato

Cerca de 10,00 g da fibra de sisal previamente tratada com hidróxido de sódio (conforme descrito acima) foi colocada em uma mistura de solução de hidróxido de sódio (NaOH, 5% (m/V), Exôdo Científica), ácido acético glacial PA (CH<sub>3</sub>COOH, 5% (V/V), Synth) e hipoclorito de sódio (NaClO, 2,5% (V/V), Neon) à temperatura de 80 °C. O sistema permaneceu sob constante agitação (600 RPM) por 120 minutos. Após o resfriamento procedeu-se a filtração sob vácuo lavando-se o material com água destilada até atingir pH neutro. A fibra foi seca em estufa com circulação de ar a 50 °C até peso constante. Repetiu-se essa etapa de branqueamento por três vezes.

### 3.1.3 Extração dos whiskers

Para a extração dos *whiskers* empregou-se solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , 56% (m/V); Neon) e para a diálise das mesmas utilizou-se membrana Sigma-Aldrich (D9402).

A extração dos *whiskers* foi feita por hidrólise ácida da fibra de sisal branqueada (5,0 g) empregando-se solução de ácido sulfúrico (100 mL) sob velocidade de 600 RPM em temperatura de 60°C e tempo de reação de 30 min, conforme melhor resultado de *whiskers* obtidos por Teodoro *et al.* (2011). As suspensões resultantes foram submetidas à 11 centrifugações (Marca da centrífuga: Fanem; Modelo: Excelsa I 3400) de 10 minutos em uma velocidade 3400 rpm. Após essa etapa, a solução foi re-suspensa em 500 mL de água destilada e dialisada em água para a remoção do excesso de ácido (pH entre 6 e 7). Após a neutralização, a solução ficou pronta para ser utilizada como aditivo no banho eletrolítico.

### 3.1.4 Análise gravimétrica e características dos nanocristais

Para saber a quantidade, em massa, dos nanocristais de celulose, advindos da fibra de sisal (CNC-Sisal), na solução realiza-se o processo de gravimetria.

Primeiramente, pesa-se três placas de petri, lavadas e secas, em uma balança analítica de 4 casas decimais. Em seguida, centrifuga-se a solução para separar o sobrenadante do sólido disperso.

Pipeta-se 5 ml da solução nas três placas e coloca-se em uma estufa à 105°C. A cada hora abri-se a estufa e calcula-se o peso das placas. Ao analisar massa constante (após terceira pesagem), anota-se a massa final das três placas e calcula-se a diferença entre a massa inicial das placas (sem a solução) e a massa final (com a solução). Após isso, calcula-se a massa média dos nanocristais em gramas.

A metodologia empregada para caracterização dos nanocristais segue o trabalho realizado por Teodoro *et al.* (2011). O potencial Zeta é determinado a 25 °C usando um aparelho Malvern Nano-ZS. São realizadas três medições. As dimensões dos nanocristais são obtidas por Microscopia Eletrônica de transmissão (MET, Tecnai™ G2 F20) com o auxílio do software Image J e 50 medidas são computadas.

As características dos nanocristais estão apresentadas na Tabela 7 (TEODORO *et al.*, 2011).

Tabela 7. Caracterização dos nanocristais de celulose, onde L corresponde ao comprimento, D ao diâmetro dos nanocristais e L/D corresponde a razão de aspecto. (Fonte: TEODORO *et al.*, 2011)

Índice de cristalinidade (%)	Potencial Zeta (mV)	L (nm)	D (nm)	(L/D)
78	$-25,2 \pm 0,7$	$210 \pm 60$	$5 \pm 2$	$42 \pm 8$

As medições mostram que os nanocristais de celulose advindos da fibra de sisal exibem dimensões nanométricas. Os resultados relatados na Tabela 10 mostram que os nanocristais têm um valor de potencial Zeta, em módulo, inferior a 30 mV, geralmente considerado o limite entre partículas não carregadas e carregadas, segundo Abbott *et al.* (2013)

A Figura 9 mostra a imagem da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e o perfil do difratograma dos nanocristais de celulose (*Whiskers* – WS) advindos da fibra do sisal.

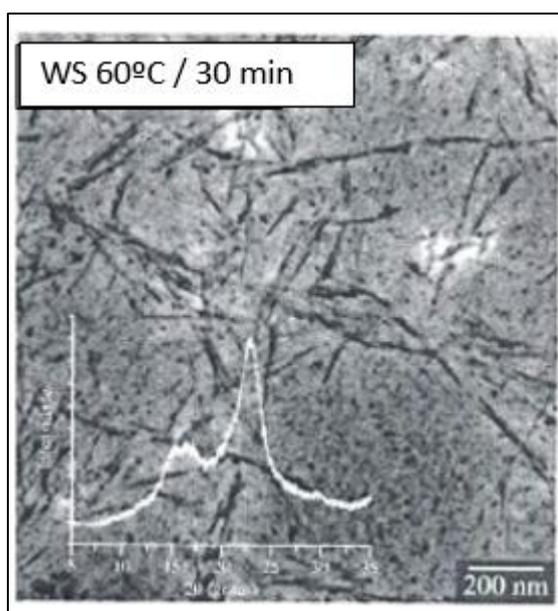


Figura 9. Micrografia de MET e DRX dos nanocristais de celulose advindo da fibra de sisal sob temperatura de 60°C e 30 min de tempo de extração (Fonte: TEODORO *et al.* 2011)

Observa-se na figura um formato acicular característica de nanocristais de celulose. Ao avaliar o perfil do difratograma de raio x em conjunto com o dado

de cristalinidade (Tabela 10), nota-se o caráter cristalino, indicando que a hidrólise foi efetiva (TEODORO *et al.*, 2011).

### 3.2. PREPARAÇÃO DO CORPO DE PROVA

Para preparação do corpo de prova foi utilizado um modelo de eletrodo de face retangular (área aproximada de 5 cm<sup>2</sup>). O aço utilizado foi o AISI 1020 que apresenta característica de boa adesão e soldabilidade. Além do aço, alguns materiais foram utilizados, são eles: Cabo com fio de cobre, material de solda a base de chumbo e estanho; e equipamento de solda. A Figura 10 apresenta a fase inicial da construção do eletrodo de trabalho.



Figura 10 - Construção do eletrodo de trabalho (Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2022)

A chapa de aço é soldada no fio de cobre, para isolar apenas a área de interesse para eletrodeposição, usa-se o durepoxi para essa função, conforme mostrado na Figura 10. Salienta-se que antes de iniciar o processo de eletrodeposição, a superfície do substrato de aço carbono foi polida com lixas de carvão de silício, de granulometria variando de 150 a 1200 mesh.

Após lixamento, os corpos de prova foram lavados com água destilada, álcool e água destilada novamente, para remover impurezas que pudessem comprometer a estrutura do depósito. Em seguida, os eletrodos foram secos com papel toalha e pesados. A Figura 11 apresenta o desenho esquemático do eletrodo de trabalho e o eletrodo lixado.

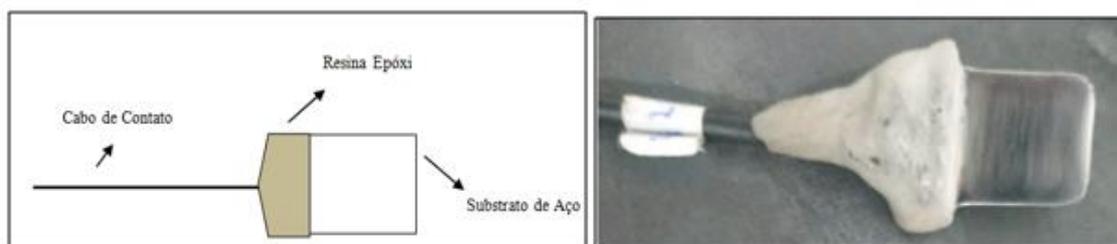


Figura 11 - Desenho esquemático do eletrodo de trabalho (esquerda) e eletrodo lixado (direita) sendo preparado para a eletrodeposição. (Fonte: PEDROZA, 2013 e PRÓPRIO AUTOR, 2021)

### 3.3. PREPARAÇÃO DOS BANHOS ELETROLÍTICOS

O banho utilizado para eletrodeposição da liga Zn-10% Ni foi composto por, segundo Pedroza, 2013:

- Cloreto de zinco – Fonte dos íons de zinco
- Cloreto de Níquel – Fonte dos íons de níquel
- Ácido Bórico – Estabilizador do meio eletrolítico (pH)
- Cloreto de amônio – Atua para aumentar a condutividade do banho, favorecendo a passagem de corrente.
- Nanocristais de celulose - Aditivo utilizado

Na preparação das soluções eletrolíticas utilizadas para eletrodeposição de Zn-10%Ni, foram empregados reagentes com grau de pureza analítico, conforme mostra na Tabela 8 e água destilada.

Tabela 8. Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados no banho para obtenção dos depósitos Zn-10%Ni

Reagentes	Procedência	Grau de Pureza (%)
Cloreto de Níquel P.A. ( $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	Synth	Mín. 98,0
Cloreto de Zinco Puro ( $\text{ZnCl}_2$ )	Neon	Mín. 96,0
Cloreto de Amônio P.A. ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	Neon	Mín. 99,5
Ácido Bórico P.A. ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	Exôdo Científica	Mín. 99,5
Nanocristais de Celulose (fibras de sisal)	Região Sisaleira-BA	-

As concentrações de cada reagente empregados no banho eletrolítico Zn-10% Ni estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Composição do banho Zn-10%Ni

Reagentes	Concentração
	(mol/L)
NiCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	0,21
ZnCl <sub>2</sub>	0,28
NH <sub>4</sub> Cl	0,30
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,32

A Figura 12 apresenta o aspecto visual do banho eletrolítico Zn-Ni10%.



Figura 12 - Banho eletrolítico Zn-10%Ni (Fonte: PRÓPRIO AUTOR, 2021)

Para avaliar o impacto dos nanocristais de celulose como aditivo na liga de Zn-10%Ni, diferentes concentrações foram introduzidas na solução eletrolítica, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Teores em % de solução de nanocristais de celulose adicionadas aos banhos

Banho	Teores em % do aditivo (V/V)
1	0
2	2
3	3
4	4

### 3.4 ANÁLISE DA ACIDEZ E CONDUTIVIDADE DO BANHO

Após a preparação dos banhos eletrolíticos, as soluções de Zn-10%Ni, tanto na ausência quanto na presença do aditivo, foram submetidas a medições de acidez e condutividade a 25°C.

### 3.5 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

Antes do início do processo de eletrodeposição, pesou-se o substrato de aço em balança analítica e anotou-se sua massa inicial.

No processo de eletrodeposição utilizou-se uma fonte de alimentação e uma célula eletroquímica, sob controle galvanostático. Foi colocado como cátodo (local da redução) o substrato de aço e como ânodo (local da oxidação) um eletrodo de grafite inerte. Os eletrodos foram submersos no banho eletrolítico e conectados a fonte de tensão, com o objetivo de proporcionar a corrente elétrica responsável por transportar os íons até o substrato. Usou-se também um multímetro analógico associado em série com a fonte para medir a corrente elétrica aplicada em mA. A Figura 12 apresenta um esquema da célula eletrolítica e os componentes para realizar o processo de eletrodeposição.

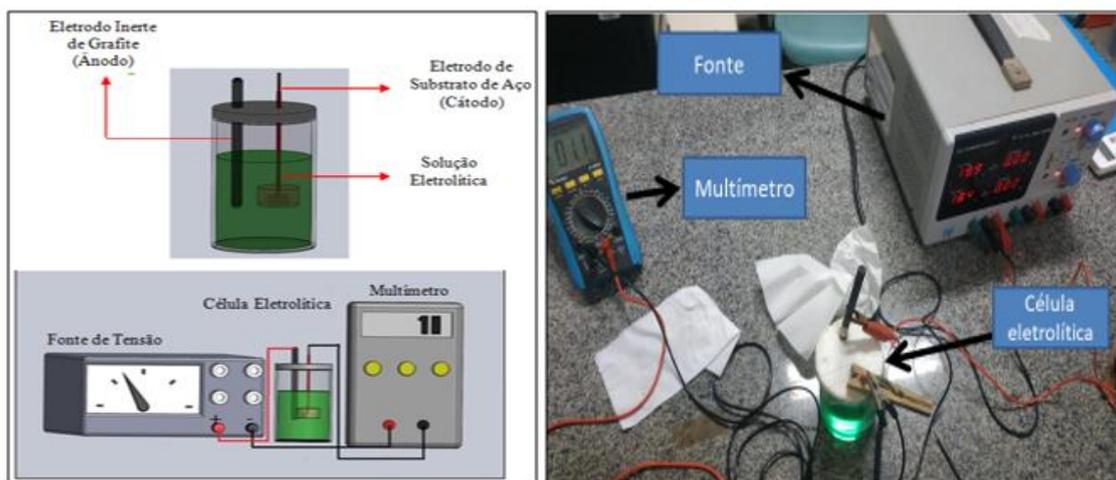


Figura 13 - Célula eletrolítica (à esquerda) componentes do processo de eletrodeposição (à direita). (Fonte: PEDROZA, 2013 E PRÓPRIO AUTOR, 2021)

Ao final do processo, os depósitos Zn-10%Ni foram obtidos. Estes foram lavados com água destilada e secos com o auxílio de um secador. Pesou-se novamente o substrato, visando obter a massa do eletrodepósito necessária

para se calcular a eficiência de deposição e a perda de massa em solução de 0,5 M NaCl.

Os processos de eletrodeposições do revestimento Zn-10%Ni foram realizados a uma densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup>, 15 mA/cm<sup>2</sup> e 20 mA/cm<sup>2</sup> aplicada durante um período de 18,5 min (tempo obtido através da lei de Faraday). As condições de deposição da liga Zn-10%Ni empregadas, foram baseadas em estudos anteriores (BARCELÓ *et al.*, 1998, KURI *et al.*, 1996 e PEDROZA *et al.*, 2012). Contudo, essas condições acarretaram na obtenção de depósitos de Zn-Ni com espessura de 5 µm em composição de 10% em massa de Ni. Frisa-se que essa composição está dentro da faixa empregada nos depósitos comerciais e recomendada para obter os melhores resultados de resistência do material à corrosão, segundo a revisão da literatura apresentada. Ressalta-se ainda que os banhos de deposição Zn-10%Ni foram obtidos na temperatura ambiente e sem agitação.

Vale frisar que as densidades de corrente de 15 mA/cm<sup>2</sup> e 20 mA/cm<sup>2</sup> só foram utilizadas para os testes de perda de massa, já que nessas densidades os valores de taxa de corrosão foram superiores a densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup> (Maiores explicações sobre essa questão serão dadas no tópico de resultados e discussões).

### 3.6 TESTES DE ADERÊNCIA

Após o término do processo de deposição galvanostática, foi realizado o teste de aderência sobre os depósitos. Utilizou-se como referência a norma americana (ASTM-D3359, 1985) designada para teste de adesão em revestimentos metálicos. O método consiste em sobrepor uma fita adesiva (filamentosa SCOTH-880, da 3M, com 12 mm de largura e dorso de poliéster) sobre a superfície do revestimento e, com um único golpe, removê-la.

### 3.7 ENSAIO DE EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO

A eficiência de deposição, dada em porcentagem, foi obtida através da razão entre a massa eletrodepositada no substrato e a massa teórica. Ressalta-se que a massa eletrodepositada foi obtida através da diferença da massa do substrato antes e após a eletrodeposição. Esta etapa foi realizada com o auxílio de uma balança analítica digital com 4 casas decimais de precisão. Cada depósito foi avaliado por ensaios em triplicata. A Equação 4.1 indica a fórmula

utilizada para encontrar a eficiência de deposição, segundo Soares *et al.*, 2006, obtida em:

$$Eficiência(\%) = \frac{m_t - m_e}{m_t} \times 100 \quad \text{eq. 1}$$

Onde:

$m_t$  = massa teórica

$m_e$  = massa obtida no processo de eletrodeposição

Para calcular a massa teórica dos depósitos necessita-se conhecer a espessura, a área de deposição e a densidade do revestimento, que é calculado por:

$$D_{revestimento} = C_{Zn} \times \rho_{Zn} + C_{Ni} \times \rho_{Ni} \quad \text{eq. 2}$$

Onde:

$D_{revestimento}$  – densidade do revestimento (g/mm<sup>3</sup>);

$\rho_{Zn}$  – massa específica do zinco puro (g/cm<sup>3</sup>);

$\rho_{Ni}$  – massa específica do níquel puro (g/cm<sup>3</sup>);

$C_{Zn}$  – teor de zinco no depósito (%);

$C_{Ni}$  – teor de níquel no depósito (%).

Após cálculo da densidade do revestimento, obtém-se a massa teórica a ser depositada, através da Equação:

$$m_t = e \times A \times D_{revestimento} \quad \text{eq. 3}$$

Onde:

$m_t$  – massa teórica do depósito (g);

$e$  – espessura do depósito (mm);

$A$  – área a ser depositada (mm<sup>2</sup>).

A massa teórica é obtida pela equação de Faraday:

$$m_t = \frac{M i t}{Z F} \quad \text{eq. 4}$$

Onde:

M - Massa atômica da liga (g/mol);

i - Corrente de deposição (A);

t - Tempo de deposição (seg);

Z - Número de elétron

F - Constante de Faraday (C)

Com os valores da massa específica de cada metal (zinco; 7,13 g/cm<sup>3</sup> e níquel; 8,91 g/cm<sup>3</sup> e seus respectivos teores de 90% Zn e 10% Ni na composição dos revestimentos, calculou-se o valor da densidade do revestimento ( $7,308 \times 10^{-3}$  g/mm<sup>3</sup>).

Com a espessura de deposição (5 µm), a área (16 mm de diâmetro) e o valor da densidade do revestimento, calculou-se o valor da massa teórica a ser depositada de Zn-10%Ni, através da equação 3. Obtendo um valor de ( $7,381 \times 10^{-3}$ ).

### 3.8 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS DEPÓSITOS

A resistência à corrosão foi avaliada em solução aquosa de 0,5 M de NaCl através de ensaios de perda de massa e medidas eletroquímicas.

#### 3.8.1 Ensaio de perda de massa

Para obtenção dos valores da taxa de corrosão utilizou-se a técnica de Perda de Massa em meio corrosivo de 0,5 M de NaCl. Neste ensaio, foram obtidos depósitos com diferentes concentrações de aditivo, bem como depósitos sem aditivo. As amostras foram expostas a um ambiente corrosivo por períodos de tempo distintos (24 horas, 48 horas e 72 horas).

Após esse processo, limpou-se o produto de corrosão contido na superfície do revestimento com solução de 1,36 mol/L de Glicina (Ácido aminoacético – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>), e posteriormente, com água destilada. Frisa-se que os parâmetros empregados neste ensaio seguiram como base o trabalho realizado por Pedroza (2012). Após a limpeza, secaram-se os depósitos com o auxílio de um secador. É importante salientar que este procedimento foi repetido

até alcançar massa constante, conforme a Norma ASTM G31-72 - Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, (2004).

A Figura 14 apresenta o ensaio de perda de massa em NaCl.



Figura 14 - Ensaio de perda de massa (Fonte: Próprio autor, 2021)

A taxa de corrosão, em milímetro por ano (mm/ano), foi calculada, segundo a Norma ASTM G31-72 (2004), de acordo com a Equação:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{K \Delta M}{S t \rho} \quad \text{eq. 4}$$

Onde:

K - constante –  $8,76 \times 10^4$  (mm/ano);

$\Delta M$  - diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo (mg);

S - área do substrato exposta ao meio corrosivo ( $\text{cm}^2$ );

t - tempo de exposição ao meio corrosivo (horas);

$\rho$  - massa específica da liga ( $\text{g/cm}^3$ ).

### 3.8.2. Ensaio eletroquímicos

Foram realizados ensaios eletroquímicos para avaliar a resistência à corrosão dos depósitos obtidos através de polarização galvanostática. Deste ensaio foram obtidas as curvas de polarização potenciodinâmica (CPP). Além disso, os depósitos foram analisados através do ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

As medidas eletroquímicas foram obtidas em soluções de NaCl 0,5 M, em temperatura ambiente, utilizando-se um potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT 100 – AutoLab e controlado a um software NOVA 1.7, que permite a obtenção dos valores da resistência de polarização ( $R_p$ ). Acoplado ao sistema foram usados os seguintes eletrodos: grafite utilizado como eletrodo auxiliar, prata cloreto de prata (Ag/AgCl) utilizado como eletrodo referência e o de

trabalho foi utilizado um de aço AISI 1020 revestido com Zn-Ni contendo diferentes teores de aditivo.

Através das curvas de polarização potenciodinâmica, foram obtidos parâmetros como resistência a polarização ( $R_p$ ), determinada através do cálculo da tangente no potencial de corrosão, e a densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), através das constantes de Tafel catódica e anódica. As curvas foram analisadas em soluções de NaCl 0,5 M. No entanto, o valor de  $I_{corr}$  calculado por meio desta técnica só é confiável para sistemas complexos controlados por transferência de carga. Portanto, só foi considerado o cálculo da  $R_p$  para representar a avaliação da resistência à corrosão do depósito.

As medidas de polarização potenciodinâmicas (CPP) foram feitas, segundo metodologia empregada por Pedroza *et al.* (2012) para depósitos Zn-Ni, com uma velocidade de varredura de 10 mV/s. A varredura na direção catódica foi iniciada no potencial de -0,8 V, logo após a imersão da amostra na solução de deposição. A reversão do potencial para a direção anódica ocorreu no potencial de -1,5 V e findada a varredura no potencial de 1,0 V. Os revestimentos de Zn-Ni também foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em soluções de NaCl 0,5M, que foram controlados no intervalo de frequência  $10^5$  e  $10^{-2}$  Hz e uma amplitude de 10 mV. As medições de impedância foram realizadas em um tempo médio de imersão de 30 min.

### 3.9 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO, MORFOLOGIA E ESTRUTURA DOS DEPÓSITOS

Foi usado para analisar a morfologia e composição dos revestimentos de Zn-Ni um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV, modelo Quanta 400 FEI) equipado com um detector de espectrômetro dispersivo de energia (EDS).

As imagens topográficas e a rugosidade superficial do revestimento foram obtidas por Microscopia Confocal de Varredura a Laser (MCVL) utilizando o equipamento Olympus modelo LEXT OLS4100.

Os parâmetros de rugosidade considerados foram:  $S_a$  (média aritmética do valor absoluto da saída da superfície acima e abaixo do plano médio dentro da área de amostragem, este parâmetro é usado geralmente para avaliar a rugosidade da superfície),  $S_p$  (altura do pico mais alto dentro do limite definido área) e  $S_v$  (profundidade do vale mais profundo dentro da área definida).

O parâmetro  $S_a$  foi determinado através da seguinte equação 5, segundo Franco *et al.* (2015):

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy \quad (5)$$

Onde: "A" representa a área de varredura (ou observação) definida, e x, y, z correspondem às coordenadas de comprimento, largura e altura, respectivamente.

A estrutura do revestimento foi determinada por análise de difração de raios X (XRD), usando um Bruker D8 Advance ECO, com radiação Cu-K $\alpha$ -1 (1,54 Å / 8,047 keV). A partir dos difratogramas DRX, foram determinados o coeficiente relativo de textura (CT), o tamanho dos cristalitos e a microdeformação do revestimento de Zn-Ni.

O Coeficiente de textura (CT) foi obtido usando a seguinte Equação 6, segundo Ramgir *et al.* (2006):

$$CT(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum I(hkl) / \sum I_0(hkl)} \quad (6)$$

Onde: I(hkl) é a intensidade de pico do revestimento de Zn-Ni, I<sub>0</sub>(hkl) é a intensidade dos picos da amostra padrão de pó de Zn-Ni, retirada do arquivo JCPDS número 47-1019, e n é o número de picos presentes no difratograma.

A Equação 3 de Debye-Scherrer foi usada para calcular o tamanho médio do cristalito do revestimento a partir da largura do pico na metade do máximo dos picos do cristal, segundo Blejan *et al.* (2012):

$$d = k\lambda / (\beta_t \cos \theta) \quad (7)$$

Onde: d é o tamanho do cristalito;  $\lambda$  é o comprimento de onda do elemento usado para a difração,  $\beta_t$  é a largura do pico na metade do máximo dos picos do cristal; e  $\theta$  é o ângulo correspondente.

A microdeformação foi obtida usando a Equação 8, segundo Chopra (1969)

$$\varepsilon = \beta_{hkl} \cos \theta / 4 \quad (8)$$

Onde:  $\varepsilon$  é a microdeformação,  $\beta_{hkl}$  é a largura total na metade do máximo e  $\theta$  ângulo de difração.

### 3.10 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO MECÂNICO POR MEIO DE ENSAIO DE MICRODUREZA

As medidas de microdureza Vickers dos revestimentos Zn-Ni, com e sem o aditivo, foram analisadas utilizando um microdurômetro (microdurômetro modelo Shimadzu – série HMV), realizado com uma carga de 100 g e tempo de carga de 15 s. As medições foram feitas em triplicata.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo foram apresentados os resultados referentes à investigação da influência dos nanocristais de celulose, nos teores (% V/V) de 0; 2; 3; 4 adicionado ao banho de deposição Zn-10%Ni, sobre a aderência, a eficiência de deposição e a resistência à corrosão e a microdureza. Também foram apresentados os valores obtidos de pH e condutividade do banho de deposição, assim como um estudo da variação da densidade de corrente em relação a perda de massa. Vale salientar que foram realizados testes com 1% V/V de nanocristais, no entanto, observou-se que não houve alteração significativa em relação aos testes de eficiência de deposição e perda de massa realizados com 0% V/V.

### 4.1 CONDUTIVIDADE E pH DOS BANHOS DE DEPOSIÇÃO

Antes de cada eletrodeposição galvanostática foi medido o pH dos banhos de deposição das ligas Zn-10%Ni, na ausência e presença do aditivo, conforme mostrado na Tabela 11.

Tabela 11. Medidas de pH e condutividade dos banhos de deposição das ligas Zn-10%Ni nas diferentes concentrações do aditivo

Teor do aditivo (% V/V)	pH	Condutividade (mS/cm)
0	4,52	140
2	4,52	139,5
3	4,51	141,5
4	4,45	143,5

A partir da análise da Tabela 11, observou-se que a inserção do aditivo não alterou significativamente a acidez e nem a condutividade do banho.

O pH do banho de deposição é um fator relevante e deve ser considerado em estudos de eletrodeposição de Zn-Ni. Com a alteração do pH, ocorre uma mudança na condutividade do banho de deposição, o que acaba modificando as reações de deposição dos cátions metálicos e conseqüentemente a eficiência de deposição.

## 4.2 TESTE DE ADERÊNCIA

O teste com fita adesiva (*Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*) foi aplicado como uma avaliação preliminar da condição dos revestimentos obtidos nos experimentos. A Figura 15 apresenta o aspecto visual dos depósitos após o ensaio.



Figura 15. Imagens dos depósitos após teste de aderência (Fonte: Próprio autor, 2021)

Com base na figura 15, observa-se o aspecto visual dos depósitos, com e sem a presença de destacamentos, após a aplicação do teste nos corpos de prova, com espessura de 5  $\mu\text{m}$  dos revestimentos de Zn-10%Ni e com variação do aditivo. Salienta-se que não foi observado qualquer destacamento do depósito nos teores (% V/V) de 0; 2; 3; 4.

Vale frisar ainda que o teste também foi realizado com teores (% V/V) de 5 e 6. No entanto, observou-se a presença de destacamentos, tornando inconsistente a leitura dos resultados de eficiência de deposição e perda de massa. Sendo assim, apenas os depósitos que se apresentaram como satisfatórios na aderência do revestimento no substrato de aço foram considerados para efeito de análise desse trabalho.

### 4.3 EFEITO DA ADIÇÃO DOS NANOCRISTAIS NA COMPOSIÇÃO, MORFOLOGIA E ESTRUTURA DO DEPÓSITO ZN- NI

Para entender os efeitos da incorporação dos nanocristais de celulose, advindos da fibra de sisal, nos revestimentos Zn-10%Ni é fundamental considerar as alterações provocadas pelo aditivo ao banho na composição, morfologia e estrutura desses depósitos.

#### 4.3.1 Efeito do aditivo na porcentagem de Ni depositado

A Tabela 12 mostra o efeito da concentração de CNC-Sisal no banho Zn-10%Ni sobre a porcentagem de Ni no revestimento.

Tabela 12. Porcentagem de níquel e zinco no depósito de Zn-Ni na ausência e na presença dos nanocristais de celulose.

Concentração de nanocristal (% V/V)	Ni (% peso)	Zn (% peso)
0	8,7 ± 0,5	91,3± 0,5
2	9,5 ± 0,5	90,5± 0,5
3	9,6 ± 0,5	90,4± 0,5
4	9,1 ± 0,5	90,9± 0,5

Com base na Tabela 12, observa-se que a adição de 2% V/V, o teor de Ni nos revestimentos aumenta (de 8,7% em peso para 9,5% em peso). No entanto, o efeito da concentração de nanocristais no teor de Ni do revestimento não mostra uma tendência clara. Isso porque os valores de teor de Ni obtidos ficaram dentro da margem de erro.

De acordo com Roventi *et al.* (2013), o efeito de partículas cerâmicas na composição do revestimento de Zn-Ni depende do pH do banho, do tipo e concentração das partículas. Em um estudo realizados pelos autores verificou-se que a adição de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiC não afetou o percentual de níquel depositado em banhos de deposição alcalina. Em um outro estudo

realizado por Muller *et al.* (2002) observou-se que adição de micropartículas de SiC também não afetou o percentual de Ni no revestimento em banho alcalino.

Efeitos semelhantes foram encontrados nos estudos desenvolvidos por Ghaziof *et al.* (2015) e Tulio *et al.* (2007) em banhos de deposição ácida em relação à adição de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Porém, com relação ao primeiro trabalho, notou-se uma diminuição do teor de Ni no revestimento quando se aumentou a concentração de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 6 ml/L para 20 ml/L. Essa diminuição do teor de Ni também foi observada, no segundo trabalho, com a adição de nanopartículas de SiC no banho de deposição ácida. Segundo os autores, a diminuição da concentração do teor de Ni com a adição de nanopartículas de SiC está relacionada ao aumento da reação de evolução do hidrogênio (REH), que resulta na formação do filme superficial de Zn(OH)<sub>2</sub>, que pode inibir a redução de cátions de Ni.

#### 4.3.2 Morfologia e análise da rugosidade dos depósitos

A Figura 16 mostra as imagens MEV da superfície dos revestimentos de Zn-Ni obtidos a partir da deposição do banho sem e com teores variados de CNC-Sisal.

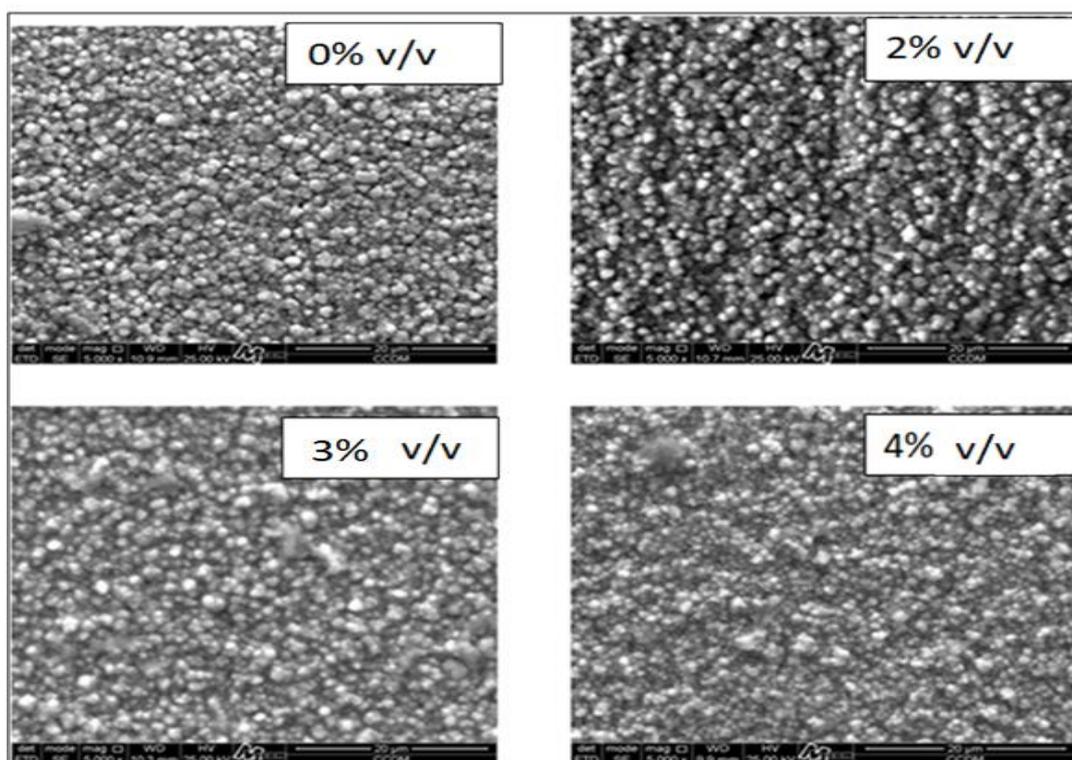


Figura 16 - Imagem MEV superficial do revestimento Zn-Ni na ausência e na presença de diferentes concentrações de CNC-Sisal (0% V/V; 2% V/V; 3% V/V; 4% V/V). Aproximação de 5000x.

A partir da análise da Figura 16 pode ser visto que os revestimentos exibem a morfologia nodular característica semelhante ao revestimento de Zn-Ni obtido a 10 mA/cm<sup>2</sup> por Roventi *et al.* (2013). No entanto, o efeito da adição do CNC-Sisal na compactidade do revestimento não fica claramente perceptível.

Com isso, com o intuito de se obter maior clareza sobre o efeito do CNC-Sisal na morfologia, os revestimentos foram analisados em microscópio confocal para obtenção de imagens e observação de rugosidade. As imagens topográficas bidimensionais dos revestimentos de Zn-Ni são mostradas na Figura 17.

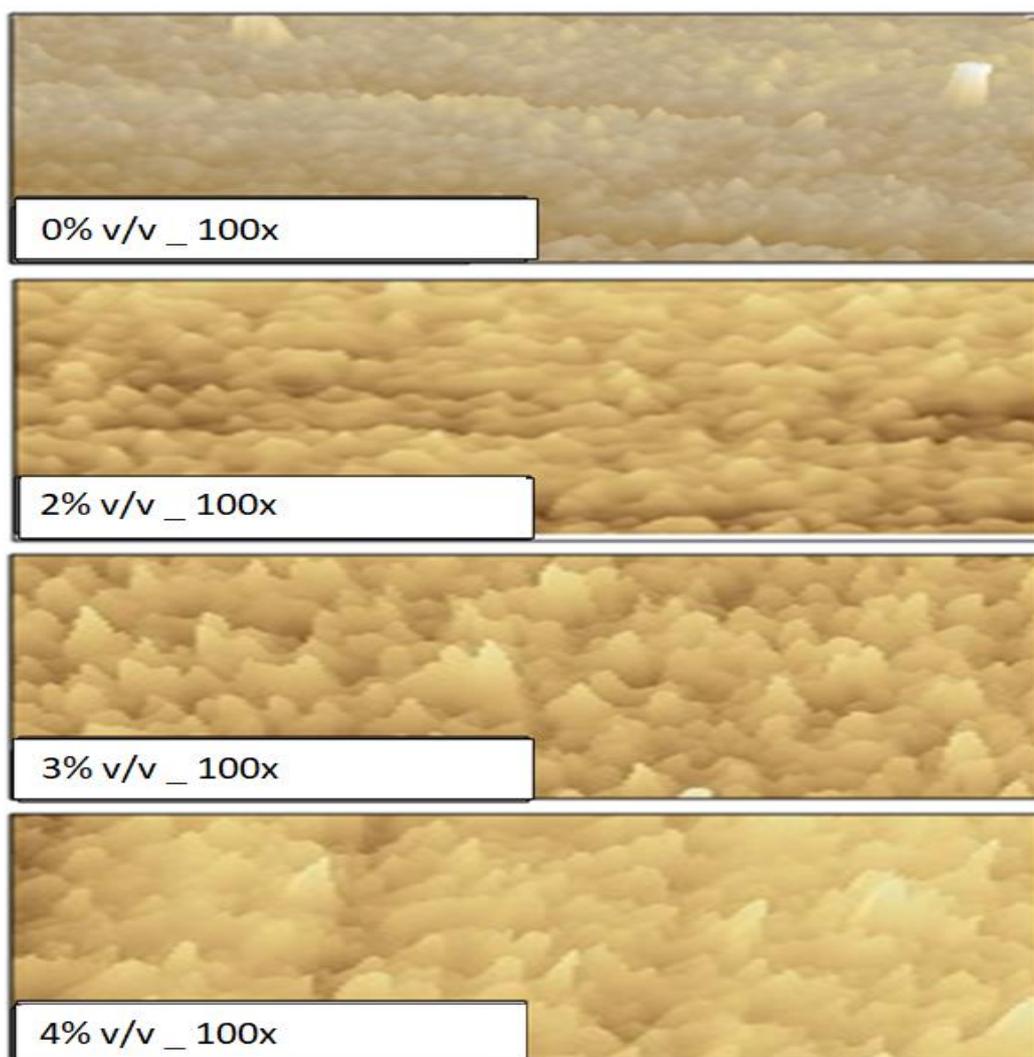


Figura 17 - Imagens topográficas bidimensionais de microscopia confocal dos revestimentos de Zn-Ni obtidas na ausência e presença de CNC-Sisal.

Com base na Figura 17 observa-se que os revestimentos exibem uma morfologia do tipo duna de areia e que a adição dos nanocristais altera a suavidade da superfície do revestimento. Com a adição dos nanocristais, a largura e a altura da duna de areia aumentam, e a superfície do revestimento

torna-se mais lisa e, conseqüentemente, menos áspera. Este efeito é mais significativo com a adição de 2% V/V de nanocristais, indicando que existe uma concentração ótima de nanocristais na qual a rugosidade é mínima, conforme apresentado na Tabela 13.

A Tabela 13 apresenta os valores de rugosidade dos revestimentos Zn-Ni na ausência e presença de diferentes níveis do CNC-Sif.

Onde: Sa corresponde à média aritmética do valor absoluto do afastamento da superfície acima e abaixo do plano médio dentro da área de amostragem, Sp a altura do pico mais alto dentro da área definida, e Sv à profundidade do vale mais profundo dentro da área definida.

Tabela 13. Parâmetros de rugosidade do revestimento de Zn-Ni na ausência e presença de diferentes concentrações de CNC-Sisal

CNC-Sisal (% V/V)	Sa (µm)	Sp (µm)	Sv(µm)
0	0,39 ± 0,04	3,93±0,04	3,14±0,04
2	0,21 ± 0,03	2,07±0,03	1,35±0,03
3	0,25 ± 0,04	2,37±0,04	1,57±0,04
4	0,29 ± 0,04	2,65±0,04	1,77±0,04

A partir da análise da Tabela 13 nota-se, de forma clara, que a adição dos nanocristais reduz a rugosidade do revestimento (Sa), sendo que o menor valor de rugosidade (0,21 ± 0,03) corresponde ao revestimento obtido na presença de 2 % V/V do CNC-Sisal. Observa-se ainda que nessa concentração os valores de altura do pico mais alto (Sp) e profundidade do vale mais profundo (Sv) foram os menores em comparação às outras concentrações, com valores de 2,07±0,03 e 1,35±0,03 respectivamente.

Vale ressaltar que de acordo com Karim *et al.* (2021), Tsongas *et al.* (2019), Zadeh *et al.* (2016) o efeito da adição de nanopartículas cerâmicas geralmente aumenta a rugosidade de revestimentos metálicos obtidos por eletrodeposição. No entanto, esse efeito depende da quantidade e do tipo de nanopartícula adicionada, além da composição do revestimento. Segundo Tsongas *et al.* (2019), a adição de uma pequena quantidade de nanopartículas de óxido de grafeno (GO) diminui a rugosidade do revestimento de Ni obtido por eletrodeposição, mas a partir da adição de 0,02% em peso, a rugosidade aumenta. Por outro lado, os autores verificaram que a adição de nanopartículas de SiC (20 g/L) aumentou a rugosidade do revestimento de Ni-P. Já Zadeh *et al.*

(2016) analisaram que a incorporação de partículas cerâmicas de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  (2,5, 5 e 7,5 g/L) aumentou a rugosidade do revestimento de Ni-P.

De acordo com Tsongas *et al.* (2019), o efeito da adição de nanopartículas na rugosidade do revestimento está relacionado: à introdução de defeitos devido à presença das nanopartículas, ao desempenho da nanopartícula como sítio de nucleação heterogêneo e ao efeito da nanopartícula em inibir a difusão de cátions metálicos na solução durante o processo de eletrodeposição. Sugere-se que a presença da nanopartícula introduza defeitos como poros, tornando o revestimento menos uniforme. Ao atuar como um sítio de nucleação, as nanopartículas causam perturbações na superfície, que se tornam mais intensas ao longo do processo, resultando no aumento da rugosidade. No entanto, esse efeito depende da distância entre as nanopartículas, e quanto menor a distância entre elas, mais liso é o depósito e, conseqüentemente, menos rugoso. Já de acordo com Karim *et al.* (2021), durante o processo de eletrodeposição a presença de nanopartículas pode inibir a difusão de cátions metálicos, limitando assim o caminho livre para difusão. Isso leva ao caminho da difusão seletiva do íon metálico, resultando no crescimento seletivo do depósito e conseqüentemente no aumento da rugosidade.

Nota-se, portanto, que os fatores que afetam a rugosidade do revestimento, contendo as nanopartículas, dependem do nível de aglomeração destas, pois uma maior aglomeração faz com que haja um aumento da rugosidade do revestimento. Esse aumento resulta em uma maior distância entre os sítios de nucleação, o que favorece o crescimento vertical em detrimento do crescimento horizontal, resultando em uma paisagem superficial mais intensa e conseqüentemente maior rugosidade. Frisa-se ainda que uma maior aglomeração de nanopartículas favorece o impedimento da difusão de cátions metálicos e conseqüentemente o caminho de difusão seletiva de íons metálicos. Além disso, uma maior aglomeração de nanopartículas pode favorecer a ocorrência de defeitos como mencionado por Karim *et al.* (2021).

Vale ressaltar que a diminuição da rugosidade do revestimento de Zn-Ni, com a adição dos nanocristais de fibra de sisal encontrada no presente trabalho, indica que a distribuição dos nanocristais foi suficientemente homogênea para evitar uma aglomeração mais intensa que poderia aumentar a rugosidade. É possível que a diminuição da rugosidade causada pela adição desses nanocristais esteja relacionada a sua atuação como sítios de nucleação. Isso porque uma distância suficientemente pequena entre eles permite a formação de uma paisagem vertical menos intensa e, conseqüentemente, uma superfície menos rugosa. Também é possível que os nanocristais, devido ao seu pequeno tamanho, possam preencher os defeitos locais (falhas, lacunas, sulcos) na superfície do revestimento, tornando-o menos rugoso.

O aumento da rugosidade com o aumento do teor de CNC-Sisal acima de 2 % V/V pode ser atribuído a uma maior aglomeração dos nanocristais. Embora essa aglomeração não tenha sido suficiente para aumentar a rugosidade em relação ao revestimento sem os nanocristais, pode ter sido suficiente para aumentar a distância entre os cristais que atuam como sítios de nucleação, favorecendo o caminho de difusão seletiva dos íons metálicos.

#### 4.3.3 Análise da estrutura dos depósitos através de DRX e Coeficiente de textura

A Figura 18 mostra o padrão do difratograma de raios-X dos revestimentos de Zn-Ni obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de CNC-Sisal.

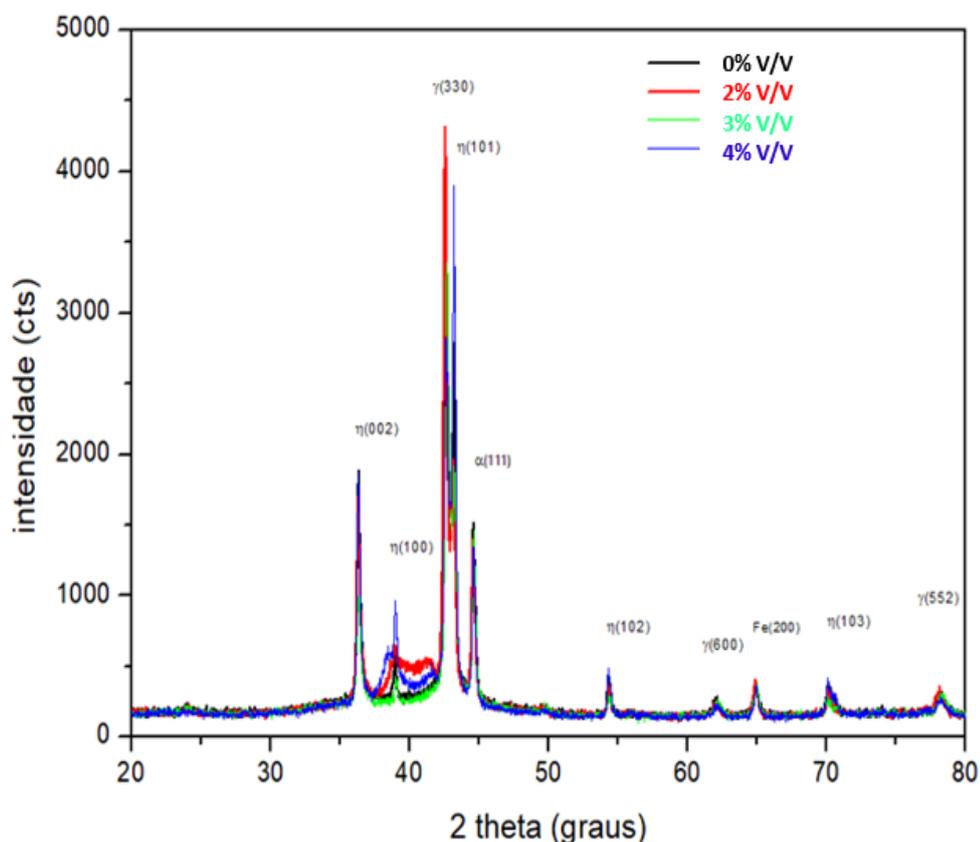


Figura 18 - Padrão de difratograma de raios X dos revestimentos de Zn-Ni obtidos na ausência e na presença de várias concentrações de CNC-Sisal

Nesta Figura 18, observa-se a presença de finos picos de difração, característicos da estrutura cristalina. Nos difratogramas observa-se a presença das seguintes fases: a fase  $\eta$ , que corresponde a uma solução sólida de Ni em Zn (ficha JCPDS nº 87-0712); a fase  $\gamma$ , que corresponde a um composto

intermetálico  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$  (cartão JCPDS número 06-653); e a fase  $\alpha$ , que corresponde a uma solução sólida de Zn em Ni (cartão JCPDS número 87-0713). Também pode ser observada a presença de Fe, pico (200), e isso pode ocorrer devido a trincas no revestimento, o que resulta na exposição do substrato de aço, ou simplesmente os picos associados ao substrato podem aparecer em DRX ângulo normal.

De acordo com Byk *et al.* (2008), a presença de fases no revestimento de Zn-Ni depende da composição do revestimento e das condições de deposição. As fases  $\eta$  e  $\gamma$  são encontradas em revestimentos com teores de níquel de 5,0 a 14,0% em peso obtidos a partir de um banho de cloreto de ácido. Portanto, em uma faixa de composição que inclui os revestimentos analisados no presente trabalho.

Para investigar com maior clareza o efeito da adição de CNC-Sisal na orientação cristalográfica do revestimento de Zn-Ni, analisou-se o coeficiente de textura.

Segundo Roventi *et al.*, 2013, o coeficiente de textura desempenha um papel crucial na identificação das proporções dos planos que compõem a camada protetora sobre o substrato. A partir dessa análise, torna-se possível examinar a formação dos grãos, os padrões de crescimento e a orientação dos átomos metálicos. A determinação desses aspectos é fundamental para compreender a microestrutura do revestimento, o que, por sua vez, pode estar diretamente relacionado à resistência à corrosão.

Ressalva-se que um maior coeficiente de textura, CT, para um determinado plano, indica que maior foi a orientação preferencial desse plano no revestimento. A Figura 19 mostra o coeficiente de textura percentual calculado para cada pico dos padrões de difração (DRX).

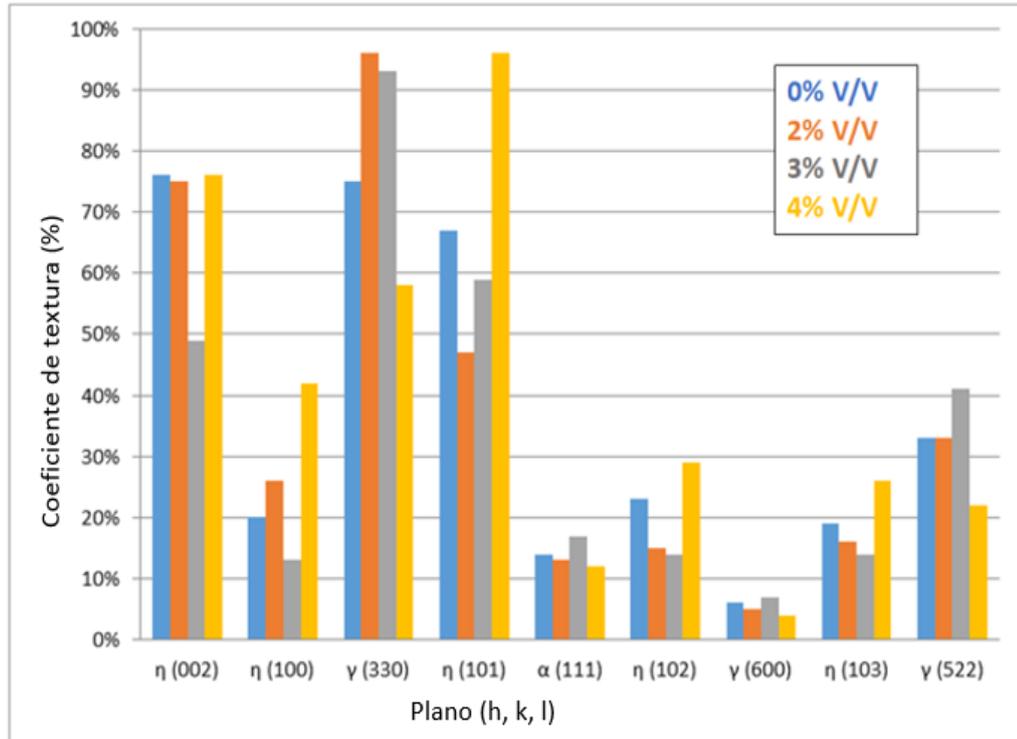


Figura 19 - Coeficiente de textura do revestimentos de Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal.

Com base na Figura 19 observa-se que a adição de 2% V/V e 3% V/V aumentou o CT correspondente ao plano  $\gamma(330)$ , sendo esse efeito mais significativo com a adição de 2,0% V/V.

De acordo com Blejan *et al.* (2012) e Anwar *et al.* (2020), no revestimento Zn-Ni, o plano (330), que corresponde à fase  $\gamma\text{-Ni}_2\text{Zn}_{11}$ , é o mais compactado, portanto, o aumento no CT dos revestimentos com teor de 2% V/V e 3% V/V levou a um aumento da densidade de empacotamento do revestimento, favorecendo assim o aumento da resistência à corrosão. Porém, com a adição de 4% V/V, o CT correspondente ao plano (330) diminuiu em relação à ausência do CNC-Sisal, enquanto aumentou o CT correspondente ao plano (101). Anwar *et al.* (2020) relatam que a orientação cristalográfica do revestimento Zn-Ni depende do teor de Ni no revestimento, portanto o aumento do teor de Ni favorece a orientação cristalográfica no plano (330) pertencente à fase  $\gamma$ .

No entanto, observou-se que no presente trabalho a adição de CNC-Sisal não afetou significativamente o teor de Ni no revestimento (conforme Tabela 12). Além disso, o revestimento obtido com a adição de 4% V/V de CNC-Sisal possui um CT para o plano (330) inferior ao dos demais revestimentos, embora tenha um teor de Ni superior aos demais revestimentos, exceto para o revestimento obtido na presença de 2% V/V. Vale destacar que o aumento da intensidade da fase  $\gamma$  com orientação no plano (330) em um revestimento de Zn-Ni devido à adição de partículas nanométricas também foi observado com a incorporação de

nanopartículas cerâmicas como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por Blejan *et al.* (2012) e  $\text{TiO}_2$  por Anwar *et al.* (2020). No entanto, não ficou claro como esse efeito ocorreu.

É possível que o efeito da adição de CNC-Sisal na presença dos planos cristalográficos esteja relacionado ao fato dos nanocristais atuarem como um sítio de nucleação heterogêneo. De acordo com Sudhakar *et al.* (2013), o crescimento do depósito metálico durante o processo de deposição tende a ocorrer preferencialmente nos planos de menor energia livre. No presente trabalho foi observado que a nucleação dos nanocristais favoreceu o crescimento do depósito no plano (330). Todavia, no revestimento obtido com a adição de 4% V/V de nanocristais, ocorreu uma maior aglomeração dos nanocristais, resultando em uma maior separação dos nanocristais que atuam como sítios de nucleação, o que pode ter favorecido o crescimento de cristalitos paralelos para o plano (101).

#### 4.4.4 Análise do tamanho dos cristalitos e da microdeformação através dos padrões de DRX

A partir dos padrões de difração de raios X, foram determinados os tamanhos dos cristalitos, considerando a média dos três picos de maior intensidade, e a microdeformação (Tabela 14) presente no Zn-Ni obtido na ausência e na presença de CNC-Sisal. Ressalva-se que a microdeformação foi determinada segundo a equação de Chopra (1969), explicitada na metodologia.

Tabela 14. Tamanho do cristalito e valores de microdeformação dos revestimentos de Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal

Concentração de nanocristal (%v/v)	Tamanho do cristalito (nm)	Microdeformação < $\epsilon$ >
0	57,4± 0,2	0,00067
2	48,0± 0,2	0,00081
3	53,7± 0,2	0,00078
4	64,8± 0,2	0,00057

Conforme resultados apresentados na Tabela 14, observa-se que o efeito da adição dos nanocristais no tamanho do cristalito depende da concentração.

A adição de 2% V/V e 3% V/V de CNC-Sisal resultou na redução do tamanho dos cristalitos. No entanto, a adição de 4% V/V fez com que os cristalitos aumentassem de tamanho.

Estudiosos identificaram que dependendo da quantidade e tipo, a incorporação de nanopartículas cerâmicas no revestimento de Zn-Ni pode causar uma diminuição ou um aumento no tamanho dos cristalitos. Blejan *et al.* (2012) verificaram que a incorporação de nanopartículas de  $Al_2O_3$  reduziu o tamanho dos cristalitos do revestimento de Zn-Ni. Efeito similar foi encontrado por Kumar *et al.* (2021) com a incorporação de nanopartículas de tungstênio. No entanto, Roventi *et al.* (2013) verificaram que a incorporação de nanopartículas de  $ZnO_2$  e  $Al_2O_3$  aumentou o tamanho do cristalito, enquanto a adição de nanopartículas de SiC não afetou sensivelmente o tamanho do cristalito.

Segundo Kumar *et al.* (2021), a diminuição do tamanho do cristalito causada pela adição das nanopartículas está relacionada ao papel destas como um sítio de nucleação heterogêneo e ao efeito da nanopartícula na difusão atômica durante o processo de deposição. Isso porque com o aumento do número de sítios de nucleação e, conseqüentemente, da taxa de nucleação, ocorre uma diminuição da distância entre elas, o que restringe o crescimento dos cristalitos, resultando no seu refino. Os autores ainda sugerem que a nanopartícula atua como uma protuberância na interface camada metálica/substrato, o que resulta em aumento da densidade de corrente e taxa de nucleação. Por outro lado, Low *et al.* (2006) analisaram que a presença de nanopartículas inibe a difusão superficial dos átomos em direção aos centros de crescimento, o que inibe o crescimento dos cristalitos.

Deste modo, o fato de as nanopartículas cerâmicas assim como os nanocristais de sisal analisados no presente trabalho terem um efeito contraditório no refino dos cristalitos provavelmente está relacionado à distribuição dessas partículas durante o processo de deposição. Uma distribuição mais uniforme dos nanocristais resulta em uma distância menor entre eles e, portanto, entre os sítios de nucleação, o que favorece o refino dos cristalitos. No entanto, a partir de uma certa concentração de nanocristais, o nível de aglomeração dos nanocristais aumenta com o aumento da concentração, resultando em uma maior distância entre eles, o que tem um efeito menos eficaz na inibição do tamanho dos cristalitos. Este comportamento pode estar relacionado ao menor refino do cristalito causado pela presença de 3% V/V de CNC-Sisal em relação à adição de 2% V/V. Uma maior concentração de nanocristais, como observado com a adição de 4% V/V, provavelmente resultou em um nível de aglomeração dos nanocristais, causando uma distância entre eles que não permitiu que ocorresse o refino dos cristalitos.

Em relação à microdeformação, os resultados da Tabela 14 mostram que este parâmetro tem comportamento inverso em relação ao tamanho dos

cristalitos, havendo aumento da microdeformação conforme diminuiu o tamanho do grão. Vale destacar que comportamento semelhante foram encontrados por Alipour *et al.* (2017) com a incorporação de nanopartículas de sílica e sílica mesoporosa (MPS) no revestimento de Zn, por Daneshvar *et al.* (2014) com a incorporação de nanotubo de carbono no revestimento de Ni e por Xing *et al.* (2020) com a incorporação de nanopartículas de  $Y_2O_3$  no revestimento de Ni-W. Segundo Daneshvar *et al.* (2014), o aumento da microdeformação do revestimento metálico com a incorporação da nanopartícula está relacionado à inconsistência entre a nanopartícula e a matriz metálica.

Já no presente trabalho, notou-se que a adição de 2% V/V e 3% V/V de CNC-Sisal promoveu uma divergência entre os nanocristais e a matriz Zn-Ni, causando uma tensão entre essas fases e, conseqüentemente, aumentando a microdeformação. Verificou-se que, assim como o tamanho dos cristalitos, a presença dos nanocristais interferiu na microdeformação dos revestimentos. Com o aumento do teor dos nanocristais, a partir de um determinado valor, a aglomeração dos nanocristais foi favorecida, o que reduziu a quantidade de nanocristais por volume a um nível que levou a uma diminuição do nível de deformação. Isso foi observado com a diminuição da microdeformação a partir da adição de 2 % V/V de nanocristais. Este comportamento também foi verificado com a incorporação de nanotubos de carbono no revestimento de Ni por Daneshvar *et al.* (2014) e com a incorporação de nanopartículas de  $Y_2O_3$  no revestimento de Ni-W analisado no estudo de Xing *et al.* (2020).

Vale salientar que, de acordo com Montero *et al.* (2002), o aumento da microdeformação pode causar trincas no revestimento, resultando na deterioração da resistência à corrosão. No entanto, as imagens MEV (Figura 14), mostram que o aumento da microdeformação nos revestimentos contendo 2 % V/V e 3 % V/V CNC-Sisal não foi suficiente para causar trincas nessas amostras.

#### 4.5 EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO

Foram realizados testes de eficiência de deposição galvanostática da liga Zn-10%Ni com e sem a adição de diferentes teores dos nanocristais de celulose, com 4 tratamentos e três repetições para cada tratamento. A eficiência dos revestimentos Zn-10%Ni foram avaliados a uma densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup> aplicada durante um período de 18,5 min.

Na Tabela 15 está apresentada as medidas de eficiência para cada teor do aditivo no banho de deposição da liga Zn-10%Ni, e os respectivos valores máximo, mínimo e médio de cada eficiência.

Tabela 15. Valores de eficiência encontrados a partir da eletrodeposição de Zn-10%Ni com ausência e presença dos nanocristais.

Teor do aditivo (%V/V)	Máximo (%)	Mínimo (%)	Média (%)
0	86%	84%	85%
2	94%	92%	93%
3	90%	87%	88%
4	87%	85%	86%

Pode ser visto na Tabela 15 que a eficiência de corrente da liga Zn-Ni situa-se entre 84 e 94% com 10% de Ni. Os resultados mostram que a adição dos nanocristais em banho de deposição, nas concentrações analisadas, aumenta, na média, a eficiência de deposição em comparação com a deposição sem o aditivo.

A Figura 20 apresenta a relação eficiência de deposição versus teor de CNC-Sisal.

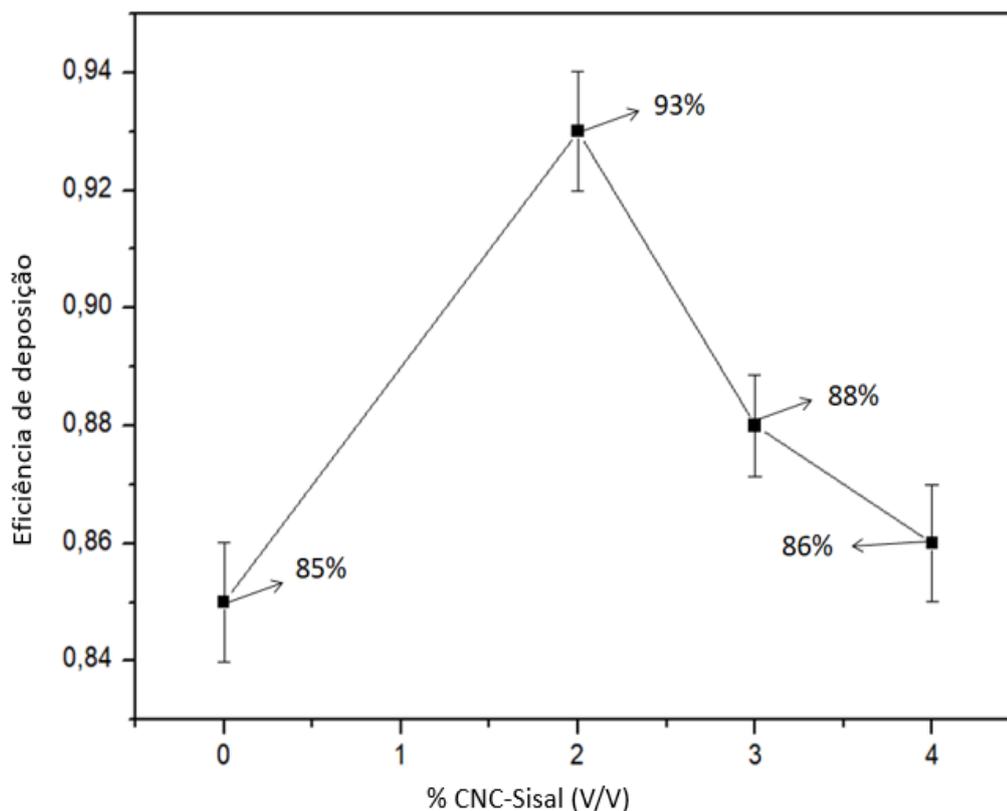


Figura 20 - Eficiência de deposição em função do teor de CNC-Sisal (0% V/V, 2%V/V, 3%V/V, 4% V/V)

Observa-se na Figura 20 a presença de um teor (2% V/V) em que a eficiência alcançou um valor máximo. A média encontrada nesse teor foi de 93%. Sem a inserção do aditivo (banho comercial) a média da eficiência foi de 85%. Nota-se ainda que após atingir o teor de 2% V/V a eficiência voltou a reduzir para valores médios de 88% para 3% V/V e 86% para 4% V/V, com este último ficando dentro da margem de erro do banho comercial (0% V/V).

Vale salientar que alguns estudos constataram um aumento na eficiência de corrente de revestimentos metálicos com a adição de nanopartículas cerâmicas como  $Al_2O_3$  em Cr realizados por Doolabi *et al.* (2012), SiC em Ni realizados por Vaezi *et al.* (2008) e ZnO em Ni realizados por Sajjadnejad *et al.* (2017). De acordo com Lotfi *et al.* (2018), a elevação da eficiência de deposição é um ponto de alta relevância no que se refere à redução dos gastos de energia em um processo industrial de eletrodeposição. Ainda segundo os autores, essa diminuição de gasto é considerável, principalmente em relação a um depósito de custo elevado com presença de metais nobres como o níquel.

Já Feng *et al.* (2015) aponta que o efeito da adição de um aditivo na eficiência de deposição de revestimentos metálicos está relacionado à viscosidade e à evolução do hidrogênio. Com o aumento da viscosidade do banho de deposição, o transporte de massa de cátions metálicos para a interface cátodo/solução passa a ser inibido, resultando na diminuição da corrente de deposição de cátions metálicos e, conseqüentemente, na eficiência de corrente.

Porém, como pode ser observado na Tabela 11, a adição de CNC-Sisal ao banho de deposição não alterou significativamente a condutividade do banho, o que indica que a viscosidade não sofreu influência considerável pela presença dos nanocristais. Com relação à evolução de hidrogênio, frisa-se que o aumento da liberação de hidrogênio, por ser uma reação concomitante à reação de redução dos cátions metálicos, tende a diminuir a eficiência de deposição. No entanto, os resultados encontrados indicam que a adição dos nanocristais de celulose não causa um aumento suficiente na evolução do hidrogênio para diminuir a eficiência da corrente.

É possível que o efeito da adição de CNC-Sisal na eficiência de corrente esteja relacionado à morfologia do revestimento. Segundo Vlasa *et al.* (2010), a reação de evolução do hidrogênio, e conseqüentemente, a diminuição da eficiência da corrente é favorecida pela presença de defeitos na superfície do revestimento, pois os defeitos atuam como locais de adsorção de hidrogênio. Dessa forma, como pode ser visto na tabela 13, a adição de CNC-Sisal, principalmente a 2% V/V, reduziu a rugosidade do revestimento, o que indica uma superfície mais compacta e com menos defeitos. Esse fator pode resultar em menor evolução de hidrogênio e, conseqüentemente, uma maior eficiência de corrente.

Também é possível que o aumento da eficiência de corrente esteja relacionado ao desempenho dos nanocristais como um sítio de nucleação heterogêneo. Conforme visto na Tabela 14, a diminuição do tamanho do cristalito, causada pela adição dos nanocristais, indica o papel dos nanocristais como sítios de nucleação. A diminuição da eficiência de corrente a partir do teor de 2 % V/V também pode estar relacionada ao aumento do nível de aglomeração dos nanocristais, o que resulta em uma diminuição no número de sítios de nucleação.

#### 4.6 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Neste tópico foram abordados os resultados alcançados com ensaios que examinaram a resistência à corrosão dos eletrodepósitos do Zn-10%Ni. Foram discutidos os resultados encontrados com os ensaios de perda de massa em meio corrosivo NaCl 0,5 M e os ensaios eletroquímicos.

##### 4.6.1 Avaliação da taxa de corrosão média pelo ensaio de perda de massa em tempo de imersão de 24h – Efeito da variação da densidade de corrente

O efeito da adição dos nanocristais na resistência à corrosão do depósito das ligas Zn-Ni foi avaliado através de ensaios de perda de massa, em solução de 0,5 M de NaCl, que permitiram a obtenção da taxa de corrosão média. Foi avaliada a taxa de corrosão dos teores (0% (V/V); 2% (V/V); 3% (V/V); 4% (V/V)) nas densidades de corrente de deposição de 10 mA/cm<sup>2</sup>, 15 mA/cm<sup>2</sup> e 20/cm<sup>2</sup> mA, em um tempo de imersão de 24h.

É importante destacar que foram conduzidos três testes para cada concentração do aditivo, realizando análises em triplicata. Dentro desses ensaios triplicados, foram examinados os valores máximos e mínimos de cada amostra, além de ser calculada a média dos resultados obtidos em cada teste.

Vale frisar que de acordo com Lotfi *et al.* (2018), em banhos de deposição Zn-Ni, as densidades de corrente 10; 15 e 20 mA/cm<sup>2</sup> são bastantes utilizadas comercialmente em banhos ácidos contendo como componentes ZnCl<sub>2</sub>; NiCl<sub>2</sub>; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>Cl.

A Figura 21 apresenta os resultados da taxa de corrosão média dos teores dos aditivos nas densidades de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup>, 15 mA/cm<sup>2</sup> e 20 mA/cm<sup>2</sup>.

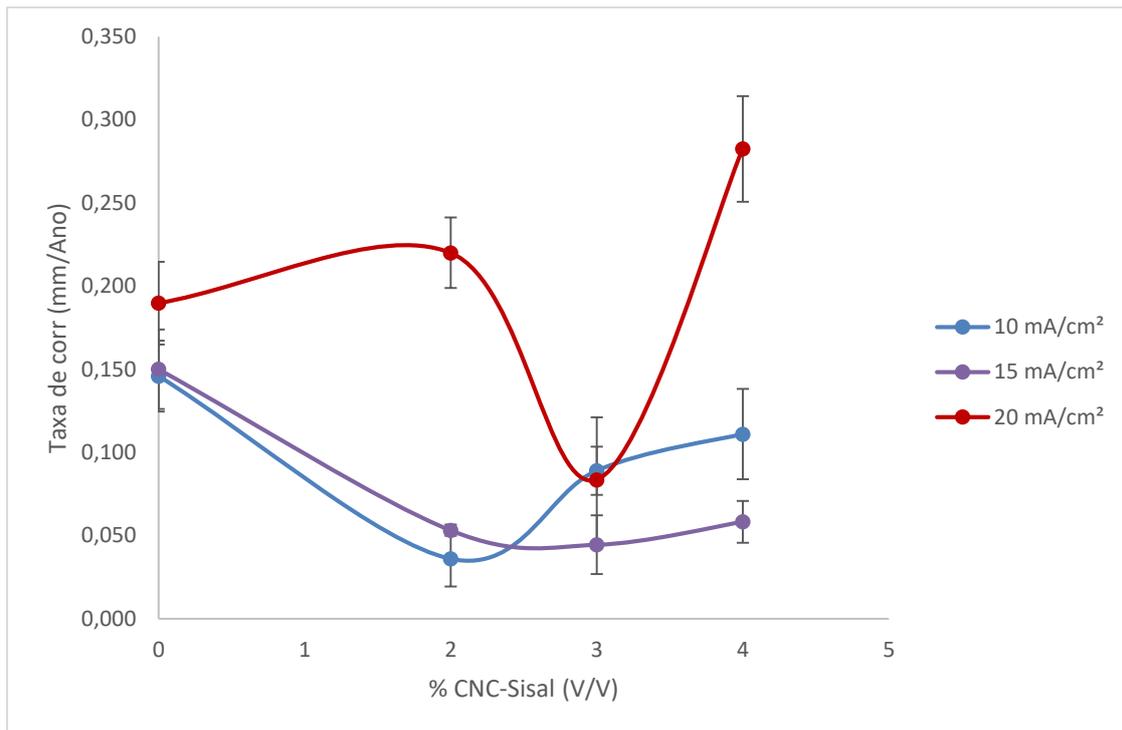


Figura 21 - Taxa de corrosão média dos teores (0% (V/V); 2% (V/V); 3% (V/V); 4% (V/V)), em diferentes densidades de corrente de deposição em solução de 0,5 M de NaCl

A partir da análise da Figura 21 pode-se notar que o teor 2% (V/V) na corrente de 10 mA apresentou a menor taxa de corrosão média, junto com os teores 2% (V/V); 3% (V/V) e 4% (V/V) na densidade de corrente de 15 mA/cm<sup>2</sup> que estiveram na dentro da margem de erro.

Vale destacar que os resultados obtidos na densidade de corrente de 20 mA/cm<sup>2</sup> apresentaram alta taxa de corrosão se comparado aos resultados com 10 mA/cm<sup>2</sup> e 15 mA/cm<sup>2</sup>. A justificativa para tal observação pode estar relacionado a fatores como composição química, estrutura do revestimento e tensão residual.

Em trabalhos realizados por Lotfi *et al.* (2018) e Mathias *et al.* (1990), foi observado que quando a taxa de deposição é muito alta, ou seja, com correntes elétricas elevadas, a composição química do revestimento pode ser afetada, resultando em uma proporção inadequada de zinco e níquel e, conseqüentemente, na diminuição da resistência à corrosão. Com relação a estrutura do revestimento, frisa-se que depósitos eletroquímicos com taxas de deposição mais altas tendem a ter uma estrutura mais porosa, com menor densidade e aderência reduzida em comparação com depósitos de taxas de deposição mais baixas. Essa estrutura porosa pode permitir maior permeabilidade a agentes corrosivos, resultando em menor resistência à corrosão. Já em relação à tensão residual, sabe-se que altas taxas de deposição podem resultar em tensões residuais internas mais altas no revestimento

metálico, o que pode levar a uma diminuição da resistência à corrosão devido a tensões mecânicas e térmicas.

Salienta-se que esse trabalho tem como objetivo principal averiguar a influência da concentração de CNC-Sisal no depósito Zn-10%Ni. Desse modo, ao concluir que os melhores resultados foram na densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup>, prosseguiu-se com esse parâmetro na produção de todos os posteriores depósitos. Uma sugestão para trabalhos futuros é fornecer uma explicação mais aprofundada sobre qual dos fatores mencionados pode ter a maior influência ou predominância.

Nota-se ainda que quando comparado o melhor resultado do banho sem os nanocristais (0% (V/V) em 10 mA/cm<sup>2</sup>) com o melhor resultado do banho com os nanocristais (2% (V/V) na densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup>) tem-se uma diferença de taxa de corrosão 3 vezes menor do banho com o aditivo. Ou seja, através das análises dos resultados pode-se inferir que a inserção dos nanocristais melhora significativamente a resistência à corrosão do depósito, quando utilizado uma concentração ótima no banho de deposição Zn-Ni.

#### 4.6.2 Avaliação da taxa de corrosão média pelo ensaio de perda de massa – Avaliação do tempo de imersão em ambiente agressivo

Para analisar a taxa de corrosão dos eletrodepósitos, em mm/ano, empregou-se o ensaio de perda de massa em solução de NaCl 0,5 mol/L, que simula um meio agressivo. A avaliação foi feita em três tempos diferentes de imersão: 24 h, 48 h, 72 h, para os eletrodepósitos obtidos na ausência e presença dos nanocristais em uma densidade de corrente de deposição de 10 mA/cm<sup>2</sup>.

A Figura 22 apresenta o perfil da taxa de corrosão em função do tempo de imersão para as concentrações de: 0% (V/V); 2% (V/V); 3% (V/V); 4% (V/V).

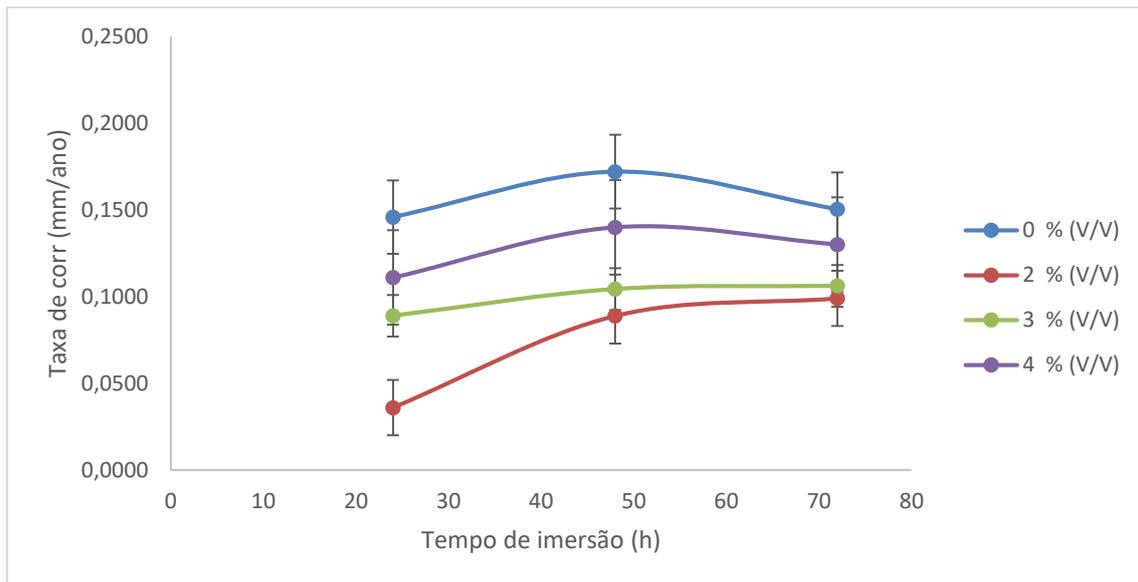


Figura 22 - Taxa de corrosão em função do tempo de imersão (24h; 48h; 72h) para as concentrações analisadas (0% (V/V); 2% (V/V); 3% (V/V); 4% (V/V)).

A partir da Figura 22 pode-se avaliar que nos intervalos entre 24 – 48h a taxa de corrosão, em todas as concentrações, permaneceu na margem de erro, exceto no teor 2% (V/V) em que o aumento foi mais acentuado. Com relação ao intervalo de 48 – 72h observou-se uma discreta diminuição da taxa de corrosão. Nesse intervalo, praticamente, a taxa começou a ficar estável, se considerar a margem de desvio, com variação pouca significativa se comparada ao intervalo de 24 - 48h.

Pode-se inferir dessas avaliações que o comportamento da taxa de corrosão com o tempo não é linear. Ou seja, pode variar no transcorrer do ensaio, a depender do tempo de imersão.

Cabe ressaltar que existem diversas razões pelas quais a taxa de corrosão pode variar ao longo do tempo de imersão em ambiente agressivo. Algumas das possíveis explicações para a taxa de corrosão ser mais acentuada no intervalo de 24-48 horas e menos no intervalo de 48-72 horas pode estar relacionada a fatores como: formação de camada protetora, equilíbrio entre reação e difusão e consumo de espécies corrosivas (Baldwin *et al.*, 2013).

É possível que no início do ensaio, nas primeiras 24 horas, a superfície do material esteja sendo corroída e removida, o que pode resultar em uma taxa de corrosão mais elevada. Porém, a partir de 48 horas, pode ocorrer a formação de uma camada protetora, seja pela reação do material com o ambiente agressivo ou pela deposição de produtos da própria corrosão, diminuindo a taxa de corrosão nos intervalos posteriores.

Outro fator refere-se à corrosão que pode ocorrer devido à reação entre o material e o ambiente agressivo, bem como pela difusão de espécies corrosivas

através do material. É possível que, nas primeiras 24-48 horas, a reação esteja mais acelerada, resultando em uma taxa de corrosão mais elevada. Porém, após esse período, a difusão pode se tornar o processo limitante, diminuindo a taxa de corrosão.

Vale destacar também que durante a corrosão, as espécies corrosivas podem ser consumidas e se esgotarem com o tempo. É possível que, nas primeiras 24-48 horas, a concentração de espécies corrosivas seja mais elevada, resultando em uma taxa de corrosão mais alta. Porém, após esse período, a concentração dessas espécies pode diminuir, reduzindo a taxa de corrosão.

Desse modo, uma proposta para futuras pesquisas envolve a elaboração de uma explicação mais aprofundada para identificar qual dos fatores mencionados (formação de camada protetora, equilíbrio entre reação e difusão e consumo de espécies corrosivas) pode ter a maior influência ou prevalecer de maneira mais significativa.

De qualquer modo, foi possível verificar que, em todos os cenários, os resultados da taxa de corrosão média obtidos na presença do aditivo foram menores do que na ausência deste. Pode-se considerar a exceção o valor de 4% V/V em que se notou valores dentro da margem de erro do depósito sem aditivo (0% V/V).

Em uma análise das primeiras 24h, verificou-se que a taxa de corrosão do banho com teor 2% (V/V) em relação ao banho comercial, passou de  $0,146 \pm 0,021$  mm/ano para  $0,036 \pm 0,017$  mm/ano. Considerando o valor máximo e mínimo, observa-se uma diferença de 2,5 vezes menos, se considerar o maior valor de 2% V/V e o menor valor de 0% V/V.

Sugere-se, portanto, que a inserção dos nanocristais no banho Zn-10%Ni melhora a resistência à corrosão do depósito, independentemente do tempo de imersão entre 24 – 72h, sendo o teor de 2% V/V a concentração ótima.

Vale salientar ainda que os nanocristais possivelmente adsorvidos na superfície do depósito podem preencher os espaços vazios, tornando a superfície mais lisa e com baixos defeitos. Com isso, a área exposta ao meio corrosivo tende a ser menor devido ao efeito barreira. Este comportamento foi observado em trabalhos anteriores realizados por Li *et al.* (2018), Anwar *et al.* (2020) e Kumar *et al.* (2021), que utilizaram materiais nanoparticulados como aditivo em banho de Zn-Ni.

#### 4.6.3 Avaliação da taxa de corrosão média pelo ensaio de perda de massa em tempo de imersão de 24 h – Efeito da variação do pH

O efeito da adição dos nanocristais na resistência à corrosão do depósito das ligas Zn-Ni foi analisado em um tempo de imersão de 24 h através de ensaios de perda de massa, em solução de NaCl 0,5 mol/L. Esses ensaios possibilitaram a obtenção da taxa de corrosão média. Foi avaliada a taxa de corrosão dos teores (0% (V/V); 2% (V/V); 3% (V/V); 4% (V/V) no pH de 2 e 3,5. Vale ressaltar que a variação do pH, de 3,5 para 2, do banho de deposição foi obtida ao utilizar o mesmo banho 6 vezes. Esse fenômeno ocorre devido ao aumento da acidez resultante da liberação contínua de íons de hidrogênio ( $H^+$ ), levando à diminuição do pH ao longo do tempo provocada pela repetida utilização do mesmo banho. Uma outra forma de reduzir o pH do banho é através da inserção de um ácido, como por exemplo o HCl (Ácido clorídrico).

A Figura 23 mostra os resultados da taxa de corrosão média dos teores dos aditivos em pH de 2 e 3,5.

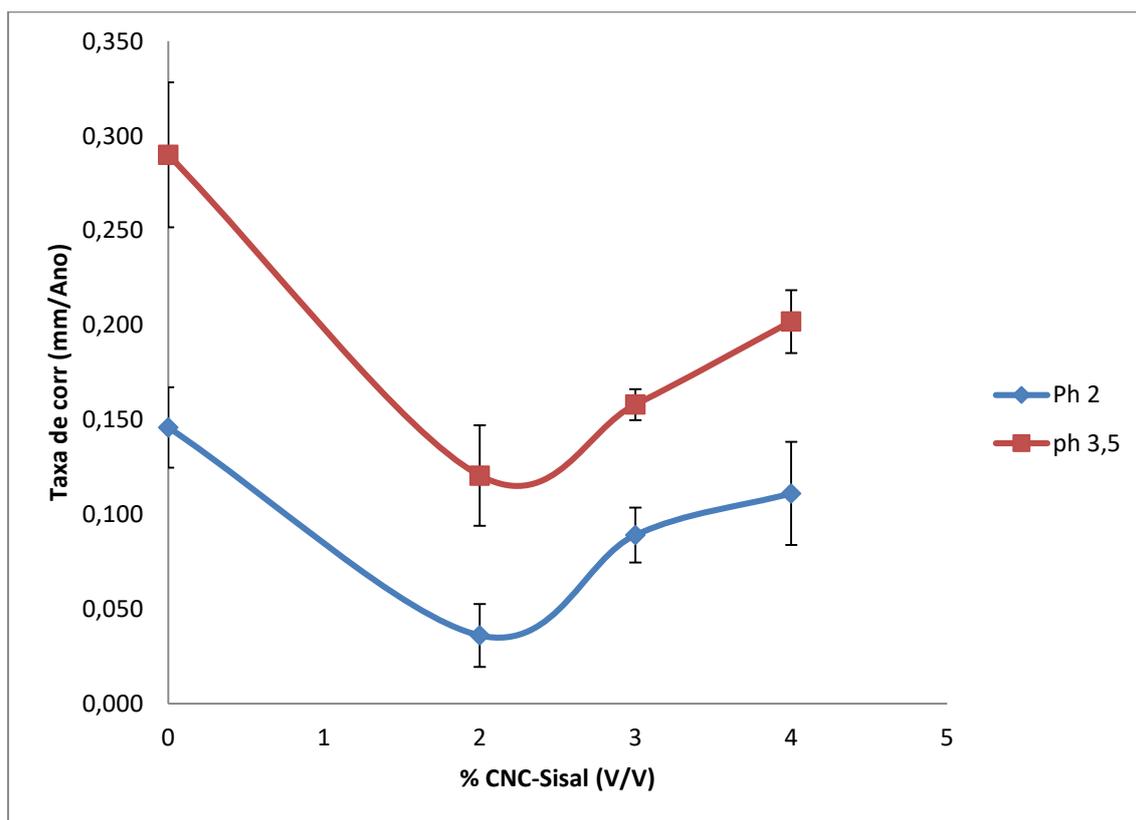


Figura 23 - Taxa de corrosão média dos teores (0% (V/V); 2% (V/V); 3% (V/V); 4% (V/V), no pH de 2 e 3,5.

A partir da Figura 23, pode-se observar que o aumento da acidez melhorou a resistência à corrosão dos depósitos quando foi reduzido o pH de 3,5 para 2. Efeito similar foi encontrado no estudo realizado por Pedroza (2013),

no qual foi utilizado o ácido fórmico como aditivo em banho de Zn-10%Ni. A autora observou melhores resultados de resistência à corrosão dos depósitos quando o pH foi reduzido de 5 para 2.

De acordo com Lotfi *et al.* (2018) revestimentos de Zn-Ni são produzidos em faixa de pH que varia de 1 a 5. Em um outro estudo realizado por Shorkabi-Ashassi *et al.* (2001), os autores produziram revestimentos de Zn-Ni em um pH de 3,5 em que foi observado boa resistência à corrosão dos depósitos.

Segundo Martins *et al.* (2009) e Abou-Krishna *et al.* (2012), a diminuição do pH favorece a elevação da condutividade do banho de deposição, facilitando assim, as reações de deposição dos cátions metálicos. Além disso, os autores apontam que em banhos mais ácidos pode haver uma maior velocidade de deposição e depósitos com camadas mais bem distribuídas. Ou seja, de acordo com os autores, há uma predisposição de um melhor desempenho desse banho, em relação à resistência à corrosão, em altos níveis de acidez. No entanto, segundo Barceló *et al.* (1998) a elevação da acidez pode acarretar em um aumento da reação de hidrogênio em revestimentos de Zn-Ni, tornando o depósito mais poroso.

Assim, é preciso que seja identificado o limite de abaixamento do pH para que não haja uma fragilização por hidrogênio. No presente trabalho, observou-se que os depósitos produzidos no pH de 2 apresentou uma maior capacidade protetiva em relação à corrosão, indicando que não houve fragilização por hidrogênio.

Além disso, foi possível verificar que, em todos os cenários, os resultados da taxa de corrosão média obtidos na presença do aditivo foram menores do que na ausência deste. Pode-se considerar a exceção o valor de 4% V/V, em que se notou valores, no pH de 2, dentro da margem de erro do depósito sem aditivo (0% V/V).

Depreende-se, portanto, que a inserção dos nanocristais no banho Zn-10%Ni melhora a resistência à corrosão do depósito, independentemente da faixa de pH entre 3,5 a 2, sendo o teor de 2% V/V a concentração ótima.

#### 4.6.4 Avaliação da taxa de corrosão média pelos ensaios eletroquímicos

Além dos ensaios de perda de massa, a taxa de corrosão foi avaliada através de ensaios eletroquímicas que envolveram a obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica, resistência de polarização ( $R_p$ ) e medidas de espectroscopia de impedância. Analisou-se o efeito do aditivo no banho de

deposição da liga Zn-Ni sobre a resistência à corrosão dos depósitos em soluções de 0,5 mol/L de NaCl.

Foram obtidas as curvas de polarização potenciodinâmica, curvas de Tafel, dos revestimentos Zn-Ni na ausência e presença de vários teores de CNC-Sisal, conforme apresentadas na Figura 24. Os potenciais de corrosão ( $E_{cor}$ ), obtidos a partir dessas curvas estão listados na Tabela 16.

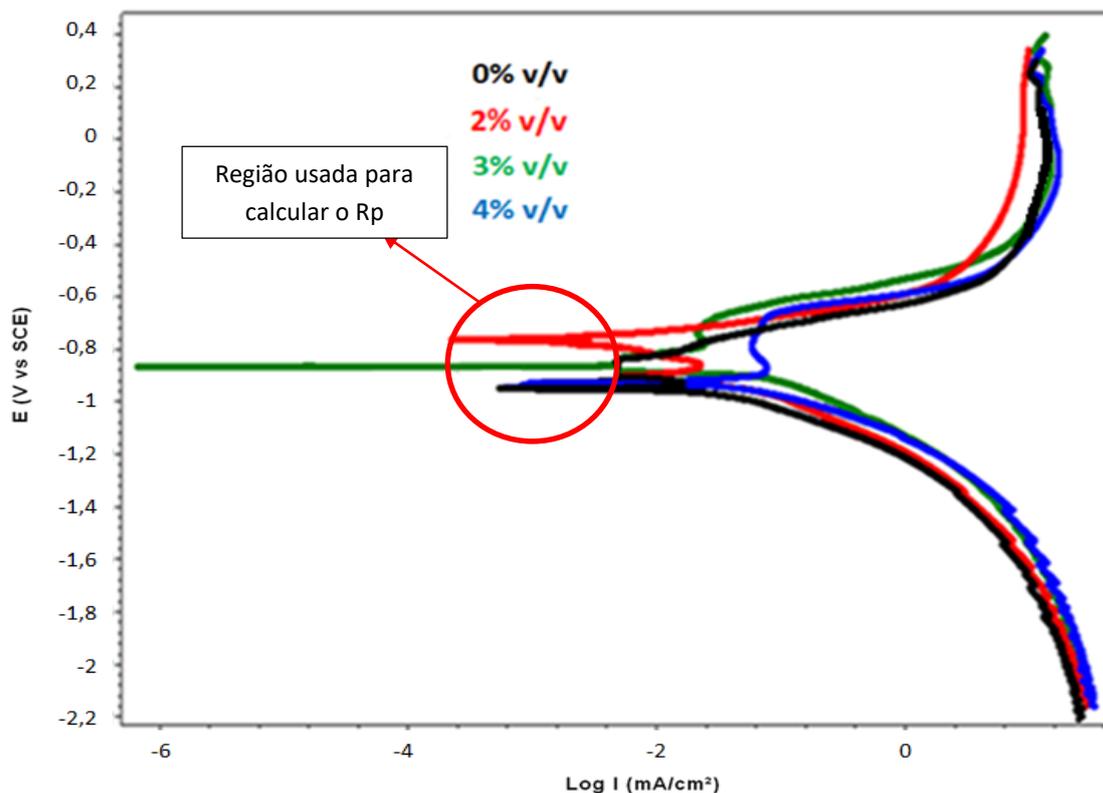


Figura 24 - Curvas de polarização potenciodinâmica na solução de NaCl 0,5 M dos revestimentos Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal. As curvas foram obtidas a uma taxa de varredura de 10 mV/s.

Tabela 16. Potencial de corrosão ( $E_{cor}$ ), em solução de NaCl 0,5 M dos revestimentos Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal

NC	$E_{cor}$
(% V/V)	(mv)
0	-1021
2	-777
3	-860
4	-912

Os resultados apresentados na Figura 24 e Tabela 16 mostram que as amostras contendo nanocristais possuem um Ecor ligeiramente maior, indicando uma maior resistência à corrosão. No entanto, observa-se que as curvas estão praticamente sobrepostas o que torna essa análise não tão clara.

Vale ressaltar que um Ecor maior não indica necessariamente uma taxa de corrosão mais baixa. Segundo Zhang (1996), uma limitação importante do uso do Ecor para avaliar a resistência à corrosão é que o efeito da presença do produto de corrosão na taxa de corrosão não é levado em consideração.

Ainda com base na Figura 24 nota-se que, na região anódica do potencial em torno de -0,4 V vs ECS, a densidade de corrente apresenta uma pequena variação, indicando uma polarização por concentração. Comportamento similar é observado na curva de polarização potenciodinâmica do Zn na solução de NaCl 0,5 M no estudo realizado por Close *et al.* (2016).

Conforme observado, a curva correspondente à adição de 2% V/V do CNC-Sisal apresentou a menor densidade de corrente nesta região em relação às demais curvas. Isso indica uma maior capacidade protetora do filme passivo do revestimento contendo essa concentração de nanocristais, o que deve favorecer a resistência à corrosão desse depósito em relação aos demais. No entanto, não é possível distinguir claramente a densidade de corrente na região passiva de formação de filme. Essa dificuldade em distinguir a resistência à corrosão de revestimentos por meio da análise qualitativa das curvas de polarização potenciodinâmica também foi observada nos resultados obtidos por Close *et al.* (2016).

Esses autores investigaram o efeito da adição do aditivo (Hidroxibenzaldeído (4-HB) e Tiocianato de Amônio ( $NH_4SCN$ )) na resistência à corrosão de um revestimento de Zn-Mn em solução de NaCl, por meio da resistência à polarização linear. Seus resultados indicaram que, embora a adição do aditivo diminua a taxa de corrosão do revestimento, não é possível distinguir as curvas de polarização potenciodinâmica desses revestimentos na região anódica.

É possível que a adição de 2 % v/v de CNC-Sisal tenha atuado como suporte para a formação de produtos de corrosão que atuam como um filme passivo, favorecendo assim a formação desses produtos. No entanto, esse efeito não é claro em relação às outras concentrações analisadas.

No estudo realizado por Hashimoto *et al.* (1996), verificou-se que nanopartículas cerâmicas como  $Si_2O_2$  atuam como suporte para a formação de cloreto de hidróxido de zinco ( $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ ) que atua como um filme passivo favorecendo o aumento da resistência à corrosão do revestimento de Zn em solução de NaCl. No entanto, para a formação de cloreto de hidróxido de zinco, o revestimento deve permanecer imerso na solução por um tempo mínimo.

Assim, em um estudo futuro, pode-se analisar o impacto do CNC-Sisal na formação de produtos de corrosão no revestimento de Zn-Ni, empregando técnicas como XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X) e difração de raios-X, após o revestimento ser submetido a imersão em solução de NaCl por diferentes intervalos de tempo. Além disso, pode-se investigar como esses fatores influenciam a taxa de corrosão do revestimento.

A Figura 25 apresenta a curva de resistência de polarização ( $R_p$ ) em relação aos teores (0 % (V/V); 2% (V/V); 4% (V/V)).

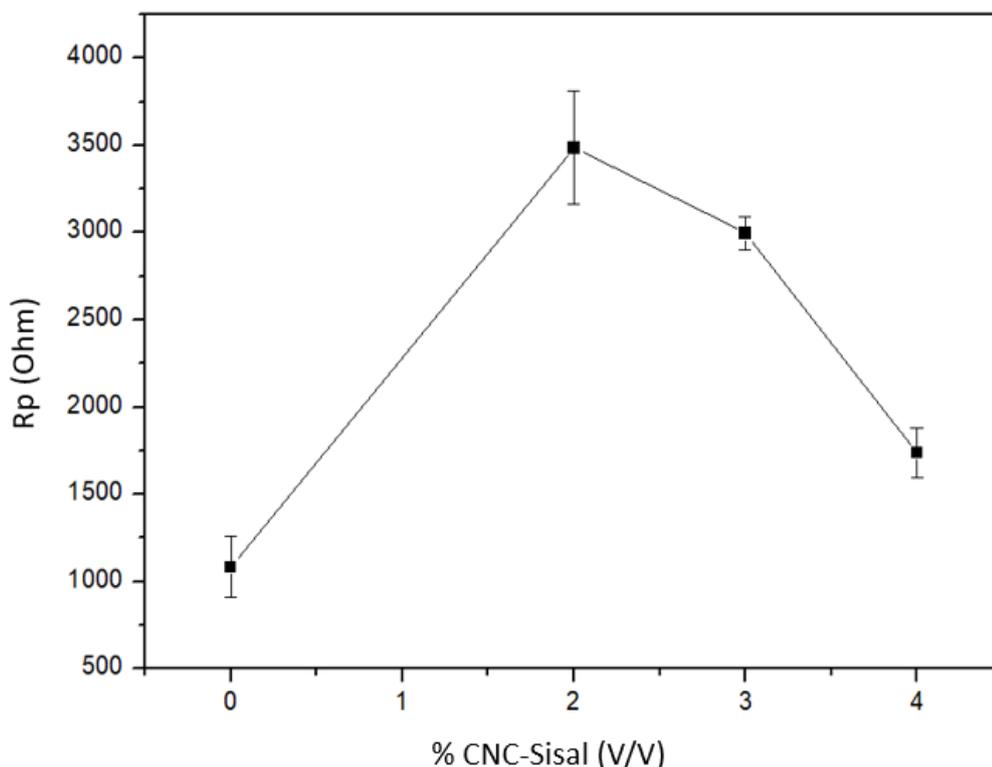


Figura 25 - Resistência à polarização ( $R_p$ ) dos revestimentos Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal

A Figura 25 apresenta os valores da resistência de polarização,  $R_p$ , obtidos a partir da região linear das curvas de polarização potenciodinâmica (conforme indicado na Figura 24). Verificou-se que a adição dos nanocristais no banho de deposição aumentou a resistência de polarização, indicando um aumento na resistência à corrosão do revestimento Zn-10%Ni.

Estes resultados de  $R_p$  estão em conformidade com os resultados de perda de massa, que também indicam uma melhora na resistência à corrosão na liga Zn-10%Ni no teor de 2% (V/V).

Os resultados da impedância eletroquímica (EIE) são apresentados na Figura 26 e na Figura 27, que se referem aos diagramas de módulo de impedância de Nyquist e Bode ( $\log |Z|=f(\log \omega)$ ), respectivamente.

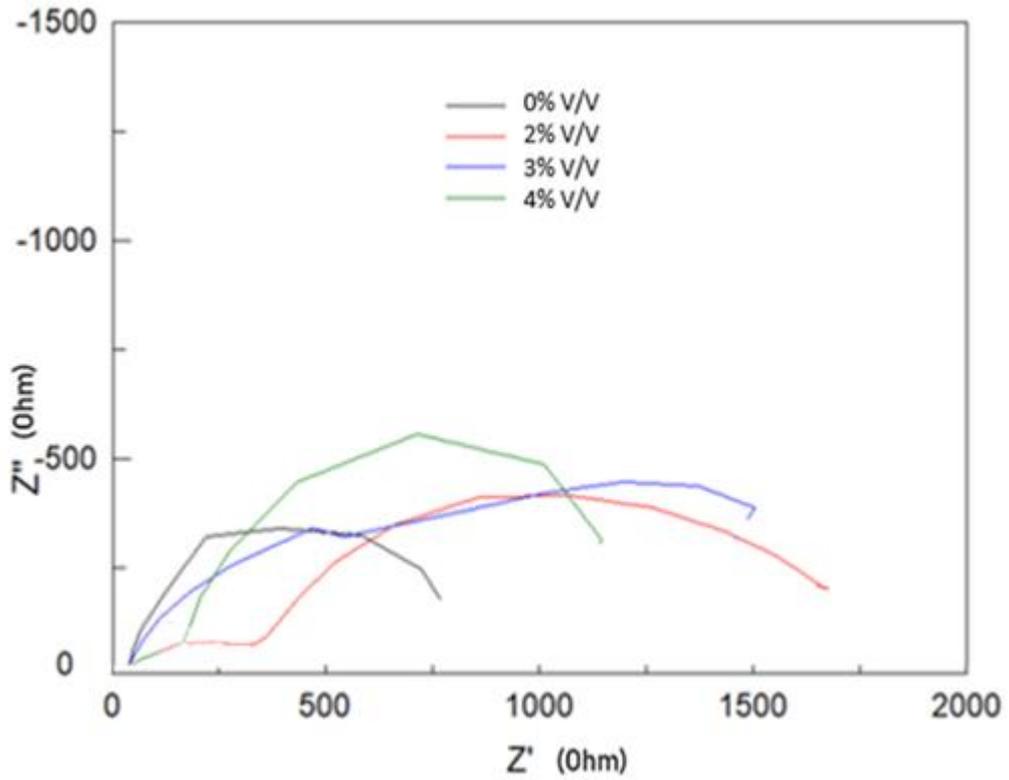


Figura 26. Diagrama de Nyquist em solução de NaCl 0,5M dos revestimentos Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal

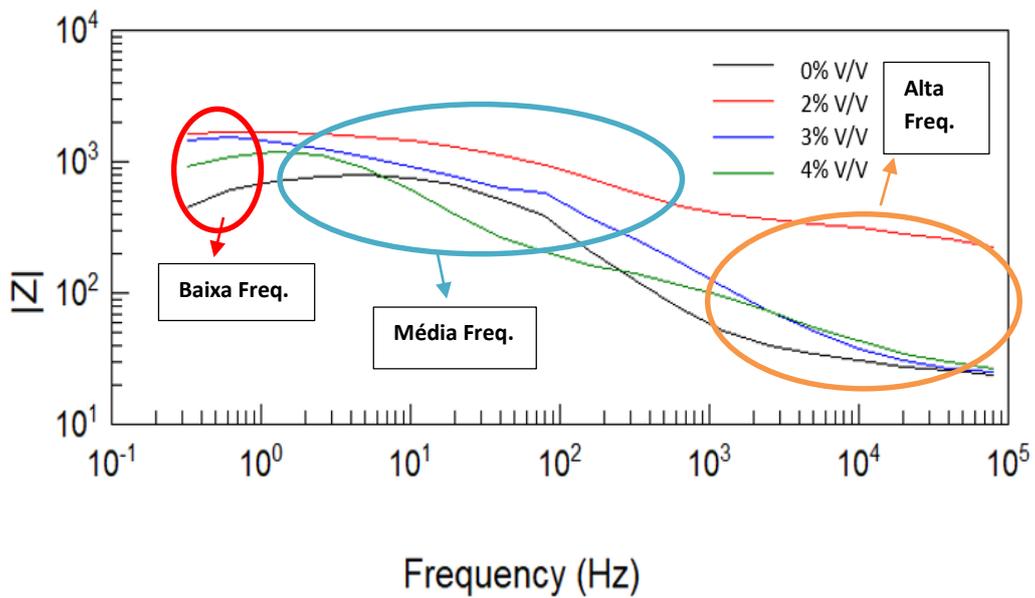


Figura 27. Diagrama de Bode em solução de NaCl 0,5M dos revestimentos Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal.

No diagrama de Nyquist, o  $Z'$  e  $Z''$  contemplam as partes real e imaginária da impedância, respectivamente. Ao se construir o diagrama de Nyquist, deve-se realizar uma extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal.

Salienta-se que o diâmetro do semicírculo é a resistência à transferência de carga ( $R_{cp}$ ) que é equivalente à resistência de polarização ( $R_p$ ). Assim, quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior a resistência,  $R_p$ , e, por conseguinte, menor a taxa de corrosão (ANWAR *et al.*, 2020).

Conforme visto na Figura 26, o diagrama de Nyquist, de todos os revestimentos, mostra uma forma de semicírculo. Considerando que um diâmetro maior do semicírculo indica maior resistência à corrosão, observa-se que o revestimento contendo 2 % V/V de CNC-Sisal é o que apresenta maior resistência à corrosão, enquanto o menor foi observado no revestimento sem a presença de CNC-Sisal. Com isso pode-se inferir que a presença do aditivo aumenta a resistência à transferência de carga, indicando um depósito mais protetivo ao processo de corrosão.

Os resultados estão coerentes com a análise que avalia a resistência de polarização, e com os ensaios de perda massa, indicando, que o banho com o teor de 2% (V/V) é o mais protetivo.

Já o diagrama de impedância Bode  $|Z|$  representa um plano de eixos ortogonais, nos quais se têm: no eixo “y” a impedância  $Z$ , em ohms ( $\Omega$ ) e no eixo “x” a frequência, em Hertz (Hz). Com a configuração  $Z$  ( $\Omega$ ) pode-se determinar a resistência de polarização,  $R_p$ , através da diferença entre as impedâncias inicial e final.

No diagrama de Bode (Figura 27), a região de alta frequência (acima de 1000 Hz) representa a presença de películas de passivação e outros tipos de revestimento sobre o metal. Já a região de média frequência (1 a 1000 Hz) representa a variação de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo. Por fim, a região de baixa frequência (inferior a 1 Hz) indica a reação de corrosão na interface metal/revestimento.

Segundo Chen *et al.* (2017), assim como o diagrama de Nyquist, o diagrama de módulo de impedância de Bode também pode ser usado para avaliar a resistência à corrosão do revestimento. Na região de alta frequência, o  $\log |Z|$  é menor e tende a permanecer constante. Isso indica uma resposta resistiva, que por sua vez corresponde à resistência da solução ( $R_s$ ). Na faixa de frequência intermediária, o  $|Z|$  diminui com o aumento da frequência. Por outro lado, na região de baixa frequência, o comportamento da impedância está associado à resistência de polarização e o módulo de impedância maior indica

maior resistência à polarização e conseqüentemente maior resistência à corrosão

Com base nessas premissas, depreende-se que em baixa frequência, o módulo de impedância pode ser usado como um índice quantitativo para avaliar a resistência à corrosão. Ou seja, o módulo de impedância mais elevado sugere um melhor desempenho em relação à resistência à corrosão. Portanto, pode-se inferir que a inserção dos nanocristais no banho de deposição Zn-10%Ni melhora a resistência à corrosão do depósito, e que o teor ótimo é o de 2% (V/V), corroborando com as análises anteriores.

#### 4.6.5 Discussões finais sobre a influência dos nanocristais na resistência à corrosão dos depósitos

Nesta seção foram apresentadas as discussões finais sobre as relações dos resultados de resistência à corrosão com: o teor de níquel depositado, a rugosidade, os planos cristalográficos, o coeficiente de textura, o refino do grão, a microdeformação, a superfície ativa, a aglomeração dos nanocristais e sua distribuição no revestimento e demais efeitos dos nanocristais no depósito.

#### **Correlação dos testes de perda de massa com os testes eletroquímicos**

Conforme visto no trabalho, os resultados referentes à taxa de corrosão da amostra obtida na presença de 4% V/V de nanocristais estão na mesma margem de erro da taxa de corrosão correspondente à amostra obtida na ausência do nanocristais. No entanto, os testes eletroquímicos mostraram que a adição de 4 % V/V do CNC-Sisal aumenta a resistência à corrosão do revestimento de Zn-Ni. Esta inconsistência pode ser devido a uma limitação das medições de perda de massa. Isso está relacionado à dificuldade de remover completamente os produtos de corrosão das amostras após a imersão na solução agressiva. Os demais resultados de perda de massa foram coerentes com os resultados dos testes eletroquímicos.

#### **Relação com o teor de Níquel**

Com base nos resultados obtidos não é possível afirmar que a diminuição da taxa de corrosão do revestimento de Zn-Ni esteja relacionada ao aumento do teor de Ni no revestimento. Embora a adição de 2 % V/V de CNC-Sisal resulte em um pequeno aumento no teor de Ni, a adição de 3 % V/V não resulta em aumento.

Apesar disso, há um aumento na resistência à corrosão em relação ao revestimento sem nanocristais. Assim como nas nanopartículas cerâmicas-, o

aumento da resistência à corrosão do Zn-Ni devido à adição do CNC-Sisal provavelmente está relacionado à mudança na morfologia e estrutura do revestimento causada pela incorporação dos nanocristais. Portanto, as investigações sobre o efeito da adição de CNC-Sisal na rugosidade, coeficiente de textura, tamanho do cristalito e microdeformação ajudaram a entender o efeito dessa adição na taxa de corrosão do revestimento de Zn-Ni.

### **Relação com a rugosidade**

Vale salientar que dadas as suas dimensões nanométricas, os nanocristais são pequenos o suficiente para preencher defeitos, como lacunas e poros, tornando a superfície do revestimento mais lisa. Este efeito diminui a área de contato da superfície com a solução corrosiva, melhorando assim a resistência à corrosão do revestimento.

Além disso, a redução de defeitos, que poderiam atuar como sítios ativos de corrosão, também favorece o aumento da resistência à corrosão. A lisura da superfície pode ser avaliada através da medição da rugosidade sendo que uma rugosidade menor indica uma superfície mais lisa, o que favorece o aumento da resistência à corrosão.

Portanto, a diminuição da rugosidade causada pela adição dos nanocristais pode ter contribuído para o aumento da resistência à corrosão do revestimento de Zn-Ni, sendo que a amostra com menor rugosidade foi a que apresentou maior resistência à corrosão (2 % V/V). No entanto, segundo Karim *et al.* (2021) e Daneshvar *et al.* (2014) a adição de nanopartículas pode levar ao aumento da resistência à corrosão, apesar de essa adição resultar em aumento da rugosidade. Isso indica, portanto, que o aumento da resistência à corrosão do revestimento metálico devido à adição de nanopartículas também está relacionado a outros fatores.

### **Relação com os planos cristalográficos e coeficiente de textura**

Salienta-se também que a mudança na presença dos planos cristalográficos pode afetar o comportamento do revestimento metálico em relação à corrosão. Segundo Sudhakar *et al.* (2013), em um plano mais compactado, os átomos ficam mais próximos uns dos outros, aumentando assim a energia de ligação, favorecendo a resistência à corrosão do revestimento.

Desse modo, o aumento da presença do plano  $\gamma(330)$ , como pode ser visto nos resultados obtidos no trabalho, com a adição de 2% V/V e 3 %V/V de CNC-Sisal favoreceu uma diminuição da taxa de corrosão do revestimento, considerando que este plano apresenta uma superfície mais compactada. Frisa-se que a maior resistência à corrosão do revestimento contendo 2% V/V CNC-Sisal é consistente com o fato de ter um coeficiente de textura maior. O aumento da presença do plano  $\eta(101)$  em detrimento do plano  $\gamma(330)$  com a adição de 4%

V/V pode ter contribuído para a menor resistência à corrosão do revestimento em relação às amostras contendo 2% V/V e 3% V/V.

Porém, o fato do revestimento contendo 4% V/V apresentar resistência à corrosão superior ao revestimento sem CNC-Sisal, apesar de este revestimento ter maior presença do plano  $\gamma(330)$ , indica que a presença do plano cristalográfico não é o fator determinante do efeito dos nanocristais na resistência à corrosão do revestimento de Zn-Ni.

### **Relação com o refino do grão**

Já segundo Azar *et al.* (2020), o refino de grãos de revestimento metálico está frequentemente relacionado ao aumento da resistência à corrosão de um revestimento metálico. Portanto, considerando que a diminuição do tamanho do cristalito indica a ocorrência de refino de grão, os resultados obtidos no presente trabalho são consistentes com o fato de que a adição dos nanocristais causa tanto o refinamento dos cristalitos quanto o aumento da resistência à corrosão do revestimento. Notou-se que o revestimento contendo 2% V/V de CNC-Sisal foi o de maior resistência à corrosão e o de maior refinamento de grão. De acordo com Gu *et al.* (2006), o efeito do refino do grão no aumento da resistência à corrosão do revestimento é atribuído a uma maior dispersão da corrente de corrosão, o que resulta em menor ocorrência de corrosão localizada.

### **Relação com a microdeformação**

A microdeformação também pode afetar a taxa de corrosão do revestimento. Um aumento deste parâmetro pode causar rachaduras que resultam na deterioração da resistência à corrosão do revestimento. Conforme observado no presente trabalho, a adição do CNC-Sisal aumentou a microdeformação do revestimento, porém esse aumento não foi suficiente para afetar a taxa de corrosão do revestimento, sendo que o revestimento contendo 2% V/V, que apresentou maior microdeformação, foi também o que apresentou maior resistência à corrosão.

### **Relação com a superfície ativa**

Além do efeito da presença dos nanocristais na microestrutura e morfologia do revestimento, o aumento da resistência à corrosão pode estar relacionado a outros efeitos mencionados anteriormente (ver Introdução). Segundo Blejan *et al.* (2012), é possível que a incorporação dos nanocristais no revestimento resulte na diminuição da superfície ativa em contato com a solução corrosiva, aumentando assim a resistência à corrosão do revestimento. Como sugerido por Li *et al.* (2012), em relação à incorporação de óxido de grafeno e por Alipour *et al.* (2019), em relação às nanopartículas de sílica, também é possível que a incorporação de nanocristais dificulte a difusão do oxigênio,

inibindo a reação de redução com o consequente aumento da resistência à corrosão.

Frisa-se que por apresentarem um baixo nível de condutividade elétrica, também é possível que os nanocristais, quando dispersos uniformemente no revestimento, causem um aumento na resistência ao fluxo de corrente, além de promoverem o desvio desse fluxo de corrente conforme apontado por Karim *et al.* (2021) e por Zheng *et al.* (2008).

### **Relação com a aglomeração dos nanocristais e sua distribuição no revestimento**

O efeito da concentração de nanocristais na resistência à corrosão do revestimento de Zn-Ni, provavelmente, está relacionado à distribuição destes no revestimento, pois, conforme visto, esta distribuição afetou a microestrutura e a morfologia do revestimento. Com o aumento do teor de CNC-Sisal acima de 2% V/V, observou-se uma distribuição menos uniforme, favorecendo a aglomeração dos nanocristais, e por consequência, aumentando a rugosidade. Além disso, foi possível observar um aumento do tamanho dos cristalitos e uma diminuição na presença do plano  $\gamma(330)$ . Todos esses fatores mencionados podem colaborar para a redução da resistência à corrosão do revestimento.

Segundo Praveen *et al.* (2011), uma maior aglomeração dos nanocristais diminui a intensidade da ligação do nanocristal com a matriz metálica, o que pode fazer com que os nanocristais sejam removidos da matriz, resultando na formação de defeitos como lacunas e poros. Esses defeitos atuam como sítios ativos de corrosão favorecendo a diminuição da resistência à corrosão do revestimento.

Ressalta-se ainda que a distribuição dos nanocristais também deve afetar sua eficiência em atuar como uma barreira protetora contra a ação do meio corrosivo. Como a aglomeração dos nanocristais ocorre com o aumento da concentração, a distância entre eles aumenta, prejudicando assim a ação inibitória que eles exercem em relação à difusão dos íons e da corrente elétrica. Além disso, o aumento do tamanho dos nanocristais, decorrente da aglomeração, restringe sua capacidade de preencher os defeitos presentes no revestimento e, portanto, de tornar o revestimento mais compacto e uniforme.

Desta forma, no presente trabalho, avaliou-se que os mecanismos pelos quais a adição dos nanocristais afeta a resistência à corrosão do revestimento de Zn-Ni são complexos e não é possível determinar qual seria o mecanismo predominante.

### **Outras discussões sobre o efeito dos nanocristais no depósito**

Cabe destacar que se torna comercialmente relevante aumentar a resistência à corrosão do revestimento de Zn-Ni através da incorporação de um

aditivo de custo comparativamente mais baixo que o níquel, como o CNC-Sisal. Isso possibilita a redução da quantidade de Ni exigida na liga. Em um trabalho futuro, será analisado o efeito da adição de CNC-Sisal na resistência à corrosão de revestimentos de Zn-Ni contendo diferentes concentrações de Ni, a fim de determinar o quanto a concentração de Ni no revestimento pode ser reduzida com a adição do CNC-Sisal.

Também é importante mencionar que em nanocompósitos contendo nanopartículas cerâmicas, muitas vezes são adicionados tensoativos para minimizar a aglomeração das nanopartículas e conseqüentemente aumentar a resistência à corrosão do revestimento. No estudo realizado por Praveen *et al.* (2011), por exemplo, o surfactante brometo de cetil trimetil amônio foi adicionado ao banho de deposição do revestimento de Zn-Ni para minimizar a aglomeração de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Portanto, em um trabalho futuro, será analisado o efeito da presença de um tensoativo na aglomeração do CNC-Sisal.

#### 4.7 EFEITO DA ADIÇÃO DOS NANOCRISTAIS NA MICRODUREZA DO REVESTIMENTO ZN- NI

Os valores de microdureza dos revestimentos de Zn-Ni na ausência e presença de diferentes níveis de CNC-Sisal são mostrados na figura 28.

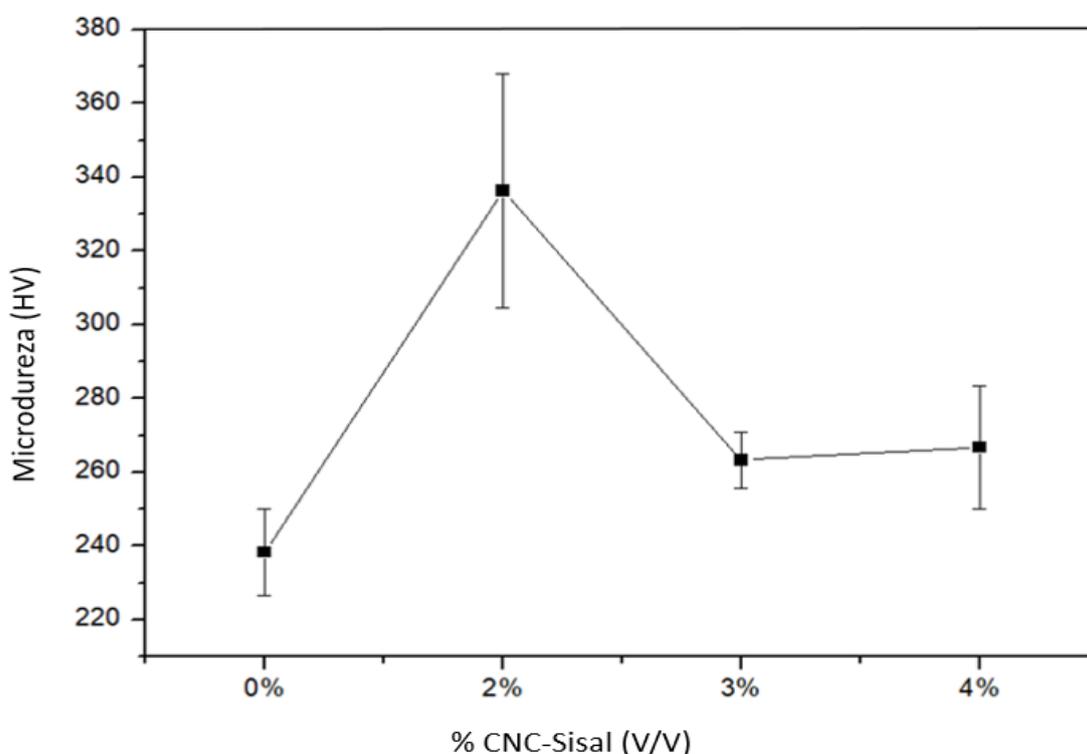


Figura 28 - Valores de microdureza dos revestimentos Zn-Ni obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC-Sisal.

A partir da Figura 28 observa-se que a adição dos nanocristais aumenta a microdureza do revestimento, e o maior valor corresponde ao revestimento obtido na presença de 2 %v/v de CNC-Sisal. Vale salientar que embora o comportamento do revestimento em relação à resistência ao desgaste deva ser analisado através de ensaios específicos, o aumento da microdureza indica uma tendência de aumento da resistência ao desgaste, característica importante na aplicação do revestimento.

De acordo com Klekotka et. al. (2020) um aumento de cerca de 9% na microdureza pode ser considerado uma melhora significativa nas aplicações dos revestimentos em escala industrial. Com base nessa análise, observa-se na Figura 28, que a adição de 2% V/V de CNC-Sisal resultou em um aumento de pelo menos 16% na microdureza do revestimento.

Em um estudo realizado por Ghorbani *et al.* (2015), os autores verificaram um aumento da microdureza em um revestimento de zinco devido à adição de nanopartículas cerâmicas de  $SiO_2$ . Efeito similar foi encontrado no estudo realizado por Praveen *et al.* (2008), no qual os autores observaram um aumento da microdureza com a incorporação de nano $TiO_2$ .

De acordo com Mokabber *et al.* (2013), este efeito é atribuído principalmente ao refino do grão, reforço da dispersão e à alta dureza das nanopartículas que inibe a deformação da matriz de revestimento (reforço da partícula).

Conforme observado na Tabela 14, a adição de 2% V/V E 3% V/V do CNC-Sisal diminuiu o tamanho dos cristalitos, esse efeito sugere um refino de grão. Vale destacar que o refino do grão implica no aumento da área de contorno, o que dificulta o movimento das discordâncias com o consequente aumento da microdureza. Ainda de acordo com Mokabber *et al.* (2013), o reforço por dispersão é um mecanismo importante no aumento da microdureza do revestimento devido à presença de nanopartículas. Desse modo, é possível que os nanocristais interajam com as discordâncias, resultando em aumento da microdureza.

Por outro lado, a menor microdureza do revestimento com a adição de 3% V/V E 4% V/V em comparação com a adição de 2% V/V pode estar relacionada com o aumento do nível de aglomeração dos nanocristais, o que resultou em uma diminuição no número de nanocristais por volume de revestimento. Portanto, com o aumento das concentrações de nanocristais a partir de 2% V/V, o efeito do reforço por dispersão e do refino de grão sobre o aumento da microdureza tornou-se menos intenso. Salienta-se ainda que os resultados de microdureza são consistentes com os resultados referentes à eficiência de corrente e resistência à corrosão, pois estes mostram que essas propriedades são melhores com a adição de 2% V/V e pioram com o aumento da concentração de CNC-Sisal, provavelmente devido à aglomeração desses nanocristais.

Em trabalho realizado por Lopes *et al.* (2022), verificou-se que a adição de nanocristal de algodão e nanocristal de soja ao revestimento de Zn reduziu a dureza do revestimento. Este efeito foi atribuído à presença de uma fraca força de ligação interfacial entre os nanocristais e a matriz colaborando para diminuir a dureza do revestimento. No entanto, os resultados obtidos, no presente trabalho, em relação ao efeito do CNC-Sisal na microdureza do revestimento de Zn-Ni, mostram que a resistência de ligação interfacial entre os nanocristais e a matriz depende do nanocristal.

## 5. CONCLUSÕES

O presente trabalho concentrou-se em um estudo do revestimento de Zn-10%Ni, obtido por meio de eletrodeposição em substrato de aço carbono. Os nanocristais atuaram como aditivo ao banho de eletrodeposição. Foram conduzidos ensaios físicos e eletroquímicos a fim de investigar o efeito dos nanocristais na eficiência de deposição, na resistência à corrosão e na microdureza do revestimento. Três soluções de banho com concentrações de 2% (V/V), 3% (V/V) e 4% (V/V) do aditivo foram comparadas com o banho sem a presença do aditivo.

Os resultados mostram que a adição de nanocristais altera a estrutura, a morfologia, aumenta a eficiência de corrente e a resistência à corrosão do revestimento Zn-Ni, sendo esses efeitos mais significativos com a adição de 2% V/V. Nesta concentração, a adição de CNC-Sisal diminuiu a rugosidade de  $0,39 \pm 0,04 \mu\text{m}$  para  $0,21 \pm 0,02 \mu\text{m}$ , a dimensão do cristalito de  $57,4 \pm 0,2 \text{ nm}$  para  $48 \pm 0,2 \text{ nm}$  e aumentou o coeficiente de textura correspondente ao plano  $\gamma$  (330) de 75% para 96%. Esta elevação do coeficiente de textura favorece a densidade de empacotamento do revestimento. Com relação à eficiência de corrente de deposição, observou-se que a adição de 2% V/V de CNC-Sif aumentou a eficiência de corrente de deposição do revestimento Zn-Ni de 85% para 93%. Além disso, verificou-se que esta concentração diminuiu a taxa de corrosão de  $0,146 \pm 0,021 \text{ mm/ano}$  para  $0,036 \pm 0,017 \text{ mm/ano}$  e aumentou a resistência à polarização de  $1083 \pm 173 \text{ Ohm}$  para  $3485 \pm 324 \text{ Ohm}$ . Com relação à propriedade mecânica analisada, constatou-se que a adição dos nanocristais aumentou a microdureza do revestimento, na presença de 2 %v/v do CNC-Sisal, de  $238 \pm 12 \text{ HV}$  para  $336,3 \pm 32 \text{ HV}$ . Os resultados obtidos indicam que a adição do CNC-Sisal no recobrimento de Zn-Ni é promissora, pois reduz a energia consumida durante o processo de eletrodeposição além de aumentar a resistência à corrosão do depósito Zn-Ni e a microdureza do revestimento.

## 6. SUGESTÕES DE TRABALHO

Para entender melhor o efeito dos nanocristais de celulose, advindos da fibra de sisal, nos depósitos de Zn-Ni são propostos os seguintes trabalhos futuros:

1. Analisar o efeito da variação da corrente de deposição em conjunto com a variação da concentração do aditivo, buscando entender qual o fator preponderante para se alcançar a concentração ótima.
2. Avaliar o efeito do CNC-Sisal na formação de produtos de corrosão no revestimento de Zn-Ni usando XPS e difração de raios-X após o revestimento permanecer imerso na solução de NaCl em diferentes tempos.
3. Estudar o efeito da adição de CNC-Sisal na resistência à corrosão de revestimentos de Zn-Ni contendo diferentes concentrações de Ni, a fim de determinar o quanto a concentração de Ni no revestimento pode ser reduzida com a adição do CNC-Sisal.
4. Analisar o efeito da presença de um tensoativo na aglomeração do CNC-Sisal, com intuito de melhorar a qualidade do aditivo no depósito Zn-Ni.
5. Analisar a viabilidade econômica dos depósitos Zn-Ni-Sisal em comparação com o banho convencional sem aditivo

## 7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABBOT S, HOLMES N. Nanocoatings: Principles and Practice. DEStech Publications Inc. Pennsylvania: 2013

ABEDINI B., AHMADI N. P., YAZDANI S., MAGAGNIN L.; "Electrodeposition and corrosion behavior of Zn–Ni–Mn alloy coatings deposited from alkaline solution". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 30, Issue 2, (2020), p. 548-558.

ABOU-KRISHA M. M.; "Effect of pH and current density on the electrodeposition of Zn–Ni–Fe alloys from a sulfate bath". Journal of Coatings Technology and Research. Vol. 9, Issue 6, (2012).

ABOU-KRISHA M. M., ALSHAMMARI A. G., *et al.*; "Electrochemical behavior of Zn–Co–Fe alloy electrodeposited from a sulfate bath on various substrate materials". Arabian Journal of Chemistry. Vol. 12, Issue 8, (2019), p. 3526–3533.

ABOU-KRISHA M. M., ASSAF F. H., TOGHAN A. A.; "Electrodeposition of Zn–Ni alloys from sulfate bath". Journal of Solid State Electrochemistry. Vol. 11, (2007), p. 244–252.

ALESARY H. F., ISMAIL H. K., SHILTAGH N. M., *et al.*; "Effects of additives on the electrodeposition of Zn–Sn alloys from choline chloride/ethylene glycol-based deep eutectic solvent". Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 874, (2020).

ALIPOUR K, NASIRPOURI F. "Smart anti-corrosion self-healing zinc metal-based molybdate functionalized-mesoporous-silica (MCM-41) nanocomposite coatings". RSC Adv, Vol. 7 (2017) p. 51879-51887.

ANWAR S., KHAN F., ZHANG Y., "Corrosion behaviour of Zn-Ni alloy and Zn-Ni-nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings electrodeposited from ammonium citrate baths". Process Safety and Environmental Protection, vol. 141, (2020), p. 366-379.

ARTEMENKO, V., KHOMENKO, A. & MAIZELIS, A. "Influence of Phase Composition of Zn–Ni Alloy Film on the Corrosion Resistance of Zinc Coating". Surf. Engin. Appl. Electrochem. Vol 59, (2023), p. 90-95.

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

ASTM G31-72 - Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, (2004).

AZAR M. M. K., GUGTAPEH 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 and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, volume 601, (2020), 125051.

BACHVAROV V., PESHOVA M., VITKOVA S., BOSHKOV N.; "Electrodeposition, structure and composition of ternary Zn–Ni–P alloys". *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 136, Issues 2-3, (2012), p. 999-1007.

BALDWIN K. R., ROBINSON M. J., SMITH C. J. E.; "Galvanic corrosion behavior of electrodeposited Zn-Ni coatings coupled with steel". *British Corrosion Journal*, vol. 29, (2013), p.299-304

BARCELÓ, G., GARCÍA, E., SARRET, M., *et al.*; "Characterization of zinc–nickel alloys obtained from an industrial chloride bath". *Journal of Applied Electrochemistry.*, (1998), vol. 28, p. 1113-1120.

BLEJAN D., MURESAN L. M.; "Corrosion behavior of Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes". *Materials and Corrosion*. Vol. 64, (2012), p. 433–438.

BOEING: "Zinc-Nickel Alloy", BAC 5637 (2002).

BOSHKOV N., TSVETKOVA N., PETROV P., KOLEVA D., PETROV K., AVDEEV G., TSVETANOV C., RAICHEVSKY G., RAICHEFF R.; "Corrosion behavior and protective ability of Zn and Zn–Co electrodeposits with embedded polymeric nanoparticles", *Applied Surface Science*, Volume 254, Issue 17, (2008), p. 5618-5625.

BOSHKOV N., BOSHKOVA N., "Application of PEO75PPO30PEO75 stabilised polymeric micelles for improved corrosion resistance of composite zinc coatings", *Transactions of the IMF*, vol 95, Issue 6, (2017), p. 316-320.

BUCKO M., ROGAN J., *et al.*; "Initial corrosion protection of Zn–Mn alloys electrodeposited from alkaline solution". *Corrosion Science*. Vol. 53, Issue 9, (2011), p. 2861–2871.

BUCKO M.; ROGAN J., *et al.*; "The influence of anion type in electrolyte on the properties of electrodeposited Zn-Mn alloy coatings". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 228, (2013), p. 221–228.

BUCKO M., MISKOVIC-STANKOVIC V., ROGAN J., BAJAT J. B.; "The protective properties of epoxy coating electrodeposited on Zn–Mn alloy substrate". Vol. 79, (2015), p. 8-16.

BYK T. V., GAEVSKAYA T. V., TSYBULSKAYA L. S.; "Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion

resistance of Zn–Ni alloy coatings”. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 202, Issue 24, (2008), p. 5817–5823.

CAMARGO P. H. C., SATYANARAYANA K. G., WYPYCH F.; “Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities”. *Materials Research*, Vol. 12, Issue 1, (2009).

CHEN C, QIU S, CUI M, QIN S, YAN G, ZHAO H, WANG L, XUE Q. “Achieving high performance corrosion and wear resistant epoxy coatings via incorporation of noncovalent functionalized graphene”. *Carbon*, Vol. 114 (2017) p. 356-366.

CHOPRA K. L.; *Thin Film Phenomena*. New York; 1969.

CLOSE D, STEIN N, ALLAIN N, TIDU A, DRYNSKI E, MERKLEIN M, LALLEMENT R. “Electrodeposition, microstructural characterization and anticorrosive properties of Zn-Mn alloy coatings from acidic chloride electrolyte containing 4-hydroxybenzaldehyde and ammonium thiocyanate”. *Surface & Coatings Technology*, Vol. 298 (2016) p. 73-82.

CONRAD H. A., MC GUIRRE M. R., ZHOU T.; COSKUN M. I., GOLDEN T. D; “Improved corrosion resistant properties of electrochemically deposited zinc-nickel alloys utilizing a borate electrolytic alkaline solution”. Vol. 272, (2015), p. 50-57

CROSS S.R.; SCHUH C.A.; “Ternary alloying additions and multilayering as strategies to enhance the galvanic protection ability of Al-Zn coatings electrodeposited from ionic liquid solution”. *Electrochimica Acta*. Vol. 211, (2016), p. 860–870.

DANESHVAR-FATAH F, NASIRPOURI F. “A study on electrodeposition of Ni-noncovalently treated carbon nanotubes nanocomposite coatings with desirable mechanical and anti-corrosion properties”. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 248 (2014) p. 63-73.

DÍAZ-ARISTA P., ORTIZ Z. I., RUIZ H., ORTEGA R., MEAS Y., TREJO G.; “Electrodeposition and characterization of Zn–Mn alloy coatings obtained from a chloride-based acidic bath containing ammonium thiocyanate as an additive”. *Surface and Coatings Technology*, vol.203, Issue 9, (2009), p. 1167-1175.

DOOLABI MS, SADRNEZHAAD SK, DOOLABI DS, ASADIRAD M. “Influence of pulse parameters on electrocodeposition of Cr–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings from trivalent chromium bath”. *Int Heat Treat Surf Eng*, Vol. 6 (2012) p. 178-184.

DUBENT S., PETRIS-WERY M., SAURAT M., AYEDI H. F.; "Composition control of tin–zinc electrodeposits through means of experimental strategies". *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 104, Issue 1, (2007), p. 146-152.

EMBRAPA, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. 2022 Disponível em <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/sisal/arvore/CONT000gteb6wnv02wx7ha087apz2ui27w4f.html>>. Acesso em 13 de Jun. 2022.

ESFAHANI M., ZHANG J., WONG Y. C., DURANDET Y., WANG J.; "Electrodeposition of nanocrystalline zinc-tin alloy from aqueous electrolyte containing gluconate in the presence of polyethylene glycol and hexadecyltrimethylammonium bromide". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 813, (2018), p. 143-151

FENG S., GU C., ZHANG J., HUANG M., WANG X., TU J.; "Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath". *Surface and Coatings Technology*, vol. 270, (2015), p. 47-56.

FENG Z., LI D., SUN Q., WANG L., XING P., AN M.; "Insight into the role and mechanism of 2,2-bipyridine as a novel additive for nano-electrodeposition of Zn–Ni alloy". *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 765, (2018), p. 1026-1034.

FASHU Z., LI Q., ZHANG J. YANG P., SONG H., AN M.; "Effect of EDTA and NH<sub>4</sub>Cl additives on electrodeposition of Zn–Ni films from choline chloride-based ionic liquid". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, Issue 6, (2015), p. 2054-2064.

FRANCO L. A, SINATORA A.; "3D surface parameters (ISO 25178-2): Actual meaning of Spk and its relationship to Vmp. *Precis. Eng*, Vol. 40, (2015), p.106–111.

GAVRILA M., MILLET J. P., MAZILLE H., MARCHANDISE D., CUNTZ J. M., "Corrosion behaviour of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel". *Surface and Coatings Technology*, vol. 123, Issues 2-3, (2000), p. 164-172.

GHAZIOF S., KILMARTIN P.A., GAO W.; "Electrochemical studies of sol-enhanced Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite and Zn–Ni alloy coatings". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 755, (2015), p. 63-70.

GHORBANI M, SALEH F, RAZAVIZADEH O. "Enhanced hardness and corrosion resistance of Zn/SiO<sub>2</sub> films by electrodeposition". *Journal Electrochemical Society*, Vol. 162 (2015) p. D-480-D-485.

GU C, LIAN J, HE J, JIANG Z, JIANG Q. "High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy". *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 200 (2006) p. 5413–5418.

HASHIMOTO S, ABE M. "The characterization of electrodeposited Zn-SiO and composites before and after corrosion test". *Corrosion Science*, Vol. 36 (1994) p. 2125.

HAU T. V., TRINH P. V., TU N. V., DUOC P. N. D., PHUONG M. T., TOAN N. X., PHUONG D. D., NAM N. P. H., LAM V. D., MINH P. N., THANG B HUNG.; "Electrodeposited nickel-graphene nanocomposite coating: influence of graphene nanoplatelet size on wear and corrosion resistance". *Applied Nanoscience*, vol. 11, (2021), p. 1481-1490.

HAYS. G. F "Now is the time". *The world corrosion organization*, (2022), p. 1-2

HE J., LI D., HE L., LIU Y., *et al.*; "A study of degradation behaviour and biocompatibility of Zn—Fe alloy prepared by electrodeposition". *Materials Science and Engineering: C*, vol. 117, (2020).

HOVESTAD A., HEESSEN R. J. C. H. L., JANSSEN L. J. J.; "Electrochemical deposition of zinc-polystyrene composites in the presence of surfactants". *Journal of Applied Electrochemistry*, volume 29, issue 3, (1999), p. 331–338.

HU C., TSAY C. BAI A.; "Optimization of the hydrogen evolution activity on zinc-nickel deposits using experimental strategies". *Electrochimica Acta*, vol. 48, Issue 7, (2003), p. 907-918.

HUBBE M. A., ROJAS O. J., LUCIA L. A., SAIN M.; "Cellulosic nanocomposites: A review". *BioResources*, vol. 3, Issue 3, (2008), p. 929-980

ISMAIL H. K.; "Electrodeposition of a mirror zinc coating from a choline chloride-ethylene glycol-based deep eutectic solvent modified with methyl nicotinate". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 876, (2020).

INVESTING.COM. 2022 Disponível em <<https://br.investing.com/commodities/metals>>. Acesso em 18 de Jun. 2022.

KALE V.N., KUMARAGURU S., SARAVANAN G., *et al.*; "Influence of nickel strike as adhesive layer on electrodeposited Zn-Co-Ni alloy and their performance in metal-finishing". *Materialstoday: Proceedings*, vol. 40, (2021), p. 248-253.

KAMBUROVA K., BOSHKOVA N., TABAKOVA N., BOSHKOV N., RADEVA T.; "Application of polymeric modified polyaniline-silica particles for

improved corrosion resistance of hybrid zinc coatings”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 592, (2020).

KARIM MRA, RAZA SA, E. U. HAQ, KHAN KI, TAIMOOR AA, KHAN MI, PAVESE M, FINO P.; “Electrochemical and thermomechanical behavior of nickel–graphene oxide (2-4L GO) nanocomposite coatings”. *Applied Physics A.*, Vol. 127 (2021) p. 1-11.

KATAMIPOUR A., FARZMAM M., DANAEE I.; “Effects of sonication on anticorrosive and mechanical properties of electrodeposited Ni–Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings”. *Surface and Coatings Technology*, vol. 254, (2014), p. 358-363.

KAZIMIERCZAK H., OZGA P.; “Electrodeposition of Sn–Zn and Sn–Zn–Mo layers from citrate solutions”. *Surface Science*, vol. 607, (2013), p. 33-38.

KAZIMIERCZAK H., OZGA P., JALOWIEC A., KOWALIK R.; “Tin–zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths”. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 240, (2014), p. 311-319

KAZIMIERCZAK H., MORGIEL J., SWITAEK Z., *et al.*; “Effect of Mo addition on corrosion of Zn coatings electrodeposited on steel”. *Corrosion Science*, vol. 135, (2018), p. 107-119.

KLEKOTKA M, ZIELINSKA K, STANKIEWICZ A, KUCIEJ M. “Tribological and Anticorrosion Performance of Electroplated Zinc Based Nanocomposite Coatings”. *Coatings*, Vol. 10 (2020) p. 594.

KOLEVA, D. A., BOSHKOV, N., BACHVAROV, V., ZHAN, H., DE WIT, J. H. W., & VAN BREUGEL, K.; “Application of PEO113–b-PS218 nano-aggregates for improved protective characteristics of composite zinc coatings in chloride-containing environment”. *Surface and Coatings Technology*, Vol 204, Issue 23, p. 3760–3772.

KUMAR C. M. P., LAKSHMIKANTHAN A., CHANDRASHEKARAPPA M. P. G., PIMENOV D. Y., GIASIN K.; “Electrodeposition Based Preparation of Zn–Ni Alloy and Zn–Ni–WC Nano-Composite Coatings for Corrosion-Resistant Applications”. *Coatings*, vol. 11, Issue 6, (2021), p. 712-728

KUMAR C. M. P., VENKATESHA T. V., CHANDRAPPA K. G.; “Effect of surfactants on co-deposition of B<sub>4</sub>C nanoparticles in Zn matrix by electrodeposition and its corrosion behavior”. *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, Issue 8-9, (2012), p. 2249-2257.

KURI S.E.; GIBRAIL, R., “Características de Ligas Zinco-Níquel Eletrodepositadas”. *51º Congresso Anual da ABN*, vol. 3 (1996), p. 519-524.

LEE L., BEHERA P., SRIRAMAN K. R., CHROMIK R. R.; “The effect of contact stress on the sliding wear behaviour of Zn-Ni electrodeposited coatings”. *Wear*, vols. 400-401, (2018), p. 82-92.

LI B., LI D., XIA W., ZHANG W.; “Synthesis and characterization of a novel Zn-Ni and Zn-Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coating by pulse electrodeposition”. *Applied Surface Science*, vol. 458, (2018), p. 665-677.

LI S., SONG G., ZHANG Y., FU Q., PAN C.; “Graphene-Reinforced Zn–Ni Alloy Composite Coating on Iron Substrates by Pulsed Reverse Electrodeposition and Its High Corrosion Resistance”. *ACS Omega*, vol. 6, (2021), p.13728-13741.

LOAR G. W.; ROMER K. R. and AOE T. J., “Zinc alloy electrodeposits for improved corrosion protection”. *Plating and Surface Finishing*, vol. 3, (1991), p. 74-79.

LOPES CS, RIGOLI IC, ROVERE CAD, ROCHA CLF, SOUZA CAC. “Electrodeposition and the properties of a Zn-Cotton nanocrystal composite coating”. *Journal Material Research of Technology*, Vol. 17 (2022) p. 852-864.

LOPES CS, ROVERE CAD, RIGOLI IC, ROCHA CLF, SOUZA CAC. “Electrodeposited Zn-soybean nanocrystal composite coatings: an effective strategy to produce cheaper and corrosion resistant Zn composite coatings”. *Journal Material Research of Technology*, Vol. 20 (2022) p. 1378-1390.

LOUKIL N., FEKI M.; “Zn–Mn alloy coatings from acidic chloride bath: Effect of deposition conditions on the Zn–Mn electrodeposition-morphological and structural characterization”. *Applied Surface Science*, vol. 410, (2017), p. 574-584.

LOTFI N.; ALIOFKHAZRAEI M., RAHMANI H., DARBAND G. B.; “Zinc–Nickel Alloy Electrodeposition: Characterization, Properties, Multilayers and Composites”. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, vol. 54, Issue 6, (2018), p. 1102-1140.

LOW C. T. J., WILLS R. G. A., WALS F. C.; “Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit”. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, Issues 1-2, (2006), p. 371-383.

MATHIAS M F., VILLA C. M., CHAPMAN T. W.;" "A model of zinc-nickel alloy electrodeposition in an industrial-scale cell". *Journal of Applied Electrochemical*, vol. 20, (1990), p.1

MALLET A.; *Curso de Galvanização do Grupo Gerdau*, São Paulo, 2000.

MARTINS D F., *Estudo de Banhos Ácidos para Substituição de Banho Alcalino Cianídrico na eletrodeposição de Zinco sobre pregos*. 2009, 142 f. *Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul –*

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, 2009.

MOKABBER T, RASTEGARI TS, RAZAVIZADEH H. "Effect of electroplating parameters on properties of Zn–nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings". *Surface Engineering*, Vol. 29 (2013) p. 41-45.

MORÁN J. I., ALVAREZ V. A., CYRAS V. P., VÁSQUEZ A.; "Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers". *Cellulose*, vol. 15, (2007), p. 149-159.

MONTERO-OCAMPO C, VELEVA L. "Effect of Cold Reduction on Corrosion of Carbon Steel in Aerated 3% Sodium Chloride". *Corros.*, Vol. 58 (2002) p. 601 - 607.

MORON L.E., MENDEZ A., CASTANEDA F., *et al.*; "Electrodeposition and corrosion behavior of Zn coatings formed using as brighteners arene additives of different structure". *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, Issue 21-22, (2011), p. 4985-4992.

MOUANGA M., RICQ L., DOUGLADE J., BERÇOT P.; "Influence of coumarin on zinc electrodeposition". *Surface and Coatings Technology* vol. 201, Issues 3-4, (2006), p.762-767.

MOUANGA M., RICQ L., BERÇOT P.; "Electrodeposition and characterization of zinc–cobalt alloy from chloride bath; influence of coumarin as additive". *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, Issue 9, (2008), p. 1645-1651.

MÜLLER C., SARRET M., BENBALLA M.; "ZnNi/SiC composites obtained from an alkaline bath" . *Surf. Coat. Technol.* Vol. 162 (2002) p. 49-53.

NEMES P. I., LEKKA M., FEDRIZZI L., MURESAN L. M.; "Influence of the electrodeposition current regime on the corrosion resistance of Zn–CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings". *Surface and Coatings Technology*, Vol. 252, (2014), p.102-107.

NICOLIC N. D., NOVAKOVIC G., RAKOCEVIC Z., DUROVIC D. R., POPOV K. L.; "Comparative reflection and structural analyses of copper and zinc coatings electrodeposited from acid sulfate solutions with and without additives". *Surface and Coatings Technology*, Vol. 161, Issues 2-3, (2002), p. 188-194

NIU Z., CAO F., WANG W., ZHANG Z., ZHANG J., CAO C.; "Electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite film". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 17, Issue 1, (2007), p. 9-15.

OULMAS C., MAMERI S., BOUGHRARA D., *et al.*; “Comparative study of Cu–Zn coatings electrodeposited from sulphate and chloride baths”. *Heliyon*, vol. 5, Issue 7, (2019).

WANG Z. L., YANG Y.X., ZHANG J. B., *et al.*; “A study on electroplating of zinc nickel alloy with HEDP plating bath”. *Russian Journal of Electrochemistry*. Vol. 42, (2006), p. 22–26.

WINIARSKI J., SZCZYGIEŁ W.T.B.; “EIS and XPS investigations on the corrosion mechanism of ternary Zn–Co–Mo alloy coatings in NaCl solution”. *Applied Surface Science*. Vol. 364, (2016), p. 455–466.

PANAGOPOULOS C.N., GEORGIU E.P., AGATHOCLEOUS P.E., GIANNAKOPOULOS K.I.; “Mechanical behaviour of Zn–Fe alloy coated mild steel”. *Materials & Design*, vol. 30, Issue 10, (2009), p. 4267-4272.

PEDROZA G.A.G.; Efeito do ácido fórmico na eletrodeposição de ligas Zn-Ni em substrato de aço. 2013, 154 f. Tese (Doutorado)- Universidade Federal da Bahia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.

PEDROZA G.A.G., SOUZA C.A.C., CARLOS I.A., LIMA L.R.P.A.; “Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc–nickel electrodeposits on carbon steel”. *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, Issue 11-12, (2012), p. 2927-2932.

PENG B. L., DHAR N., LIU. H. L., TAM K. C.; “Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and its Derivatives: A Nanotechnology Perspective”. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 89, Issue 1, (2011).

PRAVEEN BM, VENKATESHA TV. “Electrodeposition and Corrosion Resistance Properties of Zn-Ni/TiO<sub>2</sub> Nano composite Coatings”. *International Journal of Electrochemistry*, (2011) p. 261-407.

PRAVEEN BM, VENKATESHA TV. “Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO<sub>2</sub> composite coatings”. *Applied Surface Science*, Vol. 254 (2008) p. 2418-2424.

PRAVEEN B. M., VENKATESHA T. V.; “Electrodeposition and properties of Zn–Ni–CNT composite coatings”. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 482, Issue 1, (2009), p. 53-57

RAJSKA D., MOTYKA K., KOZIEL M., *et al.*; “Influence of synthesis parameters on composition and morphology of electrodeposited Zn-Sb thin films”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 84, (2020), p. 202-216.

RAMESH S. BHAT., K. VENKATAKRISHNA., A. CHITHARANJAN HEGDE.; "Surface Structure and Electrochemical Behavior of Zinc-Nickel Anti-Corrosive Coating". *Anal. Bioanal. Electrochem.*, Vol. 15, (2023) p. 90-101

RAMGIR N. S., HWANG Y. K., MULLA I. S., CHANG J. S.; "Effect of particle size and strain in nanocrystalline SnO<sub>2</sub> according to doping concentration of ruthenium". *Solid State Sci.*, Vol. 6, (2006) p. 359-362

ROSA E., KREMER I. S., MALDANER S., QUADROS G. R., *et al.*; "A Perspective on the Properties and Mechanical Applications of Nanostructures". *Ciência e Natura*, vol. 20, (2020).

ROVENTI G, GIULIANI G, PISANI M, BELLEZZE T. "Electrodeposition of Zn-Ni-ZrO<sub>2</sub>, Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Zn-Ni-SiC Nanocomposite Coatings from an Alkaline Bath". *Int. J. Electrochem*, vol. 12 (2013) p. 663 – 678.

SACHIN H.P., ACHARY G., NAYAKA Y.A., VEN-KATESHA T.V.; "Polynitroaniline as brightener for zinc-nickel alloy plating from non-cyanide sulphate bath". *Bulletin of Materials Science*, vol. 30, (2007) p. 57-63.

SAJJADNEJAD M., MOZAFARI A., OMIDVAR H., JAVANBAKHT M.; "Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and Zn-SiC nanocomposite coatings". *Applied Surface Science*, Vol. 300, (2014), p. 1–7.

SAMIR M. A. S. A., ALLOIN F., DUFRESNE A.; "Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field". *Biomacromolecules*, vol. 6, Issue 2, 612-626.

SHAKOOR R.A., KAHRAMAN R., WAWARE U.S., WANG Y., GAO W.; "Electrodeposition of Ni-B-Zn Alloy Coatings and their Characterization". *Proceedings of the 4th International Gas Processing Symposium*, (2015), p. 149–157.

SHORKABI-ASHASSI H., HAGRAH A., AHMADI-PARVINI N., MANZOORI J.; "Zinc-nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current". *Surface and Coatings Technology*, vol. 140, Issue 3, (2001), p. 278-283.

SIQUEIRA G., BRAS J., DUFRESNE A.; "New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanatol". *Langmuir*, vol. 26, Issue 1, (2009), p. 402-411.

SIQUEIRA. G.; Desenvolvimento de banhos alcalinos para eletrodeposição de Pb-Sn e Pb-Cu, na presença de aditivo orgânico. Caracterização do processo de eletrodeposição e dos filmes. 2007, 167 f. Tese (Doutorado)- Universidade Federal de São Carlos - Programa de Pós-Graduação em Química, 2007.

SOARES M. E., SOUZA C. A. C., KURI S. E., “Characteristics of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained from controlled electrolyte flux with gelatin”. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 402, Issue 1-2, (2005), p. 16-21.

SOARES M. E., SOUZA C. A. C., KURI S. E., “Corrosion resistance of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive”. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, Issue 6, (2006), p. 2953-2959.

SRIVASTAVA C., GOSH S. K., RAJAK S., *et al.*; “Effect of pH on anomalous co-deposition and current efficiency during electrodeposition of Ni–Zn–P alloys”. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 313, (2017), p. 8-16.

SUDHAKAR R, VENKATESH VT. “Electrodeposition of Zn–Ni Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites and Their Properties”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52 (2013) p. 6422–6429.

TAIPINA O M., *Nanocristais de Celulose: Obtenção, Caracterização e Modificação de Superfície*. 2012, 116 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas – Programa de Pós-Graduação em Química na área de Físico-Química, 2012.

TEODORO. K. B. R., TEIXEIRA E. M., CORRÊA A. C., *et al.*; “Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: Efeito do tempo e da temperatura de extração. *Polímeros*”, vol. 21, nº4, (2011), p. 280-285.

TOZAR A., KARAHAN I.H; “Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn–Ni alloy coatings”. *Applied Surface Science*, vol. 318, (2014), p.15-23.

TRIVEDI AK., GUPTA MK.; “An efficient approach to extract nanocrystalline cellulose from sisal fibers: Structural, morphological, thermal and antibacterial analysis”. *Int J Biol Macromol*, Vol. 233 (2023).

TRUDGEON D. P., LI X.; “The effect of electrolyte and additive concentration on zinc–nickel flow cell performance”. *Electrochimica Acta*, vol. 367, (2021).

TSELUIKIN V., KORESHKOVA A. A.; “Electrodeposition of zinc–nickel–carbon nanotubes composite coatings in a reversing mode”. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 52, Issue 6, (2016), p. 1040-1042.

TSONGAS K, TZETZIS D, KARANTZALIS A, BANIAS G, EXARCHOS D, AHMADKHANIHA DA, ZANELLA C, MATIKAS T, BOCHTIS D. “Microstructural, Surface Topology and Nanomechanical Characterization of Electrodeposited Ni–P/SiC Nanocomposite Coatings”. *Applied Sciences*, vol. 9 (2019) p. 1-16.

VLASA A, VARVARA S, POP A, BULEA C, MURESAN LM. "Electrodeposited Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings and their corrosion". J. Appl. Electrochem, Vol. 40 (2010) p. 1519–1527.

WANG, YINGGUANG. "Study on Zn-Ni Electrodeposited coating on 40Mn Steel as Construction Material and its Corrosion Resistance in Simulated Concrete Pore Solution". International Journal of Elect. Sci. Vol. 17, (2022).

WEIL, R; "The Structures of Electrodeposits and the Properties that Depend on Them". Annual Review of Materials Science. Vol. 19, (1989), p 165-182.

WYKPIS K., POPCZYK M., NIEDBALA J., *et al.*; "Influence of thermal treatment on the corrosion resistance of electrolytic Zn-Ni coatings". Materials Science-Poland, Vol. 29, (2012), p. 177-183.

XING S, WANG L, JIANG C, LIU H, ZHU W, JI V. "Influence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on microstructures and properties of electrodeposited Ni–W–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystalline coatings". Vacuum, Vol. 181 (2020) p. 1-10.

YANG C., ZHANG Z., TIAN Z., LAI Y., ZHANG K., LI J.; "Effects of various carboxymethyl celluloses on the electrochemical characteristics of zinc anode from an alkaline electrolyte. Electrochimica Acta, Vol. 258, (2017), p. 284-290.

ZADEH KM, SHAKOOR RA, RADWAN AB.; "Structural and Electrochemical Properties of Electrodeposited Ni–P nanocomposite coatings Containing Mixed Ceramic Oxide Particles". International Journal of Electrochemical Science, Vol. 11 (2016) p. 7020–7030.

ZHANG XG. Corrosion Potential and Corrosion Current. In: Corrosion and Electrochemistry of Zinc. Boston: Springer link; 1996. p. 125-156

ZHENG H, AN M. "Electrodeposition of Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings under ultrasound conditions". Journal of Alloys and Compounds, Vol. 459 (2008) p. 548–552.