



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

ANEZIO RAYMUNDO GOMES DE OLIVEIRA JÚNIOR

**NANOCÁPSULAS DE GUARANÁ COMO ADITIVO NA ELETRODEPOSIÇÃO
DE ZINCO PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO.**

Salvador

Dezembro de 2024

ANEZIO RAYMUNDO GOMES DE OLIVEIRA JÚNIOR

**NANOCÁPSULAS DE GUARANÁ COMO ADITIVO NA ELETRODEPOSIÇÃO
DE ZINCO PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal da
Bahia como requisito para a obtenção do título de
Doutor(a) em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas Souza

Coorientador(a): Prof. Dr. Lizandro Manzato.

Salvador

Dezembro de 2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete
Sinay Neves, Escola Politécnica – UFBA.

O48 Oliveira Júnior, Anézio Raymundo Gomes de.

Nanocápsulas de guaraná como aditivo na eletrodeposição de zinco para proteção contra corrosão/ Anézio Raymundo Gomes de Oliveira Júnior . – Salvador, 2024.

96f.: il. color.

Orientadora: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas Souza.

Coorientador: Prof. Dr. Lizandro Manzato.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2024.

1. Corrosão. 2. Zinco. 3. Eletrodeposição. 4. Guaraná. I. Souza, Carlos Alberto Caldas. II. Manzato, Lizandro. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 620.11223



Universidade Federal da Bahia
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPEQ)

ATA Nº 79

Ata da sessão pública do Colegiado do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPEQ), realizada em 13/12/2024 para procedimento de defesa da Tese de DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA no. 79, área de concentração Processos e Sistemas Químicos, do(a) candidato(a) ANEZIO RAYMUNDO GOMES DE OLIVEIRA JUNIOR, de matrícula 218122041, intitulada NANOCÁPSULAS DE GUARANÁ COMO ADITIVO NA ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO. Às 14:00 do citado dia, <https://conferenciaweb.rnp.br/ufba/ppeq-ufbaunifacs>, foi aberta a sessão pelo(a) presidente da banca examinadora Prof. Dr. CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA que apresentou os outros membros da banca: Prof. Dr. GEORGE SIMONELLI, Profª. JANIA BETANIA ALVES DA SILVA, Prof. Dr. FRANCISCO XAVIER NOBRE e Prof. Dr. CARLOS ALBERTO DELLA ROVERE. Em seguida foram esclarecidos os procedimentos pelo(a) presidente que passou a palavra ao(a) examinado(a) para apresentação do trabalho de Doutorado. Ao final da apresentação, passou-se à arguição por parte da banca, a qual, em seguida, reuniu-se para a elaboração do parecer. No seu retorno, foi lido o parecer final a respeito do trabalho apresentado pelo candidato, tendo a banca examinadora aprovado o trabalho apresentado com modificações, sendo esta aprovação um requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor. Em seguida, nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão pelo(a) presidente da banca, tendo sido, logo a seguir, lavrada a presente ata, abaixo assinada por todos os membros da banca.

Documento assinado digitalmente
gov.br CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA
Data: 10/01/2025 07:30:22-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

PROF. DR. CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUZA – UFBA
Orientador

Documento assinado digitalmente
gov.br JANIA BETANIA ALVES DA SILVA
Data: 19/12/2024 11:12:53-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

PROFA. DRA. JÂNIA BETANIA ALVES DA SILVA, UFBA
Examinador Interno

Documento assinado digitalmente
gov.br GEORGE SIMONELLI
Data: 19/12/2024 12:14:03-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

PROF. DR. GEORGE SIMONELLI - UFBA
Examinador Interno



Universidade Federal da Bahia
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPEQ)

Documento assinado digitalmente



CARLOS ALBERTO DELLA ROVERE
Data: 18/12/2024 15:10:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PROF. DR. CARLOS ALBERTO DELLA ROVERE, UFSCar
Examinador Externo

Documento assinado digitalmente



FRANCISCO XAVIER NOBRE
Data: 21/12/2024 02:45:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PROF. DR. FRANCISCO XAVIER NOBRE, IFAM
Examinador Externo

Documento assinado digitalmente



ANEZIO RAYMUNDO GOMES DE OLIVEIRA JUNIOR
Data: 07/01/2025 13:17:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

ANEZIO RAYMUNDO GOMES DE OLIVEIRA JUNIOR
Doutorando(a)



Universidade Federal da Bahia
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPEQ)

FOLHA DE CORREÇÕES

ATA Nº 79

Autor(a): ANEZIO RAYMUNDO GOMES DE OLIVEIRA JUNIOR

Título: NANOCÁPSULAS DE GUARANÁ COMO ADITIVO NA ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

Banca examinadora:

Prof(a). FRANCISCO XAVIER NOBRE Examinador Externo à Instituição

Prof(a). CARLOS ALBERTO DELLA ROVERE Examinador Externo à Instituição

Prof(a). GEORGE SIMONELLI Examinador Interno

Prof(a). JANIA BETANIA ALVES DA SILVA Examinadora Interna

Prof(a). CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA Presidente

Os itens abaixo deverão ser modificados, conforme sugestão da banca

1. [X] INTRODUÇÃO
2. [X] REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
3. [X] METODOLOGIA
4. [X] RESULTADOS OBTIDOS
5. [] CONCLUSÕES

COMENTÁRIOS GERAIS:

Declaro, para fins de homologação, que as modificações sugeridas pela banca examinadora, acima mencionada, foram cumpridas integralmente.

CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA
Data: 16/12/2024 22:13:26-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Prof(a). CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA

Orientador(a)

“Quando o homem comprehende a sua realidade, pode levantar hipóteses sobre o desafio dessa realidade e procurar soluções. Assim, pode transformá-la e o seu trabalho pode criar um mundo próprio, seu Eu e as suas circunstâncias. “

Paulo Freire

Agradecimentos

A realização desta tese representa a concretização de um sonho que seria impossível sem o apoio, incentivo e colaboração de muitas pessoas e instituições às quais expresso minha mais profunda gratidão.

Primeiramente, agradeço a Deus, fonte de força e inspiração, por me guiar em cada etapa deste processo e pela graça de alcançar este objetivo.

À minha família, minha esposa Gabriela e minha filha Sophia elas são o motivo da minha conquista.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas Souza, pela orientação precisa, paciência, confiança e pelo conhecimento compartilhado ao longo desta jornada.

Ao coorientador Prof. Dr. Lizandro Manzato pela contribuição inestimável, pelo apoio constante durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao professor Dr. Carlos Alberto Della Rovere, pelo seu conhecimento inestimável de corrosão, eletrodeposição somados ao seu altruísmo.

Aos professores Dr George Simonelli, Dr^a Jania Betania Alves da Silva e Francisco Xavier Nobre por aceitarem participar da banca de apresentação de minha tese.

Às instituições de fomento, CAPES e FAPEAM pelo apoio financeiro que tornou possível a execução desta pesquisa.

Ao meu grande amigo, Marcus Valerio Botelho Nascimento, que sempre esteve comigo em minha jornada do doutorado, sempre ajudando nas pesquisas com seu vasto conhecimento.

Por fim, dedico este trabalho a todos os colegas da UFBA e LSCN pelo apoio

Meu mais sincero agradecimento.

Anezio Raymundo Gomes de Oliveira Junior

RESUMO

A corrosão de metais é um dos principais desafios enfrentados pela indústria, resultando em elevados custos econômicos e impactos ambientais significativos. Nesse contexto, este trabalho investigou o uso de partículas nanoencapsuladas de extrato de sementes de guaraná (*Paullinia cupana*) como aditivo em processos de eletrodeposição de zinco para aumentar a resistência à corrosão. O guaraná, uma planta nativa da Amazônia, reconhecido por sua riqueza em compostos bioativos, como cafeína, teobromina, catequinas, taninos, e flavonoides, substâncias antioxidantes, foi encapsulado em matrizes poliméricas utilizando métodos otimizados para melhorar sua estabilidade química e controle de liberação. A incorporação dessas nanocápsulas no banho eletrolítico demonstrou potencial para reduzir a formação de defeitos no revestimento metálico e aumentar sua compactação, contribuindo para uma proteção mais eficiente contra agentes corrosivos. Além disso, análises gravimétricas e eletroquímicas confirmaram que o uso das nanocápsulas de guaraná reduziu significativamente a taxa de corrosão em substratos de aço carbono SAE 1020 revestidos com zinco. Estudos complementares indicaram que o mecanismo de proteção está relacionado à capacidade do guaraná de atuar como barreira física e antioxidante, minimizando o ataque corrosivo em uma solução de 0,5 mol/L de NaCl, simulando um ambiente altamente corrosivo. O trabalho também explorou o impacto sustentável dessa abordagem, destacando a viabilidade do uso de recursos renováveis e biodegradáveis como alternativa aos aditivos sintéticos tradicionais. Esses resultados reforçam o potencial do guaraná nanoencapsulado como um inibidor de corrosão inovador e sustentável, com aplicações promissoras em setores industriais.

Palavras Chaves: Eletrodeposição, Zinco, Corrosão, nanoencapsulação, guaraná.

ABSTRACT

Metal corrosion is one of the main challenges faced by the industry, resulting in high economic costs and significant environmental impacts. In this context, this study investigated the use of nanoencapsulated particles of guaraná seed extract (*Paullinia cupana*) as an additive in zinc electrodeposition processes to enhance corrosion resistance. Guaraná, a plant native to the Amazon, is known for its richness in bioactive compounds, such as caffeine, theobromine, catechins, tannins, and flavonoids—substances with antioxidant properties. These compounds were encapsulated in polymeric matrices using optimized methods to improve their chemical stability and controlled release. The incorporation of these nanocapsules into the electrolytic bath showed potential for reducing the formation of defects in the metallic coating and increasing its compactness, contributing to more efficient protection against corrosive agents. Furthermore, gravimetric and electrochemical analyses confirmed that the use of guaraná nanocapsules significantly reduced the corrosion rate in SAE 1020 carbon steel substrates coated with zinc. Complementary studies indicated that the protection mechanism is related to guaraná's ability to act as a physical and antioxidant barrier, minimizing corrosive attack in a 0.5 mol/L NaCl solution simulating a highly corrosive environment. The study also explored the sustainable impact of this approach, highlighting the feasibility of using renewable and biodegradable resources as an alternative to traditional synthetic additives. These findings reinforce the potential of nanoencapsulated guaraná as an innovative and sustainable corrosion inhibitor, with promising applications in industrial sectors.

Keywords: Electroplating, Zinc, Corrosion, nanoencapsulation, guaraná.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Reações do zinco em soluções aquosas e condições de equilíbrio .	2
Tabela 2: Tipos de aditivos e função na eletrodeposição de Zn	27
Tabela 3 Prospecção acadêmica	32
Tabela 4: Concentração usada para o banho sem aditivo	37
Tabela 5: Banho com concentração de nanocápsulas de guaraná	38
Tabela 6: Fluorescência de Raios X guaraná	59
Tabela 7: Dados eletroquímicos dos banhos	62
Tabela 8: Ensaio de perda de massa 24 hs em 0,5mols NaCl	63
Tabela 9: Pós-teste de Tukey	64
Tabela 10: Parâmetro de rugosidade do depósito de Zn na ausência e na presença de diferentes concentrações de partículas de EESG.....	70
Tabela 11: Coeficiente de textura relativa do depósito de Zn obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de EESG.....	74
Tabela 12: Tamanho dos cristalitos obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de EESG.....	75
Tabela 13: Valores do potencial de corrosão (<i>Ecorr</i>) das deposições de Zn ...	79
Tabela14: Parâmetros eletroquímicos ajustados a partir dos dados experimentais de EIS das amostras de revestimento de Zn em solução de 0,5M de NaCl.....	84
Tabela 15: Eficiência de corrente e energia consumida durante o processo de eletrodeposição do revestimento de Zn na ausência e na presença de diferentes concentrações de partículas de EESG.	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:Esquema básico de uma célula eletrolítica	23
Figura 2: Corpos de prova utilizados	35
Figura 3: Preparação dos nanocápsulas do guaraná	39
Figura 4: Representação esquemática da célula de eletrodeposição	41
Figura 5: Ensaios de perda de massa.....	48
Figura 6: Curvas utilizada para obtenção da resistência a polarização	50
Figura 7: Espectro UV-Vis do extrato de guaraná.....	55
Figura 8:Espectro de FTIR do extrato de guaraná	56
Figura 9: Micrografia do guaraná encapsulado junto com o Oliver 1000	58
Figura 10 Eficiência de encapsulamento	60
Figura 11: Corpo de prova PH 2,4(Esq.) e PH 5,0 (Dir.)	61
Figura 12: Imagem da superfície do depósito de Zn com: a) ausência de partículas; b) 0,5 % v/v de partículas; c) 1,0 % v/v de partículas; d) 3,0 % v/v de partículas; e) 4,0 % v/v de partículas de EESG	66
Figura 13:Imagens do Microscópio eletrônico de varredura em seção transversal do depósito de Zn de: a) ausência de partículas; b) 0,5 % v/v de partículas; c) 1,0 % v/v de partículas; d) 3,0 % v/v de partículas; e) 4,0 % v/v de partículas de ESG. As setas laranjas indicam poros nos revestimentos.	69
Figura 14: Imagens topográficas tridimensionais de microscopia confocal dos depósitos de Zn obtidos na ausência e na presença de várias concentrações de partículas de EESG. Onde: a) ausência de partículas; b) 0,5 % v/v de partículas; c) 4,0 % v/v de partículas	71
Figura 15: Padrões de DRX dos revestimentos obtidos na ausência e na presença de várias concentrações de partículas de EESG. Onde: (a) 0 % v/v; (b) 0,5 % v/v; (c) 1,0 % v/v; (d) 3,0 % v/v; e (e) 4,0 % v/v.....	73
Figura 16: Gráfico de polarização potenciodinâmica	77
Figura 17: Gráfico de polarização potenciodinâmica	78
Figura 18: Densidade da corrente de corrosão	79
Figura 19: Gráficos de Nyquist em solução de 0,5 M de NaCl para revestimentos de zinco	81
Figura 20:Gráficos de Bode em solução de 0,5 M de NaCl.....	82
Figura 21: O circuito equivalente elétrico utilizado para ajustar os dados experimentais de EIS do revestimento de Zn.	83

Sumário

CAPÍTULO 1	13
1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. OBJETIVO GERAL	16
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
1.4. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	18
CAPÍTULO 2	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1. CORROSÃO	21
2.2. O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO	23
2.3. Guaraná	28
2.3.1. Nanoencapsulamento do Guaraná	30
2.4. PROSPECÇÃO ACADEMICA	31
CAPÍTULO 3	33
3. MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO E CORPOS DE PROVA	34
3.2. PREPARAÇÃO DOS BANHOS ELETROQUÍMICOS	36
3.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCÁPSULAS DO GUARANÁ	38
3.4. ELETRODEPOSIÇÃO PARÂMETROS DE QUALIDADE DO REVESTIMENTO	41
3.5. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE	43
3.6. PARÂMETROS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO	47
3.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA	49
3.8. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	49
CAPÍTULO 4	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
CAPÍTULO 5	89
5. CONCLUSÕES.....	90
CAPÍTULO 6	93
6. REFERÊNCIAS.....	94

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO

Segundo Callister (2020), todos os materiais estão sujeitos a interações com as variações do ambiente, o que pode levar à deterioração de suas propriedades mecânicas e químicas. No caso dos metais, essa deterioração pode ocorrer de diferentes formas, como dissolução, incrustação ou formação de filmes não metálicos, processo comumente conhecido como oxidação. A dissolução, propriamente dita, é denominada corrosão.

O meio corrosivo ao qual o material é exposto desempenha um papel crucial na determinação do tipo de deterioração do componente metálico (Gentil, 2022). Esse processo pode ser classificado em dois tipos principais: corrosão eletroquímica e corrosão química. A corrosão eletroquímica envolve a troca de elétrons para estabilizar o material em um estado instável, enquanto a corrosão química ocorre de maneira direta, sem a geração de corrente elétrica. Nesse caso, as reações químicas acontecem diretamente entre o material e o meio corrosivo, promovendo alterações nas características do metal.

Os problemas relacionados à corrosão possuem proporções significativas, especialmente do ponto de vista econômico. Callister (2022) enfatiza o impacto econômico significativo da corrosão, mencionando que os custos associados à prevenção, manutenção e substituição de materiais corroídos representam uma parcela considerável das despesas industriais e podem influenciar negativamente a economia de uma nação. Assim, o desenvolvimento de técnicas eficazes para minimizar esses danos é essencial, não apenas para reduzir os custos econômicos, mas também para garantir a segurança da população e a longevidade das estruturas metálicas.

A busca por alternativas sustentáveis e inovadoras para a proteção contra a corrosão de metais tem se tornado cada vez mais relevante, especialmente em um cenário global marcado pela crescente preocupação com a sustentabilidade e a eficiência dos processos industriais. Nesse contexto, os revestimentos metálicos, como níquel, o cobre e em especial o zinco, destacam-se como soluções empregadas para proteger superfícies metálicas devido ao seu baixo custo de aplicação e eficácia comprovada. No entanto, o desempenho desses

revestimentos pode ser limitado em ambientes altamente agressivos, como soluções salinas, onde os processos corrosivos ocorrem de maneira acelerada. Essa limitação tem impulsionado a pesquisa por aditivos capazes de melhorar as propriedades dos revestimentos, ampliando sua resistência e eficiência.

Nos últimos anos, avanços na ciência dos materiais têm explorado a integração de nanotecnologia em revestimentos metálicos para otimizar suas propriedades. Entre as diversas abordagens estudadas, o uso de compostos a partir de fontes naturais e renováveis ganha destaque por unir inovação e sustentabilidade. O guaraná (*Paullinia cupana*), uma planta nativa da região amazônica, surge como uma fonte promissora nesse cenário. Tradicionalmente reconhecido por seu elevado teor de cafeína e por suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas, o guaraná tem sido amplamente utilizado nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. No entanto, o uso do extrato de sementes de guaraná em aplicações tecnológicas, como aditivo em revestimentos metálicos, representa uma fronteira científica ainda pouco explorada.

A nanoencapsulação do extrato de sementes de guaraná em matrizes orgânicas, como óleo de castanha-do-Brasil, oferece vantagens significativas, incluindo maior estabilidade química, controle da liberação do material encapsulado e a possibilidade de atuação como barreira física contra agentes corrosivos. Quando incorporadas ao banho de eletrodeposição de zinco, essas partículas nanoestruturadas podem preencher defeitos no revestimento, reduzindo a rugosidade superficial e aumentando sua compactação, características diretamente associadas à maior resistência à corrosão. Estudos preliminares indicam que a adição de partículas naturais ao processo de eletrodeposição não apenas melhora a resistência à corrosão, mas também contribui para a redução do consumo energético durante o processo, destacando-se como uma solução eficiente e de baixo impacto ambiental (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2024).

Conforme destacado por Guterres et al. (2007), sistemas nanoestruturados, como nanocápsulas e nanoesferas, oferecem vantagens significativas ao proporcionar maior estabilidade química, controle na liberação de substâncias ativas e aumento na biodisponibilidade dos compostos

encapsulados. Esses benefícios tornam-se especialmente relevantes em aplicações que requerem proteção contra os fatores ambientais adversos, como a corrosão, ou no caso de formulações farmacêuticas e cosméticas, onde a penetração controlada de ativos é essencial para otimizar a eficácia e minimizar os efeitos colaterais. A adaptação dessas tecnologias para revestimentos metálicos, apresenta-se como uma inovação que alia sustentabilidade e eficiência, aproveitando o potencial de materiais naturais encapsulados.

Além de sua relevância técnica, a aplicação de materiais oriundos da biodiversidade amazônica, agrega valor aos produtos locais e promove o desenvolvimento sustentável da região. Ao incentivar o uso de recursos naturais renováveis, iniciativas como essa fortalecem a economia local e contribuem para a preservação da floresta, evidenciando a sinergia entre ciência, tecnologia e conservação ambiental.

Este trabalho tem como objetivo investigar os efeitos da adição de partículas nanoencapsuladas de guaraná no banho de eletrodeposição de zinco, analisando sua influência na morfologia, estrutura e resistência à corrosão dos revestimentos obtidos. A pesquisa busca não apenas contribuir para o avanço do conhecimento científico, mas também valorizar a rica biodiversidade brasileira, promovendo alternativas tecnológicas que aliam eficiência técnica, sustentabilidade e responsabilidade social. A relevância deste estudo reside na possibilidade de integrar materiais naturais e renováveis em processos industriais, consolidando um modelo de inovação que respeita e aproveita os recursos naturais de forma equilibrada e sustentável.

1.1. OBJETIVO GERAL

Investigar o efeito da incorporação de partículas nanoencapsuladas de extrato de sementes de guaraná, utilizando matrizes orgânicas como o óleo de castanha-do-Brasil.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver e caracterizar as partículas nanoencapsuladas de extrato de sementes de guaraná:

Producir nanocápsulas utilizando compostos orgânicos, como óleo de castanha-do-Brasil, e avaliar suas propriedades físico-químicas, como tamanho, estabilidade e eficiência de encapsulação.

- Incorporar as partículas nanoencapsuladas ao banho de eletrodeposição de zinco:

Otimizar as condições de incorporação das nanocápsulas ao processo de eletrodeposição e verificar sua compatibilidade com os parâmetros eletroquímicos.

- Avaliar a influência das partículas nanoencapsuladas nas propriedades dos revestimentos metálicos:

Realizar análises da morfologia, microestrutura e espessura dos revestimentos de zinco obtidos com e sem o uso das nanocápsulas.

- Investigar a resistência à corrosão dos revestimentos metálicos produzidos:

Conduzir testes de corrosão em ambientes agressivos, como soluções salinas, para verificar o desempenho dos revestimentos em termos de proteção contra a corrosão.

- Comparar a eficiência dos revestimentos modificados com o método convencional:

Analizar e comparar os resultados obtidos nos revestimentos com nanocápsulas em relação aos revestimentos de zinco produzidos sem o aditivo natural.

- Avaliar a sustentabilidade do processo desenvolvido:

Examinar a viabilidade do uso de recursos naturais, como o guaraná e o óleo de castanha-do-Brasil, no contexto de sustentabilidade econômica e ambiental.

1.3. JUSTIFICATIVA

A corrosão é um fenômeno que impacta diretamente a durabilidade e a funcionalidade de estruturas metálicas, resultando em significativos prejuízos

econômicos e operacionais. Além disso, o descarte e a substituição frequente de metais corroídos geram impactos ambientais, como o aumento no consumo de matérias-primas e energia. Essas questões tornam a busca por soluções inovadoras para a proteção de metais contra a corrosão um tema de alta relevância científica, tecnológica e ambiental.

A utilização de aditivos naturais em processos de revestimento metálico surge como uma alternativa promissora, especialmente em um cenário de crescente preocupação com a sustentabilidade. O guaraná, uma planta amazônica rica em compostos bioativos, apresenta propriedades que podem ser exploradas para melhorar o desempenho de revestimentos metálicos. Por meio da nanoencapsulação, é possível não apenas estabilizar, mas também otimizar sua aplicação em processos industriais, como a eletrodeposição de zinco.

Este trabalho é motivado pela oportunidade de unir inovação tecnológica e sustentabilidade, promovendo o uso de recursos naturais em substituição a materiais sintéticos com maior impacto ambiental. A exploração de materiais renováveis não só contribui para a redução dos custos associados ao tratamento anticorrosivo, mas também fortalece a valorização da biodiversidade brasileira e incentiva práticas industriais mais responsáveis. Assim, a pesquisa oferece uma abordagem multidisciplinar para atender às necessidades do setor industrial, ao mesmo tempo em que apoia os princípios de conservação ambiental e desenvolvimento sustentável.

1.4. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em capítulos que estruturam de forma clara e sistemática as etapas realizadas. No **Capítulo 1**, são apresentados a introdução do estudo, bem como os objetivos geral e específicos que norteiam o desenvolvimento da pesquisa. O **Capítulo 2** aborda o embasamento teórico que sustenta o trabalho, incluindo a fundamentação necessária para alcançar os objetivos propostos e a análise da prospecção tecnológica dos temas relacionados. O **Capítulo 3** detalha os materiais e métodos empregados, abrangendo tanto a confecção dos corpos de prova quanto a preparação dos banhos eletrolíticos. No **Capítulo 4**, são apresentados os resultados obtidos e a

discussão dos fenômenos observados ao longo do processo experimental. Por fim, o **Capítulo 5** reúne as conclusões do estudo, sintetizando os achados do procedimento experimental realizado e por fim o Capítulo 6 com as referências.

CAPÍTULO 2
Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CORROSÃO

A corrosão é amplamente reconhecida como um dos principais problemas que afetam a durabilidade dos materiais metálicos. Estudos apontam que seus impactos econômicos são significativos, podendo representar uma porcentagem substancial do Produto Interno Bruto (PIB) de países industrializados devido aos custos associados à manutenção, substituição de componentes e adoção de medidas preventivas. Esses custos destacam a importância de investigar soluções que reduzam a corrosão, promovendo maior eficiência econômica e sustentabilidade ambiental (Revie & Uhlig, 2012; Fontana, 2005).

Tipos de Corrosão

A corrosão pode ser classificada em dois tipos principais: eletroquímica e química. A eletroquímica, comum em ambientes úmidos e marinhos, ocorre devido à formação de células galvânicas em que há transferência de elétrons entre ânodos e cátodos em presença de um eletrólito. Fatores como pH, concentração de íons e temperatura desempenham um papel importante nesse processo. Já a corrosão química é caracterizada por reações diretas entre o metal e agentes corrosivos, como gases ou ácidos, ocorrendo principalmente em atmosferas secas ou ambientes industriais agressivos (Bardal, 2004; Jones, 2013).

Mecanismos de Corrosão

Os mecanismos de corrosão envolvem reações químicas e eletroquímicas que degradam os materiais. No ânodo, os átomos de metal perdem elétrons, formando íons metálicos solúveis, enquanto no cátodo ocorre a redução de agentes oxidantes, como o oxigênio dissolvido. Essa diferença de potencial gera um fluxo de corrente elétrica que intensifica a degradação do material metálico. Esses processos variam dependendo das condições do ambiente, do tipo de metal e das propriedades do eletrólito (Shreir et al., 1994; Revie & Uhlig, 2012).

Técnicas de Proteção contra a Corrosão

Para mitigar os efeitos da corrosão, diversas estratégias têm sido desenvolvidas, como revestimentos metálicos e orgânicos, uso de inibidores de corrosão, proteção catódica e controle ambiental. O zinco, aplicado por meio da eletrodeposição, é amplamente utilizado como método de proteção sacrificial, pois forma uma barreira física e química contra agentes corrosivos, sacrificando-se em vez do metal subjacente. Recentemente, o uso de aditivos naturais e sustentáveis, como extratos vegetais, tem ganhado destaque por melhorar a eficiência desses revestimentos e reduzir o impacto ambiental (Jones, 2013; Zhang et al., 2021).

Inovações Tecnológicas

Nos últimos anos, as pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de materiais avançados, como nanocompósitos, para aplicações anticorrosivas. A incorporação de nanopartículas em revestimentos metálicos tem mostrado melhorias significativas, reduzindo a porosidade e aumentando a compacidade do revestimento. Adicionalmente, o uso de compostos naturais encapsulados, como extratos vegetais em matrizes nanométricas, demonstra um potencial promissor para combinar eficiência técnica e sustentabilidade, especialmente em aplicações industriais (Zhang et al., 2021; Guterres et al., 2007).

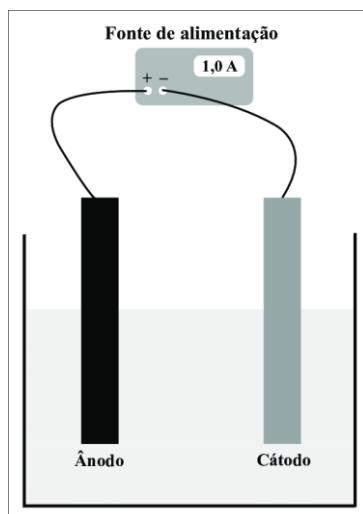
Relevância Econômica e Ambiental

A corrosão não apenas compromete a funcionalidade dos materiais metálicos, mas também gera impactos ambientais devido ao aumento do consumo de matérias-primas e energia. A adoção de soluções tecnológicas inovadoras, é fundamental para reduzir os custos associados à corrosão, prolongar a vida útil dos materiais e contribuir para práticas industriais mais sustentáveis (Fontana, 2005; Jones, 2013).

2.2. O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é uma técnica que tem como objetivo promover a redução eletroquímica de um elemento sobre uma superfície metálica. Esse elemento está presente na solução na forma de íons dissolvidos, que, ao receberem elétrons fornecidos por uma fonte de corrente elétrica (contínua ou alternada) ou por um sistema com potenciais de eletrodo diferentes, estabilizam-se como átomos metálicos. Esse processo resulta na deposição do material sobre o substrato metálico. A Figura 1 ilustra um esquema básico de uma célula eletrolítica.

Figura 1:Esquema básico de uma célula eletrolítica



Fonte: (FERREIRA, 2015).

O substrato metálico que receberá a deposição do elemento é conectado à fonte de corrente elétrica, funcionando como cátodo, onde os elétrons gerados pela fonte são atraídos pelos cátions presentes no banho eletrolítico, permitindo a deposição galvanostática. Esse tipo de aço é caracterizado por uma excelente combinação de ductilidade e resistência mecânica, tornando-o ideal para aplicações que exigem conformabilidade e desempenho estrutural. Devido a essas propriedades, os aços da série 1020 são empregados na construção civil, como em estruturas metálicas e reforços, bem como na indústria automobilística, em componentes que requerem processamento mecânico ou soldagem com

custos reduzidos. De acordo com Chiaverini (1976), aços dessa classe podem ser utilizados para a fabricação de chapas e tubos por apresentar boa soldabilidade, deformabilidade e baixo custo.

Já o outro eletrodo, situado na região anódica, geralmente é composto por um material inerte, como grafite ou platina, para evitar deterioração por oxidação durante o processo.

Durante o processo de eletrodeposição, fatores como o pH do banho, a intensidade da corrente elétrica e a temperatura influenciam significativamente na eficiência e na qualidade da deposição. Em banhos ácidos, por exemplo, a velocidade de deposição é favorecida devido à maior disponibilidade de íons na solução. Contudo, essa condição também aumenta os riscos de formação de hidrogênio na superfície do metal, podendo levar à fragilização do substrato metálico, conhecida como fragilização por hidrogênio. Esse problema foi amplamente relatado em componentes aeronáuticos, como os trens de pouso, que utilizam revestimentos eletrodepositados para proteção contra corrosão e desgaste. A presença de hidrogênio nesses sistemas compromete a integridade estrutural, sendo necessário um controle rigoroso dos parâmetros do processo e a adoção de tratamentos pós-processo, como a desidrogenação térmica, para mitigar esse efeito (Revie & Uhlig, 2012; Zhang et al., 2021).

2.2.1.1. O mecanismo de reação do zinco

O zinco é muito utilizado como revestimento metálico devido à sua capacidade de proteção galvânica e à formação de camadas passivas. Durante o processo de corrosão, o zinco atua como um ânodo sacrificial, oxidando-se preferencialmente em relação ao metal base, como o aço. Essa reação eletroquímica gera íons de zinco e libera elétrons, que são utilizados para reduzir agentes oxidantes, como oxigênio dissolvido ou íons hidrogênio, no cátodo. Esse mecanismo preserva o metal subjacente, mesmo em ambientes corrosivos, até que todo o revestimento de zinco seja consumido. A eficiência dessa proteção está diretamente relacionada ao potencial eletroquímico mais negativo do zinco

em comparação ao ferro, o que assegura sua função como ânodo sacrificial (Revie & Uhlig, 2012; Bardal, 2004).

Além da proteção galvânica, o zinco pode formar camadas passivas em determinadas condições ambientais, como em atmosferas com presença de oxigênio e dióxido de carbono. Essas camadas, compostas principalmente por hidróxidos, óxidos ou carbonatos básicos de zinco, criam uma barreira física que limita a penetração de agentes corrosivos. Durante a eletrodeposição, o controle de variáveis como pH, temperatura e densidade de corrente é crucial para garantir a uniformidade e a adesão do revestimento ao substrato. A formação de uma camada passiva adicional também pode ser influenciada pela composição do eletrólito e pelo ambiente de exposição, otimizando a durabilidade do revestimento e ampliando sua resistência à corrosão (Fontana, 2005; Zhang et al., 2021).

O zinco é bivalente em todos os seus compostos. A estabilidade do zinco e seus compostos em soluções aquosas é determinada pelas condições de equilíbrio listadas na Tabela 1. O valor para o potencial padrão do eletrodo de zinco pode ser calculado a partir de dados termodinâmicos:



Tabela 1: Reações do zinco em soluções aquosas e condições de equilíbrio

Reaction	Equilibrium	Standard potential or equilibrium condition
<i>Two dissolved substances</i>		
1	$Zn^{2+} + H_2O = ZnOH^+ + H^+$	$\log(ZnOH^+)/Zn^{2+}) = -9.67 + pH$
2	$ZnOH^+ + H_2O = HZnO_2^- + 2H^+$	$\log(HZnO_2^-)/ZnOH^+) = -17.97 + 2pH$
3	$Zn^{2+} + 2H_2O = HZnO_2^- + 3H^+$	$\log(HZnO_2^-)/Zn^{2+}) = -27.63 + 3pH$
4	$HZnO_2^- = ZnO_2^{2-} + H^+$	$\log(ZnO_2^{2-})/(HZnO_2^-) = -13.17 + pH$
<i>Two solid substances</i>		
5	$Zn + H_2O = ZnO + 2H^+ + 2e^-$	$E_0 = -0.439 - 0.0591 pH$
<i>One solid and one dissolved substance</i>		
6	$Zn^{2+} + H_2O = ZnO + 2H^+$	$\log(Zn^{2+}) = 10.96 - 2pH$
7	$ZnO + H_2O = HZnO_2^- + H^+$	$\log(HZnO_2^-) = -16.68 + pH$
8	$ZnO + H_2O = ZnO_2^{2-} + 2H^+$	$\log(ZnO_2^{2-}) = -29.78 + 2pH$
9	$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	$E_0 = -0.763 + 0.0295 \log(Zn^{2+})$
10	$Zn + 2H_2O = HZnO_2^- + 3H^+ + 2e^-$	$E_0 = 0.054 - 0.0886pH + 0.0295 \log(HZnO_2^-)$
11	$Zn + 2H_2O = ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	$E_0 = 0.441 - 0.1182 pH + 0.0295 \log(ZnO_2^{2-})$
<i>Stability of water</i>		
(a)	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	$E_0 = 0.000 - 0.0591 pH$
(b)	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$E_0 = 1.228 - 0.0591 pH$

Fonte: (Zhang, 2010)

Embora o zinco seja amplamente utilizado como revestimento protetor devido à sua eficácia na proteção galvânica e formação de barreiras passivas, sua resistência em ambientes altamente agressivos pode ser limitada. Em meios com alto teor de cloretos, como ambientes marinhos, o zinco é suscetível à formação de produtos de corrosão menos estáveis, o que pode comprometer a continuidade da camada protetora. Além disso, variações extremas de pH, particularmente em condições muito ácidas, aceleram a dissolução do zinco, expondo o substrato metálico subjacente. O ataque localizado, como a corrosão por pites, é outro fator que reduz a eficácia do zinco nesses ambientes, especialmente quando há exposição prolongada. Por esses motivos, estratégias adicionais, como modificações no revestimento ou o uso de aditivos que melhorem a estabilidade do zinco em meios corrosivos, são frequentemente necessárias para ampliar sua durabilidade (Revie & Uhlig, 2012; Zhang et al., 2021).

2.2.1.2. Banhos eletrolíticos

O processo de deposição depende das características do banho, como (JESUS, 2015):

- Proporcionar uma fonte do metal ideal a ser depositado.
- Formar complexos com íons do metal depositado
- Proporcionar condutividade ao banho
- Estabilizar a solução contra hidrólise
- Modificar a forma física do depósito
- Ajudar na dissolução dos anodos,
- Modificar propriedades da solução ou do depósito.

A deposição galvânica pode ser obtida em banhos alcalinos ou ácidos. Os banhos alcalinos destacam-se pela excelente capacidade de penetração e custo baixo. Os banhos ácidos possuem alta velocidade de deposição, devido a altas

eficiências de corrente catódica, brilho excelente, camada bem distribuída e nivelada (MARTINS, 2009).

Aditivos

O aditivo no banho eletroquímico tem a função de aumentar a eficiência da deposição e diminuir a taxa de corrosão, os aditivos podem ser orgânicos e inorgânicos.

- **Orgânicos** – tem função de modificar a morfologia do depósito, influenciando no tamanho dos grãos depositados. (PEDROZA, 2013)
- **Inorgânicos**- Possui característica como aumentar a condutividade do banho, dar brilho ao substrato e controlar o PH.

A Tabela 2 apresenta vários aditivos utilizados nos processos de eletrodeposição e sua função segundo relatos na literatura

Tabela 2: Tipos de aditivos e função na eletrodeposição de Zn

ADITIVOS	FUNÇÃO	REFERÊNCIAS
CLORETO DE POTÁSSIO	Aumentar a condutividade do banho de deposição.	Móron <i>et al.</i> (2011)
CLORETO DE POTÁSSIO	Aumentar a condutividade do banho de deposição	Móron <i>et al.</i> (2011)
ÁCIDO BENZÓICO	Aumentar o brilho do depósito.	Barriola <i>et al.</i> (2008)
ACETONA, BENZILIDENO	Aumentar o brilho do depósito.	Barriola <i>et al.</i> (2008)
SORBITOL	Inibir a taxa de dissolução do metal.	Pereira <i>et al.</i> (2006)
POLIAMINA ALIFÁTICA	Diminuir a taxa de corrosão do depósito.	Silva <i>et al.</i> (2006)
GELATINA	Aumentar a resistência à corrosão.	Karahan <i>et al.</i> (2008)
URÉIA	Elevar a resistência à corrosão do depósito.	Müller <i>et al.</i> (2002)
CUMARINA	Melhorar a resistência à corrosão.	Mouanga <i>et al.</i> (2006)
ÁCIDO MALÔNICO	Aumentar a eficiência de corrente.	Zhang <i>et al.</i> (2009)
CLORETO DE TRIETIL-BENZIL-AMÔNIO	Aumentar a eficiência de corrente.	Zhang <i>et al.</i> (2009)

Fonte: Adaptada de PEDROZA, 2013.

Banhos a base de cloreto diminui a adsorção de íons hidrogênio em sítios livres de zinco, aumentando a eficiência e promovendo a formação de estruturas mais regulares (BAIK e FRAY, 2001).

2.3. Guaraná

O guaraná (*Paullinia cupana*), planta nativa da Amazônia, é reconhecido por suas propriedades terapêuticas e estimulantes devido à alta concentração de compostos bioativos presentes em suas sementes. Entre os principais compostos destacam-se a cafeína, teobromina, taninos e catequinas, que são os principais responsáveis pelo elevado potencial antioxidante da planta. Estudos indicam que o guaraná contém uma quantidade de catequinas significativamente maior do que o chá verde, tradicionalmente considerado uma das fontes mais ricas desse composto. Isso confere ao guaraná uma capacidade superior de neutralizar radicais livres, moléculas que causam danos celulares associados ao envelhecimento e ao surgimento de doenças crônicas (Schaffazick et al., 2003; Guterres et al., 2007).

Além das catequinas, o guaraná contém outros compostos fenólicos que reforçam sua capacidade antioxidante, como os taninos condensados. Esses compostos desempenham um papel essencial na proteção do DNA contra danos oxidativos e na redução da oxidação de lipídios plasmáticos, fatores que contribuem para a saúde cardiovascular. A oxidação do colesterol LDL, um processo relacionado à formação de placas ateroscleróticas, também é significativamente reduzida pelo consumo de guaraná, segundo estudos recentes. Esses efeitos protetores ressaltam a relevância do guaraná como uma ferramenta natural no combate ao estresse oxidativo (Guterres et al., 2007; Zhang et al., 2021).

Outro aspecto importante é a biodisponibilidade dos antioxidantes presentes no guaraná. Pesquisas demonstram que, após o consumo, há um aumento notável na concentração plasmática de catequinas, indicando uma

absorção eficiente desses compostos pelo organismo. Essa característica reforça o potencial do guaraná como um antioxidante natural eficaz, com impactos positivos na prevenção de doenças degenerativas e na promoção da saúde geral. A combinação de compostos bioativos no guaraná posiciona a planta como um recurso importante não apenas na saúde humana, mas também em aplicações industriais que demandam antioxidantes de origem natural (Schaffazick et al., 2003; Revie & Uhlig, 2012).

As propriedades antioxidantes do guaraná são atribuídas à presença de catequinas e outros compostos fenólicos, tornando-o uma ferramenta poderosa na prevenção de danos oxidativos. Esse potencial contribui significativamente para a manutenção da saúde, especialmente em situações relacionadas ao estresse oxidativo e à prevenção de doenças crônicas (Schaffazick et al., 2003; Zhang et al., 2021).

O guaraná tem sido estudado como um inibidor de corrosão devido às propriedades antioxidantes de seus compostos bioativos. Rejeitos do guaraná, como o casquilho descartado durante a colheita, apresentam taninos e compostos fenólicos capazes de formar camadas protetoras na superfície metálica, reduzindo o processo corrosivo. Essas moléculas atuam por adsorção na interface metal/solução, substituindo moléculas de água adsorvidas e criando uma barreira que dificulta a penetração de agentes corrosivos, como íons cloreto em meios ácidos (Faria Neto, 2017).

O mecanismo de proteção do guaraná envolve a formação de complexos com íons metálicos dissolvidos no início do processo corrosivo. Esses complexos, devido à sua menor solubilidade, criam uma camada passiva na superfície do metal, diminuindo a oxidação do substrato. Estudos demonstram que a eficiência do inibidor é maior em meios de ácido clorídrico (HCl) devido à maior estabilidade química dos compostos ativos do guaraná nesse ambiente, enquanto em ácido sulfúrico (H_2SO_4) ocorre uma degradação parcial dos compostos inibidores (Faria Neto, 2017).

A utilização deste aditivo como inibidor de corrosão apresenta vantagens não apenas em termos de desempenho, mas também em sustentabilidade. Por ser um material renovável, biodegradável e de baixo custo, ele se destaca como

alternativa aos inibidores tradicionais que utilizam metais pesados ou compostos tóxicos. Ensaios gravimétricos e de ruído eletroquímico confirmam que a adição de extratos de guaraná reduz a taxa de corrosão em aços carbono, aumentando a resistência do material ao ataque corrosivo em soluções ácidas (Faria Neto, 2017).

2.3.1. Nanoencapsulamento do Guaraná

O nanoencapsulamento é uma técnica avançada que tem sido explorada para encapsular compostos bioativos, proporcionando benefícios significativos como maior estabilidade, controle na liberação e eficiência na proteção contra degradação ambiental. As nanocápsulas, um dos sistemas utilizados, são formadas por um núcleo oleoso envolto por uma membrana polimérica, enquanto as nanoesferas apresentam uma matriz sólida onde o composto ativo pode ser retido ou adsorvido. Ambas as estruturas demonstram elevada capacidade de vetorização de substâncias, ampliando sua biodisponibilidade e eficácia (Schaffazick et al., 2003).

O uso de compostos naturais, como o guaraná, no desenvolvimento de nanocápsulas, representa uma abordagem inovadora. Estudos indicam que os taninos e outros compostos antioxidantes presentes no guaraná podem ser protegidos contra a degradação e liberados de maneira controlada quando encapsulados. Essa técnica é vantajosa para aplicações industriais e biomédicas, onde o controle da estabilidade química e a liberação prolongada são fatores críticos. Além disso, a escolha de matrizes poliméricas biodegradáveis e óleos naturais, como o de castanha-do-Brasil, contribui para a sustentabilidade do processo, destacando-se como alternativa ao uso de materiais sintéticos (Schaffazick et al., 2003; Guterres et al., 2007).

O processo de preparação das nanocápsulas pode ser realizado por métodos como polimerização interfacial ou precipitação de polímeros pré-formados, sendo a escolha do método dependente das características do composto ativo e do objetivo da formulação. Independentemente do método, a obtenção de nanopartículas estáveis requer controle rigoroso de variáveis como

pH, temperatura e tipo de solvente. Adicionalmente, o uso de crioprotetores durante a secagem, como glicose ou sacarose, é essencial para manter a estabilidade físico-química das partículas durante o armazenamento (Schaffazick et al., 2003).

O potencial dessas tecnologias para encapsular compostos bioativos naturais, como o guaraná, reforça sua aplicabilidade em setores como o farmacêutico e o alimentício. Além disso, os avanços na caracterização físico-química das nanopartículas têm permitido maior precisão na análise de sua eficácia, estabilidade e comportamento em diferentes ambientes, ampliando as possibilidades de uso em aplicações industriais e ambientais.

2.4. PROSPECÇÃO ACADEMICA

Com base em consultas realizadas na plataforma **ScienceDirect**, foi possível observar um aumento significativo no número de pesquisas voltadas para a mitigação ou prevenção do processo corrosivo em metais nos últimos anos. Esse crescimento reflete uma tendência positiva na sociedade atual, onde a preservação de recursos naturais e a sustentabilidade têm se tornado preocupações globais prioritárias.

Ao aplicar um filtro específico relacionado ao uso de zinco, nanopartículas e corrosão, os dados indicaram uma redução geral nas taxas de corrosão em estudos recentes. Isso evidencia o impacto positivo do desenvolvimento de materiais inovadores e tecnologias avançadas no combate à corrosão, como ilustrado na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 Prospecção acadêmica

	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
Corrosão	23090	25905	29869	35474	40462	43286	52902
Eletrodeposição	3233	3584	4094	4689	5605	5911	7151
Eletrodep. com zinco	657	729	852	1136	1398	1572	2033
Guaraná	102	153	108	140	140	145	150
Guaraná e corrosão	2	4	6	3	2	3	5
Eletrodep. zinco e guaraná	0	0	0	0	0	0	1

Utilizando um filtro com maior precisão em relação a comparação de banhos utilizando concentrações diferentes de nanocápsulas de guaraná, não foi encontrada pesquisa referente ao estudo neste trabalho, mostrando que a pesquisa tem um caráter inovador.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho está divido em algumas etapas: síntese e caracterização das nanocápsulas de guaraná, tratamento estatístico de experimentos e ensaios de caracterização e resistência a corrosão das superfícies.

Os procedimentos foram seguidos rigorosamente com o intuito de gerar depósitos com qualidade adequada, minimizar prováveis falhas e desperdícios. Os métodos consistem na preparação do substrato, no processo de eletrodeposição, no controle do revestimento (teste de aderência e ensaio de eficiência de deposição), na avaliação da resistência a corrosão, (ensaio de perda de massa), na caracterização ou avaliação do depósito (difração de raios-X, visualização da morfologia (MEV)).

Todos os procedimentos citados anteriormente ocorreram no Laboratório de Materiais Metálicos e Corrosão (LAMETCOR), situado no Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais da Universidade Federal da Bahia e no Instituto Federal do Amazonas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN).

3.1. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO E CORPOS DE PROVA

Características e tratamento do substrato

O substrato metálico utilizado neste estudo é o aço SAE/AISI 1020, conhecido como aço carbono comum 1020. Segundo a classificação de Callister (2020), este material é uma solução sólida de matriz ferrítica composta por aproximadamente 0,18–0,23% em peso de carbono (C), 0,3–0,6% em peso de manganês (Mn), além de impurezas residuais, como enxofre (~0,05% em peso) e fósforo (~0,04% em peso).

Para a preparação dos corpos de prova, a chapa metálica foi submetida a um processo de decapagem, o qual envolveu sua imersão em uma solução de ácido sulfúrico a 0,5 M por um período de 30 minutos. Este tratamento é recomendado para a remoção de inclusões e impurezas superficiais, garantindo

assim uma superfície limpa e ativa. Essa etapa é essencial para otimizar a aderência do revestimento ao substrato, promovendo maior uniformidade e eficiência no processo subsequente de eletrodeposição.

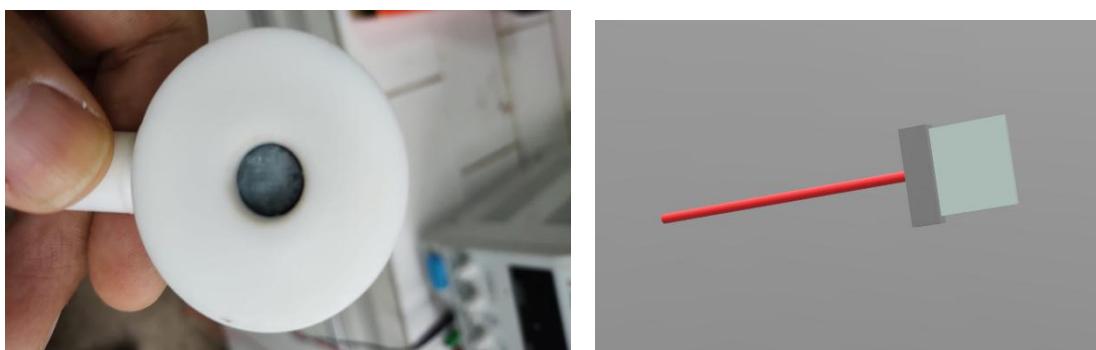
Preparação dos corpos de prova

Após o tratamento químico, foram produzidos dois tipos de corpos de prova, diferenciados pela área de exposição do eletrodo: um com área quadrada para fins de caracterização e outro com área circular com objetivo e avaliar a resistência a corrosão. Para os corpos de prova com área de eletrodo quadrada, as chapas metálicas foram cortadas em dimensões aproximadas de 1,5 x 1,5 cm². Essas chapas foram conectadas eletricamente a um fio condutor por meio de solda, e a junção foi isolada com resina epóxi, garantindo proteção contra interferências externas e exposição indesejada.

Já os corpos de prova com área de eletrodo circular foram confeccionados utilizando um eletrodo de trabalho fabricado em teflon. Nesse sistema, as chapas previamente tratadas foram embutidas no material de suporte, de modo que apenas uma área circular fixa de 1 cm² permanecesse exposta, permitindo um controle rigoroso da área de trabalho durante os ensaios eletroquímicos. Essa configuração foi projetada para assegurar a reproduzibilidade e precisão dos resultados experimentais.

. A disposição dos dois tipos de corpo de prova está apresentada na Figura 3.

Figura 2: Corpos de prova utilizados



Após a preparação inicial, os corpos de prova foram submetidos a um processo de lixamento utilizando lixas de granulometria progressiva, variando de 120 a 1200. Este procedimento teve como objetivo nivelar e reduzir a asperidade da superfície, garantindo uma uniformidade adequada para os ensaios subsequentes. Para eliminar impurezas e resíduos remanescentes, incluindo partículas inorgânicas, como fragmentos de lixa e substrato, bem como resíduos orgânicos, como gorduras provenientes do manuseio, os corpos de prova passaram por um rigoroso processo de limpeza.

A limpeza foi realizada inicialmente com água destilada e detergente neutro, assegurando a remoção de contaminantes superficiais. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos a uma lavagem com acetona, utilizando uma pisseta para aplicação controlada, seguida de um enxágue final com água destilada. Este protocolo garantiu uma superfície limpa e livre de contaminantes, essencial para assegurar a eficiência e a uniformidade na etapa de deposição.

3.2. PREPARAÇÃO DOS BANHOS ELETROQUÍMICOS

3.2.1. Composições e Reagentes

O banho eletrolítico foi preparado seguindo os padrões estabelecidos para banhos comerciais, visando obter comparações nos quesitos de eficiência e resistência à corrosão, conforme apresentado na Tabela 3. Os reagentes utilizados na formulação do banho foram cloreto de zinco do Laboratório Synth, cloreto de amônio e ácido bórico, ambos do Laboratório Neon, que atuaram como componentes da matriz eletrolítica. Para garantir uma maior eficácia no processo de deposição, o pH de todos os banhos foi ajustado para 2,40 utilizando ácido clorídrico. Esse ajuste foi essencial devido à presença de cloreto de amônio, que apresenta limitação na adesão de zinco em soluções com pH superior, comprometendo o desempenho do revestimento eletrodepositado.

Tabela 4: Concentração usada para o banho sem aditivo

Reagente	Banho 1 (mol/ dm³)
Cloreto de Zinco	0,10
Coreto de amônio	2,8
Ácido bórico	0,32

As concentrações de nanocápsulas de extrato de sementes de guaraná (ESG) utilizadas no estudo foram preparadas em diferentes proporções volumétricas para avaliação de seu impacto na eficiência e resistência à corrosão dos revestimentos de zinco. As concentrações testadas elaboradas conforme a Tabela 4 e adicionadas ao banho eletrolítico. Após a incorporação das nanocápsulas, os banhos foram homogeneizados em agitação constante e lenta, garantindo condições consistentes para a eletrodeposição. Ensaios eletroquímicos foram conduzidos para comparar os efeitos de cada concentração, considerando parâmetros como compactação do revestimento, uniformidade da deposição e resistência à corrosão em meio agressivo. Essas concentrações foram selecionadas, através de experimentos prévios, para investigar o ponto ótimo entre a eficácia do aditivo e a estabilidade do banho eletrolítico, evitando efeitos indesejados, como aglomeração de partículas em concentrações mais altas.

Tabela 5: Banho com concentração de nanocápsulas de guaraná

Banho	Banho com concentração v/v
A	0
B	0,5%
C	1%
D	3%
E	4%

3.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCÁPSULAS DO GUARANÁ

A síntese das nanocápsulas de guaraná foi realizada utilizando o método de nanoprecipitação, empregando reagentes específicos para a formação de uma matriz polimérica estável. A preparação envolveu duas fases principais: a fase aquosa e a fase orgânica. Na fase aquosa, 0,3 g de Olivem foi solubilizado em 50 mL de água deionizada, com a temperatura sendo elevada a 50 °C sob agitação constante. Após a completa solubilização, a solução foi resfriada para 40 °C com o auxílio de um banho-maria controlado, garantindo estabilidade térmica da fase.

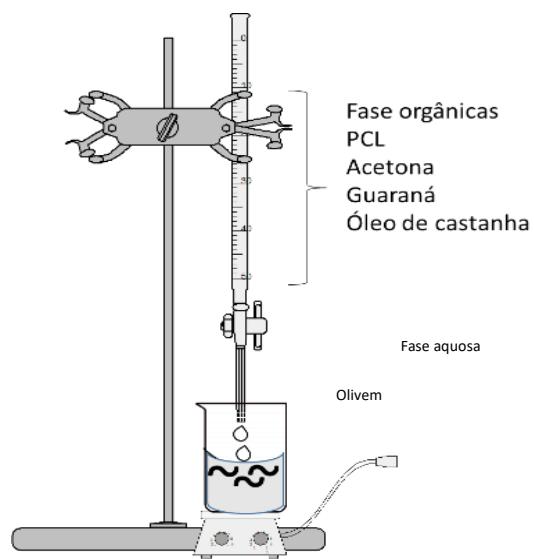
Na fase orgânica, 0,03 g de PCL (policaprolactona) foi dissolvido em 10 mL de acetona a 50 °C, enquanto 0,013 g de óleo de castanha-do-Brasil (OCB) e 0,01 g de extrato etanólico de guaraná (EEG) foram dissolvidos separadamente em 5 mL de acetona sob agitação por 10 minutos. Após a preparação individual, o PCL foi adicionado à solução contendo o OCB e o EEG, formando uma mistura homogênea, que foi protegida da luz por uma cobertura de papel alumínio para evitar degradação do conteúdo.

A nanoprecipitação foi realizada vertendo a fase orgânica sobre a fase aquosa utilizando uma bureta, gota a gota, sob agitação lenta para evitar a

formação de bolhas ou espuma. Esse processo permitiu a formação das nanocápsulas, promovendo a interação entre as duas fases. Após a mistura completa, o sistema foi mantido sob agitação constante para a evaporação total do solvente orgânico (acetona). Este processo foi conduzido por um período de 24 horas ou até que mudanças nas propriedades organolépticas, como odor, fossem observadas.

A metodologia pode ser adaptada substituindo a acetona por diclorometano (CH_2Cl_2), desde que sejam seguidos os protocolos de segurança apropriados, como o uso de capela de exaustão e Equipamentos de Proteção Individual (EPI). A diferença principal entre as nanocápsulas carreadas e as vazias reside na presença do extrato de guaraná (EEG) na formulação. Este processo assegura a obtenção de partículas estáveis e homogêneas, adequadas para aplicações que demandam controle de liberação e alta estabilidade. A Figura 8 apresenta a forma de preparação.

Figura 3: Preparação dos nanocápsulas do guaraná



Fonte: LSCN - Laboratório de síntese e caracterização de nanomateriais

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização estrutural dos compostos presentes no extrato de guaraná e nas nanocápsulas foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando o espectrômetro **Cary 630 FTIR (Agilent)**. As análises foram conduzidas em um espectrofotômetro FTIR, operando na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante. Foram adquiridos espectros com resoluçãopectral de 4 cm⁻¹, obtendo-se 32 varreduras para cada amostra.

Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A eficiência de encapsulamento e a caracterização óptica do extrato de guaraná e das nanocápsulas foram avaliadas por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu. As medições foram realizadas na faixa de 200 a 600 nm, utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico. As amostras foram preparadas dissolvendo-se 1 mL da solução de nanocápsulas em 10 mL de água destilada e realizando a leitura imediatamente após a preparação.

A eficiência de nanoencapsulamento foi determinada a partir das medidas de absorbância das soluções de guaraná puro e das nanocápsulas utilizando espectrofotometria UV-Vis. O cálculo foi realizado pela relação percentual entre a absorbância das nanocápsulas e a do guaraná puro, conforme a equação:

$$EEc = \left(\frac{\text{Absorbância das nanocápsulas}}{\text{Absorbância do material puro}} \right) \times 100 \quad (01)$$

Onde,

EEC = Eficiência da nanocápsulas

3.4. ELETRODEPOSIÇÃO PARÂMETROS DE QUALIDADE DO REVESTIMENTO

3.4.1. Eletrodeposição

A obtenção dos depósitos por eletrodeposição foi realizada sob condições de controle galvanostático, utilizando a fonte de alimentação Minipa MPS3005B para o fornecimento de corrente constante. A corrente aplicada foi monitorada em tempo real por meio de um multímetro digital modelo ET-208-2B, conectado em série ao circuito, conforme ilustrado na Figura 4. Durante o processo, os corpos de prova de aço atuaram como cátodo, servindo como a superfície de redução dos íons metálicos presentes na solução eletrolítica, o que resultou na formação do revestimento metálico desejado. Para a configuração do ânodo, foi utilizado um eletrodo inerte de grafite, que garantiu estabilidade no processo e evitou a introdução de impurezas no banho eletrolítico.

Adicionalmente, o banho eletrolítico foi mantido sob agitação constante para prevenir o surgimento de bolhas na superfície do substrato. Essa medida foi fundamental para assegurar a uniformidade do revestimento, minimizando defeitos que poderiam comprometer a qualidade e a eficácia do filme protetor formado durante a eletrodeposição.

Figura 4: Representação esquemática da célula de eletrodeposição



A densidade de corrente, expressa em mA/cm^2 , foi ajustada conforme a área individual de cada corpo de prova, previamente medida com o auxílio de

um paquímetro para garantir precisão. Os banhos eletrolíticos ácidos, a densidade de corrente aplicada foi mantida em 10 mA/dm², com um tempo de deposição de 17 minutos e 30 segundos, conforme a equação de Faraday. Essas condições foram estabelecidas para obter uma espessura teórica de 5 µm no depósito metálico, assegurando uniformidade e consistência na camada protetora formada sobre os substratos.

3.4.1. Parâmetros qualitativos do depósito

Teste de aderência

O teste de aderência aplicado foi realizado com base na norma ASTM-D3359, estabelecida pela American Welding Society, e consiste em uma análise qualitativa do revestimento metálico. O procedimento envolve a aplicação da parte adesiva de uma fita adesiva sobre a superfície revestida, garantindo sua total adesão ao revestimento. Após essa etapa, a fita é removida de forma única e rápida. O revestimento é considerado adequadamente aderente quando, após a remoção da fita, nenhuma parte significativa do revestimento é descolada ou transferida, indicando boa adesão ao substrato metálico. Para a realização do teste, foi utilizada a fita adesiva modelo SCOTCH-880, com 12 mm de largura, fabricada pela 3M

Eficiência de deposição

A eficiência de deposição é definida como o comparativo percentual entre a massa real depositada no substrato e a massa teórica calculada, permitindo avaliar a precisão e a eficácia do processo de eletrodeposição. Para determinar esse parâmetro, a deposição foi realizada em corpos de prova com área circular fixa, uma vez que esta configuração minimiza possíveis variações de área exposta e, consequentemente, reduz o montante de erro experimental. Essa abordagem garantiu maior confiabilidade nos resultados, permitindo uma análise mais precisa da relação entre os valores teóricos e práticos do depósito metálico.

A eficiência de deposição é calculada por:

$$E_f(\%) = [1 - (\frac{mt - me}{mt})] \times 100 \quad (2)$$

Onde m_t corresponde à massa teórica e m_e corresponde a massa real do depósito.

A massa depositada foi determinada pela diferença entre o peso do corpo de prova polido e seco, medido imediatamente antes da deposição, e o peso do mesmo corpo de prova após a deposição, previamente enxaguado com água destilada e seco. Para garantir alta precisão na medição, utilizou-se uma balança analítica Metler AB2004, reconhecida por sua elevada sensibilidade e confiabilidade. Este procedimento foi essencial para assegurar a exatidão dos valores de massa depositada, permitindo uma análise detalhada da eficiência do processo de eletrodeposição.

3.5. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da morfologia dos grãos de zinco foi realizada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), instrumento utilizado para a caracterização de superfícies em alta resolução. As amostras foram preparadas e posicionadas em um compartimento adequado no equipamento, permitindo a obtenção de imagens virtuais detalhadas da rede de grãos depositados. Essas imagens fornecem informações sobre a compactação, a uniformidade e as características estruturais do revestimento metálico.

Difração de Raio X

A técnica de difração de raios X foi empregada neste estudo com o objetivo de analisar a microestrutura dos corpos de prova, permitindo avaliar a influência do guaraná na estrutura cristalina do zinco. Por meio dessa técnica,

foi possível identificar quantitativamente as famílias de planos cristalográficos presentes no revestimento de zinco, fornecendo informações sobre quais planos são favorecidos durante a deposição. Essas informações são importantes para compreender os mecanismos responsáveis pela compactação dos grãos e pela resistência à corrosão do material.

O difratômetro que foi utilizado no processo de obtenção de dados foi BRUKER modelo D2 PHASER, utilizando a radiação CuK α (40 kV e 40 mA). Para identificar os picos do plano cristalográfico do zinco utilizou-se uma faixa de ângulo 2 θ .

Coeficiente de Textura

O coeficiente de textura tem como finalidade identificar as proporções dos planos que constituem camada protetora sobre o substrato, identificando estas componentes pode-se analisar a formação dos grãos, os crescimentos e a orientação dos átomos de zinco, bem como a resistência a corrosão (Ramanauskas, et al, 1996)

O coeficiente de textura é calculado seguindo as seguintes equações:

$$RTC = \frac{TC}{\sum_i TC(h_i k_i l_i)} \quad (3)$$

Onde TC é o coeficiente de textura do plano desejado e RTC, é o coeficiente relativo de textura

$$TC = \frac{R_1(hkl)}{R_2(h_0 k_0 l_0)} \quad (4)$$

R₁, corresponde a razão da intensidade do plano analisado pela soma de todas as intensidades dos picos dos planos de zinco obtidos no DRX, R₂ é a razão pela soma dos picos da amostra de pó padrão do zinco como referência.

$$R_1 = \frac{I(hkl)}{\sum_i I(h_i k_i l_i)} \quad (5)$$

Os planos cristalográficos servem como parâmetro para identificação da textura da película protetora, porem deve ser feita a análise conjunta com outros parâmetros para um resultado confiável, fatores como trincas e nucleação dos grãos devido aos aditivos podem interferir nos resultados.

Ensaios de Rugosidade

A análise de rugosidade dos revestimentos foi realizada para avaliar a influência das partículas de nanocápsulas de guaraná na uniformidade e compactação da superfície do zinco depositado. A rugosidade média (S_a) foi medida utilizando um Microscópio Confocal a Laser (LSCM), que permite a caracterização tridimensional da superfície com alta precisão.

As amostras foram preparadas previamente com lixamento progressivo, garantindo superfícies uniformes antes da deposição. Após a eletrodeposição, as amostras foram cuidadosamente enxaguadas com água destilada e secas em ambiente controlado para evitar contaminações ou alterações superficiais.

O equipamento foi configurado para varreduras em áreas de $500 \times 500 \mu\text{m}$, gerando mapas topográficos tridimensionais das superfícies. O parâmetro de rugosidade média foi calculado utilizando a equação:

$$S_a = \frac{1}{A} \int \int A |z(x,y)| dx dy \quad (06)$$

onde A representa a área de amostragem e z (x, y) é a altura da superfície em cada ponto medido. Para garantir precisão nos resultados, cada amostra foi analisada em triplicata, e os valores S_a de foram comparados entre as concentrações de ESG utilizadas (0,5%, 1%, 3% e 4% v/v).

Os resultados foram utilizados para determinar a uniformidade dos revestimentos, analisando o impacto das nanocápsulas de guaraná na redução de defeitos superficiais e na formação de uma camada protetora mais compacta.

O tamanho médio dos cristalitos:

O tamanho médio dos cristalitos é determinado por meio da análise de difração de raios X (DRX), utilizando a Equação de Scherrer. Inicialmente, os padrões de difração de raios X são obtidos para as amostras, identificando-se os picos característicos do material. Para cada pico, é medida a largura total na metade de sua altura (FWHM), em unidades de ângulo 2θ .

Os valores de FWHM observados são corrigidos para eliminar a contribuição instrumental, utilizando a fórmula:

$$\beta_{corrigida} = \sqrt{(\beta_{observada}^2 - \beta_{instrumental}^2)} \quad (07)$$

onde $\beta_{observada}$ representa a largura medida nos picos da amostra, e $\beta_{instrumental}$ é obtida a partir de um padrão de referência sem deformações.

Após a correção, os valores de FWHM são convertidos de graus para radianos, utilizando a relação:

$$\beta_{radianos} = \beta_{graus} \cdot (\pi / 180) \quad (08)$$

Para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos, utiliza-se a Equação de Scherrer, expressa como:

$$D = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta) \quad (09)$$

Na equação, D representa o tamanho médio do cristalito, K é o fator de forma assumido como 0,9, λ é o comprimento de onda da radiação de raios X utilizada (neste caso, Cu-K α , com $\lambda = 0,15406$ nm), β é a largura do pico corrigida (em radianos), e θ é o ângulo de Bragg correspondente ao pico, calculado como $\theta = 2\theta / 2$.

Consumo energético:

Através da eficiência de deposição pode-se calcular o consumo de energia no processo de deposição em KWH/ton, fator importante na indústria para analisar o consumo do processo.

A equação utilizada para o cálculo segue abaixo:

$$C = \frac{VM \cdot 8 \cdot 10^5}{10CE} \quad (10)$$

Onde,

C= consumo

VM= potencial médio

CE= eficiência deposição

3.6. PARÂMETROS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Ensaios de perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados para avaliar a resistência dos revestimentos eletrodepositados contra processos corrosivos. Após a etapa de eletrodeposição, os corpos de prova foram pesados individualmente em uma balança analítica de alta precisão para determinar sua massa inicial. Em seguida, as amostras foram imersas em uma solução de cloreto de sódio (NaCl) do fabricante Neon, com concentração de 0,5 mol/L por período de 24 horas, simulando condições de exposição a ambientes corrosivos.

Após esses períodos, as amostras foram transferidas para uma solução de ácido aminoacético (glicina), do fabricante Synth, na concentração de 62 g/L, onde permaneceram imersas por 8 minutos. Esse tratamento teve como objetivo remover o material oxidado formado na superfície do revestimento durante a exposição à solução salina, permitindo uma análise precisa da perda de massa referente apenas ao material depositado.

Posteriormente, os corpos de prova foram lavados com água destilada para remover qualquer resíduo da solução de limpeza e novamente submetidos ao processo de pesagem para determinar a massa final. Com os valores obtidos de massa inicial e final, foi possível calcular a perda de massa do revestimento e, consequentemente, determinar a taxa de corrosão utilizando uma equação padrão extraída da literatura (Oliveira Jr, 2018)

$$Cr = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \quad (11)$$

- CR é a taxa de corrosão ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$),
- Δm é a diferença de massa (g),
- A é a área exposta da amostra (m^2),
- t é o tempo de exposição (h).

A Figura 6 ilustra o procedimento realizado durante os ensaios de perda de massa, incluindo as etapas de exposição ao ambiente corrosivo e limpeza da superfície.

Figura 5: Ensaio de perda de massa



3.7. ANÁLISE ESTATISTICA

A análise estatística é uma ferramenta essencial para interpretar os resultados experimentais e validar as hipóteses propostas. No contexto deste estudo, o planejamento estatístico foi aplicado para avaliar a influência de diferentes concentrações de nanocápsulas de guaraná na taxa de corrosão dos revestimentos de zinco. Por meio do teste de ANOVA e do pós-teste de Tukey, foi possível identificar diferenças estatisticamente significativas entre os grupos avaliados, destacando o impacto positivo da concentração de 0,5% v/v na redução da taxa de corrosão em comparação a outras concentrações e ao banho sem aditivo. Essa abordagem permite uma compreensão detalhada dos efeitos dos aditivos, fornecendo subsídios sólidos para otimizar o desempenho do revestimento em ambientes corrosivos.

3.8. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

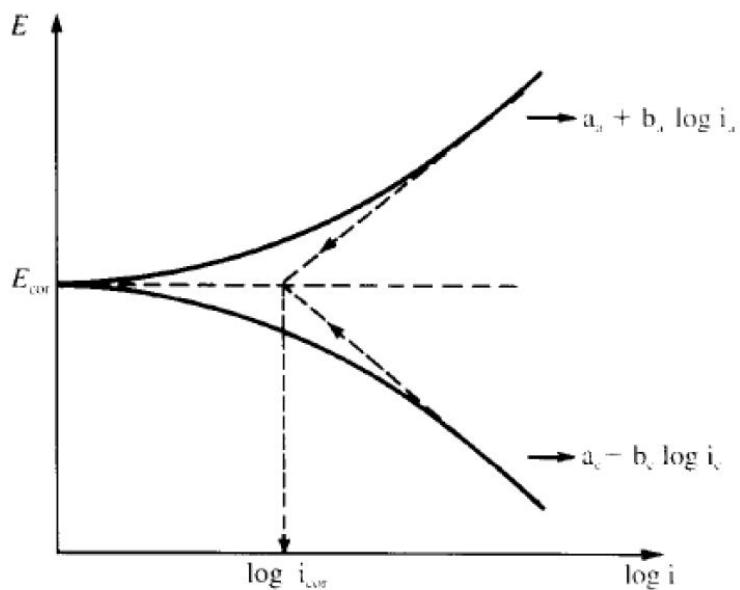
Resistência a polarização com análise das curvas de polarização potenciodinâmica:

Para confirmar os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa, novos corpos de prova foram preparados e a resistência à corrosão dos depósitos de zinco foi avaliada por meio de curvas de polarização potenciodinâmica em uma solução contendo 0,5 mol/L de NaCl. As curvas foram registradas utilizando um potenciómetro/galvanômetro EG&G 273, operando com uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Para a montagem do sistema eletroquímico, utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência e um cilindro de grafite como eletrodo auxiliar, garantindo condições adequadas para a análise eletroquímica.

As curvas de polarização potenciodinâmica permitem determinar a resistência à corrosão do revestimento a partir da análise das constantes de Tafel, tanto anódica quanto catódica. Esse método consiste em traçar tangentes à curva no potencial de corrosão e na densidade de corrente correspondente, fornecendo parâmetros quantitativos relacionados à taxa de corrosão. Essas

informações são fundamentais para entender os mecanismos de corrosão e a eficácia do revestimento em ambientes agressivos (Gentil, 2022). A Figura 7 apresenta o esquema das curvas de polarização obtidas, que ilustram o comportamento eletroquímico do revestimento nas condições testadas.

Figura 6: Curvas utilizada para obtenção da resistência a polarização



Fonte: (JESUS,2015) adaptado

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi aplicada para avaliar o comportamento eletroquímico das amostras revestidas, com foco na resistência à corrosão. O sistema eletroquímico foi montado com três eletrodos, sendo a amostra revestida o eletrodo de trabalho (WE), um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como referência e um eletrodo de grafite como auxiliar. A solução para os ensaios eletroquímicos utilizada foi NaCl a 0,5 mol/L, preparada para simular um ambiente agressivo comum em estudos de corrosão.

As medições foram realizadas após estabilização do potencial de circuito aberto (OCP). Uma perturbação de baixa amplitude (5 a 10 mV) foi aplicada em uma faixa de frequências variando de 100 kHz a 10 mHz, garantindo a análise

da resposta do material ao longo de diferentes regimes de frequência. Os dados obtidos foram registrados em diagramas de Nyquist e Bode, permitindo a visualização das propriedades eletroquímicas do revestimento e sua interação com o meio corrosivo.

O método de Nyquist é utilizado para avaliar a resistência à corrosão e a eficácia de revestimentos protetores. No diagrama de Nyquist, a resposta eletroquímica do sistema é representada graficamente com a resistência real (z_{real}) no eixo horizontal e a resistência imaginária ($z_{imag.}$) no eixo vertical. Esse formato fornece uma visão direta dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface entre o material e o eletrólito.

O método de Bode é uma ferramenta complementar para analisar a resposta de sistemas corrosivos em função da frequência. Nesse método, os dados de impedância são apresentados em dois gráficos distintos: um mostrando a magnitude da impedância ($|Z|$) em escala logarítmica no eixo vertical e a frequência em escala logarítmica no eixo horizontal, enquanto o outro exibe a fase do ângulo (θ) em função da frequência, também em escala logarítmica.

No gráfico de magnitude versus frequência, a análise permite identificar diferentes processos eletroquímicos associados a componentes do circuito equivalente. Em altas frequências, a impedância é dominada pela resistência de solução, que permanece constante. Em frequências intermediárias, a resposta é influenciada pela capacitância de dupla camada (C_{dL}) e pela resistência de transferência de carga (R_{ct}), que refletem as interações na interface metal/solução. Em baixas frequências, comportamentos adicionais, como a formação de filmes passivos ou fenômenos de difusão, podem ser observados.

O gráfico de fase (θ) versus frequência fornece informações sobre a dominância de comportamentos capacitivos ou resistivos em diferentes faixas de frequência. Um ângulo próximo de -90° indica que o sistema é predominantemente capacitivo, enquanto um ângulo próximo de 0° reflete um comportamento resistivo. Esses padrões ajudam a compreender os mecanismos de proteção fornecidos por revestimentos ou a evolução da corrosão na interface analisada.

A interpretação do gráfico se concentra em regiões específicas. O semicírculo principal, geralmente observado em frequências intermediárias, está associado à resistência de transferência de carga (R_{ct}) e à capacidade da dupla camada (C_{dl}). O diâmetro do semicírculo reflete a R_{ct} sendo que valores maiores indicam maior resistência à corrosão, enquanto valores menores sugerem maior suscetibilidade ao ataque corrosivo. Já na extremidade de alta frequência, observa-se a resistência de solução (R_s) que é um parâmetro estático do sistema.

A análise dos espectros foi conduzida utilizando modelos de circuitos equivalentes para estimar parâmetros como resistência de polarização, capacidade de dupla camada e resistência de transferência de carga. Esses dados forneceram insights sobre a eficiência do revestimento na proteção contra a corrosão. Além disso, replicações foram realizadas para garantir a confiabilidade dos resultados e identificar variações associadas ao sistema experimental.

Os resultados obtidos foram fundamentais para correlacionar a eficiência dos revestimentos com suas propriedades eletroquímicas. Essa abordagem reforça o papel da EIE como uma ferramenta indispensável na caracterização de revestimentos e no desenvolvimento de soluções inovadoras para mitigação da corrosão em aplicações industriais.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das nanocápsulas do guaraná

A análise do espectro UV-Vis do extrato de guaraná (Fig. 9), revelou características importantes relacionadas à presença de compostos bioativos, como polifenóis, catequinas e taninos, principais responsáveis pelas propriedades antioxidantes da planta. Uma banda de absorção proeminente foi identificada na região de 200–280 nm (UV-C), indicando a presença de estruturas aromáticas e conjugadas, que são típicas de compostos fenólicos. Essa região é comumente associada à absorção de radiação UV por ligações duplas conjugadas, características de flavonoides e outras moléculas antioxidantes (Ushirobira et al., 2004).

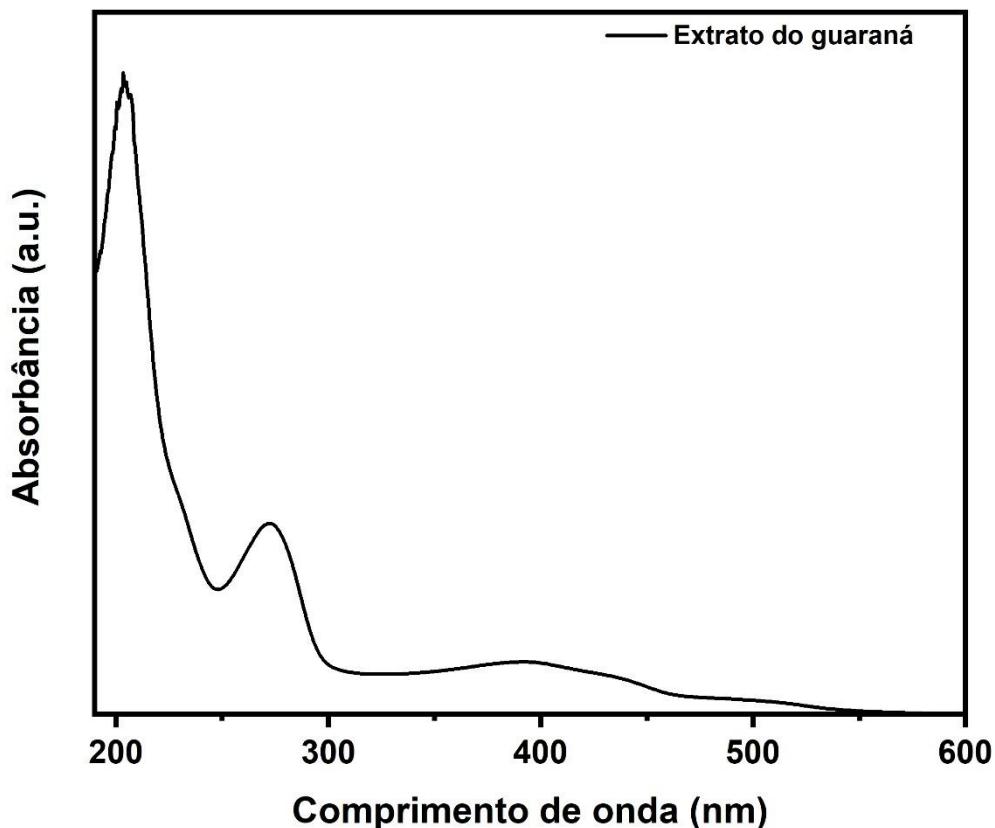
Adicionalmente, uma banda bem definida próximo a 270 nm foi observado, reforçando a presença de catequinas e flavonoides no extrato. Esses compostos são amplamente reconhecidos por sua capacidade de neutralizar radicais livres, conferindo ao guaraná sua funcionalidade em aplicações antioxidantes. A localização dessa banda é consistente com a literatura sobre compostos fenólicos extraídos de fontes naturais, como o guaraná (Ushirobira et al., 2004).

A curva espectral apresenta uma redução significativa na região acima de 300 nm, indicando baixa absorção na faixa do visível. Esse comportamento sugere que o extrato não possui alta concentração de pigmentos como carotenoides ou antocianinas, sendo predominantemente composto por polifenóis e alcaloides. A ausência de picos intensos na região do visível também indica um processo de extração eficiente, livre de interferências por compostos indesejados ou impurezas.

Por fim, o perfil espectral obtido pode ser utilizado como uma referência para o controle de qualidade do extrato de guaraná, servindo como uma “impressão digital” de sua composição. Essa análise permite garantir a presença dos compostos bioativos desejados, fundamentais para aplicações industriais, farmacêuticas e cosméticas, além de fornecer uma base sólida para estudos

complementares de identificação e quantificação de componentes por técnicas como HPLC.

Figura 7: Espectro UV-Vis do extrato de guaraná

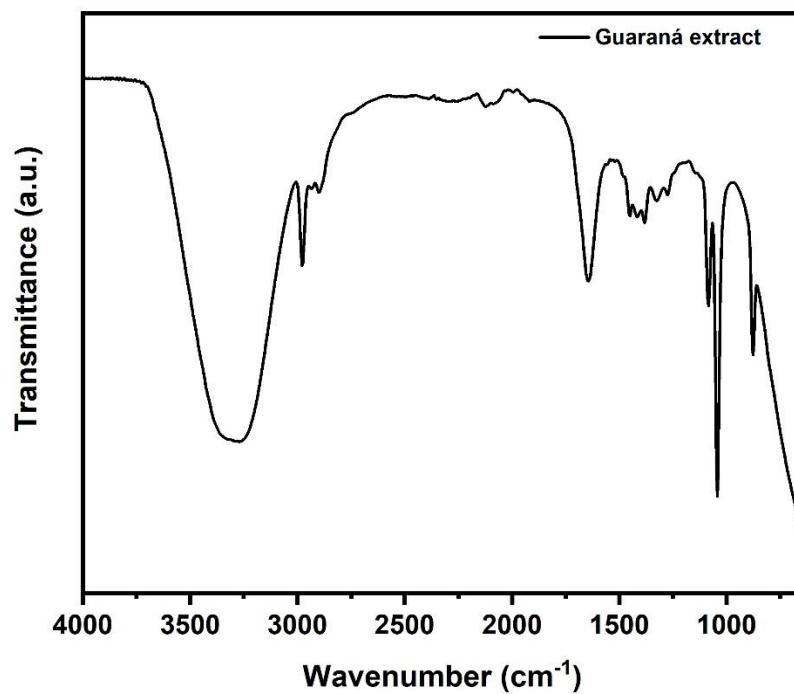


A análise do espectro de FTIR (Infravermelho com Transformada de Fourier) permitiu identificar os principais grupos funcionais presentes nos compostos bioativos da amostra (Figura 10). Na região de $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, foi observada uma banda larga e intensa, atribuída ao estiramento das ligações O-H, característica de hidroxilas presentes em compostos fenólicos, como catequinas e taninos, que estão diretamente associados às propriedades antioxidantes do extrato. Na região de $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, foram identificadas bandas menores relacionadas ao estiramento das ligações C-H de grupos metil (CH_3) e metíleno (CH_2), típicos de ácidos graxos e compostos orgânicos aromáticos.

Uma banda pronunciada na região de 1600–1700 cm⁻¹ foi associada ao estiramento de carbonilas (C=O), indicando a presença de flavonoides e alcaloides, compostos bioativos essenciais. Na faixa de 1000–1300 cm⁻¹, as bandas observadas foram relacionadas ao estiramento das ligações C-O e C-OH, comuns em álcoois e éteres, além de possíveis polissacarídeos. Já a região abaixo de 900 cm⁻¹ apresentou picos correspondentes a vibrações fora do plano de ligações C-H, típicos de estruturas aromáticas como as encontradas em polifenóis e taninos.

Esse perfil espectral apresenta indícios de compostos bioativos relevantes no extrato de guaraná, como flavonoides, taninos e ácidos fenólicos. Esses resultados corroboram as propriedades antioxidantes atribuídas ao extrato, destacando seu potencial para aplicações em formulações farmacêuticas, cosméticas e alimentícias. A composição química evidenciada reforça a versatilidade do guaraná como um recurso natural rico em compostos funcionais.

Figura 8: Espectro de FTIR do extrato de guaraná



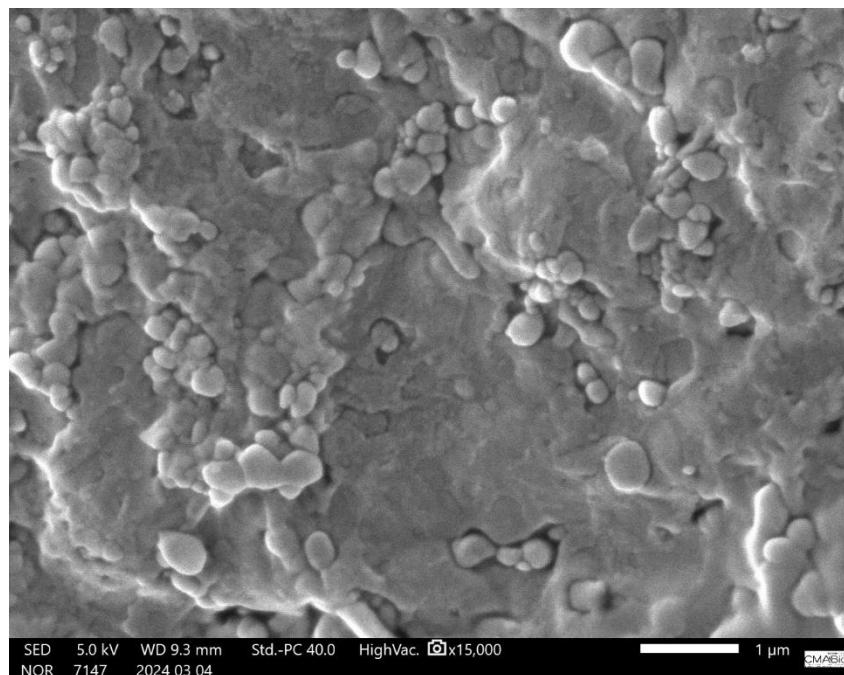
A imagem do guaraná nanoencapsulado na Figura 11, permite verificar características sobre a morfologia e a eficiência do processo de encapsulamento. Observando a micrografia, é possível identificar que as nanocápsulas apresentam uma morfologia esférica e superfície homogênea, indicando um processo de síntese bem-sucedido. A forma esférica é típica de nanocápsulas obtidas pelo método de nanoprecipitação, que favorece a formação de partículas com alta uniformidade (Domingues et al., 2008).

O tamanho das nanocápsulas, que geralmente varia entre 200 e 300 nm, pode ser estimado a partir da imagem. Essa faixa de tamanho é ideal para aplicações farmacêuticas e cosméticas, pois favorece a estabilidade coloidal e a biodisponibilidade dos compostos bioativos. Além disso, a distribuição de tamanho uniforme observada na imagem sugere que não há formação significativa de aglomerados, o que é desejável para garantir a eficácia do sistema de liberação controlada. (Domingues et al., 2008).

A ausência de irregularidades ou defeitos superficiais nas nanocápsulas indica que o extrato de guaraná foi eficientemente incorporado à matriz polimérica, composta pelo polímero policaprolactona (PCL). Essa eficiência de encapsulamento é essencial para proteger os compostos fenólicos e alcaloides do guaraná, como a cafeína e as catequinas, contra degradação oxidativa e aumentar sua estabilidade ao longo do tempo.

Comparando com informações com a literatura científica, a imagem corrobora a eficiência do método utilizado, alinhando-se com resultados de outros estudos que empregam técnicas similares de encapsulamento para extratos naturais. A morfologia esférica e a uniformidade das nanocápsulas são indicadores positivos que apontam para um potencial elevado de aplicação em sistemas de liberação controlada, melhorando as propriedades funcionais do guaraná.

Figura 9: Micrografia do guaraná encapsulado junto com o Oliver 1000



Os resultados da análise de Fluorescência de Raios X (FRX) da Tabela 5 do guaraná revelaram uma composição química rica, destacando componentes principais e suas concentrações. Observou-se uma predominância de sílica (SiO_2), óxidos de cálcio (CaO), alumínio (Al_2O_3), potássio (K_2O) e fósforo (P_2O_5), que são comuns em materiais de origem vegetal. Esses elementos estão associados à estrutura química da matriz orgânica do guaraná, além de contribuírem para suas propriedades bioquímicas e funcionais.

O alto valor de perda ao fogo, superior a 97%, indica que a maior parte da amostra é composta por matéria orgânica e volátil, característica típica de extratos naturais. Essa propriedade reflete a complexidade química do guaraná, que inclui compostos mencionados anteriormente, além de pequenas proporções de minerais inorgânicos, como magnésio (MgO) e ferro (Fe_2O_3), que aparecem em concentrações traço.

Os óxidos detectados, como Al_2O_3 e MgO , podem desempenhar papel importante nas propriedades antioxidantes do guaraná, reforçando a estabilidade térmica e química do material (Gemelli 2013). O potássio (K_2O), um elemento essencial encontrado em concentração relevante, está relacionado à

atividade biológica do guaraná, especialmente em sua funcionalidade como suplemento natural. Por outro lado, a baixa presença de metais pesados, como chumbo (PbO) e cromo (Cr_2O_3), reflete a pureza do material analisado.

Tabela 6: Fluorescência de Raios X guaraná

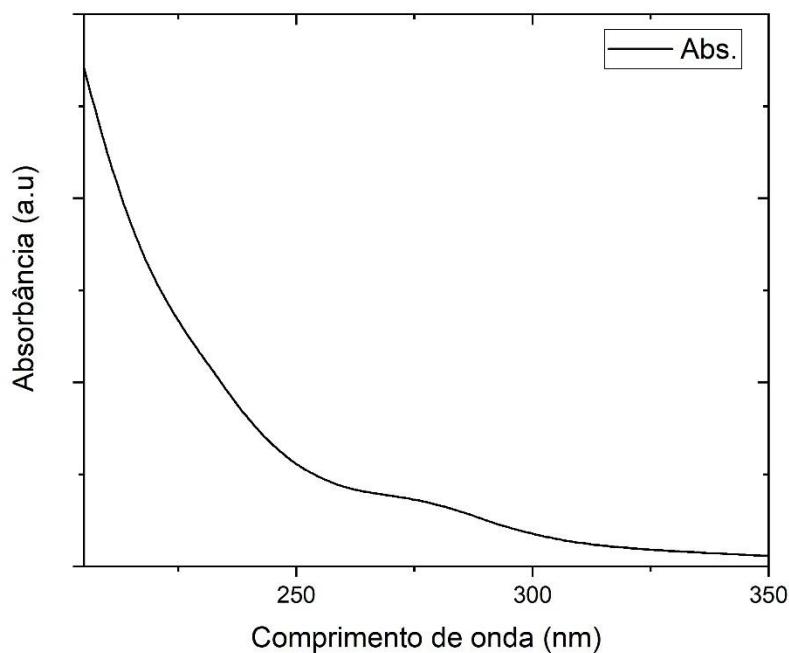
Componente	Concentração (%)
Al_2O_3	0,383
CaO	0,487
Fe_2O_3	<0,05
K_2O	0,918
MgO	0,112
MnO	<0,05
Na_2O	<0,05
P_2O_5	0,211
SiO_2	0,478
TiO_2	<0,05
BaO	<0,05
Co_2O_3	<0,05
Cr_2O_3	<0,05
PbO	<0,05
SrO	0,054
ZnO	<0,05
ZrO_2/Hf	<0,05
Perda ao Fogo	97,417

A estabilidade térmica e a perda ao fogo são parâmetros importantes para caracterizar o material analisado. A alta perda ao fogo, superior a 97%, indica que a maior parte do guaraná é composta por matéria orgânica e volátil, como compostos fenólicos, alcaloides e taninos, que são degradados ou vaporizados em temperaturas elevadas. Apesar disso, os óxidos inorgânicos detectados, como Al_2O_3 e MgO , apresentam alta estabilidade térmica, resistindo à decomposição mesmo sob condições de calor intenso. Essa estabilidade é relevante em processos industriais que envolvem calor moderado, nos quais os óxidos podem contribuir para proteger parcialmente os compostos orgânicos ou manter a integridade estrutural do material. Assim, enquanto a perda ao fogo reflete a volatilização da fração orgânica, a estabilidade térmica dos óxidos

remanescentes garante propriedades úteis em aplicações específicas (Gutiérrez, et al., 2017).

A Figura 10, correspondente à absorbância das nanocápsulas, nota-se uma diminuição significativa na intensidade da absorbância em comparação com o extrato puro. Esse fenômeno pode ser atribuído ao processo de nanoencapsulamento, no qual os compostos ativos do guaraná ficam aprisionados dentro das estruturas poliméricas, reduzindo sua exposição direta à luz. A redução da absorbância também pode indicar que parte dos compostos foi protegida da degradação ou interações indesejadas com o meio externo, mantendo sua estabilidade dentro da matriz nanoestruturada.

Figura 10 Eficiência de encapsulamento



sua retenção dentro das nanopartículas, auxiliando na avaliação do desempenho do sistema desenvolvido.

Os resultados indicaram uma eficiência variando entre **81,27% e 94,53%**, dependendo do comprimento de onda analisado. Esse alto grau de encapsulamento sugere uma incorporação eficiente dos compostos do guaraná na matriz polimérica."

4.2 Análise de eletrodeposição

Durante o processo de eletrodeposição, inicialmente tentou-se utilizar o pH recomendado pela indústria. No entanto, os testes de aderência do zinco revelaram resultados insatisfatórios. Estudos prévios envolvendo outros tipos de aditivos indicaram que, em banhos contendo cloreto de amônio, a deposição ideal ocorre em um pH próximo de 2,4. Com base nessa constatação, todos os banhos eletrolíticos foram configurados para atingir esse valor desde o estágio inicial. Para ajustar o pH com precisão, foi adicionada uma quantidade controlada de ácido clorídrico, com o monitoramento contínuo realizado por meio de um pHmetro, garantindo condições adequadas para o processo (Figura 12).

Figura 11: Corpo de prova PH 2,4(Esq.) e PH 5,0 (Dir.)



A Tabela 6, demonstra que a utilização de nanocápsulas, não influencia diretamente na condutividade do banho, a diferença da adição tem uma pequena alteração na condutividade, porém é perceptivo que a concentrações maiores a condutividade tende a cair.

Tabela 7: Dados eletroquímicos dos banhos

Banho (v/v)	PH	Condutividade (mV)	Temperatura °C
Sem nanocápsulas	2,4	298,9	23,7
0,5%	2,4	323,8	24
1,0%	2,4	318,2	23,7
3,0%	2,4	301,8	24,2
4,0%	2,4	240,7	24,1

4.3. Ensaios perda de massa

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, a concentração de nanocápsulas de guaraná de 0,5% v/v demonstrou a menor taxa de corrosão em comparação com todas as outras concentrações testadas.

Observou-se que, ao aumentar a concentração de nanocápsulas no banho eletrolítico, houve uma tendência de elevação na taxa de corrosão. Essa constatação foi mais evidente no banho contendo 4,0% de nanocápsulas, cujas taxas de corrosão se aproximaram dos valores obtidos em amostras sem aditivo. Esse comportamento sugere que concentrações elevadas de nanocápsulas podem resultar em aglomeração de partículas, comprometendo a uniformidade e a eficácia do revestimento protetor.

Tabela 8: Ensaio de perda de massa 24 hs em 0,5mols NaCl

Aditivo (V/V)	Tx. Corrosão Máx. mm/ano	Tx. Corrosão Min mm/ano	Taxa média	Des. Padrão
Sem aditivo	0,255	0,243	0,249	0,008
0,5%	0,082	0,075	0,078	0,004
1,0%	0,216	0,189	0,203	0,018
3,0%	0,149	0,149	0,149	0,000
4,0%	0,389	0,273	0,331	0,082

4.4. Análise estatística

O ANOVA revelou um valor de $F=12,836$ e um p-valor de 0,0077, indicando que as diferenças entre as médias das taxas de corrosão dos grupos são estatisticamente significativas ($p<0,05$). Isso sugere que as concentrações de nanocápsulas de guaraná têm um impacto significativo na taxa de corrosão, reforçando a importância da escolha da concentração ideal para maximizar a proteção do revestimento.

Embora confirme a existência de diferenças significativas entre os grupos, ele não especifica quais concentrações diferemumas das outras. Para identificar essas diferenças, foi necessário realizar o pós-teste de Tukey, que permitiu comparações par a par entre as médias. Essa abordagem sequencial combina o poder do ANOVA para detectar variações gerais com a capacidade do teste de Tukey para fornecer detalhes específicos sobre quais concentrações apresentam diferenças relevantes (Tabela 8)

Tabela 9: Pós-teste de Tukey

Group 1	Group2	Mean Difference	p-adj	Lower	Upper	Reject
0,50%	1,00%	0.124	0.102	-0.028	0.276	False
0,50%	3,00%	0.070	0.436	-0.081	0.222	False
0,50%	4,00%	0.252	0.006	0.100	0.404	True
0,50%	0%	0.170	0.032	0.018	0.322	True
1,00%	3,00%	-0.053	0.647	-0.205	0.098	False
1,00%	4,00%	0.128	0.091	-0.023	0.280	False
1,00%	0%	0.046	0.740	-0.105	0.198	False
3,00%	4,00%	0.182	0.024	0.029	0.334	True
3,00%	0%	0.1	0.197	-0.052	0.252	False
4,00%	0%	-0.082	0.322	-0.234	0.070	False

O teste de Tukey revelou diferenças estatisticamente significativas entre algumas concentrações de nanocápsulas de guaraná e o banho sem aditivo, bem como entre diferentes concentrações de aditivo. A concentração de 0,5% apresentou um desempenho superior, com uma diferença média na taxa de corrosão de 0,1705 mm/ano em relação ao banho sem aditivo ($p=0,0322$) e de 0,2525 mm/ano em relação à concentração de 4,0% ($p=0,0061$), ambas consideradas estatisticamente significativas. Adicionalmente, a concentração de 3,0% também demonstrou uma diferença significativa em relação à de 4,0%, com uma redução média na taxa de corrosão de 0,182 mm/ano ($p=0,0248$).

Por outro lado, não foram observadas diferenças entre 0,5% e 1,0% ($p=0,1028$) ou entre 0,5% e 3,0% ($p=0,436$). Além disso, concentrações como 1,0% e 3,0% não diferiram significativamente do banho sem aditivo, com valores de $p=0,7404$ e $p=0,1974$, respectivamente. Esses resultados sugerem que a concentração de 0,5% é a mais eficiente para reduzir a taxa de corrosão, enquanto concentrações mais altas, como 4,0%, comprometem a uniformidade do revestimento, resultando em desempenho inferior.

4.5. Avaliação dos depósitos

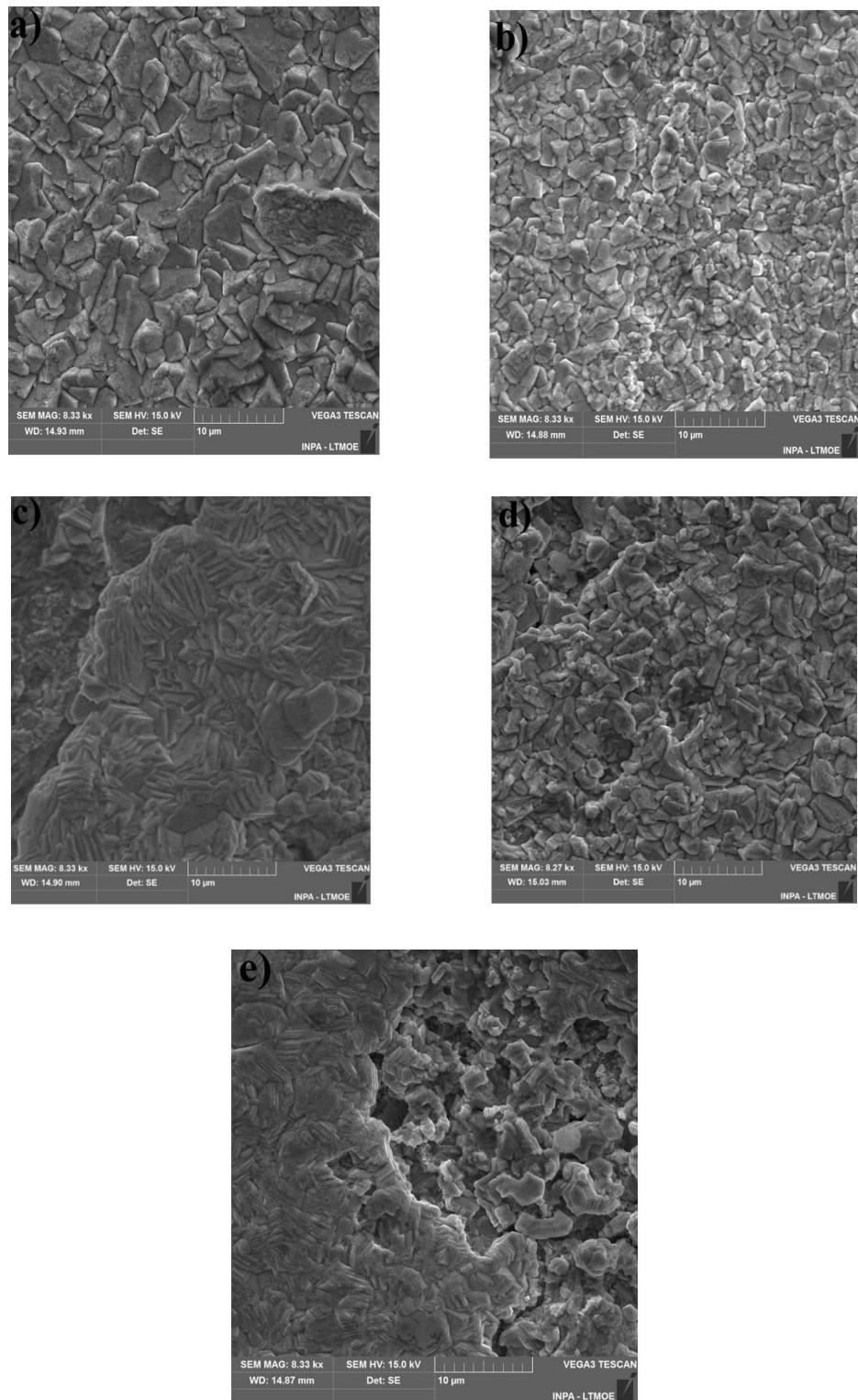
Efeito das partículas de extrato de semente de guaraná encapsulado (ESG) na morfologia do revestimento de Zn:

A imagem do revestimento obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de partículas de EESG é apresentada na Figura 13. Na ausência de EESG, o revestimento apresenta cristais hexagonais de zinco paralelos ao substrato, o que é típico do Zn depositado por eletrodeposição na ausência de aditivos (SAJJADNEJAD et al., 2015). O tamanho dos grãos é menor, e o revestimento torna-se mais compacto com a adição de 0,5 % v/v de EESG (Figura 13-b). É possível que as nanopartículas, assim como as nanopartículas de TiO₂ (XIA et al., 2009), atuem como sítios de nucleação heterogênea no revestimento de Zn. Esse efeito das nanopartículas de guaraná aumenta a taxa de nucleação, resultando no refinamento dos grãos do revestimento de Zn.

Conforme observado na Introdução, o refinamento dos grãos promove a nucleação ao mesmo tempo em que controla o crescimento, favorecendo a formação de um revestimento mais compacto, como observado na Figura 13-b. No entanto, com o aumento do teor de EESG para concentrações superiores a 1 % v/v, o efeito da adição desse aditivo no tamanho dos grãos e no nível de compactação do revestimento não é claro. Com a adição de 4,0 % v/v de EESG, como pode ser visto na Figura 13-e, há uma diminuição significativa na uniformidade, com a presença de duas regiões distintas. Uma delas é caracterizada por um aglomerado de cristais hexagonais, e a outra por cristais com uma forma não bem definida, além de um maior espaçamento entre eles. O efeito da adição de EESG a partir de 0,5 % v/v na morfologia do revestimento de Zn pode estar relacionado ao maior aglomerado das partículas de EESG.

A partir da adição de 1 % v/v de partículas de EESG (Figura 13-c), também é observada uma mudança na orientação dos cristais hexagonais. Eles começam a se orientar perpendicularmente ao substrato. É possível que a presença de partículas de EESG nas superfícies laterais do revestimento ocorra, o que diminui a concentração de íons Zn²⁺ nessa região em relação à superfície superior do revestimento, resultando em um crescimento na direção perpendicular à superfície (XIA et al., 2009).

Figura 12: Imagem da superfície do depósito de Zn com: a) ausência de partículas; b) 0,5 % v/v de partículas; c) 1,0 % v/v de partículas; d) 3,0 % v/v de partículas; e) 4,0 % v/v de partículas de EESG



A Figura 14 apresenta as imagens em seção transversal do revestimento na ausência e na presença de partículas de ESG. Observa-se uma presença significativa de poros no revestimento sem ESG, o que é consistente com os resultados de Hasan et al. 2019, que também encontraram uma presença significativa de poros na seção transversal do revestimento de zinco. Esses autores atribuem essa presença à evolução de gás hidrogênio no substrato catódico durante a eletrodeposição de Zn.

Com a adição de partículas de ESG, a presença de poros diminui, tornando o revestimento mais compacto, sendo esse efeito mais significativo com a adição de 0,5 % v/v de ESG (Fig. 14b). Embora não seja possível localizar as partículas de ESG nas imagens de seção transversal, a redução de poros devido à adição dessas partículas mostra que elas afetam a estrutura ao longo de todo o revestimento. É possível que a redução de poros esteja relacionada ao aumento da taxa de nucleação causado pelo papel das partículas de ESG como sítios de nucleação durante a eletrodeposição de Zn e que esse efeito ocorre em todo o revestimento.

A elevação dos sítios de nucleação resulta na diminuição da distância entre eles, o que possibilita a formação de uma paisagem superficial menos intensa e, consequentemente, uma superfície mais uniforme. A redução da presença de poros no revestimento de zinco com a adição de partículas de ESG pode estar relacionada ao efeito dessas partículas em inibir a reação de evolução de hidrogênio. Considerando que os defeitos superficiais do revestimento atuam como sítios de absorção de hidrogênio (XIA et al., 2009), uma superfície mais uniforme, com menor presença desses defeitos devido à incorporação de partículas de ESG, pode, portanto, inibir a reação de evolução de hidrogênio.

Consequentemente, a inibição da presença de poros com a adição de partículas de ESG demonstra que essas partículas afetam a estrutura ao longo de todo o revestimento. Em trabalhos futuros, pesquisas adicionais serão conduzidas para elucidar o mecanismo pelo qual as partículas de ESG influenciam a formação dos revestimentos. Isso envolverá uma análise mais aprofundada da morfologia em seção transversal de revestimentos contendo partículas de ESG. Lamelas serão preparadas utilizando técnicas de Feixe de

Íons Focado (FIB) e examinadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).

Com relação à orientação dos cristais de zinco ao longo da seção transversal do revestimento, a Fig. 14-a indica que, no zinco puro, a orientação dos cristais em relação ao substrato não é clara. No entanto, a Fig. 14-c mostra que, com a adição de 1 % v/v de partículas de ESG, há uma maior presença de cristais de zinco orientados na direção perpendicular ao substrato, como ocorre na superfície do revestimento (Fig. 14c).

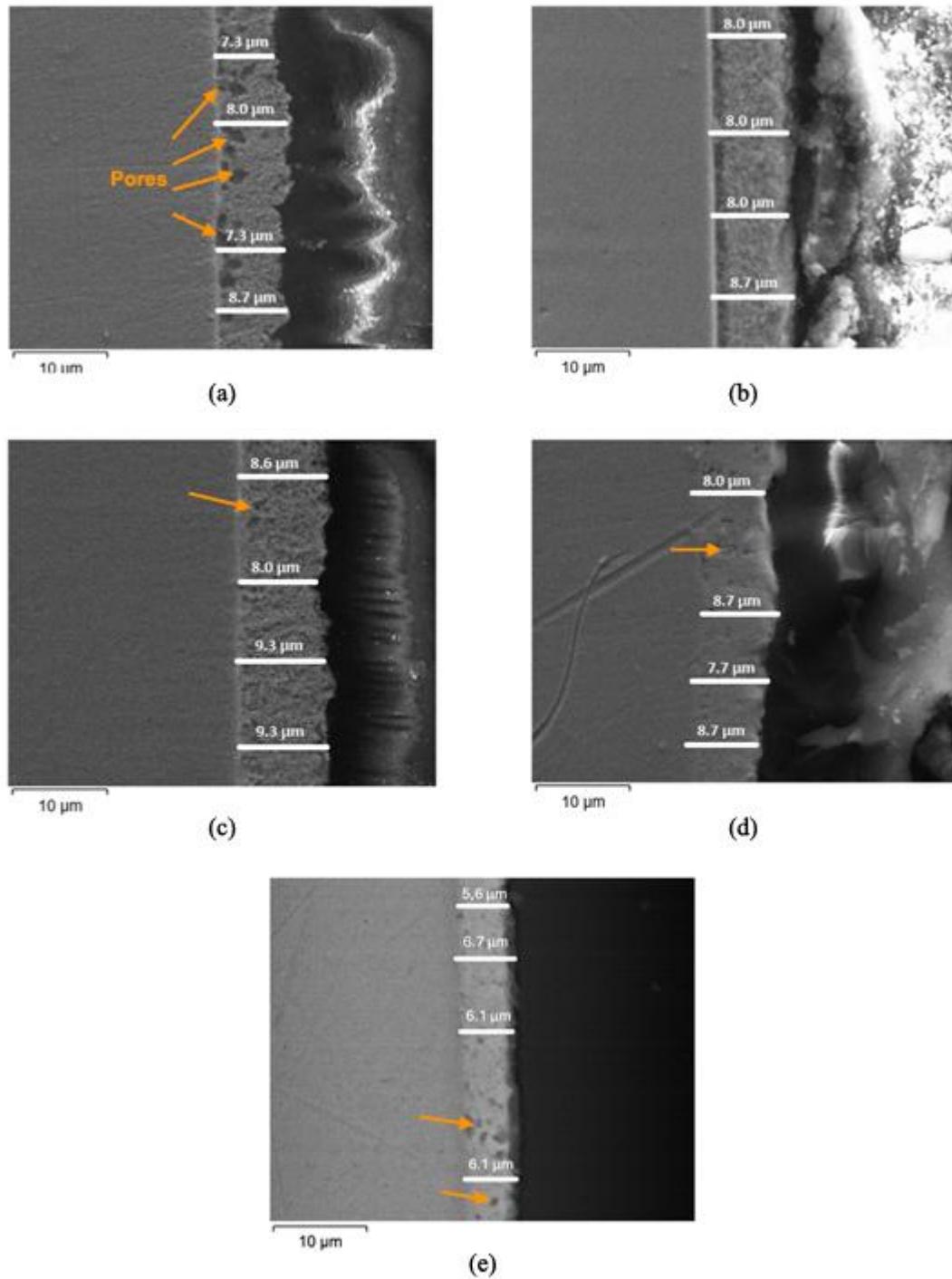
Além disso, a partir das imagens de seção transversal na Fig. 14, a espessura média do revestimento foi obtida com base em quatro medições realizadas em posições aleatórias. Verificou-se (KARIM et al., 2021) que a adição de nicotinato de metila (MN) reduz a espessura média do revestimento de zinco de (9,24 μm para 6,20 μm). Esse efeito é atribuído à adsorção do aditivo, que bloqueia os sítios ativos na superfície do eletrodo, inibindo assim a formação de núcleos de Zn. No entanto, esse efeito não é observado com a adição de partículas de ESG até uma concentração de 3 % v/v.

A espessura média do revestimento de Zn puro e dos revestimentos contendo 0,5 % v/v, 1 % v/v, 3 % v/v e 4 % v/v de partículas de ESG foi de 7,6 μm (7,3 μm a 8,7 μm), 7,4 μm (8,0 μm a 8,7 μm), 8,0 μm (8,0 μm a 9,3 μm), 7,5 μm (7,7 μm a 8,7 μm) e 6,1 μm (5,6 μm a 6,7 μm), respectivamente.

Esses resultados indicam que, até uma concentração de 3 % v/v, a espessura média varia entre 7,4 μm e 8,0 μm , sem uma tendência clara na variação da espessura do revestimento com a quantidade de ESG. Esse comportamento também foi observado por Rekha et al., 2019 em relação à adição de GO (óxido de grafeno) no revestimento de zinco. No entanto, com a adição de 4 % v/v, há uma diminuição significativa na espessura do revestimento de zinco.

É possível que esse comportamento esteja relacionado a um maior aglomerado das partículas de ESG nessa concentração no banho de deposição, o que reduz a adsorção eletrostática dessas partículas na superfície catódica, resultando em uma diminuição na espessura do revestimento (KARIM et al., 2021).

Figura 13: Imagens do Microscópio eletrônico de varredura em seção transversal do depósito de Zn de: a) ausência de partículas; b) 0,5 % v/v de partículas; c) 1,0 % v/v de partículas; d) 3,0 % v/v de partículas; e) 4,0 % v/v de partículas de ESG. As setas laranjas indicam poros nos revestimentos.



O efeito da adição de partículas de EESG na morfologia do revestimento de Zn também foi analisado por meio da obtenção da rugosidade dos revestimentos. A Tabela 9 apresenta os valores de rugosidade obtidos por microscopia confocal dos depósitos de Zn na ausência e na presença de diferentes teores de partículas de EESG. Esses resultados mostram que a adição das nanopartículas reduz a rugosidade do revestimento até um teor de 3,0 % v/v. O menor valor de rugosidade corresponde ao revestimento obtido na presença de 0,5 % v/v, indicando que existe um teor ideal de partículas no qual a rugosidade é mínima.

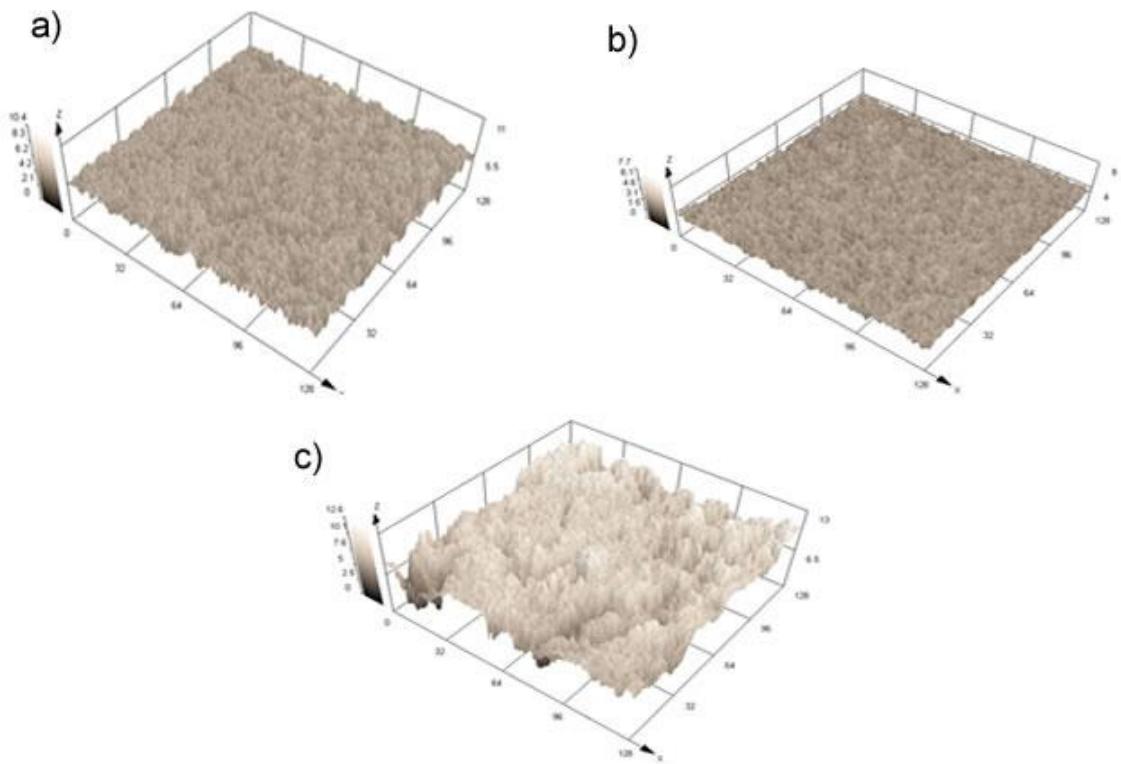
Tabela 10: Parâmetro de rugosidade do depósito de Zn na ausência e na presença de diferentes concentrações de partículas de EESG

Concentração de nanopartículas (%v/v)	Valor mínimo [μm]	Valor máximo [μm]	Valor médio [μm]
0,0	3,19	3,62	3,41
0,5	2,11	2,27	2,22
1,0	2,41	2,70	2,53
3,0	2,81	3,09	2,92
4,0	3,65	3,99	3,78

O parâmetro de rugosidade corresponde à média aritmética do valor absoluto do desvio da superfície acima e abaixo do plano médio dentro da área de amostragem.

A Figura 14 apresenta imagens típicas dos depósitos de Zn obtidas por meio de um microscópio confocal. Essas imagens indicam que os depósitos exibem uma morfologia do tipo duna e que a presença de nanopartículas altera essa morfologia. A adição de 0,5 % v/v de partículas (Figura 15-b) resulta em um aumento na largura dos picos, indicando uma superfície menos rugosa (KARIM et al., 2021). No entanto, a imagem correspondente à adição de 4,0 % v/v de partículas mostra uma superfície mais irregular e, consequentemente, mais rugosa (Figura 15-c).

Figura 14: Imagens topográficas tridimensionais de microscopia confocal dos depósitos de Zn obtidos na ausência e na presença de várias concentrações de partículas de EESG. Onde: a) ausência de partículas; b) 0,5 % v/v de partículas; c) 4,0 % v/v de partículas



A redução da rugosidade com a adição de nanopartículas também foi observada em um trabalho anterior (BORGES et al., 2023), sobre a adição de nanocristais de fibra de sisal ao revestimento de Zn-Ni. Também foi constatado (KARIM et al., 2021) que a adição de pequenas quantidades de nanopartículas de óxido de grafeno (GO) reduz a rugosidade do revestimento de Ni. No entanto, para um teor de GO superior a 0,02 % em peso, a rugosidade aumenta.

O efeito causado pela redução da rugosidade devido à adição de nanopartículas pode estar relacionado ao desempenho dessas nanopartículas como sítios de nucleação. O aumento dos sítios de nucleação resulta em uma diminuição da distância entre eles, o que permite a formação de uma paisagem superficial menos pronunciada e, consequentemente, com menor rugosidade. Também é possível que o pequeno tamanho das nanopartículas de EESG

permita que elas preencham defeitos superficiais, resultando em uma redução da rugosidade.

O aumento da rugosidade com o aumento do teor de partículas além de 0,5 % v/v pode estar relacionado ao maior aglomerado de partículas, que resulta em um aumento da distância entre os sítios de nucleação. Isso favorece o caminho de difusão seletiva dos íons metálicos, implicando no crescimento seletivo do revestimento e, consequentemente, em maior rugosidade (KARIM et al., 2021). Com a adição de 4,0 % v/v de partículas, o nível de aglomerado das partículas foi suficientemente alto para aumentar a rugosidade do revestimento em relação ao revestimento obtido na ausência de partículas.

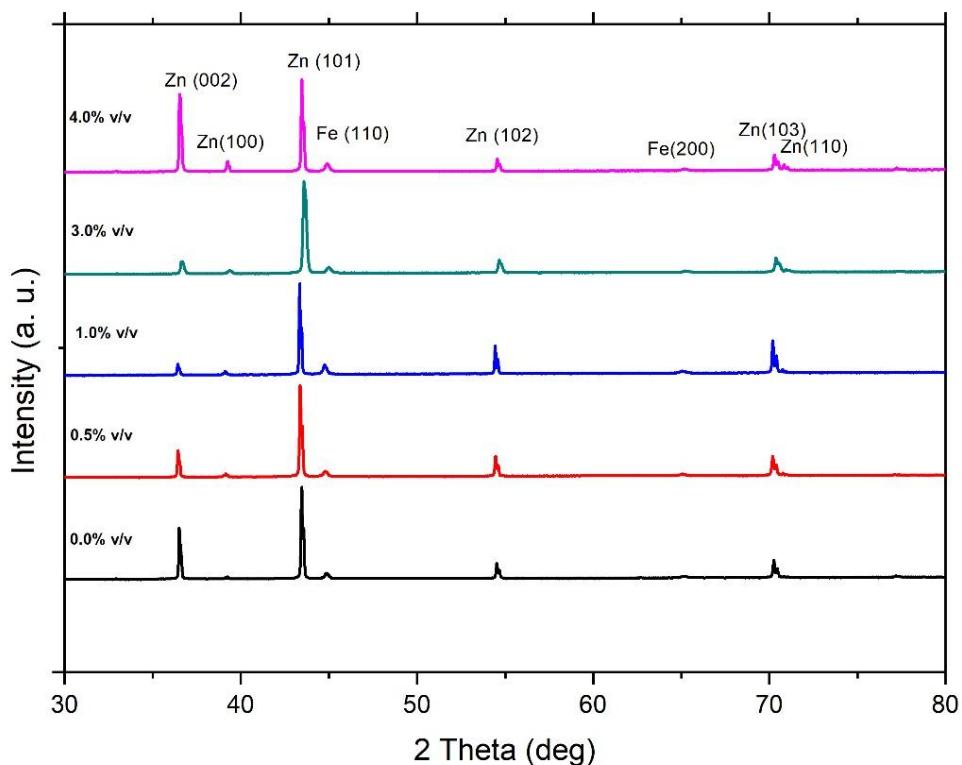
Também é possível que o nível de aglomerado das partículas tenha sido suficiente para impedir que elas prenchessem os defeitos superficiais dos revestimentos, além de introduzirem defeitos como poros (TSONGAS et al., 2019).

Os resultados de rugosidade são consistentes com as imagens do Microscópio eletrônico de varredura., mostrando que o revestimento com menor rugosidade é mais compacto e liso (Figura 13-b), enquanto o revestimento com maior rugosidade apresenta menor uniformidade (Figura 13-e).

Avaliação da estrutura física do revestimento de Zn:

O efeito da adição de partículas de EESG ao banho de deposição na difração de raios X do revestimento de zinco é mostrado na Fig. 16. Na presença de picos estreitos, os difratogramas indicam que todos os revestimentos são cristalinos. Os valores de 2θ dos picos relacionados ao revestimento de zinco obtidos do banho sem EESG (Fig. 16-a) estão em boa concordância com os valores padrão (JCPDS 4-0831). O depósito de Zn geralmente não cobre completamente o substrato de aço, causando a formação de fissuras no depósito, o que explica a presença de picos em $2\theta = 45^\circ$, and $2\theta = 65^\circ$, que correspondem ao Fe.

Figura 15: Padrões de DRX dos revestimentos obtidos na ausência e na presença de várias concentrações de partículas de EESG. Onde: (a) 0 % v/v; (b) 0,5 % v/v; (c) 1,0 % v/v; (d) 3,0 % v/v; e (e) 4,0 % v/v.



Para analisar o efeito da adição de EESG na orientação cristalográfica do zinco, o coeficiente de textura relativa (RTC, %) foi calculado para cada um dos picos do padrão de difração. Os valores correspondentes de RTC estão apresentados na Tabela 10. Planos preferenciais são aqueles com RTC superior a 12,5% (SHEN et al., 2018).

Portanto, os resultados na Tabela 10 indicam que, na ausência de EESG, a textura de crescimento preferencial ocorre ao longo dos planos cristalográficos (101), (102), (103), (110) e (002). No entanto, com a adição de EESG, o número de planos preferenciais diminui, com a exclusão do plano (110) em todas as amostras contendo EESG e do plano (002) nas amostras contendo 1 % v/v e 3,0 % v/v.

Tabela 11: Coeficiente de textura relativa do depósito de Zn obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de EESG.

Coeficiente de textura relativa (CTR)					
Plano (h,k,l)	0,0%	0,50%	1,0%	3,0%	4,0%
101	22%	25%	20%	30%	19%
002	24%	15%	6%	10%	31%
100	3%	4%	5%	6%	8%
102	16%	22%	26%	19%	13%
103	20%	24%	33%	25%	18%
110	15%	9%	11%	11%	11%

Ao obter o CTR, é possível determinar como a presença do nanoencapsulamento afeta a densidade de empacotamento dos planos cristalográficos do zinco. Em um plano com maior densidade de empacotamento, a energia de ativação para dissolução é mais alta, o que tende a favorecer a resistência à corrosão (RAMANAUSKAS et al., 2003). A densidade de empacotamento dos planos cristalográficos do zinco aumenta na seguinte ordem: (h 0 l) (plano piramidal) < (h 0 0) (plano prismático) < (h k 0) (plano prismático) < (0 0 l) (plano basal) (ANTAPING et al., 2017).

Os resultados mostram que não há uma tendência clara do efeito da adição de EESG na orientação cristalográfica do revestimento de zinco. Com a adição de EESG, observa-se uma diminuição no CTR dos planos (002) e (110), que possuem maior densidade de empacotamento. Isso indica que, na ausência de nanopartículas de EESG, a formação da textura de crescimento ao longo desses planos é favorecida. No entanto, com a adição de 4,0 % v/v de EESG, o CTR do plano basal (002) aumenta.

Os tamanhos dos cristalitos do revestimento de zinco, de acordo com o método de Williamson-Hall (W-H), também foram obtidos a partir dos difratogramas de raios X. Esse resultado, apresentado na Tabela 11,

mostram que a adição de nanopartículas de EESG reduz o tamanho dos cristalitos, sendo esse efeito mais pronunciado com a adição de 0,5 % v/v de EESG.

Embora o tamanho do cristalito seja diferente do tamanho do grão (o grão é composto por cristalitos), a redução no tamanho do cristalito está relacionada à diminuição no tamanho do grão (MOSAVAT et al., 2011). O efeito do aditivo em reduzir o tamanho dos grãos é geralmente desejável, pois, além de favorecer o aumento da dureza do revestimento (efeito Hall-Petch), também favorece o aumento da resistência à corrosão ao tornar a distribuição de corrente no revestimento mais uniforme (GU et al., 2006) e (AZAR et al., 2020).

A redução no tamanho dos cristalitos do revestimento de zinco com a adição de partículas pode estar relacionada ao aumento da taxa de nucleação e à inibição do crescimento dos cristalitos. É possível que as partículas de EESG atuem como sítios de nucleação heterogênea, aumentando assim a taxa de nucleação dos cristalitos, o que resulta na diminuição da distância entre os sítios de nucleação e, consequentemente, na inibição do seu crescimento.

A presença das partículas de EESG também pode dificultar a difusão atômica em direção aos centros de crescimento dos cristalitos, inibindo o seu crescimento (LOW et al, 2006). Além disso, já foi sugerido que as partículas atuam como uma barreira ao crescimento dos cristalitos (KUMAR et al, 2021).

Tabela 12: Tamanho dos cristalitos obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de EESG

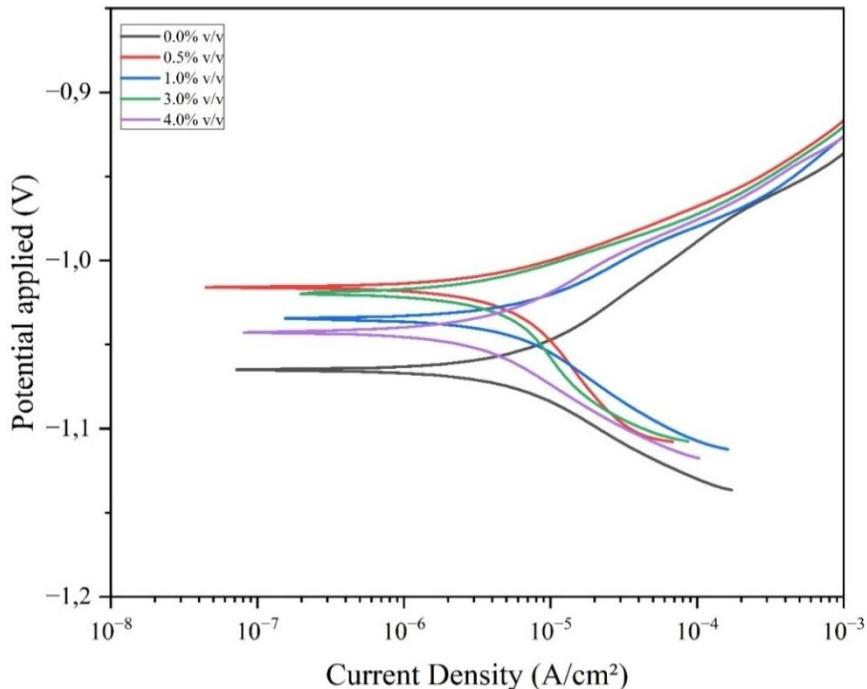
Concentração de nanopartículas de EESG (%v/v)	Tamanho do cristalito (nm)
0,0	51,4
0,5	38,8
1,0	44,9
3,0	45,9
4,0	46,4

4.6. Ensaios eletroquímicos

O gráfico de polarização potenciodinâmica da Figura 17 ilustra o comportamento eletroquímico dos revestimentos de zinco com diferentes concentrações de nanocápsulas de guaraná. A curva correspondente à concentração de 0,5% v/v destaca-se por apresentar o menor deslocamento em direção a densidades de corrente mais altas, indicando a menor densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) entre os grupos analisados. Esse resultado demonstra que a concentração de 0,5% é a mais eficaz para reduzir a taxa de corrosão, proporcionando maior proteção ao revestimento. Por outro lado, concentrações mais elevadas, como 4,0% v/v, apresentam comportamento semelhante ao revestimento sem aditivo, sugerindo que concentrações excessivas podem comprometer a eficiência devido à possível aglomeração das partículas.

De acordo com as curvas de polarização, a adição de ESG reduz a densidade de corrente nos ramos anódicos, especialmente com a concentração de 0,5% v/v, o que indica uma melhor estabilidade do revestimento de zinco no ambiente corrosivo. Além disso, os valores de E_{corr} se deslocam na direção anódica com a adição de ESG, confirmando a eficácia desse aditivo na melhoria da proteção contra corrosão. Esses parâmetros, obtidos em triplicata, estão detalhados em análises complementares e corroboram com o melhor resultado que foi concentração de 0,5% v/v.

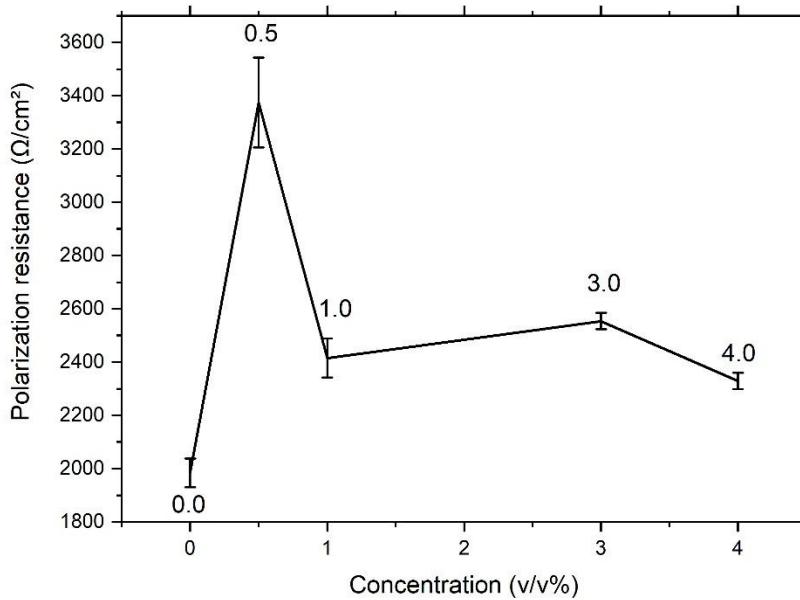
Figura 16: Gráfico de polarização potenciodinâmica



O gráfico de resistência à polarização (R_p) da Figura 18 demonstra claramente a influência das diferentes concentrações de nanocápsulas de guaraná na eficácia do revestimento contra corrosão. A concentração de 0,5% v/v apresentou o maior valor de R_p , atingindo aproximadamente $3400 \Omega \cdot \text{cm}^2$, destacando-se como a mais eficiente na formação de um revestimento protetor e compacto. Em contraste, a concentração de 1,0% v/v mostrou uma redução significativa na resistência, caindo para cerca de $2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$, sugerindo menor estabilidade na formação do filme protetor.

Nas concentrações de 3,0% e 4,0% v/v, os valores de R_p foram inferiores aos observados para 0,5% v/v, com um leve aumento em 3,0% seguido por nova queda em 4,0%. Essa variação pode indicar que concentrações elevadas prejudicam a uniformidade do revestimento, possivelmente devido à aglomeração das nanocápsulas. Por fim, o banho sem aditivo apresentou o menor valor de R_p , em torno de $2000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, reforçando a baixa eficácia do revestimento na ausência de nanocápsulas.

Figura 17: Gráfico de polarização potenciodinâmica

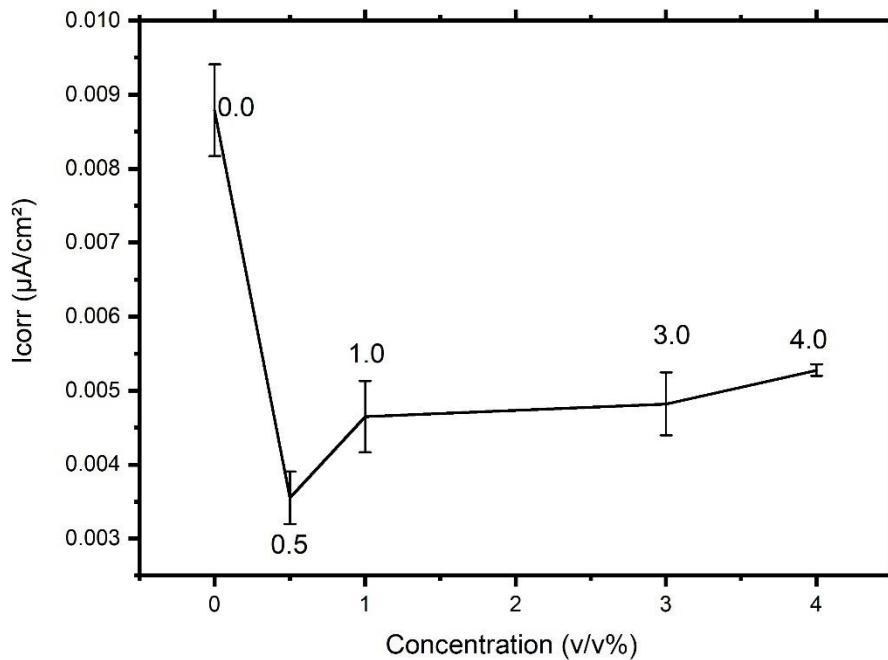


A densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) da Figura 19 apresenta variações conforme a concentração de nanocápsulas de guaraná adicionadas ao revestimento de zinco. A menor densidade de corrente de corrosão foi observada na concentração de 0,5% v/v, com um valor próximo de $0,003 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Isso demonstra que essa concentração proporciona uma resistência a passagem de corrente corrosiva, indicando a inibição de reações corrosivas em ambientes agressivos.

Para concentrações maiores, como 1,0% e 3,0% v/v, os valores de I_{corr} aumentam progressivamente, sugerindo uma redução na eficácia do revestimento protetor. Esse comportamento pode estar relacionado à diminuição da uniformidade do filme protetor devido ao excesso de partículas, que pode causar aglomeração e falhas no revestimento. Na concentração de 4,0% v/v, o I_{corr} atinge valores próximos aos do banho sem aditivo (0% v/v), evidenciando que concentrações excessivas comprometem significativamente a proteção contra corrosão. (YANG et al., 2021).

O banho sem aditivo (0% v/v) apresentou a maior densidade de corrente de corrosão, em torno de $0,009 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, confirmando a baixa eficiência do revestimento sem nanocápsulas.

Figura 18: Densidade da corrente de corrosão



A Tabela 12 descreve os valores do potencial de corrosão (E_{corr} para os revestimentos de zinco obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de ESG. Esses valores indicam que, com a adição de 0,5% v/v de ESG, houve um deslocamento mais acentuado de E_{corr} na direção anódica, associado a uma maior resistência à corrosão do revestimento de zinco. À medida que a concentração de ESG aumenta para 1,0%, 3,0% e 4,0% v/v, os valores médios de E_{corr} tornam-se mais negativos, indicando uma menor eficácia anticorrosiva (YANG et al., 2021).

Tabela 13: Valores do potencial de corrosão (E_{corr}) das deposições de Zn

Concentração de ESG (%v/v)	Ecorr-mín. (mV vs SCE)	Ecorr - máxi. (mV vs SCE)	Ecorr - médio (mV vs SCE)	Desvio padrão (mV)
0	-1061	-1079	-1065	13
0,5	-1016	-1020	-1018	3
1	-1021	-1022	-1022	1
3	-1029	-1035	-1034	4
4	-1038	-1048	-1043	7

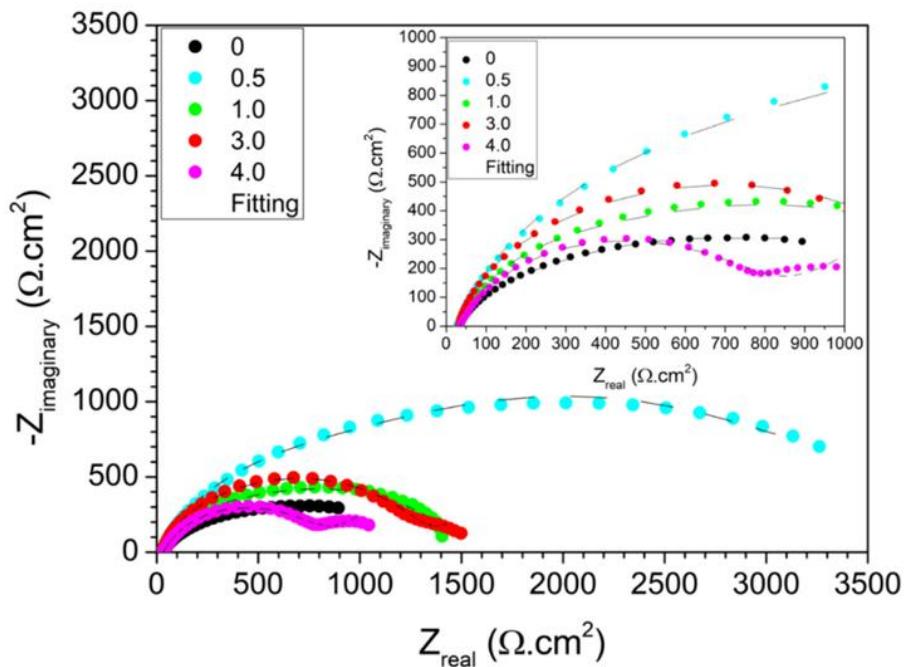
Análise da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS):

A análise dos resultados dos gráficos de Nyquist apresentados demonstra variações na resposta de impedância em função da adição de partículas de guaraná nanoencapsuladas (ESG) ao revestimento de zinco. O formato dos gráficos de Nyquist (Fig. 20), caracterizados por semicírculos capacitivos, é indicativo de processos de transferência de carga ocorrendo na interface eletrodo/eletrolito. O diâmetro dos semicírculos, que é proporcional à resistência à transferência de carga (R_{ct}), aumenta significativamente na presença de ESG, especialmente na concentração de 0,5% v/v. Este aumento sugere uma melhora na barreira contra corrosão proporcionada pelo revestimento. (MODESTO, 2008)

Nas amostras contendo até 0,5% v/v de ESG, o maior diâmetro do semicírculo reflete uma resistência aprimorada, associada à formação de uma camada de revestimento mais compacta e menos permeável. Por outro lado, para concentrações superiores a 1% v/v de ESG, os gráficos de Nyquist começam a apresentar uma redução no diâmetro do semicírculo, juntamente com a presença de uma cauda de Warburg em baixas frequências. Este comportamento sugere que, em concentrações mais altas, os processos difusivos começam a dominar, indicando uma redução na eficiência da barreira contra corrosão. (MOUANGA, 2009)

O aumento na resistência de transferência de carga observado nas concentrações ideais, como 0,5% v/v, é coerente com a hipótese de que as partículas de ESG atuam como barreiras físicas e contribuem para uma redução na formação de defeitos estruturais no revestimento. No entanto, a diminuição do desempenho em concentrações mais elevadas pode ser atribuída à aglomeração das partículas de ESG, que prejudica a uniformidade e compactação da camada protetora.

Figura 19: Gráficos de Nyquist em solução de 0,5 M de NaCl para revestimentos de zinco



Ao ampliar a região dos gráficos de Bode, Figura 21, as seguintes observações podem ser feitas para todas as amostras. Primeiro, na faixa de altas frequências (frequências acima de 1000 Hz), o logaritmo de $|Z|$ permanece consistentemente baixo, e o ângulo de fase (θ) fica em torno de 0° , indicando uma resposta resistiva típica. Este comportamento corresponde à resistência da solução (R_s).

Segundo, na faixa de frequências médias (entre 5 e 1000 Hz), os valores máximos de θ são atingidos, e há uma relação linear entre o logaritmo de $|Z|$ e o logaritmo da frequência. No entanto, as inclinações são consistentemente maiores que 1, e os valores máximos de θ são significativamente menores que 90° . Isso sugere que o comportamento de impedância não é puramente capacitivo.

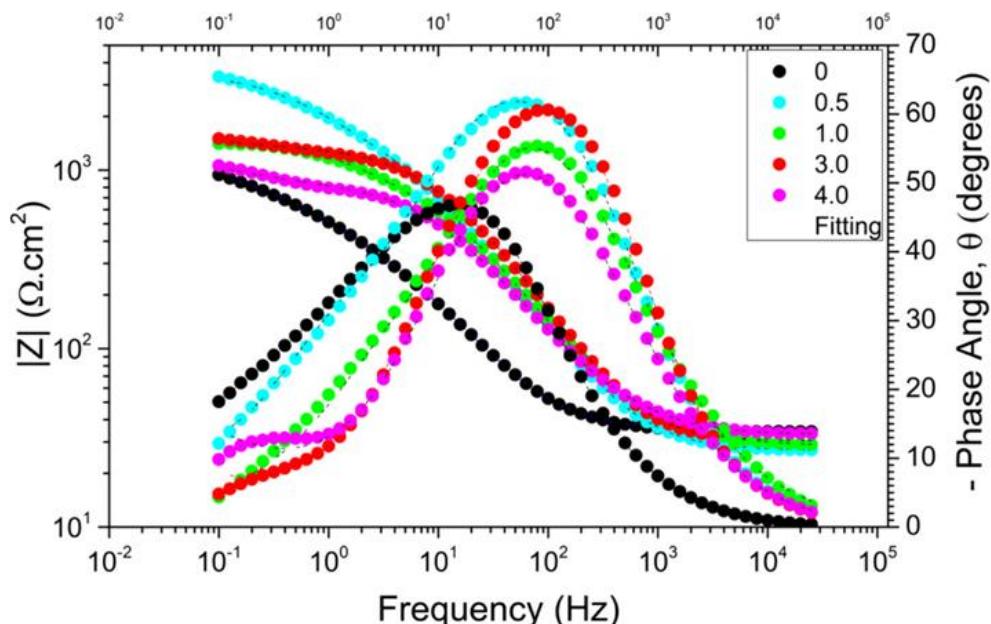
Em baixas frequências (abaixo de 5 Hz), os valores de θ rapidamente se aproximam de zero à medida que a frequência diminui, e um comportamento resistivo torna-se mais evidente. Esse comportamento de impedância é frequentemente associado à resistência de polarização. No entanto, a região

onde o logaritmo de $|Z|$ permanece independente do logaritmo da frequência (referida como limite de corrente contínua) não é alcançada até 10^{-1} Hz. Isso pode estar relacionado à ocorrência de um comportamento de impedância do tipo Warburg em frequências muito baixas.

No entanto, vale ressaltar que, para os revestimentos de zinco com partículas de ESG, os valores de $|Z|$ em uma frequência fixa de 0,1 Hz ($|Z|_{0.1}$) são maiores do que os dos revestimentos de zinco sem este aditivo. Esses valores mais altos de $|Z|_{0.1}$ podem ser interpretados como uma indicação de aumento na resistência de polarização, que é inversamente proporcional à taxa de corrosão. Consequentemente, essas observações demonstram claramente que a incorporação de partículas de ESG melhora a resistência à corrosão dos revestimentos de zinco (ROVERE,2012).

Essa melhoria torna-se particularmente evidente ao comparar os valores de $|Z|_{0.1}$ para o revestimento de zinco com 0,5% v/v de partículas de ESG, que são aproximadamente $4000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, com o valor de $|Z|_{0.1}$ de $950 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para a amostra sem partículas de ESG.

Figura 20:Gráficos de Bode em solução de 0,5 M de NaCl



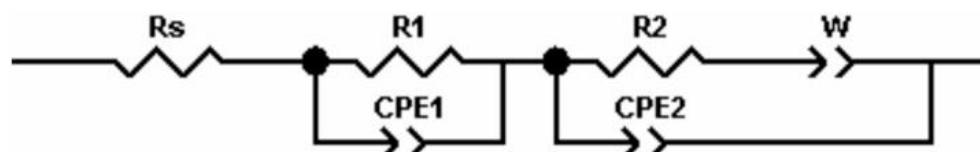
A interface entre um metal e uma solução, onde ocorre uma reação eletroquímica, apresenta um comportamento de impedância que pode ser modelado de forma eficaz por um circuito eletrônico composto por combinações específicas de resistores e capacitores. Para aprofundar a análise de impedância e obter suporte quantitativo para os dados experimentais de EIE dos revestimentos de zinco em estudo, foi realizada uma adaptação utilizando circuitos elétricos equivalentes (EEC).

A seleção do EEC mais adequado para descrever os dados experimentais foi baseada em uma revisão abrangente da literatura e seguiu três diretrizes principais: (1) usar o número mínimo de elementos de circuito, (2) garantir que os elementos do circuito tenham significado físico no sistema estudado, e (3) alcançar um bom ajuste (isto é, $\chi^2 \leq 10^{-3}$) com erros associados a cada elemento do circuito adequadamente baixos (isto é, $\leq 5\%$).

O circuito elétrico equivalente (EEC) ilustrado na Figura 22 atendeu a todos os critérios mencionados e foi utilizado no procedimento de ajuste dos dados experimentais de EIE (QUEVEDO, 2018). Este EEC complexo consiste em um resistor (R_s) em série com uma combinação de um elemento de fase constante (CPE1) em paralelo com outro resistor (R_1), seguido por outra combinação de um elemento de fase constante (CPE2) em paralelo com outro resistor (R_2) e um elemento de impedância do tipo Warburg (W).

A interpretação física dos elementos neste EEC complexo pode ser explicada da seguinte forma: a combinação $R_1//CPE1$ representa as propriedades da camada porosa externa e da interface eletrólito, enquanto a combinação $R_2//CPE2$ representa as propriedades da camada de barreira. O termo W corresponde ao processo de difusão através de uma camada de espessura finita, e R_s corresponde à resistência da solução de NaCl 0,5 M.

Figura 21: O circuito equivalente elétrico utilizado para ajustar os dados experimentais de EIS do revestimento de Zn.



O uso de um CPE (Elemento de Fase Constante) em vez de um capacitor ideal foi necessário devido à dispersão de frequência resultante de inhomogeneidades na superfície (como rugosidade superficial, impurezas e porosidade) e outras fontes de distribuição não uniforme de corrente. A impedância de um CPE (ZCPE) é definida pela equação:

$$Z_{CPE} = [Y_0 (j\omega)^\alpha]^{-1} \quad (11)$$

onde Y_0 é um parâmetro relacionado à capacitância (com dimensões de S^*s^α/cm^2), j representa o número imaginário ($j^2 = -1$), ω é a frequência angular, e α é um parâmetro ajustável que caracteriza o desvio em relação ao comportamento puramente capacitivo. Para $\alpha = 1$, o CPE emula um capacitor ideal; para $\alpha = 0.5$, ele se assemelha a uma impedância do tipo Warburg, com caráter difusional; para $\alpha = 0$, representa um resistor ideal; e para $\alpha = -1$, corresponde a um indutor puro.

Os valores numéricos obtidos para todos os parâmetros do circuito equivalente elétrico (EEC) são apresentados na Tabela 13 como uma função da concentração de partículas de EESG (%v/v) presentes nos revestimentos de Zn. É importante destacar que os baixos valores de χ^2 (around 10^{-4}) indicam um ajuste de alta qualidade e resultados satisfatórios.

Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos ajustados a partir dos dados experimentais de EIS das amostras de revestimento de Zn em solução de 0,5M de NaCl.

Concentration of EESG nanoparticles (%v/v)	R_s (Ω^*cm^2)	CPE ₁		R_1 (Ω^*cm^2)	CPE ₂		R_2 (Ω^*cm^2)	W ($S^*s^{1/2}/cm^2$)	R_t^* (Ω^*cm^2)	χ^2
		$Y_0(S^*s^\alpha/cm^2)$	α		$Y_0(S^*s^\alpha/cm^2)$	α				
0	34	3.167×10^{-4}	0.796	219	5.696×10^{-4}	0.782	658	5.285×10^{-3}	877	1.523×10^{-4}
0.5	27	5.132×10^{-5}	0.838	938	1.414×10^{-4}	0.816	2303	3.258×10^{-3}	3241	3.307×10^{-4}
1.0	28	4.485×10^{-5}	0.987	193	1.140×10^{-4}	0.702	1274	2.892×10^{-2}	1467	5.971×10^{-4}
3.0	30	4.675×10^{-5}	0.912	224	3.860×10^{-5}	0.860	1047	5.405×10^{-3}	1271	5.191×10^{-4}
4.0	33	1.324×10^{-4}	0.867	4	4.813×10^{-5}	0.810	768	3.907×10^{-3}	772	6.459×10^{-4}

* This value was obtained through the sum of R_1 plus R_2 .

Notavelmente, com a adição de partículas de EESG nos revestimentos de zinco, os valores de R₂ (resistência da camada barreira) aumentam. Isso sugere uma melhoria nas propriedades anticorrosivas dos revestimentos de zinco. A amostra de revestimento de zinco com concentração de 0,5 % v/v de partículas de EESG apresenta os maiores valores tanto para R₁ (resistência da camada porosa externa) quanto para R₂, indicando uma resistência à corrosão superior em comparação com as outras amostras quando expostas à solução de 0,5M de NaCl. Esses resultados são consistentes com os dados obtidos a partir das curvas de polarização.

O aumento da resistência à corrosão do revestimento de Zn com a adição de partículas de EESG pode estar relacionado à redução da área superficial do revestimento, resultando em uma diminuição da área em contato com o ambiente corrosivo. A redução da rugosidade com a adição de EESG (Tabela 9) até uma concentração de 3,0 % v/v indica que a presença desse aditivo torna a superfície do revestimento mais uniforme e compacta, reduzindo, assim, sua área superficial. Esse efeito é mais significativo no revestimento obtido com a adição de 0,5 % v/v, que apresenta a menor rugosidade e a maior resistência à corrosão entre os revestimentos analisados.

As partículas de EESG também podem atuar como barreira físicas inerte contra a iniciação e o desenvolvimento da corrosão por defeitos, favorecendo, assim, o aumento da resistência à corrosão. A ocorrência dessa barreira física inerte pode explicar por que o revestimento obtido na presença de 4 % v/v de EESG não apresenta uma taxa de corrosão significativamente maior do que o revestimento sem essas partículas, apesar de apresentar maior rugosidade (Tabela 9). É possível que a presença das barreiras físicas inertes formadas pelas partículas de EESG compense o efeito causado pela maior rugosidade na resistência à corrosão do revestimento.

É também possível que o aumento da resistência à corrosão com a adição de EESG seja favorecido pela promoção da corrosão uniforme em detrimento da corrosão localizada (ZADEH, 2016). Esse efeito está relacionado à formação de várias microcélulas de corrosão, nas quais as nanopartículas de EESG atuam como cátodo e a matriz de zinco atua como ânodo.

A estrutura cristalográfica pode afetar a resistência à corrosão do revestimento de zinco. Conforme observado no tópico de avaliação da estrutura física do revestimento de Zn, planos com maior densidade de energia atômica exigem maior energia de ativação para a dissolução, o que tende a favorecer a resistência à corrosão. No entanto, a Tabela 10 mostra que a adição de 0,5 % v/v, 1 % v/v e 3,0 % v/v de EESG resulta em uma diminuição no CTR dos planos (002) e (110), que apresentam maior densidade de energia atômica em comparação com outros planos.

Esses resultados indicam, portanto, que outros efeitos causados pela adição das nanopartículas de EESG, que favorecem a resistência à corrosão, predominam sobre o efeito da adição dessas nanopartículas na estrutura cristalográfica. Esse comportamento também foi observado em ALMEIDA, 2019, no qual se constatou que a adição de glicerol reduz o RTC do plano (002), mas aumenta a resistência à corrosão do revestimento de Zn. Também foi observado que a adição de 4,0 M de verataldeído (VV) (NAYANA, 2010), aumenta a resistência à corrosão do revestimento de Zn, resultando em uma diminuição do RTC do plano (002).

A diminuição da resistência à corrosão do depósito de zinco com a adição de partículas de EESG a partir de uma concentração de 0,5 % v/v pode estar relacionada ao aglomerado das nanopartículas de EESG. Conforme observado nas imagens do MEV, esse aglomerado, que resulta no aumento da dimensão das partículas de EESG, dificulta o preenchimento de defeitos no revestimento pelas partículas, além de reduzir a taxa de nucleação. Esse efeito aumenta a rugosidade, tornando o revestimento menos compacto e, consequentemente, menos resistente à corrosão.

Verificou-se em outros trabalhos que a adição de surfactantes ao banho de deposição de Zn pode atenuar o aglomerado de partículas cerâmicas, resultando em refinamento de grãos e aumento da resistência à corrosão. Um exemplo é a adição de CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) ao banho de deposição de Zn contendo partículas de B4C (PRAVEEN, 2012). Portanto, o efeito da presença de um surfactante na redução do aglomerado das nanopartículas de EESG poderá ser investigado em trabalhos futuros.

4.7. Eficiência de deposição:

O efeito da adição de partículas de EESG na eficiência de corrente e no consumo de energia durante o processo de eletrodeposição é apresentado na Tabela 14. Esses resultados indicam que a eficiência de deposição do revestimento de Zn aumenta com a adição de partículas até uma concentração de 3,0 % v/v. A eficiência de deposição é máxima com a adição de 0,5 % v/v e começa a diminuir com o aumento da concentração de partículas.

A Tabela 14 também apresenta os valores de energia consumida durante o processo de eletrodeposição. Esses resultados indicam uma redução no consumo de energia de até 11,65 %, correspondente à adição de 0,5 % v/v no banho de deposição.

Tabela 15: Eficiência de corrente e energia consumida durante o processo de eletrodeposição do revestimento de Zn na ausência e na presença de diferentes concentrações de partículas de EESG.

Concentração de nanopartículas de EESG (%) v/v	Mínima eficiência	Máxima eficiência	Eficiência Média	Consumo Energético (KWh/Ton) Min	Consumo Energético (KWh/Ton) Max
0,0	80%	82%	81%	115500,00	112682,93
0,5	91%	94%	93%	101538,46	98297,87
1,0	85%	87%	86%	108705,88	106206,8966
3,0	85%	88%	86,5%	106206,90	105000,00
4,0	80%	82%	81,3%	115500,00	112682,93

Relatos na literatura indicam que há um aumento na eficiência de corrente com a incorporação de nanopartículas em revestimentos metálicos, como a adição de TiO_2 e Al_2O_3 nos revestimentos de Zn e Cr, respectivamente (FRADE et al., 2010 e DOOLABI et al., 2012). Esse efeito é atribuído ao aumento da taxa de nucleação e à formação de um filme de íons metálicos ao redor das nanopartículas. Quando as nanopartículas atuam como sítios de nucleação, elas aumentam a taxa de nucleação, o que, por sua vez, eleva a eficiência de deposição. Por outro lado, a formação do filme de íons metálicos ao redor das nanopartículas facilita sua transferência para o cátodo e favorece a redução.

É possível que o aumento da eficiência de corrente no revestimento de Zn com a adição de nanopartículas de EESG esteja relacionado ao aumento da taxa de nucleação e à formação do filme metálico de íons de Zn ao redor das nanopartículas. Além disso, é importante destacar que, na concentração de 0,5 % v/v de nanopartículas de EESG, na qual a eficiência de corrente é máxima, a resistência à corrosão também é maior. Isso indica que o efeito das nanopartículas na eficiência de corrente pode estar relacionado à compactação do revestimento.

Os defeitos superficiais do revestimento atuam como sítios de absorção de hidrogênio (VLASA et al., 2010). Assim, é possível que, com o aumento do nível de compactação da superfície do depósito e a consequente redução desses defeitos, ocorra a inibição da reação de evolução de hidrogênio. Como essa reação compete com a reação de redução de íons metálicos, sua inibição resulta em um aumento na eficiência de corrente. Portanto, é possível que, ao aumentar a compactação do depósito, a adição de partículas de EESG resulte na inibição da evolução de hidrogênio e, consequentemente, no aumento da eficiência de corrente.

A diminuição na eficiência de corrente com o aumento da concentração de partículas de EESG acima de 0,5 % v/v pode estar relacionada à aglutinação das partículas, resultando na diminuição do número de sítios de nucleação.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Etapas futuras

5. CONCLUSÕES

Com base nas análises realizadas, é possível concluir que o uso de aditivos, como nanopartículas de EESG (extrato encapsulado de sementes de guaraná), apresenta um impacto significativo na modificação das propriedades de revestimentos metálicos, especialmente no contexto da eletrodeposição de zinco. Esses aditivos desempenham um papel multifacetado, contribuindo para a melhoria da resistência à corrosão, eficiência de deposição e propriedades mecânicas dos revestimentos.

A adição de nanopartículas de EESG ao banho de eletrodeposição demonstrou ser eficaz na redução da rugosidade superficial e no aumento da compactação do revestimento, como evidenciado por análises de microscopia confocal e eletrônica de varredura. Essas melhorias estruturais estão relacionadas à inibição de defeitos superficiais, como poros e fissuras, que atuam como sítios de absorção de hidrogênio. A redução desses defeitos não apenas contribui para uma superfície mais uniforme, mas também resulta em uma maior eficiência de corrente durante o processo de eletrodeposição. Esse comportamento é consistente com estudos anteriores sobre o uso de nanopartículas de óxido de grafeno e TiO₂, que também atuam como sítios de nucleação heterogênea, aumentando a taxa de nucleação e refinando a estrutura cristalina dos revestimentos.

Em concentrações de até 0,5% v/v, os revestimentos apresentaram maior compactação, menor rugosidade e máxima eficiência de corrente, fatores que culminaram em uma resistência à corrosão significativamente aprimorada. No entanto, concentrações mais altas, como 4% v/v, resultaram em efeitos adversos, incluindo aglomeração de partículas, aumento da rugosidade e redução na eficiência de deposição. Esse comportamento foi atribuído à diminuição do número de sítios de nucleação efetivos e à formação de barreiras que dificultam a adsorção eletrostática no cátodo.

Do ponto de vista cristalográfico, a adição de EESG afetou a orientação preferencial dos planos cristalográficos do zinco. Observou-se uma diminuição no coeficiente de textura relativa (RTC) de planos com alta densidade de empacotamento, como os planos (002) e (110), indicando mudanças na textura

de crescimento do revestimento. Embora a redução na densidade de empacotamento possa ser desfavorável à resistência à corrosão, os efeitos positivos associados à compactação e à uniformidade do revestimento parecem compensar essa influência.

Além disso, a análise do consumo energético revelou uma redução de até 11,65% na energia necessária para o processo de eletrodeposição em banhos contendo nanopartículas de EESG, destacando o potencial desses aditivos na otimização do processo de fabricação, com benefícios tanto econômicos quanto ambientais. Uma direção futura promissora é a aplicação de nanocápsulas contendo compostos naturais, como extratos vegetais com propriedades antioxidantes e inibidoras de corrosão. Esses aditivos podem substituir produtos químicos tradicionais, oferecendo uma solução mais sustentável e ambientalmente amigável. Além disso, o encapsulamento pode garantir a liberação controlada desses compostos, prolongando sua eficácia no revestimento.

Outra inovação interessante seria o desenvolvimento de revestimentos metálicos com capacidade de autorreparação. As nanocápsulas poderiam ser projetadas para liberar agentes reparadores, como polímeros ou inibidores de corrosão, quando detectadas falhas no revestimento, como rachaduras ou arranhões. Essa funcionalidade seria ativada por estímulos externos, como alterações de pH ou danos mecânicos, prolongando a vida útil do material e reduzindo a necessidade de manutenção.

O estudo das sinergias entre nanopartículas encapsuladas e materiais inorgânicos, como TiO_2 , grafeno ou SiO_2 , também pode abrir novos horizontes. A combinação desses materiais em revestimentos pode aumentar ainda mais a resistência à corrosão, melhorar a dureza superficial e até conferir propriedades adicionais, como condutividade elétrica ou resistência térmica. Além disso, a influência do tamanho, forma e distribuição das nanocápsulas na matriz metálica poderia ser explorada para otimizar a nucleação e o crescimento de grãos, resultando em revestimentos mais compactos e homogêneos.

A aplicação de surfactantes para mitigar o aglomerado de nanopartículas em altas concentrações no banho de eletrodeposição é outra linha de pesquisa relevante. A interação entre surfactantes e nanocápsulas pode melhorar a dispersão das partículas, mantendo a eficiência de nucleação e garantindo que

o revestimento permaneça uniforme e funcional, mesmo em altas concentrações de aditivos.

Finalmente, o uso de técnicas avançadas, como Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) e Difração de Raios X de Alta Precisão, pode elucidar os mecanismos subjacentes à interação entre as nanocápsulas e a matriz metálica durante a eletrodeposição. Essas investigações poderiam fornecer dados fundamentais para projetar novos revestimentos metálicos com propriedades ajustáveis e desempenho superior em ambientes corrosivos. Essas abordagens contribuirão para o desenvolvimento de revestimentos ainda mais eficazes e sustentáveis para aplicações industriais.

CAPÍTULO 6

Referências

6. REFERÊNCIAS

ABDALA, Luiza; ALBAGLI, Daniele, Estudo comparativo entre a galvanização por imersão a quente – processo contínuo e por batelada – e a galvanização contínua, INTERCORR- ABRACO 2014, Fortaleza/CE , pg. 1-10.

ALBUQUERQUE, P. M. et al. Biotechnological Applications of Nanoencapsulated Essential Oils: A Review. *Polymers*, v. 14, n. 24, 1 dez. 2022

ALMEIDA, M. D. de J.; ROVERE, C. A. D.; LIMA, L. R. P. de A.; RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C. Glycerol effect on the corrosion resistance and electrodeposition conditions in a zinc electroplating process. *Materials Research*, 2019; 22(4).

ANTAPING, N.; SCHUH, C. A.; BOONYNGMANEERAT, Y. Influences of crystallographic texture and nanostructural features on corrosion properties of electrogalvanized and chromate conversion coatings. *Surface and Coating Technology*, 329 (2017), pp. 120-130.

AZAR M.M.K, H. S; , M. . Colloids Surface A Physicochemical Engineering Aspect. 2020;601:125051.

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*, 2020;601:12501.

AZEVEDO, S. G.; ROCHA, A. L. F.; de Aguiar Nunes, R. Z.; da Costa Pinto, C.; TÁLU, S.; da Fonseca Filho, H. D.; de Araújo Bezerra, J.; LIMA, A. R.; GUIMARÃES, F. E. G. Pulsatile Controlled Release and Stability Evaluation of Polymeric Particles Containing *Piper nigrum* Essential Oil and Preservatives. *Materials*, v. 151, 2022, 5415.

BLEJAN, D., MURESAN, L. M. Corrosion behavior of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes, *Materials and Corrosion*, 64 (2012) 433–438. .

BLEJAN, D.; MUREŞAN, L. M. Corrosion behavior of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes. *Materials and Corrosion*, 2012;64:433–438.

BONILLA, J.; SOBRAL, P. J. A. Antioxidant and antimicrobial properties of ethanolic extracts of guarana, boldo, rosemary and cinnamon. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 20, 2017.

CALLISTER Jr., WILLIAM D.; RETHWISCH, DAVID G. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020

DELLA ROVERE, C. A.; ALANO, J. H.; SILVA, R.; NASCENTE, P. A. P.; OTUBO, J.; KURI, S. E. Characterization of passive films on shape memory stainless steels. *Corrosion Science*, 57 (2012), 154-161. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.12.022

DHAKAL, Hom; BOURMAUD, Alain; BERZIN, Francoise; ALMANSOUR, Fahad; ZHANG, Zhongyi; SHAH, Darshil U.; BEAUGRAND, Johnny. Mechanical properties of leaf sheath date palm fiber waste biomass reinforced polycaprolactone (PCL) biocomposites. *Industrial Crops and Products*, Volume 126, 15 December 2018, Pages 394-402.

DOOLABI, M. S.; SADRNEZHAAD, S. K.; DOOLABI, D. S.; ASADIRAD, M. Influence of pulse parameters on electrocodeposition of Cr-Al₂O₃ nanocomposite coatings from trivalent chromium bath. *International Heat Treatment and Surface Engineering*, 2012;6:178-184.

FERREIRA, Márcio et al. *Desenvolvimento de um Sistema Eletroquímico para Estudos de Corrosão Localizada*. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 6, p. 2226-2243, 2015.

FRADE, T.; BOUZON, V.; GOMES, A.; DA SILVA PEREIRA, M. I. Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO₂ nanocomposite films. *Surface and Coatings Technology*, Volume 204, Issues 21–22, 2010, Pages 3592-3598.

FRANCO, L. A.; Sinatra, A. 3D surface parameters (ISO 25178-2): Actual meaning of Spk and its relationship to Vmp. *Precision Engineering*, 2015;40:106–111.

GENTIL, V., CARVALHO, L. L. de. *Corrosão*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2022.

GHORBANI M; SALEH F, RAZAVIZADEH O. Enhanced Hardness and Corrosion Resistance of Zn/SiO₂ Films by Electrodeposition. 2015;162:D-480-D485.

GU, C. G.; LIAN, J. S.; HE, J. G.; JIANG, Z. H.; JIANG, Q. High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coating Technology*, 2006;200:5413-8.

GUMUSTAS, Mehmet; SENGEL-TURK, Ceyda T.; GUMUSTAS, Aysen; OZKAN, Sibel A.; USLU, Bengi. Chapter 5 - Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems. In: *Multifunctional Systems for Combined Delivery, Biosensing and Diagnostics*, 2017, Pages 67-108.

HENMAN, A.R., Guarana (*Paullinina cupana* var. *sorbilis*): ecological and social perspectives on an economic plant of the central amazon basin, *J. Ethnopharmacol.*, 6 (1982), pp. 311-338.

KARIM, M. R. A.; RAZA, S. A.; HAQ, E. U.; KHAN, K. I.; TAIMOOR, A. A.; KHAN, M. I.; PAVESE, M.; FINO, P. Electrochemical and thermomechanical behavior of nickel-graphene oxide (2-4L GO) nanocomposite coatings. *Applied Physics A*, 2021;127(3):1-11.

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*, 2021;11:1-17.

LI, M. C.; JIANG, L. L.; ZHANG, W. Q.; QIAN, Y. H.; LUO, S. Z.; SHEN, J. N. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3.5% NaCl solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (2007), 1319-1325. DOI: 10.1007/s10008-007-0293-5.

LOPES, ; RIGOLI ROVERE , ROCHA, . Electrodeposited Zn-soybean nanocrystal composite coatings: an effective strategy to produce cheaper and corrosion resistant Zn composite coatings, *Journal of Materials Research and Technology*, , September–October 2022, Pages 1378-1390.

LOPES, ; RIGOLI ROVERE , ROCHA, . Electrodeposition and the properties of a Zn-Cotton nanocrystal composite coating, , March–April 2022, Pages 852-864.

LOPES, C. Da Silva; DELLA ROVERE, C. A.; RIGOLI, I. C.; FANEZI DA ROCHA, C. L.; CALDAS DE SOUZA, C. A. Electrodeposited Zn-soybean nanocrystal composite coatings: An effective strategy to produce cheaper and corrosion resistant Zn composite coatings. *Journal of Materials Research and Technology*, 20 (2022), 1378-1390. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.07.110.

LOPES, I. M. F.; LOUREIRO, C. R. O.; JUNQUEIRA, R. M. R. Corrosion monitoring of galvanized steel in soil extract solutions by electrochemical impedance spectroscopy. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 45 (2014), 619-627. DOI: 10.1002/mawe.201400243.

LOW, C. T. J.; WILLS, R. G. A.; WALSH, F. C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coating Technology*, 2006;201:371-383.

MANIAM, ; PAUL,, , *Corrosion and Materials Degradation*, 2(2), 2021, 163-189.

MARTÍNEZ RIVAS, C. J. et al. Nanoprecipitation process: From encapsulation to drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 532, n. 1, p. 66–81, out. 2017.

MEDEIROS MARQUES, ; FERREIRA, ; DE PAULA; ; KLEIN, ; MELLO , Paullinia cupana: a multipurpose plant – a review, , , January–February 2019, Pages 77-110.

MELLO, JC; KLEIN T; LONGHINI R; BRUSCHI M. L., Development and characterization of microparticles from *Paullinia cupana* var. *sorbitilis* (Guaraná) semipurified extract produced by spray drying, *Planta Médica*, 2013,

MORA-HUERTAS, C. E.; FESSI, H.; ELALSSARI, A. Polymer-based nanocapsules for drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 385, n. 1–2, p. 113–142, jan. 2010.

MORA-HUERTAS, C. E.; FESSI, H.; ELALSSARI, A. Polymer-based nanocapsules for drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 385, n. 1–2, p. 113–142, jan. 2010.

MORAIS, Neyna de Santos; PASSOS, Thaís Souza; RAMOS, Gabriela Rocha; FERREIRA, Victoria Azevedo Freire; MOREIRA, Susana Margarida Gomes; CHAVES FILHO, Gildálio Pereira; BARRETO, Ana Paula Gomes; LEITE, Pedro Ivo Palacio; ALMEIDA, Ray Silva de; ROQUE, Cícera Laura; PAULO, Roque; FERNANDES, Rafael; SILVA, Sebastião Anderson Dantas da; NASCIMENTO, Sara Sayonara da Cruz; JÚNIOR, Francisco Canindé de Sousa; ASSIS, Cristiane Fernandes de. Nanoencapsulation of buriti oil (*Mauritia flexuosa* L.f.) in porcine gelatin enhances the antioxidant potential and improves the effect on antibiotic activity. *PLOS ONE*, vol. 18, 2022. DOI: 10.1371/journal.pone.0265649.20-Mora-Huertas, C. E.; Fessi, H.; Elalssari, A. Polymer-based nanocapsules for drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 385, n. 1–2, p. 113–142, jan. 2010.

MOSAVAT, S. H.; BAHROLOLOOM, M. E.; SHARIAT, M. H. Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. *Applied Surface Science*, Volume 257, Issue 20, 1 August 2011, Pages 8311-8316.

MOUANGA, M.; RICQ, L.; DOUGLADE, J.; BERÇOT, P. Corrosion behaviour of zinc deposits obtained under pulse current electrodeposition: Effects of coumarin as additive. *Corrosion Science*, 51 (2009), 690-698. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.12.020.

NAYANA, K. O.; VENKATESHA, T. V. Bright Zinc Electrodeposition and study of influence of synergistic interaction of additives on coating properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 124(2010), 516-528.

OLIVEIRA JUNIOR, Anezio R. Gomes; PEREZ, Maria Tereza Martins; NASCIMENTO, Marcus Valério Botelho do; SOUZA, Carlos A.C.; MANZATO, Lizandro; DELLA ROVERE, Carlos A. Exploring the potential of guarana nanoencapsulation as an enhancement for corrosion resistance in

electrodeposited zinc coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 490, p. 131190, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131190>. Acesso em: 10 fev. 2025.

PEDROZA, G. A. G.; SOUZA, C. A. C.; CARLOS, I. A.; ANDRADE LIMA, L. R. P. "Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc–nickel electrodeposits on carbon steel." *Surface & Coatings Technology*. v. 206, p 2927–2932, 2012.

PESHOVA, M.; BACHVAROV, V.; VITKOVA, S.; ATANASOVA, G.; BOSHKOV, N. Electrodeposited zinc composite coatings with embedded carbon nanotubes – advanced composite materials for better corrosion protection. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 96 (2018), 324-331. DOI: 10.1080/00202967.2018.1520486.

PINHO, Lorena Silva. Obtaining, encapsulation, and application of carotenoid-rich extract from guaraná peel (*Paullinia cupana*). Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo-Pirassununga, 202

PRAVEEN KUMAR, M.; VENKATESHA, T. V.; CHANDRAPPA, K. G. Effect of surfactants on co-deposition of B4C nanoparticles in Zn matrix by electrodeposition and its corrosion behavior. *Surface and Coatings Technology*, Volume 206, Issues 8–9, 15 January 2012, Pages 2249-2257.

QUEVEDO, M. C.; GALICIA, G.; MAYEN-MONDAGON, R.; LLONGUERAS, J. G. Role of turbulent flow seawater in the corrosion enhancement of an Al-Zn-Mg alloy: An electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis of oxygen reduction reaction (ORR). *Journal of Materials Research and Technology*, 7 (2018), 149-157. DOI: 10.1016/j.jmrt.2017.06.004.

RAMANAUSKAS, R.; JUŠKĘNAS, R.; KALINIČENKO, A.; GARFIAS-MESIAS, A. L. F. Microstructure and corrosion resistance of electrodeposited zinc alloy coatings. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8 (2003), pp. 416-421.

RAMGIR, N. S.; HWANG, Y. K.; MULLA, I. S.; CHANG, J. S. Effect of particle size and strain in nanocrystalline SnO₂ according to doping concentration of ruthenium. *Solid State Sci.*, 2006;6:359-362.

ROGGIA, Isabel; DALCIN, Ana Júlia F.; OURIQUE, Aline F.; DA CRUZ, Ivana B. M.; RIBEIRO, Euler E.; MITJANS, Montserrat; VINARDELL, Maria Pilar; GOMES, Patrícia. Protective effect of guarana-loaded liposomes on hemolytic activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Volume 187, 2020, 110636.

SAJJADNEJAD M; GHORBANI M; AFSHAR A. Microstructure-corrosion resistance relationship of direct and pulse current electrodeposited Zn-TiO₂ nanocomposite coatings. *Ceramic International*. 41 (2015) 217-224.

SAJJADNEJAD, M.; GHORBANI, M.; AFSHAR, A. Microstructure-corrosion resistance relationship of direct and pulse current electrodeposited Zn-TiO₂ nanocomposite coatings. *Ceramic International*, 41 (2015), pp. 217-224.

SAJJADNEJAD, M; MOZAFARI A; H; JAVANBAKHT M. . *Applied Surface Science*. 2014; 300:1-7.

SHEN, Xixun; SHENG, Junwei; ZHANG, Qinghui; XU, Qunjie; CHENG, Danhong. The Corrosion Behavior of Zn/Graphene Oxide Composite Coatings Fabricated by Direct Current Electrodeposition. *Journal of Materials Engineering and Performance*, volume 27, pages 3750–3761, 2018.

SCHIMPL, F. C.; SILVA, J. F.; GONÇALVES, J. F. C.; MAZZAFERA, P. Guarana: revisiting a highly caffeinated plant from the Amazon. *Journal of Ethnopharmacology*, Lausanne, v. 150, n. 1, p. 14-31, 2013.

SILVA, Marluci Palazzolli; MARTELLI-TOSI, Milena; MASSARIOLI, Adna Prado; MELO, Priscilla Siqueira; ALENCAR, Severino Matias; FAVARO-TRINDADE, Carmen S. Co-encapsulation of guaraná extracts and probiotics increases probiotic survivability and simultaneously delivers bioactive compounds in simulated gastrointestinal fluids. *LWT*, Volume 161, 1 May 2022, 113351.

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. *Surf Coat Tech*, 2006;201(6):2953-2959.

TOMACHUK C, COSTA I, Zinc coating on steel and their applications, <http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/26550/22454.pdf?sequence=1>.

TSONGAS, K.; TZETZIS, D.; KARANTZALIS, A.; BANIAS, G.; EXARCHOS, D.; AHMADKHANIHA, D. A.; ZANELLA, C.; MATIKAS, T.; BOCHTIS, D. Microstructural, Surface Topology, and Nanomechanical Characterization of Electrodeposited Ni-P/SiC Nanocomposite Coatings. *Applied Sciences*, 2019;9:1-16.

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

VLASA, A.; VARVARA, S.; POP, A.; BULEA, C.; MUREŞAN, L. M. Electrodeposited Zn–TiO₂ nanocomposite coatings and their corrosion. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010;40:1519–1527.

XIA, X.; ZHITOMIRSKY, I.; McDERMID, J. R. Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings. *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009), pp. 2632-2640.

YADAV, A. P. Electrochemical Impedance Response of Zn and Galvanized Steel Corroding under Marine Atmospheric Environments. *Journal of Nepal Chemical Society*, 23 (1970), 33-42. DOI: 10.3126/jncs.v23i0.2094.

YANG, X.; GAO, Z.; WANG, X.; HU, W. Effect Of Surfactants On The Corrosion And Wear Performance Of Zinc-Epoxy Powder Composite Coatings. *International Journal of Electrochemical Science*, 16 (2021), 1-14. DOI: 10.20964/2021.07.01.

ZADEH, K. M.; SHAKOOR, R. A.; RADWAN, A. B. Structural and Electrochemical Properties of Electrodeposited Ni–P Nanocomposite Coatings Containing Mixed Ceramic Oxide Particles. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016;11:7020–7030.

ZHANG, X. G. Corrosion Potential and Corrosion Current. In: *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Boston: Springer Link, 1996. p. 125-156.