



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Escola Politécnica

ANA TÁBITA CABRAL BARBOSA

EFEITO DO NANOCRISTAL DE CELULOSE COMO ADITIVO NA DEPOSIÇÃO DE ZINCO ATRAVÉS DA ELETRODEPOSIÇÃO

Salvador-Bahia

2024

ANA TÁBITA CABRAL BARBOSA

**EFEITO DO NANOCRISTAL DE CELULOSE COMO
ADITIVO NA DEPOSIÇÃO DE ZINCO ATRAVÉS DA
ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza

CoOrientadora: Prof. Dr. Isabel Cristina Rigoli

CoOrientadora: Prof. Dr. Claudia Lisiane Fanese da Rocha de Resende

Salvador-Bahia

2024

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

B238 Barbosa, Ana Tábita Cabral.

Efeito do nanocristal de celulose como aditivo na deposição de zinco
através da eletrodeposição / Ana Tábita Cabral Barbosa. – Salvador, 2024.
76 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto de Souza.

Coorientadora: Profa. Dra. Isabel Cristina Rigoli.

Coorientadora: Profa. Dra. Claudia Lisiane Fanese da Rocha de
Resende.

Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química - Universidade Federal da Bahia - Escola Politécnica, 2024.

1. Nanocristais. 2. Celulose. 3. Corrosão. 4. Resistência. 5. Zinco. 6.
Eletrodeposição. I. Souza, Carlos Alberto. II. Rigoli, Isabel Cristina. III.
Resende, Claudia Lisiane Fanese da Rocha de. IV. Universidade Federal da
Bahia. V. Título.

CDD: 660.284



Ata da sessão pública do Colegiado do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPEQ), realizada em 12/12/2024 para procedimento de defesa da Dissertação de MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA no. 277, área de concentração Processos e Sistemas Químicos, do(a) candidato(a) ANA TÁBITA CABRAL BARBOSA, de matrícula 2019128382, intitulada EFEITO DO NANOCRISTAL DE CELULOSE COMO ADITIVO NA DEPOSIÇÃO DE ZINCO ATRAVÉS DA ELETRODEPOSIÇÃO. Às 10:40 do citado dia, <https://conferenciaweb.rnp.br/ufba/ppeq-ufbaunifacs>, foi aberta a sessão pelo presidente da banca examinadora Prof. Dr. CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA que apresentou os outros membros da banca: Profª. Dra. VANESSA SILVEIRA SILVA e Prof. Dr. GUILHERME YUUKI KOGA. Em seguida foram esclarecidos os procedimentos pelo presidente que passou a palavra à examinada para apresentação do trabalho de Mestrado. 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 pela candidata, tendo a banca examinadora aprovado o trabalho apresentado, sendo esta aprovação um requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre. Em seguida, nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão pelo presidente da banca, tendo sido, logo a seguir, lavrada a presente ata, abaixo assinada por todos os membros da banca.

Documento assinado digitalmente



CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA

Data: 16/12/2024 22:07:22-0300

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

PROF. DR. CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUZA – UFBA

Presidente - Orientador

Documento assinado digitalmente



VANESSA SILVEIRA SILVA

Data: 17/12/2024 13:52:01-0300

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

PROFA. DRA. VANESSA SILVEIRA SILVA, UFBA

Examinadora Interna

Documento assinado digitalmente



GUILHERME YUUKI KOGA

Data: 22/01/2025 21:23:32-0300

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

PROF. DR. GUILHERME YUUKI KOGA - UFSCar

Examinador Externo

Documento assinado digitalmente



ANA TÁBITA CABRAL BARBOSA

Data: 29/01/2025 12:45:35-0300

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

ANA TÁBITA CABRAL BARBOSA

Mestranda



Universidade Federal da Bahia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPEQ)

FOLHA DE CORREÇÕES

ATA Nº 277

Autor(a): ANA TÁBITA CABRAL BARBOSA

Título: EFEITO DO NANOCRISTAL DE CELULOSE COMO ADITIVO NA DEPOSIÇÃO DE ZINCO ATRAVÉS DA ELETRODEPOSIÇÃO

Banca examinadora:

Prof(a). GUILHERME YUUKI KOGA Examinador Externo à Instituição

Prof(a). VANESSA SILVEIRA SILVA Examinadora Externa ao Programa

Prof(a). CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA Presidente

Os itens abaixo deverão ser modificados, conforme sugestão da banca

1. [] 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.



Documento assinado digitalmente
CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA
Data: 16/12/2024 22:08:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof(a). CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA

Orientador

Dedico este trabalho a minha avó Aydil Costa Cabral (in memoriam) e a todos que colaboraram na elaboração do mesmo.

AGRADECIMENTOS

- *Agradeço primeiramente a Deus por concluir com êxito esse projeto*
- *Aos meus familiares, que sempre estiveram ao meu lado e me incentivaram*
- *Ao meu orientador professor Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza e à minha Coorientadora Isabel Cristina Rigoli idealizadores desse projeto*
- *Ao Guilherme Calafano e a Gisele Duarte pelo auxílio nessa pesquisa*
- *Aos meus colegas de laboratório e mestrado que foram parceiros neste trabalho*
- *Aos professores, funcionários e alunos do DCTM que colaboraram com este trabalho*
- *E de forma geral, a todos que me apoiaram.*

RESUMO

Muitos trabalhos têm estudado formas para aumentar a resistência à corrosão dos materiais, visto que em qualquer ambiente contém substâncias corrosivas. A eletrodeposição é o método amplamente usado para preservar o substrato da corrosão, e um dos depósitos mais utilizados é o zinco. Atualmente existem várias pesquisas com nanocristais, sendo que a maioria são cerâmicos, para melhorar a resistência dos depósitos. Contudo neste trabalho o intuito é utilizar os nanocristais de celulose, os quais são obtidos de recursos naturais, não tóxicos e com baixo custo, na eletrodeposição com o zinco. Pode-se concluir, a partir dos testes realizados, que ao adicionar nanocristais de celulose como aditivo no banho eletrolítico, na concentração ótima que é 7%, a eficiência de corrente e a resistência à corrosão aumenta, enquanto que a rugosidade e o tamanho do cristalito diminuem.

Palavras-chave: nanocristais, celulose, corrosão, resistência, zinco, eletrodeposição.

ABSTRACT

Many studies have studied ways to increase the corrosion resistance of materials, since any environment contains corrosive substances. Electrodeposition is the widely used method to preserve the substrate from corrosion, and one of the most commonly used deposits is zinc. Currently, there is a lot of research in to nanocrystals, most of which are ceramic, to improve the resistance of deposits. However, in this work the aim is to use cellulose nanocrystals, which are obtained from natural, non-toxic and low-cost resources, in electrodeposition with zinc. It can be concluded, from the tests carried out, that when adding cellulose nanocrystals as an additive in the electrolytic bath, at the optimum concentration of 7%, the current efficiency and corrosion resistance increase, while the roughness and crystallite size decrease.

Keywords: nanocrystals, cellulose, corrosion, resistance, zinc, electrodeposition

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema ilustrado da eletrodeposição

Figura 2: Ilustração de um corpo de prova

Figura 3: Recipientes com os corpos de prova imersos em 40mL na solução de NaCl

Figura 4: Eficiência de corrente em função da concentração de CNC

Figura 5: Taxa de corrosão em função da concentração de CNC

Figura 6: Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de Zn obtidos na ausência e na presença de diversas concentrações de CNC

Figura 7: Diagrama de Nyquist em solução de NaCl 0,5M dos revestimentos de zinco obtidos na ausência e na presença de diversas concentrações de CNC

Figura 8: Diagrama de Bode em solução de NaCl 0,5M dos revestimentos de zinco obtidos na ausência e na presença de diversas concentrações de CNC

Figura 9: Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do revestimento de zinco na ausência e na presença de diversas concentrações de CNC: a) sem aditivo; b) 2,5% v/v; c) 5% v/v; d) 7% v/v; e) 9% v/v.

Figura 10: Imagem da seção transversal da superfície do revestimento de zinco na ausência e na presença de diversas concentrações de CNC: a) sem aditivo; b) 2,5% v/v; c) 5% v/v; d) 7% v/v; e) 9% v/v; f) espessura do revestimento

Figura 11: As imagens topográficas bidimensionais dos depósitos de Zn obtidas na ausência e presença de diversas concentrações de CNC

Figura 12: Padrão de difratograma de raio-X dos depósitos de Zn obtidos na ausência e presença de diversas concentrações de CNC.

Figura 13: Coeficiente de textura relativo do depósito de Zn obtidos na ausência e presença de diversas concentrações de CNC.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns valores de potencial de eletrodo padrão

Tabela 2. Trabalhos em que as nanopartículas foram inseridas na eletrodeposição de Zn

Tabela 3. Tamanho médio das partículas e o potencial zeta das nanopartículas

Tabela 4. Composição do aço SAE 1020

Tabela 5. Composição do banho eletrolítico de zinco

Tabela 6. Concentrações, em volume/volume, adicionadas ao banho

Tabela 7. Resultados da eficiência de corrente do banho de Zn com e sem aditivo

Tabela 8. Resultados da taxa de corrosão do banho de Zn com e sem CNC

Tabela 9. Potencial de corrosão (E_{cor}), densidade de corrosão (i_{corr}), taxa de corrosão e resistência à polarização (R_p) dos revestimentos Zn obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC

Tabela 10. Valores de resistência da solução (R_s) e resistência de polarização (R_p) de depósitos de Zn na solução de NaCl 0,5 M obtidos pelo ajuste da impedância do circuito equivalente aos dados de impedância experimental.

Tabela 11. Parâmetros de rugosidade revestimento de zinco obtidas na ausência e presença de diversas concentrações de CNC, onde: R_a corresponde à média aritmética do valor absoluto da saída da superfície acima e abaixo do plano médio dentro da área de amostragem, R_p à altura do pico mais alto dentro da área definida, e R_v à profundidade do vale mais profundo dentro da área definida

Tabela 12. Tamanho do cristalito e valores de microdeformação (ϵ) do depósito de Zn obtidos na ausência e presença de diversas concentrações de CNC.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1. OBJETIVO GERAL	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1. CORROSÃO	14
3.1.1. Métodos de proteção.....	15
3.2. ELETRODEPOSIÇÃO	16
3.2.1. Revestimento de zinco.....	19
3.2.2. Efeito de aditivos solúveis nas características do depósito e na eficiência de deposição do Zn	20
3.2.2.1 Glicerol	22
3.2.2.2 Gelatina.....	22
3.2.2.3 Nanopartículas	23
3.2.2.4 Nanocristais de celulose	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. PROCESSO DE DEPOSIÇÃO	29
4.1.1. Preparação dos nanocristais de celulose.....	29
4.1.2. Avaliação do nanocristal de celulose.....	29
4.1.3. Preparação dos corpos de prova	30
4.1.4. Processo de eletrodeposição	31
4.2. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO.....	32
4.3. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO	32
4.3.1. Ensaios de perda de massa.....	33
4.3.2. Ensaios eletroquímicos	33
4.4. AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA E ESTRUTURA DO REVESTIMENTO	34
4.4.1. Ensaios de Microdureza.....	34
4.4.2. Difração de Raio-X.....	34
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	35
5. RESULTADOS E DISCURSÃO	36
5.1. AVALIAÇÃO DA DEPOSIÇÃO	36

5.2.	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO	38
5.2.1.	Ensaio de perda de massa.....	38
5.2.2.	Ensaio eletroquímico	39
5.3.	AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA E ESTRUTURA DOS DEPÓSITOS	44
5.3.1.	Análise da morfologia e da rugosidade do revestimento de zinco	45
5.3.2.	Análise da estrutura do revestimento de zinco	49
5.4.	DISCUSSÃO DO EFEITO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO, MORFOLOGIA E ESTRUTURA DOS DEPÓSITOS	53
6.	CONCLUSÕES.....	57
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é uma ação da natureza para levar os compostos metálicos fabricados pelo homem, que são instáveis, de volta a sua forma original, que são estáveis. Por isso é um processo espontâneo e contínuo e a velocidade desse processo depende do meio corrosivo em que o material se encontra e as características do mesmo. Logo, por ser um fenômeno natural, ocorre em todos os lugares, o que muda é a intensidade dependendo do meio em que se encontra, pois em uma zona rural a corrosão será menor do que em uma zona industrial (Gentil, 2007; Silva, 2017).

Na área industrial a corrosão é um grande problema, pois gera altos custos, de forma direta e indireta. A despesa como troca de material e/ou equipamento é custo direto, já a energia gasta, as paradas operacionais e os acidentes são os custos indiretos. Portanto o uso de técnicas para proteger o metal, reduzindo a taxa de corrosão, gera impacto direto na economia (Silva, 2017).

Diante das perdas advindas da corrosão é fundamental o uso de técnicas que auxiliem na proteção do aço. Dentre os métodos de proteção conhecidos um dos mais utilizados é o de revestimentos, especialmente a eletrodeposição. Dentre os revestimentos metálicos mais usados pode-se destacar o de zinco que é principalmente utilizado quando o substrato é o aço, visto que tem um baixo custo e aumenta a proteção à corrosão do aço, pois atua como ânodo de sacrifício, oferecendo resistência à corrosão e proporcionando proteção catódica. Contudo o revestimento de zinco tem baixa resistência quando está em ambiente agressivo, como na área litorânea. Diante disso, é comum adicionar outros elementos, formando uma liga, ou aditivos (Gentil, 2007; Mouanga *et al.*, 2006).

Com o intuito de aprimorar as propriedades do revestimento de zinco obtido através de eletrodeposição são acrescentados aditivos, muitas vezes orgânicos, para melhorar a eficiência de deposição e aumentar a resistência à corrosão. Os agentes orgânicos tem como finalidade a alteração da morfologia e a estrutura cristalina dos metais gerando uma maior compactação dos grãos na rede do depósito, consequentemente auxilia na melhora da resistência a ambientes corrosivos (Mouanga *et al.*, 2006; Sorour *et al.*, 2017).

Atualmente têm sido estudados aditivos que tenham origem em polímeros naturais com baixo custo de obtenção e biodegradáveis. As fibras naturais são

elementos que vem ganhando notoriedade pois são encontradas em abundância na natureza e são renováveis, favorecendo a sustentabilidade (Teodoro *et al.*, 2011).

A partir dos polímeros naturais é possível obter os nanocristais de celulose, por meio da remoção ou dissolução da fase amorfa da celulose, sendo que o método abrangentemente usado é a hidrólise ácida. As propriedades dos nanocristais diferem de acordo com a matéria-prima escolhida, pois a proporção entre regiões amorfas e cristalinas variam nos espécimes de plantas. E esses nanocristais de celulose tem sido uma alternativa promissora como aditivo (Alves *et al.*, 2015; Moraes *et al.*, 2013).

Os nanocristais de celulose podem ter como matéria-prima a biomassa, como a casca de soja, e as fibras de plantas, como o eucalipto, que são ricos em celulose. E a partir das fibras de madeira, é possível obter a celulose microcristalina, que é vendida comercialmente e é comumente usada na indústria de alimentos e na farmacêutica. Essa celulose contém alta cristalinidade e uma porcentagem altíssima de celulose. Por causa disso, é uma ótima opção para produzir os nanocristais de celulose, já que para outras fontes de celulose é necessário acrescentar uma fase de branqueamento para remover as outras substâncias (Henrique, 2014; Moon *et al.*, 2011).

É perceptível que ainda existem poucos trabalhos na literatura onde os nanocristais de celulose são empregados como aditivos em banhos de deposição para melhorar as propriedades dos materiais. Alguns estudos analisaram os nanocristais de casca de soja e algodão em banhos eletrolíticos com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão do zinco puro (Lopes *et al.*, 2022).

Neste trabalho os nanocristais de celulose obtidos de celulose microcristalina foram utilizados como aditivos no revestimento de zinco visando o aumento da resistência a corrosão do aço.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo analisar o efeito dos nanocristais de celulose adicionados ao banho de deposição de zinco, verificando sua influência na estrutura, morfologia e resistência à corrosão do revestimento.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Analisar o desempenho da eficiência de deposição na ausência e na presença de nanocristais de celulose.
- ✓ Estudar a interferência dos nanocristais de celulose na resistência a corrosão do depósito de zinco.
- ✓ Estudar o efeito da adição dos nanocristais de celulose na morfologia do revestimento de zinco.
- ✓ Avaliar o efeito da adição dos nanocristais de celulose na estrutura do revestimento de zinco.
- ✓ Analisar a influência da adição dos nanocristais de celulose no comportamento mecânico do revestimento de zinco

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. CORROSÃO

O metal sempre interage com o meio em que se encontra, principalmente para retornar aos compostos originais, pois os metais são fabricados através da metalurgia, onde o minério extraído da natureza é refinado e conformado, mediante o fornecimento de energia, normalmente em forma de calor. Essa energia fica retida e quando o metal reage com o meio ela é liberada, e assim o material volta para a sua configuração mais estável. Por causa disso é necessária uma extração maior de minério, o que gera um problema com a conservação das reservas naturais de minerais (Schweitzer *et al*, 2006; Silva *et al*, 2017).

O termo corrosão é mais utilizado quando a matéria em questão é um metal, porém também pode ser usada para outras substâncias, e pode ser explicado como o deterioramento do material por causa de processos químicos ou eletroquímicos devido à interação com o ambiente em que este se encontra, ocorrendo uma transferência de elétrons do material para o ambiente, o que gera um fluxo de corrente (Gentil, 2007).

Na maior parte dos casos, a corrosão é uma reação espontânea dos metais com os líquidos e gases que se encontram no meio, consequentemente as complicações inerentes da corrosão são comuns e acontecem em diversos meios. Qualquer ambiente contém substâncias corrosivas, logo a corrosão, normalmente, é um processo contínuo e inevitável, e por essa razão é muito estudada (Gentil, 2007; Silva *et al*, 2017).

A corrosão é uma reação de oxirredução em que ocorre movimentação de elétrons, onde uma substância reduz, ou seja, ganha elétrons e diminui o seu número de oxidação, e outra substância que oxida, ou seja, perde elétrons e aumenta o seu número de oxidação. O elemento oxidado é conhecido como agente redutor e o reduzido é conhecido como agente oxidante, sendo que a direção dos elétrons é do redutor para o oxidante. Esse processo é simultâneo, pois ao mesmo tempo em que ocorre a redução ocorre à oxidação, o que gera uma movimentação constante dos elétrons (Gentil, 2007; Silva *et al*, 2017).

Geralmente os metais têm a tendência de perder elétrons, pois tem poucos elétrons na camada de valência, que é a camada mais externa do átomo que contém elétrons. Logo os metais são agentes redutores e em contato com agentes oxidantes,

como água e oxigênio, provocarão uma reação de oxirredução, levando a corrosão do metal (Gentil, 2007; Silva *et al*, 2017).

A oxirredução é caracterizada pela diferença de potencial eletroquímico entre os elementos envolvidos, pois são os potenciais de cada substância que irão indicar qual elemento preferencialmente irá reduzir e qual irá oxidar. Por isso para estudar a corrosão é necessário utilizar a tabela de potenciais de eletrodo, que contém o potencial de cada elemento (Gentil, 2007). Na Tabela 1 contém alguns elementos e os seus respectivos potenciais de eletrodo padrão.

Tabela 1. Alguns valores de potencial de eletrodo padrão

Potencial de oxidação E° (V)	Reação do eletrodo	Potencial de redução E° (V)
+0,763	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763
+0,250	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,250
-2,8	$\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	+2,8

Fonte: GENTIL, 2007

3.1.1. Métodos de proteção

Em decorrência da corrosão os mecanismos para minimizá-la também são demasiadamente estudados, devido a relevância do metal, visto que é usado em diversos tipos de indústrias. Na atualidade já existem muitos métodos para proteger os materiais da corrosão e assim elevar a longevidade dos mesmos. Escolher qual técnica utilizar depende de vários fatores como a resistência à corrosão, o custo, as características mecânicas, entre outros (Gentil, 2007; Silva *et al*, 2017).

Um dos fatores principais para selecionar o mecanismo de proteção contra a corrosão é o meio corrosivo, pois um ambiente perto do mar predominantemente terá o cloreto de sódio e a umidade como responsáveis pela corrosão, e são os elementos que mais causam desgaste no metal. Já em uma área rural o valor gasto com a proteção será menor, pois o ambiente é pouco corrosivo. Os ventos e a luz solar são outros aspectos relevantes a serem levados em consideração, visto que podem concentrar mais ou menos umidade no metal (Silva *et al*, 2017).

Outra condição importante para definir o método para reduzir a corrosão é o fator econômico, logo deve haver um balanço econômico entre os custos do método de

proteção e os custos do material que sofre corrosão juntamente com os prejuízos derivados. Nos dias de hoje existem diversos processos para melhorar a proteção contra a corrosão dos metais. Abaixo segue alguns métodos (Gentil, 2007).

- A. Métodos baseados na modificação do projeto, como superdimensionar equipamentos e escolher usar elementos mais resistentes à corrosão.
- B. Métodos baseados na modificação do meio corrosivo, como a adição de inibidores, que são substâncias químicas acrescentadas no meio para diminuir a corrosão.
- C. Métodos baseados na modificação do metal, como a adição de elementos, ou seja, são acrescentados outros elementos no metal, formando ligas metálicas, para alterar propriedades mecânicas desejadas.
- D. Métodos baseados nos revestimentos protetores, como a eletrodeposição, que consiste em depositar sobre o material a ser protegido uma camada de revestimento.

3.2. ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é, na atualidade, um método demasiadamente utilizado para aumentar a resistência à corrosão dos metais, porque obtém um filme fino de revestimento e com poucos poros, dificultando a ocorrência de excesso de metais eletrodepositados, conseqüentemente diminuindo o valor que seria gasto. Por isso este método é aplicado para revestir peças de automóveis, de circuitos elétricos e de eletrônicos, entre outros (Gentil, 2007; Silva *et al*, 2017).

A eletrodeposição é uma técnica normalmente empregada quando o material a ser protegido é o aço, logo é a mais popular, dado que o aço é o metal usado em maior quantidade na indústria, por causa do baixo custo, porém tem uma resistência à corrosão pequena (Cabral-Miramontes *et al*, 2019).

Essa técnica é amplamente utilizada porque o processo é controlável de maneira fácil, o equipamento empregado é acessível, o preço para desenvolver esse procedimento é relativamente baixo, além de conseguir uma boa eficiência e administrar o depósito produzido, controlando algumas variáveis (Liu *et al*, 2020).

A finalidade da eletrodeposição é obter um depósito que se adere ao substrato e que tenha as propriedades necessárias para proteger o mesmo, através de reações que modificam a superfície do substrato. A força que proporciona a transferência dos

elétrons para formar o filme desejado é a diferença de potencial, por isso o processo pode ocorrer nas condições normais de temperatura e pressão, ou seja, temperatura ambiente e pressão atmosférica, em um período curto de tempo e com um controle fácil de muitos fatores (Tavares, 2015).

É possível obter revestimentos de dois modos diferentes, o primeiro é gerar um depósito do mesmo elemento do substrato, assim o revestimento se desenvolverá de forma natural, visto que não é necessário formar núcleos. O segundo modo é gerar um depósito de um elemento diferente do banho, assim o revestimento se desenvolverá com a formação e crescimento de núcleos (Tavares, 2015).

O substrato é imerso no banho eletrolítico e é ligado a uma fonte que fornece corrente elétrica para atrair os elétrons que estão no banho e assim receber elétrons. Também fica imerso no banho eletrolítico um eletrodo conhecido como contra eletrodo, que pode ser um eletro inerte, como grafite ou platina, para não ocorrer uma reação de oxidação, ou um eletrodo constituído pelo metal a ser depositado. O substrato também pode ser chamado de cátodo, pois ganha elétrons e o ânodo são os íons que estão dissolvidos no banho, pois perde elétrons (Gentil, 2007; Liu *et al*, 2020; Silva *et al*, 2017).

Na Figura 1 tem o esquema ilustrado da eletrodeposição.

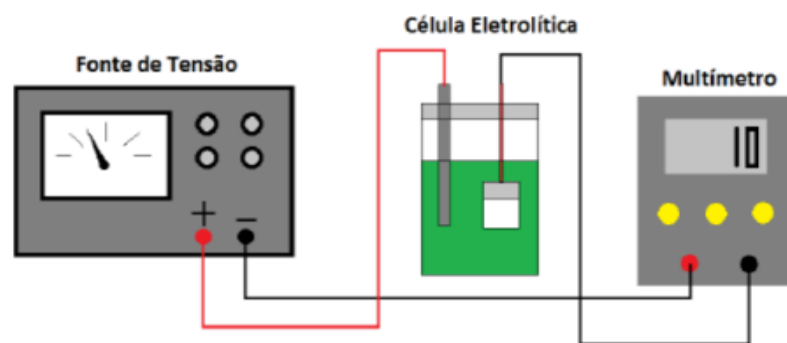


Figura 1:Esquema ilustrado da eletrodeposição.

Fonte: CASTRO, 2015.

A eficácia da eletrodeposição e a morfologia do depósito dependem da densidade de corrente, temperatura do banho, concentração de sais, pH do banho eletrolítico, presença de aditivos e natureza do substrato (Gentil, 2007; Tavares, 2015).

O banho eletrolítico é uma solução eletrolítica que contém o elemento a ser depositado no estado de íons dissolvidos, e também, quando for o caso, aditivos para facilitar a adesão do depósito e/ou alterar características do mesmo. O banho pode ser

ácido ou alcalino. O banho ácido contém uma solução ácida com pH aproximado de 5 e é limitado para corpos retangulares, porque é mais difícil para adentrar na superfície do substrato. Geralmente os elementos usados nesse banho são a amônia (NH_4Cl), com o intuito de aumentar a condutividade, o ácido bórico, para agir como um tampão, ou seja, para manter o pH, e um cloreto ou sulfato de Zn, como origem de zinco. Este tipo de banho é mais frequente quando se quer uma taxa de deposição maior, mantendo elevada a eficiência de corrente (Boeing *et al*, 2002; Silva *et al*, 2006).

No banho podem ser acrescentados os aditivos que são usados de várias maneiras, como corante, antioxidante, conservante, emulsionante, espessante, gelificante, estabilizante, entre outras. Isso quer dizer que eles podem alterar as características e propriedades do depósito formado, como o brilho, ou alterar as características e propriedades do banho, como o pH (Gentil, 2007; Silva *et al*, 2017).

Se não ocorrer reações paralelas nesse processo o volume de revestimento seria proporcional a parcela de eletricidade fornecida, seguindo a Lei de Faraday, porém ocorrem outras reações, como a evolução do hidrogênio (Silva *et al*, 2017).

Para escolher qual revestimento usar vai depender do substrato, do meio corrosivo que será exposto e das características que se deseja obter, pois existem alguns tipos (Gentil, 2007; Silva *et al*, 2017).

Os revestimentos inorgânicos são utilizados como barreira para aumentar a resistência à corrosão do material. Normalmente eles são conhecidos como revestimentos de conversão química, porque acabam transformando a superfície do metal em uma fina camada de óxido/hidróxido metálico, por isso são usadas em tintas protetoras. Os materiais frequentemente aplicados nesses revestimentos são cerâmicos, cimentos, argilas, vidro e silicatos (Lopes *et al*, 2022).

Os revestimentos metálicos proporcionam proteção catódica para o substrato, e por isso devem ser aderentes a superfície e quimicamente inertes ou resistentes ao meio que o material está exposto (Abou-Krishna *et al*, 2008; Silva *et al*, 2017).

Segue alguns exemplos de objetivos desejados e revestimentos metálicos escolhidos: para melhorar a resistência à corrosão são usados cromo, níquel, zinco e cádmio; para melhorar a resistência ao atrito é usado o índio; para aumentar o endurecimento superficial é usado o cromo; para melhorar a resistência à oxidação em contatos elétricos são usados estanho, prata e ouro; para aumentar a resistência aos ataques ácidos em meios não aerados são usados estanho, chumbo, zinco e cádmio (Tavares, 2015).

3.2.1. Revestimento de zinco

O zinco é um metal que tem sido amplamente utilizado como revestimento na eletrodeposição de peças de aço, pois consegue proteger o substrato em diversas atmosferas, tendo uma aplicação fácil e sendo economicamente mais barato comparado com outros metais. Além disso, a pureza desse revestimento é altíssima, chegando quase a 100% (Cabral-Miramontes *et al*, 2019; Yuan *et al*, 2017).

O depósito de zinco atua como efeito barreira contra a corrosão do substrato. Além do mais, o zinco tem uma taxa de corrosão maior do que o aço em atmosferas naturais, exercendo assim a proteção catódica do substrato de aço, nas regiões que tem descontinuidade do revestimento. Dessa maneira proporciona a melhora na resistência à corrosão e no visual do substrato, além de ser um revestimento que tem baixo custo (Walsh *et al*, 2020).

O aço quando passa pelo processo de eletrodeposição com zinco é chamado de aço galvanizado, e esse revestimento é demasiadamente usado porque ele é preferencialmente corroído em relação ao aço (Gentil, 2007).

O processo de corrosão do aço galvanizado é possível ser detalhado em três estágios:

1º estágio: o depósito de zinco é corroído e o que é liberado gera um filme poroso e branco, que mantém a proteção galvânica do aço, somente enquanto tiver poucas descontinuidades no revestimento.

2º estágio: aumentam as descontinuidades no revestimento, logo os produtos da corrosão empobrecem o zinco, e geram um filme poroso e não protetor.

3º estágio: começa a corrosão do aço e o que é liberado gera uma ferrugem vermelha (Soriano *et al*, 2015).

Normalmente o átomo de zinco tem a configuração em rede hexagonal compacta e a estrutura do depósito é decorrente da estruturação dos núcleos cristalinos. Por isso é determinante conhecer a textura do revestimento, pois, a textura é a distribuição de grãos com uma orientação cristalográfica particular em relação a um referencial fixo. Com esta informação é possível estudar a dureza do depósito e a resistência a corrosão, além de identificar os planos das redes cristalinas, que no zinco, e nos metais hexagonais, tem como principal (101) (Sorour *et al*, 2017).

É perceptível que somente as propriedades eletroquímicas são responsáveis por interferir na textura, como o pH e a temperatura da solução (Sorour *et al*, 2017).

O banho alcalino contém uma solução alcalina com pH aproximado de 14 e tem mais facilidade para adentrar na superfície do substrato, por isso pode ser usado em corpos com outros formatos. Geralmente os elementos usados são o hidróxido de sódio, e um cloreto ou sulfato de Zn, como origem de zinco. Antigamente, esse banho era composto por cianeto, porém devido à alta toxicidade do mesmo o uso vem sendo descontinuado. A eficiência, a dureza e o brilho do depósito do banho ácido são maiores do que o banho alcalino (Yuan *et al*, 2017).

3.2.2. Efeito de aditivos solúveis nas características do depósito e na eficiência de deposição do Zn

Os aditivos colocados na eletrodeposição de ligas metálicas são amplamente estudados, pois eles conseguem alterar características do depósito. Podem gerar revestimentos superiores com relação à eficiência de deposição, a resistência à corrosão, a aderência, ao brilho e ao nivelamento, ou seja, os revestimentos ficam mais brilhantes, compactos e com maior resistência à corrosão. Além disso, também podem alterar a morfologia, como o tamanho do grão, e a composição química (Garcia *et al.*, 2007; Fashu *et al.*, 2015).

Os aditivos devem ser escolhidos de acordo com a característica ou propriedade que quer ser aprimorada, e em razão disso é necessário realizar um estudo para verificar a influência do mesmo no depósito. Outro tópico que também deve ser avaliado é o custo, pois dependendo do aditivo escolhido o processo ficará custoso (Garcia *et al.*, 2007; Fashu *et al.*, 2015).

Os aditivos são acrescentados no banho e podem ser inorgânicos e orgânicos. Os inorgânicos são substâncias que não possuem carbono na sua composição e são utilizados para modificar as propriedades do banho, como controle do pH e aumento da condutividade. Já os orgânicos são substâncias que possuem carbono na sua composição e são incorporados ao banho em baixas concentrações para alterar a estrutura e a morfologia do revestimento, pois alteram o volume dos grãos. Muitos dos aditivos orgânicos empregues têm peso molecular elevado o que permite a interferência no tamanho dos grãos e serem inibidores de hidrogênio (Pedroza, 2013; Silva, 2017; Sorour *et al*, 2017).

Na eletrodeposição de zinco geralmente são acrescentados aditivos inertes para elevar a vida útil do depósito. E os aditivos são adicionados por codeposição, gerando um revestimento compósito, o qual tem uma melhor resistência à corrosão (Popoola *et al.*, 2015).

Na eletrodeposição de Zn com uma poliamina alifática percebeu-se que houve uma redução da taxa de corrosão e com a ureia a proteção contra corrosão foi elevada. Já com o sorbitol ocorreu à diminuição da decomposição do zinco, se tornando um inibidor de adsorção, evidenciando que um aditivo orgânico pode agir como um inibidor de adsorção, pois forma uma película por adsorção que atrapalha a evolução da corrosão na superfície do zinco, consequentemente impedindo a decomposição do Zn (Pereira *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2006).

Os aditivos orgânicos já são usados na indústria, pois a adição deles no banho eletrolítico é um método de baixo custo e que consegue melhorar o desempenho operacional da eletrodeposição, além das características do depósito, pois interferem na formação dos cristais. E isso é perceptível porque eles alteram a textura do revestimento, causando a redução dos grãos (Sorour *et al.*, 2017).

Porém alguns aditivos, como os coloides, que tem como exemplo a gelatina, que são comumente utilizados, se decompõem facilmente, por isso que ainda são estudadas outras substâncias que possam ser aditivos (Sorour *et al.*, 2017).

Outro aspecto importante é que na eletrodeposição com zinco, a solução pode conter impurezas metálicas, ou seja, íons de outros metais, sem ser o zinco, que interferem no depósito e na eficiência de deposição, pois alguns desses íons induzem a redissolução do zinco. Por isso também que os aditivos orgânicos são adicionados, visto que diminuem os danos causados pelas impurezas metálicas (Sorour *et al.*, 2017).

Diversos testes eletroquímicos são empregados na análise dos aditivos na eletrodeposição do zinco, como a polarização potenciodinâmica, os quais explicam como procedem os aditivos sozinhos ou com impurezas. A polarização potenciodinâmica é um método amplamente usado porque demonstra a variação que ocorre no potencial do eletrodo quando tem fluxo de energia elétrica, gerando resultados com relação ao revestimento e a cinética. Além disso, também podem explicar a redução do hidrogênio na eletrodeposição com aditivos, a qual é importante para caracterizar alguns parâmetros cinéticos (Sorour *et al.*, 2017).

Quando ocorre o acréscimo nos valores da polarização catódica tem como consequência a redução do tamanho do cristal, e isso advém do aumento na densidade de corrente e na incorporação de aditivos (Sorour *et al.*, 2017).

3.2.2.1. Glicerol

O glicerol, ou propano-1,2,3-triol, é um polialcool que também é chamado de glicerina. Essa substância é obtida principalmente como subproduto da reação na fabricação do biodiesel, através da transesterificação de ácidos graxos. Tem sido analisado como aditivo na eletrodeposição pois aumenta a eficiência de deposição e a resistência a corrosão (Jesus, 2015; Pedroza *et al.*, 2012).

A morfologia do revestimento depende da quantidade de glicerol adicionada ao banho e presumivelmente a resistência à corrosão também dependa dessa variação, logo a morfologia é diretamente proporcional a resistência à corrosão. É perceptível que a adição do glicerol influencia na morfologia do depósito, porque ao acrescentá-lo o revestimento formado é mais compacto, devido ao refino dos grãos, tendo uma concentração ótima, a qual varia dependendo do elemento usado no revestimento (Jesus, 2015; Pedroza *et al.*, 2012).

Na eletrodeposição com zinco o glicerol é adsorvido no depósito reduzindo a eficiência de deposição, e consequentemente reduzindo a condutividade do banho. Essa adsorção do aditivo provavelmente interrompe o desenvolvimento dos grãos, gerando um filme mais refinado e compacto das partículas de zinco, logo o contato do substrato com o meio é menor (Jesus, 2015).

3.2.2.2. Gelatina

Os aditivos orgânicos frequentemente usados na indústria são os coloides, que tem como principais exemplos as colas e as gelatinas, pois conseguem produzir um filme que reprime as reações eletroquímicas que ocorrem entre o material e o meio. Essa característica é relevante quando se trata da fragilização por hidrogênio, pois restringe a adsorção do hidrogênio no substrato (Junior, 2018; Sorour *et al.*, 2017).

A gelatina é formada por carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, e é vendida comercialmente com um preço relativamente baixo. É utilizada como aditivo na eletrodeposição pois interfere na dimensão do grão, o que gera um revestimento com

menos imperfeições e grãos com um maior refinamento, porém não pode ser adicionado em grandes quantidades, pois acaba prejudicando o depósito (Junior, 2018; Sorour *et al.*, 2017).

Com a incorporação da gelatina no revestimento da liga Zn-Ni percebeu-se o aumento da eficiência de deposição e da resistência à corrosão. Além disso, também foi constatado que a gelatina altera a morfologia do revestimento, pois quanto maior a quantidade de gelatina gera uma redução no tamanho do grão (Soares *et al.*, 2006; Soares *et al.*, 2001).

A utilização da gelatina na eletrodeposição de zinco mostrou-se mais eficiente em concentrações até 4g, pois a partir desse teor, em alguns estudos percebeu-se que a taxa de corrosão volta a crescer novamente, e em outros, que não afeta a resistência a corrosão (Junior, 2018).

No revestimento de zinco a gelatina é usada como aditivo pois aumenta a resistência à corrosão, além de gerar um depósito mais suave, compacto e brilhoso. É possível comprovar, através do ensaio de microdureza e das imagens do MEV, que ela produz um depósito mais refinado e compacto, ocasionando assim o aumento da dureza. Contudo a gelatina tem a dureza menor do que o zinco, então a redução dos grãos, aumenta a área de contorno de grãos por volume, que são empecilhos para a movimentação das irregularidades explicando o aumento da dureza (Junior, 2018).

3.2.2.3. Nanopartículas

As nanopartículas tem sido amplamente estudadas, porque podem ser utilizadas de inúmeras formas e em muitas áreas, devido as suas características, permitindo o aperfeiçoamento de tecnologias existentes. Tem sido comprovado que o uso de nanopartículas codepositadas nos revestimentos obtidos por eletrodeposição tem melhorado algumas propriedades anticorrosivas do revestimento, como a resistência à corrosão (Cabral-Miramontes *et al.*, 2019; Nasirpouri *et al.*, 2020; Popoola *et al.*, 2016).

As nanopartículas são materiais insolúveis no banho de deposição e apresentam pelo menos uma dimensão inferior a 100nm. Os nanocompósitos são materiais que contém as nanopartículas, seja como uma fase ou como um componente. Os nanocompósitos que são utilizados na eletrodeposição: nanomultimicamadas, nanotubos, nanofios e nanocristais (Low *et al.*, 2006; Nasirpouri, 2020).

A eletrodeposição com essas partículas é dependente de algumas variáveis, por exemplo: pH do banho, temperatura do banho e características da nanopartícula, como tamanho potencial zeta e morfologia, pois esses fatores interferem no crescimento do depósito. A quantidade de nanopartículas que são incorporadas ao revestimento também é dependente de algumas variáveis como a densidade de corrente e a concentração de nanopartículas no banho (Low *et al.*, 2006; Nasirpouri *et al.*, 2020).

As nanopartículas geralmente alteram a morfologia, pois refinam os grãos, e aumentam a resistência a corrosão, pois devido a sua dimensão podem ocupar as lacunas e defeitos existentes no revestimento (Borges, 2023).

Na Tabela 2 podem ser vistos alguns estudos onde foram usadas as nanopartículas no revestimento de zinco e quais as melhorias que forneceram ao depósito.

Tabela 2. Trabalhos em que as nanopartículas foram inseridas na eletrodeposição de Zn

Nanopartícula	Melhoria	Referência
NanoSPMs (etileno, propileno)	Aumentar a resistência à corrosão	Boshkov <i>et al.</i> (2008)
NanoSPMs (etileno, propileno)	Aumentar a resistência à corrosão	Boshkov <i>et al.</i> (2017)
Nanopolietileno/ poliestireno	Aumentar a resistência à corrosão	Koleva <i>et al.</i> (2010)
CTAB + nanoB ₄ C	Aumentar a resistência à corrosão e a resistência mecânica	Kumar <i>et al.</i> (2012)
NanoSiC	Aumentar a rugosidade, a dureza, a porosidade e a resistência à corrosão do depósito de zinco	Sajjadnejad <i>et al.</i> (2014)
NanoGO	Aumentar a resistência à corrosão	Azar <i>et al.</i> (2020)

As nanopartículas cerâmicas e poliméricas têm sido escolhidas como aditivo em substituição das micropartículas usadas atualmente, por aumentarem a taxa de

nucleação e a resistência a corrosão dos revestimentos, e isso acontece porque elas produzem um depósito com menos irregularidades. É possível usá-las em eletrodeposição com metais puros e em ligas metálicas (Boshkov *et al.*, 2008; Boshkov *et al.*, 2017; Koleva *et al.*, 2010; Sajjadnejad *et al.*, 2014; Vathsala *et al.*, 2011).

As nanopartículas cerâmicas e poliméricas conseguem preencher as lacunas do revestimento, produzindo uma configuração mais compacta que serve de bloqueio para o desenvolvimento da corrosão, consequentemente a corrosão localizada é reduzida e ocorre uma divisão mais homogênea da corrente ao longo da corrosão. As nanopartículas como Al_2O_3 , SiC, TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , SPM, CNTs são usadas em revestimentos como Ni, Zn e Zn–Ni (Boshkov *et al.*, 2008; Boshkov *et al.*, 2017; Koleva *et al.*, 2010; Sajjadnejad *et al.*, 2014; Vathsala *et al.*, 2011).

No revestimento de zinco com carbetto de silício, tendo a densidade de corrente de $40\text{mA}/\text{cm}^2$, verificou-se uma melhora na resistência à corrosão e na microdureza, pois foi formada uma barreira protetora na superfície do depósito, porque entende-se que o SiC pode gerar o refino dos grãos. O revestimento de zinco com óxido de grafeno teve como resultado uma resistência à corrosão 5 vezes maior do que o zinco puro e a taxa de corrosão 15 vezes menor do que o zinco puro. E no revestimento de zinco com carbetto de boro, na presença de CTAB, o resultado obtido mostra que o tamanho do grão reduziu e aumentou a resistência mecânica, além de aumentar a resistência à corrosão (Al-Dhire *et al.*, 2019; Azar *et al.*, 2020; Kumar *et al.*, 2012; Sajjadnejad *et al.*, 2014).

Dentre as nanopartículas poliméricas estudadas, umas das principais são as nanopartículas de micelas poliméricas estabilizadas (SPM). Comprovou-se que, em solução de NaCl, as SPM, formadas por óxido de polipropileno no núcleo e óxido de polietileno na casca ($\text{PEO}_{75}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{75}$) e as que são formadas por poliestireno no núcleo e óxido de polietileno no invólucro ($\text{PEO}_{113}\text{-b-PS}_{218}$), aumentam a resistência à corrosão no depósito de zinco. Essa melhora é explicada pela criação de um revestimento que contém produtos de corrosão e micelas poliméricas estabilizadas, o qual age como bloqueio contra a corrosão (Boshkov *et al.*, 2008; Boshkov *et al.*, 2017; Koleva *et al.*, 2010).

As nanopartículas poliméricas e cerâmicas tem um custo elevado, consequentemente isto é uma limitação para serem utilizadas. Por isso tem sido estudadas nanopartículas que sejam extraídas de polímeros naturais, as quais são denominadas de nanocristais de celulose (CNC) (Li *et al.*, 2014).

3.2.2.4. Nanocristais de celulose

Recentemente tem crescido as pesquisas sobre materiais poliméricos biodegradáveis que sejam obtidos de fontes renováveis, pois esse tipo de biopolímero é facilmente encontrado na natureza, devido a sua abundância, além de que alguns tem o custo relativamente baixo para ser desenvolvido.

A celulose é um produto natural e renovável, altamente abundante no mundo, visto que pode ser encontrada em diversas matérias-primas, sendo que a fibra vegetal e de madeira são as principais fontes naturais de celulose. A celulose é um polissacarídeo pois contém várias cadeias de polímeros conectadas, formando regiões cristalinas, onde encontram-se estruturas altamente ordenadas, e regiões desordenadas. Por isso a celulose é utilizada para produzir nanocristais (Moon *et al.*, 2011).

Alguns nanocristais de celulose tem sido bastante estudados, pois tem sido comprovado em trabalhos que ao ser acrescentado no banho eletrolítico, formando um composto de base metálica/nanopolimérica, eles auxiliam na melhora da resistência à corrosão do revestimento, pois conseguem preencher falhas existentes no depósito devido ao seu reduzido volume, consequentemente o revestimento se torna mais compacto, servindo de bloqueio para o desenvolvimento da corrosão (Borges, 2023; Lopes, 2022; Moon *et al.*, 2011).

O nanocristal de celulose tem essa denominação por ter pelo menos uma dimensão em nanoescala e também pode ser nomeada de “bigodes” de celulose, pois tem a forma de um fino bastão alongado ou de “bigodes” com comprimento de 100 a 300nm. Outra característica é que são extremamente cristalinos e são contém praticamente celulose pura (Hubbe *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2009).

As características do nanocristal produzido dependem da matéria-prima de celulose escolhida e da metodologia de obtenção, por isso muitos métodos tem sido estudados para a obtenção dos mesmos, como a hidrólise ácida, e cada fonte de celulose utilizada também tem sido analisada para caracterizar o nanocristal, verificando o tamanho, morfologia e cristalinidade, entre outras coisas, de cada uma (Li *et al.*, 2014; Moon *et al.*, 2011).

Há dois tipos de nanocristais de celulose, os nanocristais obtidos a partir de fibras vegetais, que além da celulose contem lignina e hemicelulose, e os nanocristais obtidos por hidrólise ácida a partir de celulose microcristalina. Esses nanocristais contem elevado teor de celulose e de cristalinidade são compostos de feixes agregados

de microfibras de celulose de tamanho múltiplo com fortes ligações de hidrogênio (Moon *et al.*, 2011).

O mecanismo para obter esses nanocristais começa com o branqueamento da fonte natural, onde são retirados outros elementos que não sejam a celulose, como lignina e hemicelulose. Depois tem a hidrólise ácida, que geralmente é feita em solução de ácido sulfúrico, onde a fase amorfa é quebrada tornando-se solúvel em água, enquanto que a fase cristalina da celulose é mantida. Forma-se então componentes nanométricos com alta cristalinidade, dispersos numa suspensão coloidal aquosa, que são os nanocristais de celulose (CNC). Os CNC's formados não tem 100% de cristalinidade por causa de alguns defeitos de superfície (Hamad, 2017; Mariano, 2016; Moon *et al.*, 2011).

Os parâmetros que podem ser controlados são a temperatura, a quantidade de ácido e o tempo de reação. Quando o tempo de hidrólise é curto partes da fase amorfa podem permanecer pois não serão completamente removidas e a cristalinidade será menor, porém caso o tempo se estenda demais pode ocorrer a degradação da celulose cristalina, diminuindo o comprimento dos CNC's (Hamad, 2017; Mariano, 2016; Moon *et al.*, 2011).

Diferentes fibras vegetais são usadas para obter as nanocristais de celulose como o algodão, a soja e o sisal. Os nanocristais de celulose produzidos a partir de origem natural são fabricadas por um método que tem baixo custo e são mais acessíveis comparadas as outras nanopartículas poliméricas, por isso tem sido amplamente estudada. A qualidade da CNC é averiguada pela análise de determinadas características, que são: razão de aspecto (L/D), morfologia, carga superficial e cristalinidade (Li *et al.*, 2014; Moon *et al.*, 2011; Samir *et al.*, 2015).

O algodão tem se destacado como matéria-prima para a produção de nanocristais de celulose, pois contém um teor de celulose entre 82% e 96%. Foi visto que esses nanocristais ao serem acrescentados ao banho eletrolítico de zinco aumentaram a eficiência de corrente e a resistência a corrosão. Uma explicação para esse aumento é o fato que devido ao seu tamanho nanométrico eles conseguem ocupar as lacunas existentes na superfície do revestimento tornando-a mais compacta, proporcionando assim uma rugosidade menor. Além disso, outra justificativa é como os nanocristais de algodão tem pouca solubilidade e pouca condutividade elétrica eles podem se tornar uma barreira física protetora, diminuindo a área de contato da superfície com o meio agressivo (Hamad, 2017; Lopes, 2022).

Uma outra matéria-prima que também é usada na confecção dos nanocristais de celulose é o sisal, já que contém um teor de celulose entre 50% e 74%. Foi constatado que ao serem adicionados no banho eletrolítico do revestimento de Zn-Ni proporcionaram uma redução na rugosidade e no tamanho do cristalito, além de ter uma maior resistência à corrosão e uma maior eficiência de corrente (Borges, 2023).

A celulose microcristalina já é usada na indústria farmacêutica e alimentícia, por ter uma alta concentração de celulose e uma alta cristalinidade, já que são feitos processos para retirar outros elementos, como lignina e hemicelulose, da fibra natural, além de terem o diâmetro entre 10 e 50nm. Por conseguinte, é uma opção que tem sido estudada para produziras nanopartículas de celulose. Como tem altíssimo teor de celulose não é necessária a etapa de branqueamento, para remover as outras substâncias, e, portanto, diminui o custo desse método, além de diminuir o risco de ter contaminantes no nanocristal produzido (Moon *et al.*, 2011).

Em função disso, este trabalho tem como intuito analisar os efeitos da adição de nanocristais de celulose, a partir de celulose microcristalina, no banho eletrolítico de zinco.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

A metodologia para fazer a eletrodeposição seguiu a seguinte sequência:

- 1 – Preparação dos nanocristais de celulose.
- 2 – Avaliação dos nanocristais de celulose.
- 3 – Preparação do substrato.
- 4 – Processo de deposição.

4.1.1. Preparação dos nanocristais de celulose

Primeiramente a celulose microcristalina foi submetida ao processo de hidrólise ácida em, aproximadamente, 200 mL de solução de ácido sulfúrico 56% (massa/volume), por 90 minutos sob agitação constante, entre 68 e 70°C. Após 90 minutos, acrescentou-se aproximadamente 200 mL de água destilada gelada para interromper o processo de hidrólise. Em seguida, a solução foi centrifugada para retirar o excesso de ácido e extrair os nanocristais de celulose. Cada ciclo durou exatamente 10 minutos. Os nanocristais surgiram a partir do 6º ciclo de centrifugação, momento em que a solução se mostrou turva. Quando as suspensões começaram a apresentar pouquíssima turbidez, a partir do 15º ciclo, cessaram as centrifugações. Toda a suspensão obtida foi submetida ao processo de diálise, objetivando a mudança do pH, que estava aproximadamente 2, ou seja, extremamente ácida, para um pH neutro, aproximadamente 7, e após 1 semana, a suspensão já apresentava pH 7,0. A suspensão foi armazenada em geladeira e depois de certo tempo era feita uma agitação para evitar a aglomeração dos nanocristais de celulose.

4.1.2. Avaliação do nanocristal de celulose

O potencial zeta é um parâmetro que avalia a estabilidade da suspensão dos nanocristais e foi avaliado através de um Litesizer DLS 500 (Anton Paar). As dimensões do nanocristal foram obtidas através do software ImageJ a partir da análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), utilizando um microscópio JEM2800 (Borges, 2023).

Tabela 3. Tamanho médio das partículas e o potencial zeta das nanopartículas

Comprimento médio (nm)	Largura média (nm)	Potencial Zeta (mV)
136,7	9,18	-28± 2

Fonte: Própria

Conforme pode ser observado na Tabela 3, os nanocristais usados tinham uma forma alongada e uma significativa relação comprimento/largura (razão de aspecto), e isso é importante pois estuda-se que uma proporção de aspecto alta é capaz de gerar um reforço em matrizes poliméricas. Além disso, quando o resultado do potencial zeta fica superior a um módulo de 25 indicam uma boa dispersão dos nanocristais no meio (Borges, 2023; Hachaichi *et al*, 2021).

4.1.3. Preparação dos corpos de prova

O substrato usado foi o aço SAE 1020, pois possui algumas características importantes para a análise, como boa soldabilidade e pouca resistência mecânica, por causa disso, esse aço é comumente empregado na indústria como matéria-prima. Na Tabela 4 consta os elementos contidos no aço SAE 1020 e suas concentrações.

Tabela 4. Composição do aço SAE 1020.

Elemento	Concentração (%)
Manganês	0,30 a 0,60
Carbono	0,18 a 0,23
Enxofre	0,05
Fósforo	0,04
Ferro	0,08 a 0,43

Fonte: CALLISTER, 2016

A primeira etapa foi recortar a chapa de aço no tamanho pretendido, fazer um lixamento preliminar, para reduzir a oxidação superficial do material, e imergir na solução de ácido sulfúrico com 0,5 mol/l de concentração no decorrer de 30 minutos. Esse procedimento foi feito com o intuito de aumentar a fixação do depósito.

Para formar o eletrodo, o substrato foi soldado no fio elétrico, e a parte soldada foi revestida com uma mistura de resina epóxi comum agente catalisador, ou chamado popularmente de endurecedor, para garantir que na eletrodeposição apenas o aço será

exposto. Em seguida, o substrato foi lixado com lixas de granulometria entre 100 e 600 mesh, com o intuito de aumentar a fixação do depósito.

Após essas partes concluídas, os corpos de prova ficaram prontos e na Figura 2 pode ser observado um modelo.

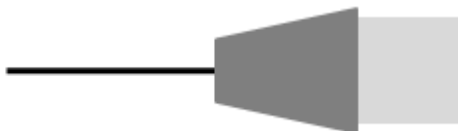


Figura 2: Ilustração de um corpo de prova.

Fonte: Própria

4.1.4. Processo de eletrodeposição

Com o eletrodo finalizado foi realizado o processo de eletrodeposição, conforme o esquema ilustrado na Figura 1.

O banho eletrolítico utilizado neste estudo seguiu os padrões comerciais e o mesmo está especificado na Tabela 5, onde se encontram discriminados os reagentes e as concentrações usadas.

Tabela 5. Composição do banho eletrolítico de zinco.

Reagentes	Concentração (mol/L)
Cloreto de zinco (ZnCl_2)	0,10
Cloreto de amônio (NH_4Cl)	2,80
Ácido bórico (H_3BO_3)	0,32

Fonte: Própria

O aditivo foi colocado em diferentes concentrações e as mesmas podem ser vistas na Tabela 6. As concentrações foram calculadas a partir da equação 1.

Tabela 6. Concentrações, em volume/volume, adicionadas ao banho.

Banho	Concentração CNC (% v/v)
0	0
1	3
2	6
3	7
4	8

Fonte: Própria

$$\% v/v = \frac{\text{volume da solução aquosa de nanocristais}}{\text{volume total do banho}} * 100\% \quad (1)$$

Para a eletrodeposição utilizou-se um multímetro digital da Minipa modelo ET-2082E, uma fonte Minipa modelo MPL-3303M com controle galvanostático e um béquer de vidro, contendo o banho eletrolítico e fechado com um tapador que possui dois orifícios para eletrodos, um é o eletrodo que foi produzido conforme a Figura 1, e que funciona como cátodo, e o outro é o eletrodo inativo de grafite, que funciona como ânodo. No circuito foi empregada uma densidade de corrente de 10 mA/cm² no decorrer de 18min.

Após retirar os corpos de prova do circuito, os mesmos foram lavados com água destilada, para remover qualquer resíduo que tenha ficado na superfície e secos com um secador. Os corpos de prova utilizados para obter os resultados foram os terceiros em cada condição.

4.2. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

A eficiência de deposição foi obtida nos banhos sem e com o aditivo em diferentes concentrações, sendo que foram realizados em triplicata para cada condição, com a densidade de corrente de 10mA/cm² durante 18 minutos.

O substrato é pesado antes e depois da eletrodeposição e a diferença entre esses valores resulta na massa que foi depositada no substrato. Para isso foi necessária uma balança analítica com precisão de 4 casas decimais. Com esse valor é possível calcular a eficiência, pois é encontrada a partir da comparação entre a massa teórica que deveria ser depositada e a massa que efetivamente foi depositada no substrato. A equação 2 demonstra como este cálculo é feito.

$$Eficiência (\%) = \left[1 - \frac{(m_t - m_e)}{m_t} \right] * 100 \quad (2)$$

4.3. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Utilizou-se ensaios para averiguar a resistência à corrosão dos corpos de prova depositados em ambientes corrosivos.

4.3.1. Ensaios de perda de massa

Na primeira parte do ensaio de perda de massa pesaram-se os corpos de prova em uma balança com escala de 0,0001g e colocados em 40mL de solução de 0,5 mol/litro de cloreto de sódio por 24 horas. Na Figura 6 pode-se visualizar essa etapa.

Posteriormente foram retirados, lavados com água destilada, imersos na solução de 1 mol/litro de ácido aminoacético por 1 minuto, lavados novamente com água destilada e secos com um secador, para retirar qualquer resíduo que tenha ficado na superfície. Depois pesaram-se os corpos de prova outra vez para aferir a diferença de peso e analisar a perda do revestimento protetor causada pela corrosão.

Com isto é possível calcular a taxa de corrosão com a Equação 3.

$$Taxa\ de\ corros\tilde{a}o = \frac{KW}{ATD} \quad (3)$$

Na Equação 3 o K é uma constante, com o valor de $8,76 \times 10^4$ (mm/ano), o W é a diferença das massas de antes e depois da exposição do corpo de prova ao meio corrosivo (g), A é a área que ficou em contato com o meio corrosivo (cm²), T é o tempo que o corpo de prova ficou imerso no banho (h) e D é a densidade do zinco (g/cm³).

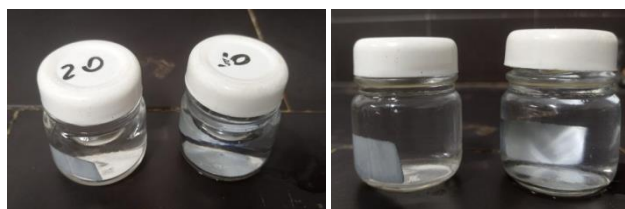


Figura 3: Recipientes com os corpos de prova imersos em 40mL na solução de NaCl

Fonte: Própria

4.3.2. Ensaios eletroquímicos

O instrumento AUTOLAB Potentiostatic&Galvanostatic modelo PGSTAT 100 foi usado na obtenção das medidas eletroquímicas, utilizando o software Autolab NOVA 1.7. Antes da polarização, os corpos de prova foram imersos em solução corrosiva durante 10 minutos e, além disso, ficaram em condições de circuito aberto por 10 minutos antes dos ensaios eletroquímicos. Este procedimento foi realizado para chegar em um potencial de eletrodo estável, que é tido como potencial de circuito aberto (EOCP).

As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas com uma taxa de varredura de 10 mV.s⁻¹ na direção anódica. Uma faixa de varredura potencial foi aplicada entre -0,1 V a +0,1 V em relação ao E_{ocp}. A partir das curvas de polarização potenciodinâmica encontrou-se o potencial de corrosão (E_{corr}), a resistência de polarização (R_p) e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}). O R_p foi derivado em torno do E_{corr}, aproximadamente ± 10 m, da inclinação no gráfico de densidade de corrente potencial. Com isto é possível calcular o I_{corr} com a equação 4.

$$I_{corr} = (\beta_a \times \beta_c) / 2.303 R_p (\beta_a + \beta_c) \quad (4)$$

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica foram obtidos com o E_{ocp} na faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz e uma amplitude de 10 mV da tensão senoidal.

4.4. AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA E ESTRUTURA DO REVESTIMENTO

4.4.1. Ensaio de Microdureza

Utilizou-se o ensaio de microdureza para observar o tamanho dos grãos, pois quando é alterada essa dimensão em um material policristalino as propriedades mecânicas são modificadas. Quando o tamanho do grão diminui, a área de contorno aumenta, por conseguinte o deslocamento dos grãos é prejudicado pelas discordâncias, acarretando em um material com uma dureza maior.

O equipamento utilizado foi o microdurômetro modelo Shimadzu - série HMV, no qual foi colocada uma carga de 100g e com o tempo de carga de 15s. As medições foram feitas em triplicata.

4.4.2. Difração de Raio-X

Utilizou-se o difratômetro da SHIMADZU modelo XRD-6000, com a radiação CuK α (40 kV e 40 mA) e faixa de ângulo de 2 θ para identificar os picos. Com esse instrumento foi possível obter a cristalinidade dos corpos de prova, que é usada para verificar as diferenças entre os depósitos com e sem CNC.

Com esses dados do difratômetro calculou-se o coeficiente de textura, através da Equação 5, para auxiliar no estudo da resistência à corrosão.

$$T_c(hkl) = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{n}\sum I_{(hkl)}/\sum I_{0(hkl)}} \quad (5)$$

Na Equação 5 o $I(hkl)$ é a intensidade da linha de difração da reflexão $(hk.l)$ do revestimento de zinco; o $I_0(hkl)$ é a intensidade dos picos da amostra de pó de zinco de referência e n é o número de picos no difratograma.

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura para observar a morfologia do zinco no substrato, pois produz imagens a partir de um feixe de elétrons irradiado por um filamento capilar de tungstênio, que é o eletrodo negativo, gerando uma diferença de potencial entre 5 e 30 Kv, enquanto que o eletrodo positivo atrai os elétrons em alta velocidade e as lentes corrigem o alinhamento do feixe de elétrons.

O equipamento onde obteve-se as imagens e a rugosidade da superfície do revestimento por microscopia confocal de varredura a laser (LSCM) foi o Olympus modelo LEXT OLS4100.

5. RESULTADOS E DISCURSÃO

5.1. AVALIAÇÃO DA DEPOSIÇÃO

Foram realizados testes de eficiência de deposição galvanostática do revestimento de zinco com e sem adição de diferentes concentrações dos nanocristais de celulose, sendo feito em triplicata para cada condição. A eficiência de deposição foi avaliada através da determinação da eficiência de corrente das amostras analisadas, na densidade de corrente de 10 mA/cm² aplicada durante um período de 18 min.

Na Tabela 7 estão as medidas de eficiência de corrente para cada concentração de nanocristais de celulose no banho de deposição do zinco, e os respectivos valores máximo, mínimo e médio de cada eficiência.

Tabela 7. Resultados da eficiência de corrente do banho de Zn com e sem aditivo

CNC (% v/v)	Eficiência mínima (%)	Eficiência máxima (%)	Eficiência média (%)
0	85,3	90	88
3	80,7	91	86
6	82,3	92	87
7	92	98,4	95
8	87	90,7	88

A Figura 4 apresenta de forma gráfica a relação da eficiência de corrente da deposição galvanostática do revestimento de zinco versus a concentração de nanocristais de celulose, mostrando os valores médios, mínimos e máximos de eficiência obtidos.

Como pode ser visto na Figura 4, a eficiência de corrente do depósito de Zn situa-se entre 88 e 95%. Os resultados da eficiência de corrente de deposição mostram que, na média, o banho com o teor de 3% v/v de nanocristais de celulose ficou abaixo do valor encontrado para o banho de zinco puro, enquanto que nas concentrações de 6% e 8% os valores médios ficaram dentro da margem de erro do banho comercial, consequentemente foram irrelevantes.

O aumento da eficiência de deposição é aspecto significativo para diminuir os gastos num processo industrial de eletrodeposição.

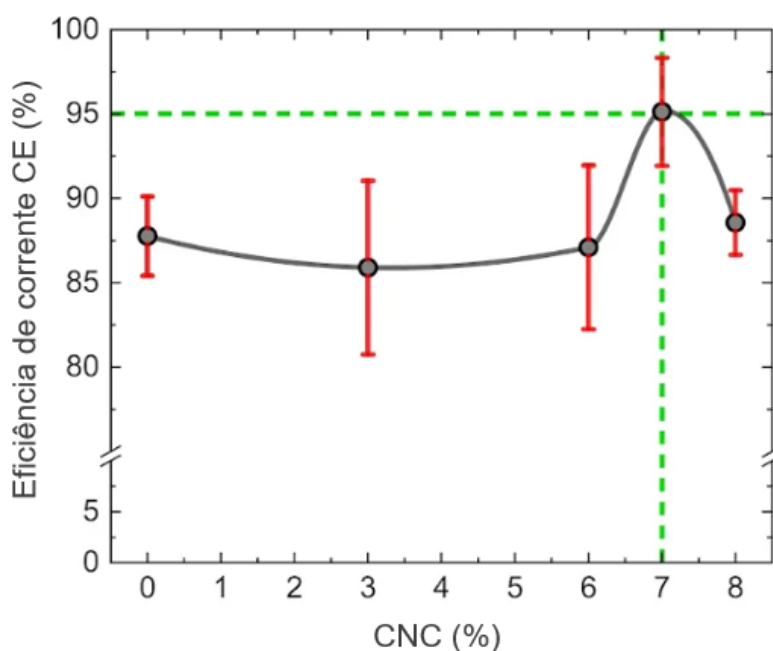


Figura 4. Eficiência de corrente em função da concentração de CNC

Além disso observa-se na Tabela 6 que o banho na presença de um teor de 7% v/v a eficiência de corrente alcançou um valor mínimo superior ao valor máximo do depósito obtido na ausência do nanocristal, o que indica que para essa concentração ocorreu a elevação da eficiência de corrente com a adição do nanocristal.

Um motivo provável para os valores encontrados nos teores de 3%, 6% e 8% v/v, terem essa diferença irrisória é a preparação incorreta do substrato, pois as impurezas e os defeitos deixados na superfície do substrato interferem na estrutura do depósito afetando os resultados. Outra possibilidade é a formação de uma fina camada de óxido de zinco na superfície do substrato quando ele é exposto ao ar, pois o zinco reage com oxigênio presente no ar.

É possível que o aumento da eficiência de corrente no teor de 7% v/v tenha relação com o desempenho dos nanocristais como um sítio de nucleação heterogêneo. A redução do tamanho do cristalito nessa concentração evidencia que os nanocristais de celulose atuam como sítios de nucleação.

A eficiência de deposição ter sido menor no teor de 8% também pode ser explicada pelo aumento da aglomeração dos nanocristais, pois isto resulta em uma diminuição no número de sítios de nucleação.

Outra possibilidade para explicar o aumento da eficiência de corrente no teor de 7% v/v é a diminuição dos defeitos na superfície do revestimento, gerando uma

superfície mais compacta, o que dificulta a evolução de hidrogênio, pois os defeitos atuam como locais de adsorção de hidrogênio. Logo menos defeitos, menor evolução de hidrogênio, maior eficiência de corrente.

5.2. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO

O teste de perda de massa e os testes eletroquímicos foram utilizados para verificar o efeito da adição de nanocristais de celulose na resistência à corrosão do revestimento de zinco na solução de 0,5 mol/litro de cloreto de sódio (NaCl).

5.2.1. Ensaios de perda de massa

O teste de perda de massa foi realizado três vezes em cada concentração, ou seja, em triplicata, com a densidade de corrente de deposição de 10 mA/cm² e um tempo de imersão de 24h. E a partir desses ensaios pode-se calcular a taxa de corrosão.

Na Tabela 8 e na Figura 5, em forma de gráfico, estão representados os valores médios, mínimos e máximos da taxa de corrosão para cada teor analisado.

A partir da Figura 5 percebe-se que a taxa de corrosão reduz na medida em que a concentração de nanocristais de celulose aumenta, e que a menor taxa é observada na concentração de 7% v/v, sendo compatível com os resultados demonstrados na eficiência de deposição. Ao comparar o banho sem nanocristais com o banho com teor de 7% v/v é constatada uma diferença 2 vezes menor na taxa de corrosão, ou seja, a adição dos nanocristais melhora consideravelmente a resistência à corrosão do revestimento de zinco, quando usado numa concentração ótima.

Tabela 8. Resultados da taxa de corrosão do banho de Zn com e sem CNC

CNC (% v/v)	Taxa de corrosão mínima (mm/ano)	Taxa de corrosão máxima (mm/ano)	Taxa de corrosão média (mm/ano)
0	0,137	0,165	0,148
3	0,100	0,128	0,122
6	0,092	0,114	0,104
7	0,076	0,083	0,079
8	0,090	0,112	0,104

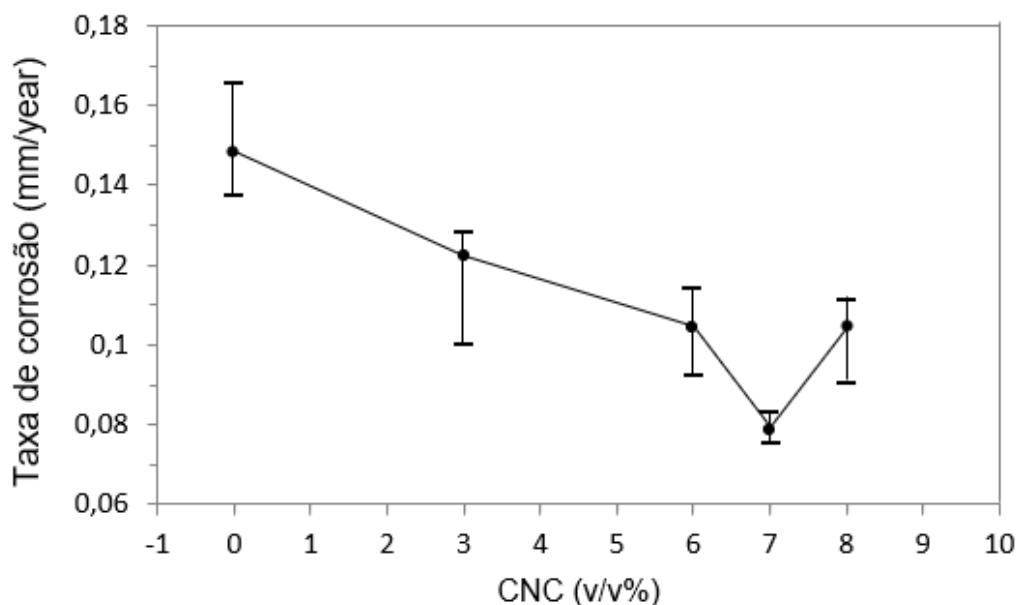


Figura 5. Taxa de corrosão em função da concentração de CNC

Uma possível explicação para a variação dos valores encontrados é a formação de uma camada de óxido de zinco no substrato quando é exposto ao ar, fator que também pode influenciar a eficiência de deposição, pois interfere no peso da amostra, consequentemente altera a taxa de corrosão. Outra possibilidade é que a quantidade de zinco depositado no substrato tenha sido diferente em cada amostra, interferindo no peso, consequentemente alterando a taxa de corrosão. Além disso, a etapa realizada para remover produtos de corrosão do substrato após retirar o material da solução de NaCl, também pode afetar os resultados, pois pode alterar o depósito.

5.2.2. Ensaios eletroquímicos

A taxa de corrosão foi avaliada através de ensaios eletroquímicos que envolveram a obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica, e a obtenção a partir dessas curvas do potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e resistência de polarização (R_p). Foram também obtidas medidas de espectroscopia de impedância.

Obteve-se as curvas de polarização potenciodinâmica, curvas de Tafel, dos revestimentos de zinco na ausência e presença de diferentes concentrações de nanocristais de celulose em solução de 0,5 mol/L de NaCl, as quais podem ser observadas na Figura 6.

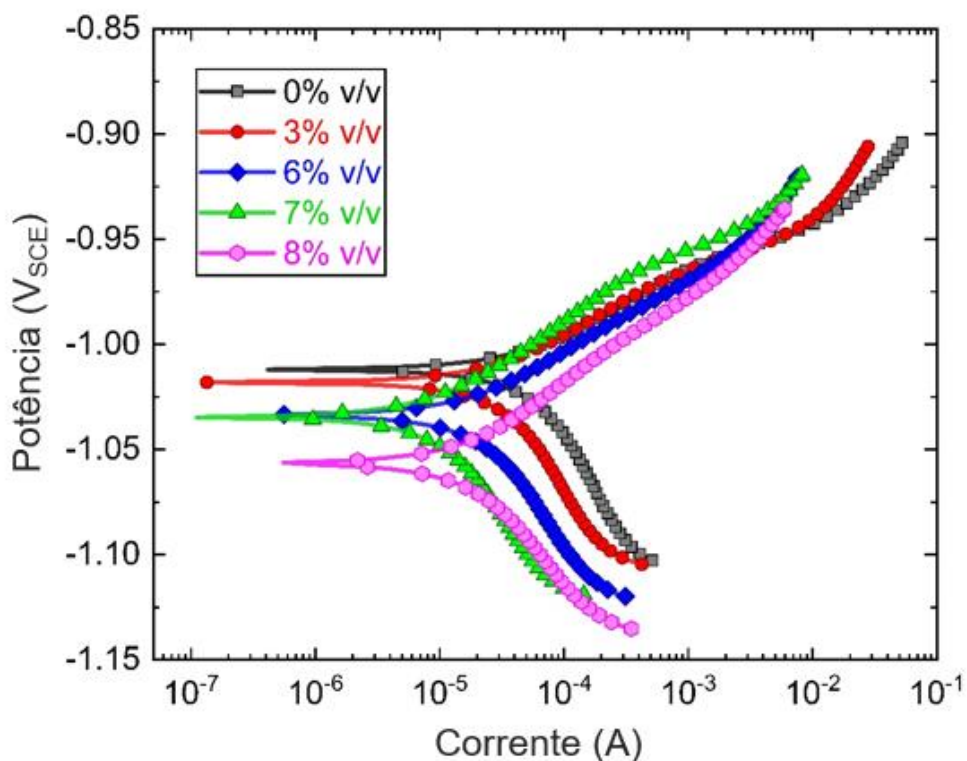


Figura 6. Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de Zn obtidos na ausência e na presença de diversas concentrações de CNC

Na Figura 6 observa-se que as curvas estão bem próximas tornando a análise dos resultados não tão precisa. Apesar disso é possível verificar que na região anódica do potencial em torno de -0,95V, em polarização baixa, as curvas apresentam uma densidade de corrente menor, porém a menor densidade é vista na curva do banho com a concentração de 7% v/v. Com isso pode-se admitir que nesse teor o filme passivo do revestimento terá uma maior capacidade protetora, aumentando a resistência à corrosão. Porém é difícil discernir qualitativamente a densidade de corrente na região passiva a partir das curvas de polarização potenciodinâmica, por conseguinte também dificulta discernir qualitativamente a resistência à corrosão.

Na Tabela 9 estão representados os valores do potencial de corrosão (E_{corr}), os valores médios da densidade de corrosão (i_{corr}), da resistência à polarização (R_p), e da taxa de corrosão determinados a partir do i_{corr} . Vale ressaltar que a densidade de corrente e a resistência a polarização foram obtidos em triplicata.

Tabela 9. Potencial de corrosão (E_{cor}), densidade de corrosão (i_{corr}), taxa de corrosão e resistência à polarização (R_p) dos revestimentos Zn obtidos na ausência e presença de várias concentrações de CNC

CNC (% v/v)	E_{cor} (V _{SCE})	i_{corr} (10 ⁻⁵ A/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/year)	R_p (Ωcm ²)
0	-1010	3,21	0,48	586
3	-1020	2,70	0,40	716
6	-1035	1,42	0,21	991
7	-1035	0,76	0,11	1850
8	-1060	1,37	0,21	1285

A partir da Tabela 9 observa-se que os parâmetros eletroquímicos obtidos demonstram que a adição de nanocristais de celulose aumentam a resistência a corrosão do revestimento de zinco, pois apresentam uma resistência à polarização maior e uma densidade de corrente menor, evidenciando a tendência desse material melhorar a resistência à corrosão. Além disso, é notório que os resultados mais satisfatórios foram encontrados na concentração de 7% v/v, corroborando com os dados encontrados no teste de perda de massa.

Na Tabela 8 nota-se também que o E_{corr} dos revestimentos com nanocristais de celulose é menor que o do banho comercial, contradizendo os resultados dos outros parâmetros, e essa inconsistência também foi vista no estudo feito por Nemes et al. (2013). Nesse estudo foi observado que o E_{corr} do revestimento de zinco puro foi maior que o revestimento de Zn-TiO₂, porém a taxa de corrosão, calculada pela densidade de corrosão, do Zn-TiO₂ foi menor que a do zinco puro. Uma explicação para o resultado do E_{cor} ser contraditório aos outros parâmetros eletroquímicos, pode ter relação com a mutabilidade do E_{cor} , visto que o mesmo é obtido de um metal durante a corrosão, enquanto que o i_{cor} é a taxa de corrosão detectada no instante em que é feita a medição.

Outro método utilizado para analisar a influência da adição de nanocristais de celulose na resistência à corrosão no revestimento de Zn é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), sendo que os resultados são demonstrados no diagrama de módulo de impedância de Nyquist e Bode $|Z|$.

Nas Figuras 7 e 8 encontram-se os diagramas de Nyquist e Bode respectivamente, das amostras de revestimentos de zinco obtidos na presença de diversas concentrações de CNC imersas numa solução de NaCl 0,5M.

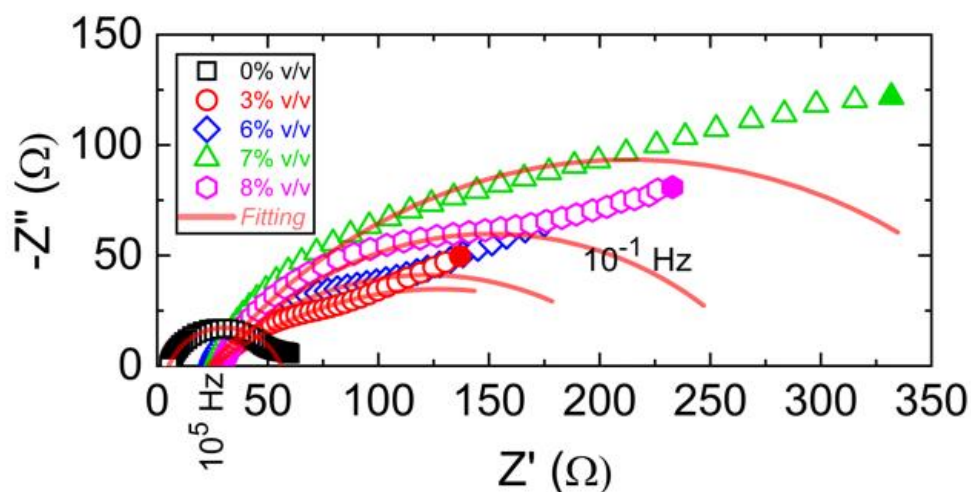


Figura 7. Diagrama de Nyquist em solução de NaCl 0,5M dos revestimentos de zinco obtidos na ausência e na presença de diversas concentrações de CNC

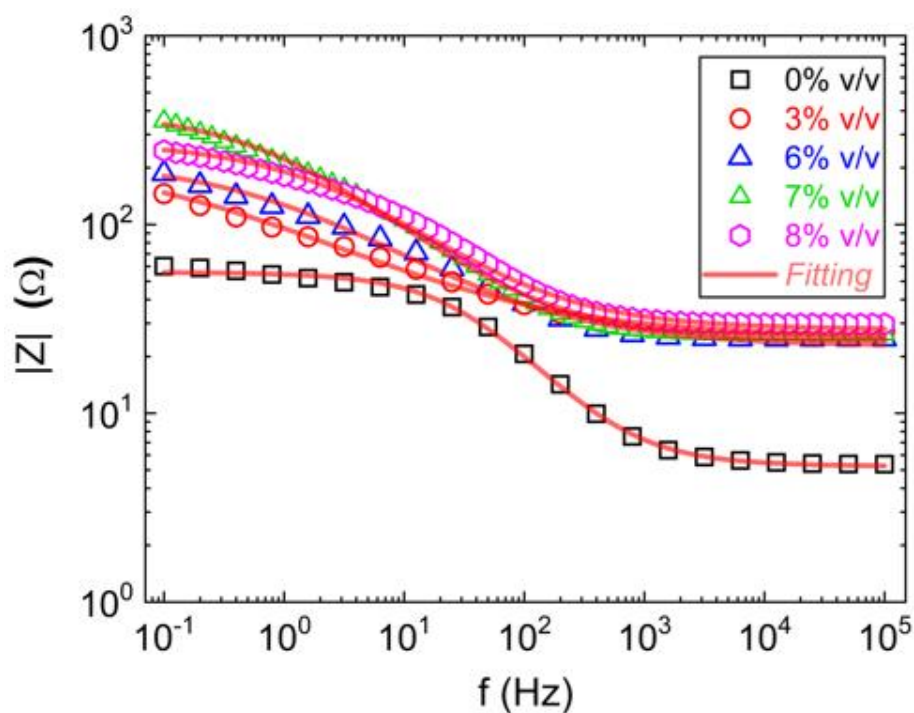


Figura 8. Diagrama de Bode em solução de NaCl 0,5M dos revestimentos de zinco obtidos na ausência e na presença de diversas concentrações de CNC

No diagrama de Nyquist os eixos horizontal e vertical são as partes real e imaginária, respectivamente Z' e Z'' , da impedância medida. Esse diagrama é caracterizado pelos resultados estarem dispostos na forma de um semicírculo. Em alguns aparece o comportamento de difusão de Warburg, que consiste da forma de semicírculo seguida por uma linha reta tangente ao eixo real num ângulo de 45° , e

nesses casos fica evidente que o mecanismo de corrosão tem uma contribuição que não pode ser desprezada no processo de difusão, enquanto que nos diagramas que esse comportamento não aparece fica evidente que o mecanismo de corrosão é controlado apenas pela etapa de transferência de carga (Bekish *et al*, 2010; Pedroza, 2013).

No diagrama de Bode $|Z|$ os eixos horizontal e vertical são respectivamente a impedância Z , em ohms (Ω), e a frequência, em Hertz (Hz). Nesse diagrama, a subtração da impedância final e inicial resulta na resistência a polarização (R_p) e, na região de alta frequência, o $\log |Z|$ é menor e tende a permanecer constante.

Além disso, na faixa de frequência menor que 1Hz pode-se analisar a reação de corrosão na área de interação do metal com o revestimento e nessa região o comportamento da impedância é relacionado a resistência à polarização, por isso uma maior impedância preconiza uma maior resistência à polarização, de modo consequente uma maior resistência à corrosão. Na faixa de frequência de 1 a 1000Hz é retratada a variação da condutividade elétrica no revestimento enquanto está no meio corrosivo. E na faixa de alta frequência, que é maior que 1000Hz, a tendência é ser constante. Essa região marca a presença de películas de passivação e outros tipos de revestimentos sobre o metal (Chen *et al*, 2017; Pedroza, 2013).

Sendo assim, os valores de impedância do digrama de Bode, na região com baixa frequência, são utilizados na análise da resistência à corrosão.

A partir da observação da Figura 7, o diagrama de Nyquist, fica evidente em todas as curvas a forma de semicírculo, porém nos revestimentos de zinco com nanocristais de celulose, nos teores analisados, fica visível o aparecimento do comportamento de difusão de Warburg. Pelos semicírculos é possível verificar a resistência à corrosão, pois quanto maior o diâmetro do semicírculo, maior é a resistência à corrosão, portanto é notório que o revestimento que contém 7% v/v de nanocristais de celulose tem a maior resistência à corrosão, enquanto que o revestimento sem CNC tem a menor. Em vista disso conclui-se que a adição de CNC aumenta a resistência à corrosão, e este desempenho é melhor na concentração de 7% v/v.

Na Figura 8 pode-se ver que, na frequência de 0,1Hz, os revestimentos de zinco com nanocristais de celulose a impedância é maior do que nos revestimentos de zinco puro, e o valor mais elevado é visto na concentração de 7% v/v. Esses dados indicam que a adição de nanocristais de celulose aumenta a resistência à polarização e consequentemente aumenta a resistência à corrosão, principalmente no teor de 7% v/v.

Com base nos gráficos de EIE pode-se calcular a resistência à polarização (R_p) e da solução (R_s), e isso ocorre pela aproximação da resposta experimental do EIE à impedância de um circuito analógico equivalente simples, ou seja, utilizando um circuito elétrico equivalente, com os valores extraídos das Figuras 7 e 8, obtém-se o R_s e o R_p .

O R_s e o R_p foram obtidos de amostras expostas numa solução de NaCl 0,5 M e em triplicata. Possuem um erro máximo de cerca de $\pm 0,3 \Omega \text{ cm}^2$ e cerca de $\pm 28 \Omega \text{ cm}^2$, respectivamente e os resultados encontrados podem ser vistos na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de resistência da solução (R_s) e resistência de polarização (R_p) de depósitos de Zn na solução de NaCl 0,5 M obtidos pelo ajuste da impedância do circuito equivalente aos dados de impedância experimental.

CNC (% v/v)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
0	-	55,7
3	27,4	251
6	25,0	261
7	26,4	771
8	30,4	297

Conforme observado na Tabela 10, os valores de R_p dos revestimentos de zinco contendo nanocristais de celulose ficaram maiores do que o revestimentos de zinco puro, evidenciando que a adição dos nanocristais aumenta a resistência a corrosão do revestimento de zinco. O maior valor encontrado foi com o teor de 7% v/v.

Baseado nos resultados da EIE é possível verificar a coerência dos resultados encontrados com os testes de perda massa e os obtidos através das curvas de polarização, demonstrando que o depósito obtido a partir do banho com o teor de CN de 7% v/v é o que apresenta maior resistência a corrosão.

5.3. AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA E ESTRUTURA DOS DEPÓSITOS

Para analisar a adição dos nanocristais de celulose no banho eletrolítico é necessário averiguar as alterações provocadas na morfologia e na estrutura dos depósitos formados.

5.3.1. Análise da morfologia e da rugosidade do revestimento de zinco

Para observar a morfologia e a estrutura do revestimento de zinco na ausência e na presença de teores diferentes de CNC foi feita uma microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas podem ser vistas na Figura 9.

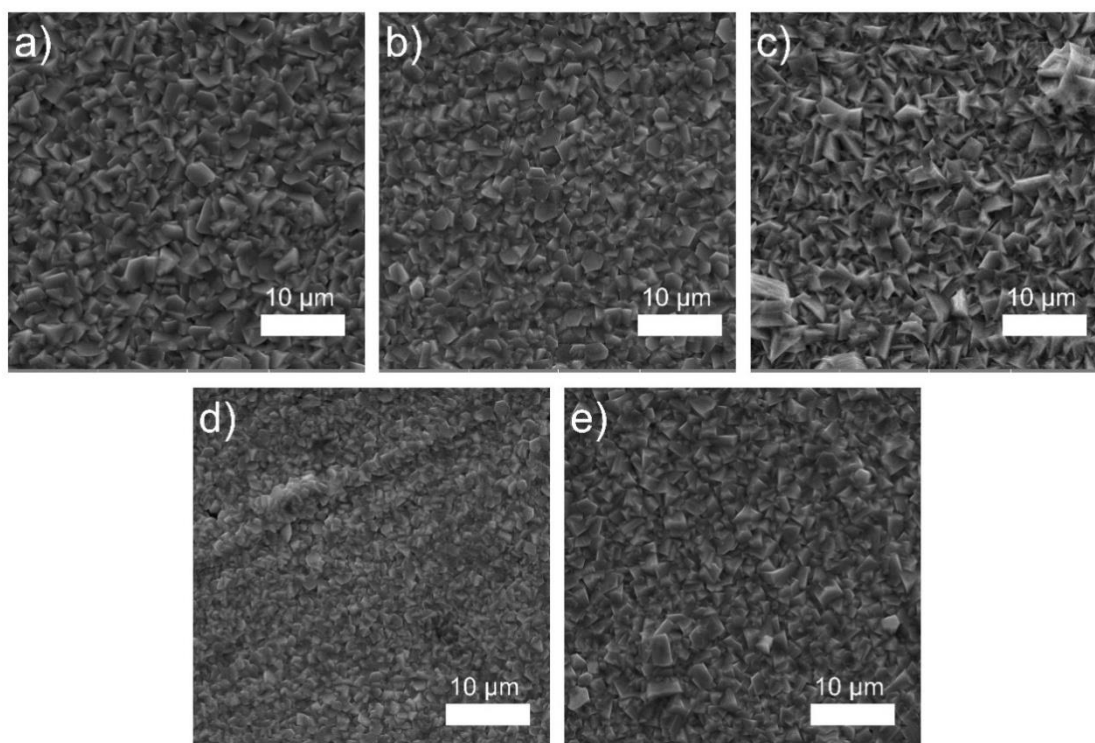


Figura 9. Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do revestimento de zinco na ausência e na presença de diversas concentrações de CNC: a) sem aditivo; b) 3% v/v; c) 6% v/v; d) 7% v/v; e) 8% v/v. A zona de observação corresponde ao centro das amostras.

A partir da Figura 9 é possível verificar que os cristais do revestimento de zinco puro são orientados aleatoriamente e tem o formato de plaquetas hexagonais, contendo poros ocasionais. Em contrapartida, os cristais nos revestimentos com adição dos nanocristais de celulose são diferentes no tamanho e na porosidade, evidenciando que os CNC's causam mudanças significativas na morfologia do depósito.

Nas imagens da Figura 9 é perceptível que os revestimentos com os nanocristais são mais compactos e uniformes, pois o tamanho do grão e a porosidade são menores do que no revestimento de zinco puro. Com isso pode-se inferir que os nanocristais de celulose promovem um refinamento estrutural no revestimento de zinco, e por

consequência melhora a resistência à corrosão, pois um revestimento mais compacto e uniforme significa que tem menos defeitos na superfície, logo irá dispor de uma área menor interação com o meio agressivo.

Outrossim, é a constatação que a redução no tamanho do grão é mais intensa no revestimento com o teor de 7% v/v, e uma possível explicação para essa redução é relacionada com a taxa de nucleação. Os nanocristais agem como sítios de nucleação heterogêneos, aumentando a taxa de nucleação, e isso proporciona o refinamento do grão. Como efeito forma-se uma superfície mais lisa, o que gera um revestimento mais compacto. Além disso, os nanocristais dificultam a formação de poros no decorrer da eletrodeposição, ajudando no desenvolvimento de uma superfície mais homogênea. Resultados parecidos foram encontrados no estudo desenvolvido por Kumar et al (2013) em revestimentos de zinco com a adição de nanopartículas de Ag.

Contudo, também é perceptível que no revestimento com teor de 8% v/v o tamanho do grão é maior, logo a compactação da superfície é menor, comparado ao revestimento com teor de 7% v/v e essa variação pode ser explicada pela aglomeração dos nanocristais de celulose no banho eletrolítico.

Com o MEV também foi possível observar a seção transversal e a espessura do revestimento na ausência e na presença de teores diferentes de CNC, e essas imagens podem ser vistas na Figura 10.

Fica notório na Figura 10 que os nanocristais de celulose aumentam a espessura do revestimento e esse fato pode ser explicado pela atuação do CNC como sítios ativos no revestimento de Zn, possibilitando o desenvolvimento de núcleos de zinco, e esse aumento é observado até o teor de 7% v/v, porém no teor de 8% v/v é visto uma diminuição e que é possível ser justificado pela aglomeração do CNC.

O aumento na espessura do revestimento também pode ser explicado pelo fato de que nanocristais de celulose podem agir como sítios de nucleação heterogêneos no revestimento e isso diminui o distanciamento entre os sítios, gerando uma superfície mais suave, porém quando no teor de 8% v/v o distanciamento entre os sítios aumentou e isso deve ter ocorrido por conta da aglomeração do CNC.

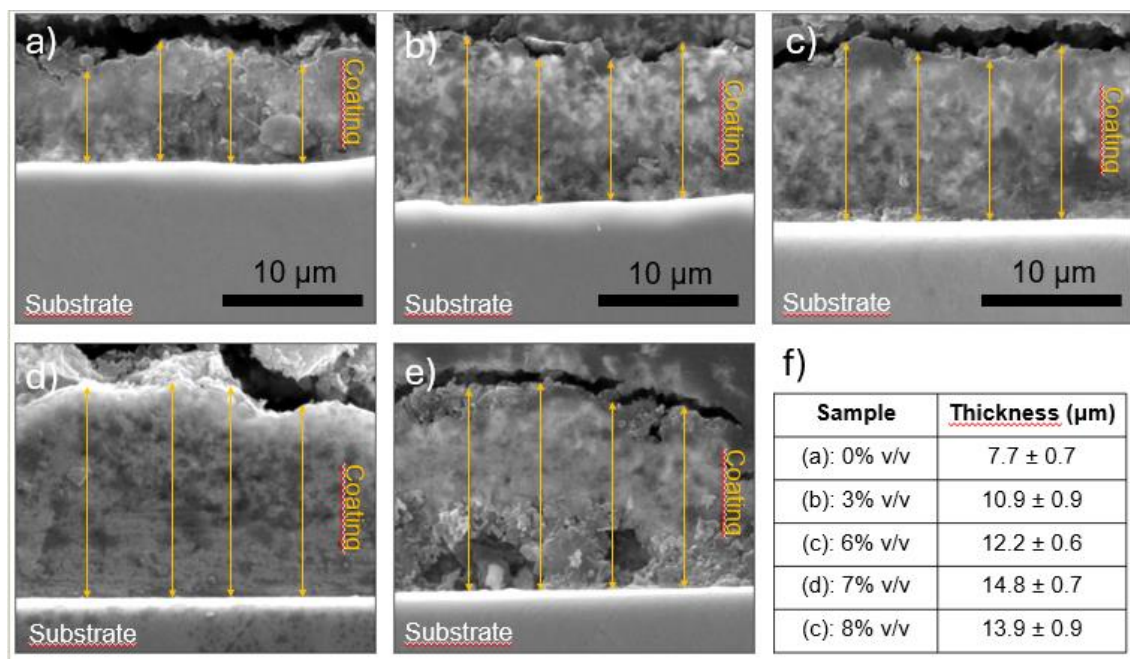


Figura 10. Imagem da seção transversal da superfície do revestimento de zinco na ausência e na presença de diversas concentrações de CNC: a) sem aditivo; b) 3% v/v; c) 6% v/v; d) 7% v/v; e) 8% v/v; f) espessura do revestimento em μm

Para ter uma compreensão melhor da interferência do CNC na morfologia do revestimento, foram obtidas imagens no microscópio confocal para análise da rugosidade dos revestimentos. As imagens topográficas bidimensionais dos depósitos de Zn obtidas na ausência e presença de diversas concentrações de nanocristais de celulose são mostradas na Figura 11.

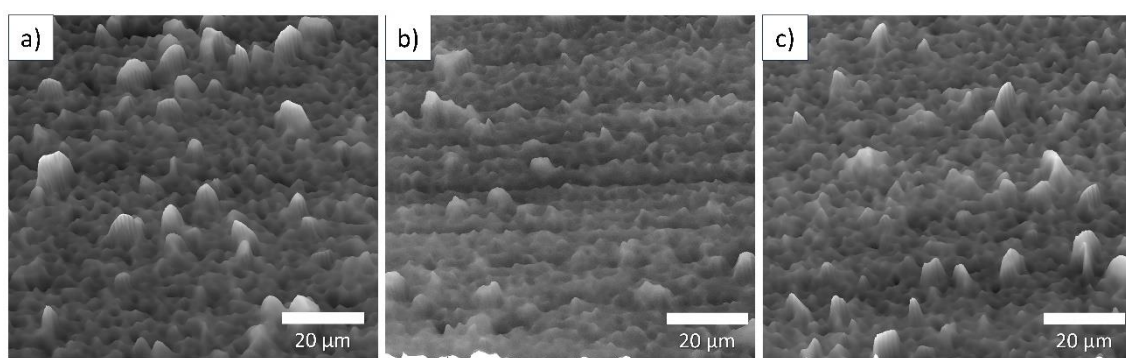


Figura 11. As imagens topográficas bidimensionais do revestimento de zinco obtidas na ausência e presença de diversas concentrações de CNC: a) sem aditivo; b) 7% v/v; c) 8% v/v.

Baseado na Figura 11 é perceptível que os revestimentos tem uma morfologia do tipo duna de areia e que a incorporação dos nanocristais de celulose na concentração de 7% v/v modifica a superfície do revestimento, pois gera uma superfície mais lisa,

demonstrando que o CNC com esse teor terá uma redução na rugosidade. Contudo na concentração de 8% v/v a superfície é menos uniforme, sendo semelhante ao revestimento de zinco sem nanocristais.

As medições da rugosidade foram feitas no microscópio confocal e os resultados encontram-se na Tabela 11.

Conforme pode ser visto na Tabela 11, os valores da rugosidade nos teores de 3% e 6% v/v estão dentro da faixa de erro do revestimento sem a presença de CNC, por isso não é possível averiguar o efeito da adição dessas concentrações de nanocristais na rugosidade. Contudo, no revestimento com o teor de 7% v/v fica visível a diminuição na rugosidade, evidenciando uma concentração ótima em que a rugosidade é mínima.

Tabela 11. Parâmetros de rugosidade revestimento de zinco obtidas na ausência e presença de diversas concentrações de CNC, onde: R_a corresponde à média aritmética do valor absoluto da saída da superfície acima e abaixo do plano médio dentro da área de amostragem, R_p altura do pico mais alto dentro da área definida, e R_v à profundidade do vale mais profundo dentro da área definida.

CNC (% v/v)	R_a (μm)	R_p (μm)	R_v (μm)
0	$0,91 \pm 0,08$	$4,8 \pm 0,6$	$3,9 \pm 0,1$
3	$0,83 \pm 0,09$	$4,1 \pm 0,6$	$3,8 \pm 0,3$
6	$0,9 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,5$
7	$0,69 \pm 0,01$	$3,2 \pm 0,7$	$2,4 \pm 0,1$
8	$0,89 \pm 0,04$	$4,5 \pm 0,7$	$3,7 \pm 0,3$

A partir da análise da Tabela 11 fica evidente que a adição dos nanocristais de celulose na concentração de 7% v/v reduz a rugosidade do revestimento (R_a), tendo o menor valor de rugosidade ($0,69 \pm 0,01$). Observa-se ainda que nesse teor os valores de altura do pico mais alto (R_p) e profundidade do vale mais profundo (R_v) foram os menores em comparação às outras concentrações, com valores de $3,2 \pm 0,7$ e $2,4 \pm 0,1$ respectivamente. Contudo, nas concentrações de 2,5% e 5% v/v, parece que a quantidade de nanocristais foi insuficiente para alterar significativamente a rugosidade.

A alteração na rugosidade do revestimento causada pela adição das nanopartículas tem relação com a atuação como sítios de nucleação heterogêneo e com a distância entre as elas. Os estudos constataram que uma menor distância entre as nanopartículas gera uma superfície mais uniforme, ou seja, menos rugosa, reduzindo os valores da rugosidade. Por isso um fator importante é o nível de aglomeração das

nanopartículas, porque se tiver mais aglomerado terá um distanciamento maior entre os sítios de nucleação, logo a superfície terá mais defeitos, formando uma superfície menos lisa e, conseqüentemente, a rugosidade do revestimento será maior. Outrossim, é que quanto mais aglomeradas maior a dificuldade na difusão dos cátions metálicos, logo ocorrerá uma difusão seletiva dos íons metálicos, produzindo um revestimento menos uniforme (Karim *et al.*, 2021; Tsongas *et al.*, 2019).

Baseado nos resultados encontrados nesse trabalho, os nanocristais de celulose, no teor de 7% v/v, geraram uma distribuição suficientemente homogênea para evitar uma aglomeração mais intensa, porém no teor de 8% v/v entende-se que não ocorreu essa distribuição homogênea gerando aglomeração e por conseguinte uma maior rugosidade. É plausível que a redução na rugosidade tenha sido motivada devido ao seu pequeno tamanho, pois os nanocristais conseguem preencher os defeitos locais, como falhas e lacunas, na superfície do revestimento, além do desempenho como sítios de nucleação.

5.3.2. Análise da estrutura do revestimento de zinco

Para analisar o efeito dos nanocristais de celulose na estrutura do depósito de zinco foi obtido o padrão do difratograma dos revestimentos, gerado a partir da difração de raio-X, e que pode ser observado na Figura 12.

Nos difratogramas vistos na Figura 12 é perceptível observar a presença de picos finos característicos de uma estrutura cristalina, mesmo com os nanocritais. Outrossim é que os nanocristais contem carbono, o qual contribui na formação de estruturas amorfas, podendo elevar a resistência a corrosão do revestimento, porém é visível que a concentração de carbono não alterou a estrutura de cristalina para amorfa.

É possível ver a existência do pico referente ao zinco, porém também tem o pico referente ao ferro, que pode ser justificado por rachaduras no revestimento, as quais deixam exposto o substrato.

Para avaliar mais detalhadamente o efeito do nanocristal de celulose na orientação cristalográfica do revestimento de zinco foi obtido o coeficiente de textura (CT), pois, de acordo com Roventi et al. (2013) o CT mostra as proporções dos planos no depósito, podendo verificar o padrão de crescimento e a formação dos grãos, e conseqüentemente analisar a microestrutura do revestimento. A Figura 13 contém o

coeficiente de textura percentual calculado para cada pico dos padrões de difração (DRX).

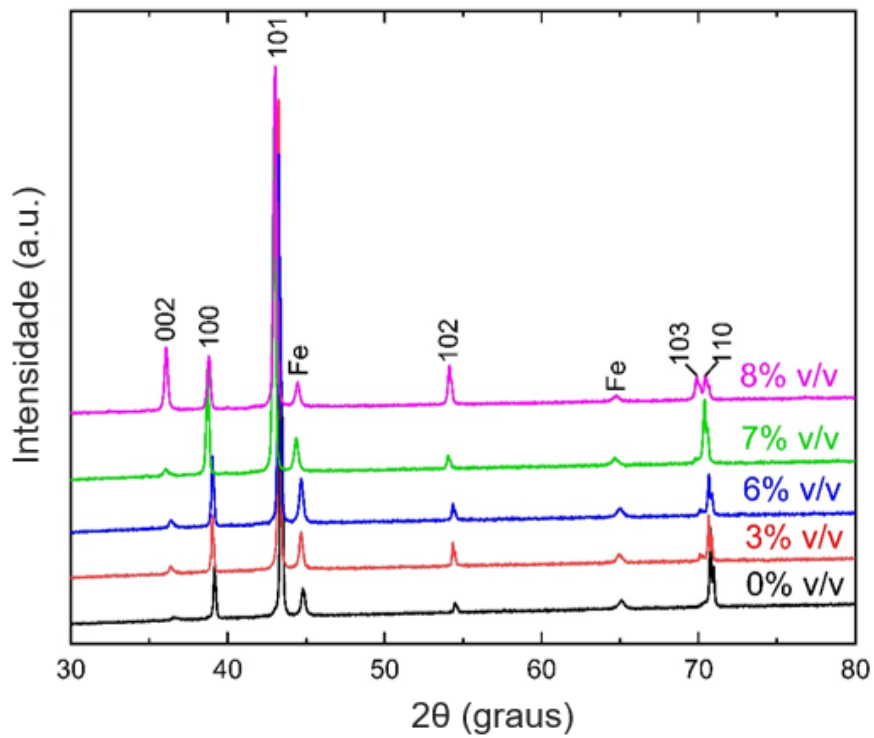


Figura 12. Padrão de difratograma de raio-X dos depósitos de Zn obtidos na ausência e presença de diversas concentrações de CNC.

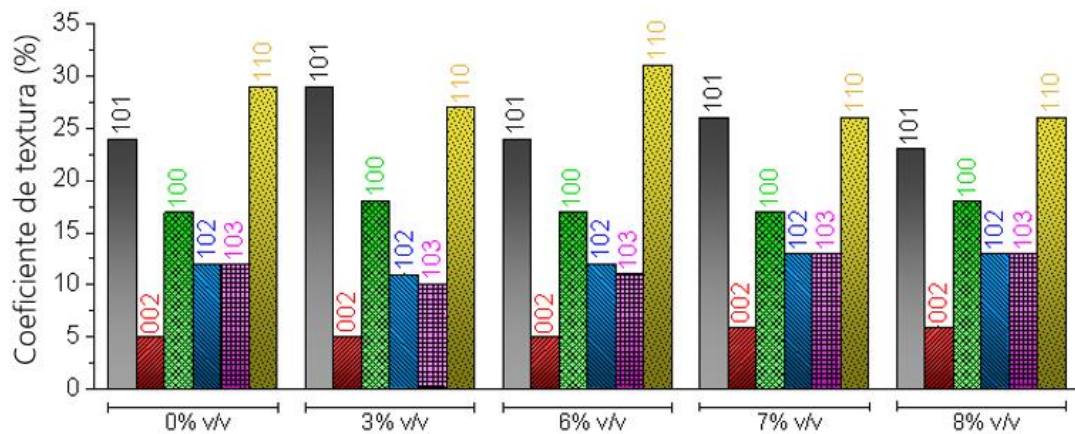


Figura 13. Coeficiente de textura relativo do depósito de Zn obtidos na ausência e presença de diversas concentrações de CNC.

A análise da orientação cristalográfica nos revestimentos cristalinos é importante, pois, dependendo dos planos cristalográficos presentes, ou seja, a textura presente no revestimento, os planos podem interferir nas propriedades do revestimento, como a dureza e a resistência à corrosão. Os planos mais compactos são os que contêm uma maior energia de ligação entre os átomos da superfície, pois demonstra uma ligação mais forte do substrato com o revestimento, resultando no aumento da dureza e da resistência à corrosão (Anwar *et al.*, 2020; Jantaping *et al.*, 2017).

É perceptível pela Figura 13 que a preferência na orientação cristalográfica são os planos (110) e (101) tanto nos depósitos de zinco puro como nos depósitos de zinco na presença de nanocristais de celulose, e esses planos são os que contêm uma maior energia de ligação entre os átomos, comparado aos planos (102) e (103). Com isso é observado que a adição dos nanocristais de celulose não modifica significativamente a orientação do cristal de zinco.

Dos padrões de DRX encontrados, vistos na Figura 12, foi possível obter o tamanho dos cristalitos, calculado a partir da média dos três picos com maior intensidade, e a microtensão dos depósitos de Zn obtidos na ausência e presença de diversas concentrações de CNC. Os resultados podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12. Tamanho do cristalito e valores de microdeformação (ϵ) do depósito de Zn obtidos na ausência e presença de diversas concentrações de CNC.

CNC (% v/v)	Tamanho do cristalito (nm)	Microtensão (ϵ)
0	44,0	0,000790
3	44,6	0,000780
6	43,1	0,0008038
7	36,5	0,0009535
8	40,8	0,0008057

É perceptível observar na Tabela 12 que tem uma redução no tamanho do cristalito a partir do teor de 6% v/v de nanocristais, sendo o menor valor encontrado no teor de 7% v/v.

Estudos relatam que nanopartículas cerâmicas incorporadas ao revestimento de zinco podem diminuir ou aumentar o tamanho do cristalito dependendo da concentração e qual nanopartícula foi utilizada. As nanopartículas de TiO₂ e de óxido de grafeno

reduziram o tamanho do cristalito, porém as de SiC varia com o teor (Frade *et al.*, 2010; Krishnegowda *et al.*, 2011; Shen *et al.*, 2018; Vathsala *et al.*, 2011).

Segundo Kumar *et al.* (2021) e Kazimierczak *et al.* (2018) a redução do tamanho do cristalito devido a incorporação das nanopartículas tem relação com a função de sítios ativos de nucleação heterogêneo que elas desempenham no revestimento de zinco. Quando as nanopartículas exercem essa função aumentam o número de sítios de nucleação no depósito, consequentemente a taxa de nucleação fica maior, causando uma diminuição no distanciamento entre os cristais, o que inibi o crescimento do cristal e resulta no seu refinamento. Outra explicação é que as nanopartículas são capazes de serem incorporadas nos locais de crescimento do cristal de zinco, logo dificultam a difusão superficial dos íons de Zn^{+2} em direção aos centros de crescimento da superfície catódica, inibindo o crescimento do cristal (Frade *et al.*, 2010; Low *et al.*, 2006).

A partir disto, é possível constatar que os nanocristais de celulose têm resultados semelhantes as nanopartículas cerâmicas quando se trata do refino do cristalito. É possível que esses resultados tenham relação com a ordenação das partículas durante a deposição, pois uma distribuição mais homogênea dos nanocristais gera um menor distanciamento entre eles, possibilitando o refino do cristalito. Porém, a aglomeração dos nanocristais se intensifica com o aumento da concentração, ampliando o distanciamento entre eles, consequentemente produzindo um menor refino do cristalito, e este comportamento é visto no teor de 8%v/v.

A análise do cristalito é interessante porque o cristalito, em material policristalino, representa um cristal dentro do grão, sendo que o grão é a área onde os cristais tem a mesma orientação cristalográfica, por isso que geralmente uma redução no tamanho do cristalito gera o refinamento do grão.

Essa relação do cristalito com o grão pode ser observada na comparação da Tabela 11 com a Figura 9, onde pode-se ver as imagens da microscopia que mostram a superfície do revestimento. Confrontando esses resultados percebe-se que no teor de 7%v/v de CNC é visível que a redução do tamanho do cristalito resulta em uma diminuição do tamanho do grão, porém no teor de 8%v/v o tamanho do cristalito aumenta, o que pode ser explicado pela aglomeração dos nanocristais, ocasionando uma diminuição dos cristalitos acessíveis para nucleação ou adsorção nas regiões de crescimento ativo de cristais.

Com base na Tabela 12 é notório que a microtensão é inversa ao tamanho do cristalito, ou seja, quando a microtensão aumenta, o tamanho do cristalito diminui. Esse

comportamento também foi percebido por Borges (2023), utilizando nanocristais de sisal no revestimento de Zn-Ni, por Alipour et al. (2017), na incorporação de nanopartículas de sílica e sílica mesoporosa (MPS) no revestimento de Zn, e por Daneshvar et al. (2014) na adição de nanotubo de carbono no revestimento de Ni.

Percebe-se que a adição dos nanocristais altera a microdeformação do revestimento, e isso possivelmente é por causa da discordância entre os nanocristais de celulose e a matriz de zinco, que provoca tensão entre essas fases, aumentando a microdeformação. Contudo o aumento da microdeformação pode possibilitar o aparecimento de trincas no revestimento, ocasionando uma piora na resistência à corrosão. Porém nas imagens do MEV (Figura 9) é possível ver que o revestimento com o teor de 7 % v/v CNC, no qual se encontra o maior valor de microdeformação, não gerou tensão suficiente para formar trincas (Daneshvar *et al.*, 2014; Montero *et al.*, 2002).

Verificou-se também que houve uma redução da microdeformação no revestimento com 7%v/v de CNC comparado ao teor de 8%v/v e isso provavelmente tem relação com a aglomeração dos nanocristais de celulose.

5.4. DISCUSSÃO DO EFEITO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO, MORFOLOGIA E ESTRUTURA DOS DEPÓSITOS.

Com os resultados obtidos neste trabalho no estudo da polarização potenciodinâmica é verificado que acrescentar 7%v/v de CNC no banho eletrolítico triplica o R_p e reduz o icorr cerca de 4 vezes. Ao comparar com os resultados encontrados na literatura para nanopartículas incorporadas no revestimento de zinco percebe-se que na concentração ótima de nanocristais o R_p aumenta de 2 a 6 vezes dependendo da origem da celulose utilizada para produzir o nanocristal. Nas nanopartículas cerâmicas percebe-se que na concentração ótima o icorr diminui de 3 a 6 vezes, sendo que o valor de icorr para a nanopartícula de TiO_2 é o que mais se assemelha ao valor de icorr encontrado na concentração de 7%v/v de CNC (Borges, 2023; Lopes *et al.*, 2022, Lopes *et al.*, 2022; Sajjadnejad *et al.*, 2024).

É visível que a adição de CNC não diminuiu a microdureza, em contrapartida estudos mostraram que os nanocristais de algodão reduziram cerca de 25,6% a microdureza no revestimento de zinco. Isto demonstra que a resistência à corrosão pode

ter relação com a composição do nanocristal, já que o CNC tem uma alta cristalinidade e altíssimo teor de celulose, à medida que o nanocristal produzido por fibras vegetais tem na sua composição outros elementos com quantidades significativas, que são a lignina e a hemicelulose.

Nos resultados encontrados é observado que a rugosidade nos revestimentos de zinco com nanocristais de celulose são parecidos com a rugosidade do revestimento de zinco puro, entretanto isso não acontece no revestimento com teor de 7% de CNC. No revestimento de zinco com 7%v/v de CNC encontra-se o menor valor de rugosidade dentre as concentrações analisadas, indicando que nesse teor os nanocristais aprimoram sua função como barreira protetora contra o meio corrosivo, melhorando a resistência à corrosão. Esse comportamento sugere que os nanocristais diminuem a área de contato da superfície ativa do revestimento com o meio corrosivo, colaborando com o aumento geral da resistência à corrosão, contudo também evidencia que a resistência à corrosão não tem relação somente com a rugosidade.

Ao comparar os resultados da eficiência de corrente dos nanocristais de celulose com os nanocristais de algodão, soja e sisal, verifica-se que os valores são semelhantes quando utilizados na concentração ótima, ficando dentro da margem de erro. Entende-se que esses resultados são por causa dos nanocristais servirem como locais de nucleação, o que auxilia a deposição de metais. Outra explicação é que em torno de cada nanocristal cria-se um filme de cátions metálicos no banho eletrolítico, favorecendo a transferência de cátions metálicos para o cátodo, e de modo consequente aumentando a eficiência de corrente (Borges, 2023; Lopes *et al.*, 2022, Lopes *et al.*, 2022; Sajjadnejad *et al.*, 2017).

Um aspecto importante que interfere na eficiência de deposição é a evolução de hidrogênio, porque quanto maior a quantidade de defeitos no revestimento, maior é a quantidade de locais de adsorção de hidrogênio, e maior será a evolução do hidrogênio, promovendo uma menor eficiência de corrente. Logo é fundamental escolher um aditivo que dificulte a evolução de hidrogênio para aumentar a eficiência de corrente. Então compreende-se que o teor de 7%v/v de CNC impede a evolução de hidrogênio ao reduzir os defeitos da superfície do revestimento, que serviriam como locais de adsorção de hidrogênio. E isso pode ser comprovado pela diminuição da rugosidade nessa concentração, a qual demonstra uma superfície mais lisa e uniforme. E essa relação da rugosidade com a eficiência de corrente é confirmada em estudos anteriores nos revestimentos de zinco com a adição dos nanocristais de soja e de algodão, onde foi

constatado um aumento da eficiência de corrente nos depósitos que tinham uma menor rugosidade (Lopes *et al.*, 2022; Lopes *et al.*, 2022).

Com o aumento da eficiência de corrente na concentração de 7%v/v de CNC, ocorre uma redução no consumo de energia na eletrodeposição, sendo um fator significativo para as indústrias.

Nas concentrações de 3%v/v e 6%v/v é provável que a presença de defeitos ou a taxa de nucleação do zinco não foi suficiente para aumentar a eficiência de corrente. E isso se encaixa nos resultados de rugosidade encontrados, pois a rugosidade se manteve praticamente igual nessas concentrações. E em contrapartida, a diminuição da eficiência de corrente no teor de 8%v/v é justificada pela alta aglomeração dos nanocristais, que reduz o preenchimento dos defeitos.

Os nanocristais de celulose inferem na microdureza em vários aspectos do revestimento, como tamanho do grão. Por causa das suas dimensões nanométricas, os nanocristais interagem com deslocamentos, dificultando o movimento, e favorecendo o aumento da microdureza. Porém eles têm baixa dureza, logo deveriam diminuir a microdureza, contudo no teor de 7%v/v de CNC, os nanocristais fortalecem a dispersão e o refinamento do grão, superando a baixa dureza. Conforme visto, o tamanho do grão é reduzido nessa concentração, aumentando a área de contorno do grão e dificultando o movimento de discordâncias, o que provavelmente justifica o aumento da microdureza do revestimento. Os resultados de microdureza no teor de 7%v/v de CNC se alinham aos outros resultados evidenciando que essa a concentração que apresenta um desempenho superior com relação a resistência à corrosão e eficiência de deposição, propondo que nesse teor existe uma densidade maior de nanocristais por unidade de volume, favorecendo as propriedades pretendidas no revestimento.

Quando a concentração é de 8% de CNC a microdureza fica menor e isso possivelmente ocorre devido à alta aglomeração dos nanocristais, pois reduz a eficácia dos mecanismos de fortalecimento de dispersão e refinamento de grãos.

As nanopartículas cerâmicas aumentam a dureza do revestimento de zinco, por refinar o grão e endurecer por dispersão. Ao mesmo tempo em que os nanocristais de origem vegetal, como soja e algodão, reduziram a microdureza do revestimento em todas as concentrações. Essa redução foi independente do refinamento do grão, sugerindo que a força de ligação dos nanocristais com a matriz é fraca, o que favorece a diminuição da microdureza. Todavia, neste estudo, os nanocristais de celulose na concentração ótima não diminuem a microdureza, sugerindo que a força de ligação dos

nanocristais de celulose com a matriz é forte, comparando-se aos outros nanocristais, aumentando assim a eficácia do fortalecimento da dispersão e neutralizando qualquer diminuição potencial na microdureza (Akpan *et al.*, 2013; Lopes *et al.*, 2022; Lopes *et al.*, 2022; Shamsolhodaei *et al.*, 2013).

Sobre a melhora na resistência à corrosão dos revestimentos de zinco contendo os nanocristais de celulose entende-se que está relacionada com as alterações na morfologia do revestimento causadas pelos nanocristais. Devido às dimensões nanométricas, os nanocristais conseguem ocupar os defeitos, como lacunas e rachaduras, que existem na superfície do revestimento, proporcionando uma menor interação entre a superfície e o meio corrosivo, consequentemente melhorando a proteção do revestimento contra a corrosão. Outrossim, é que os defeitos também servem como regiões de corrosão ativa, logo quando são reduzidos, também aumentam a resistência à corrosão do material.

Este preenchimento dos defeitos pode ser observado nas imagens do MEV (Figura 9) e nos resultados de rugosidade (Tabela 11 e Figura 11) quando o teor adicionado de CNC no banho eletrolítico foi de 7%v/v, pois é perceptível que a superfície fica mais compacta e lisa, se comparado com as outras concentrações analisadas. Isso corrobora com os resultados de resistência à corrosão onde o maior valor encontrado foi nesse teor de 7%v/v. É também possível que o aumento da resistência a corrosão do depósito de zinco com a adição do CNC esteja relacionado com a atuação desses nanocristais como uma barreira inerte diminuindo assim a área de contato da superfície do depósito com o meio corrosivo.

Outro ponto observado é que ao aumentar a concentração de 7%v/v para 8%v/v de CNC a resistência à corrosão diminui, e essa alteração pode ser justificada pela aglomeração dos nanocristais, porque a aglomeração reduz a efetividade dos nanocristais em ocupar os defeitos existentes no revestimento. Quanto maior a aglomeração, maior a rugosidade, maior o distanciamento entre os nanocristais e por consequência reduz a capacidade de proteger o revestimento contra o meio corrosivo, diminuindo assim a resistência à corrosão.

6. CONCLUSÕES

É possível obter algumas conclusões do efeito da adição de nanocristais de celulose no revestimento de zinco a partir dos resultados deste trabalho. A morfologia e a estrutura do revestimento são modificadas. A resistência à corrosão, em uma solução de NaCl 0,5M, melhora com os nanocristais, principalmente no teor de 7% v/v de CNC. Nessa concentração, a adição de CNC diminuiu a rugosidade e o tamanho do cristalito, enquanto que aumentou a eficiência de corrente e a microtensão. Além do mais, ficou evidente que nesta concentração a taxa de corrosão reduziu e a resistência à polarização aumentou. Logo é possível verificar que utilizar o CNC como aditivo no revestimento de zinco é promissor.

Em trabalho futuro será estudado a aglomeração do CNC, logo o foco principal será verificar uma forma para diminuir a aglomeração dos nanocristais, podendo ser utilizado um equipamento ou um tensoativo que não interfira na deposição. Visto que em nanocompósitos contendo nanopartículas cerâmicas, alguns estudos adicionaram tensoativos para minimizar a aglomeração das nanopartículas e assim melhorar a resistência à corrosão do revestimento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOU-KRISHA, M. M.; ASSAF F. H. and EL-NABY S. A. Electrodeposition and characterization of zinc–nickel–iron alloy from sulfate bath: influence of plating bath temperature. *Journal of Solid State Electrochemistry*, (2008).
- AKPAN, B. J.; AKANDE, I. G.; FAYOMI, O. S. I.; OLUWASEGUN, K. M. Investigation of hardness, microstructure and anti-corrosion properties of Zn-ZnO composite coating doped unripe plantain peel particles. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. (2013); 5; 100187
- AL-DHIRE, T.M. et al. Effect of current density on corrosion and mechanical properties of Zn-SiC composite coating. *Materials Today: Proceedings* 17 (2019) 664–671
- ALVES, L.; MEDRONHO, B.; ANTUNES, F. E.; et. al. Unusual extraction and characterization of nanocrystalline cellulose from cellulose derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 210, (2015), p.106 – 112.
- ANWAR, S.; KHAN F.; ZHANG, Y. Corrosion behaviour of Zn-Ni alloy and Zn-Ni-nano-TiO₂ composite coatings electrodeposited from ammonium citrate baths. *Process Safety and Environmental Protection*. (2020); 141; 366-379
- AZAR, M. et al. 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: Physico chemical and Engineering Aspects*. Volume 601 (2020), 125051
- BEKISH, Y.N. et al. Electrodeposited Ni–B alloy coatings: Structure, corrosion resistance and mechanical Properties. *Electrochimica Acta*. (2010) 55; 2223-2231
- BOEING: “Zinc-NickelAlloy”, BAC 5637 (2002)
- BORGES, Alexandre Magno Coutinho. Efeitos dos nanocristais de celulose obtidos da fibra de sisal nas características de depósitos à base de zn-ni obtido por eletrodeposição. Salvador, Universidade Federal da Bahia, (2023).
- BOSHKOV, N. et al. Corrosion behavior and protective ability of Zn and ZnCo electrodeposits with embedded polymeric nanoparticles. *Appl Surf Sci* (2008); 254:5618e25.
- BOSHKOV, N.; BOSHKOVA N. Application of PEO75PPO30PEO75 stabilised polymeric micelles for improved corrosion resistance of composite zinc coatings. *Transactions of the IMF*, vol 95, Issue 6, (2017), p. 316-320.

CABRAL-MIRAMONTES, J. A. et al. Corrosion behavior of Zn-TiO₂ and Zn-ZnO Electrodeposited Coatings in 3.5% NaCl solution. *Internacional Journal of ElectrochemicalSci.*, Volume 14 (2019), p. 4226 – 4239

CASTRO FILHO, R. F. Estudo de eletrodepósitos, na presença de ácido fórmico, em relação à resistência à corrosão. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal da Bahia, (2015)

CHEN, C. et al. Achieving high performance corrosion and wear resistant epoxy coatings via incorporation of non covalent functionalized graphene. *Carbon.*, Vol. 114 (2017) p. 356-366.

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

GARCIA, J. R. et al. Metodologia da Superfície de Resposta na Avaliação do Efeito de Aditivos nas Propriedades Anticorrosivas de Revestimento de Liga Cu/Zn. 16a SEMIC, UERJ (2007).

GUGUA, E. C. et al. Electroplating in the modern era, improvements and challenges: A review. *Hybrid Advances*, Vol. 7 (2024)

FASHU, S. et al. Effect of EDTA and NH₄Cl additives on electrodeposition of Zn–Ni films from choline chloride-based ionic liquid. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25(2015) 2054–2064

FRADE, T.; BOUZON, V.; GOMES, A.; PEREIRA, M.I. da S. Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO₂ nanocomposite films. *Surface and Coatings Technology*. (2010); 204; 3592-3598

HACHAICHI, A. et al. Nanocrystalline Cellulose from Microcrystalline Cellulose of Date Palm Fibers as a Promising Candidate for Bio-Nanocomposites: Isolation and Characterization. *Materials*. (2021)

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

HENRIQUE, Mariana Alves. Estudo cinético da decomposição térmica de nanocristais de celulose de caroço de manga, eucalipto e celofane. Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, (2014)

HUBBE, M. A. et al. Cellulosic nanocomposites: A review. *BioResources*, vol. 3, Issue 3, (2008), p. 929-980

JANTAPING, N.; SCHUH, C. A.; BOONYNGMANEERAT, Y. Influences of crystallographic texture and nanostructural features on corrosion properties of electrogalvanized and chromate conversion coatings. *Surf Coating Technol* (2017); 329: 120 e 30.

JESUS, Michele David de. Efeito do glicerol como aditivo para resistência à corrosão do revestimento de zinco obtido através de eletrodeposição. Salvador, Universidade Federal da Bahia (2015)

JUNIOR, Anézio Raymundo Gomes de Oliveira. Efeito da adição da gelatina na resistência à corrosão e na eficiência de deposição de zinco obtido através de eletrodeposição. Salvador, Universidade Federal da Bahia (2018)

KAMBUROVA K., BOSHKOVA N., TABAKOVA N., BOSHKOV N., RADEVA T.; Application of polymeric modified polyaniline-silica particles for improved corrosion resistance of hybrid zinc coatings. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 592, (2020).

KARIM, M.R.A.; RAZA, S.A.; HAQ, E. U.; KHAN KI; TAIMOOR A.A.; et al.; Electrochemical and thermo mechanical behavior of nickel–graphene oxide (2-4L GO) nanocomposite coatings. *Applied Physics A.*, Vol. 127 (2021) p. 1-11.

KAVIRAJWAR, J. S. et al. Enhancing the corrosion resistance of mild steel coated zinc studies. *Measurement: Sensors* vol. 34 (2024)

KOLEVA, D.A.; BOSHKOV, N.; BACHVAROV, V.; ZHAN, H.; DE WIT, JHW.; VAN BREUGEL, K. Application of PEO113eb-PS218 nano-aggregates for improved protective characteristics of composite zinc coatings in chloride-containing environment. *Surf Coating Technol* (2010), 204:3760e72.

KRISHNEGOWDA, M.; KUMAR P.; VENKATESHA, T.V.; PAVITHRA, M.K. Development of Zn-SiC composite coatings: Electrochemical corrosion studies. *Journal Electrochemical Science Engineering*. (2015); 5; 25-36

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

KUMAR, C. M. P.; VENKATESHA, T. V.; CHANDRAPPA, K. G.; Effect of surfactants on co-deposition of B₄C nanoparticles in Zn matrix by electrodeposition and its corrosion behavior. *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, Issue 8-9, (2012), p. 2249-2257.

KUMAR, M.K.P.; SRIVASTAVA C. Morphological and electro chemical characterization of electrodeposited Zn–Ag nanoparticle composite coatings. *Materials Characterization*. (2013); 85; 82-91

LI, J. et al. Cotton cellulose nanofiber-reinforced high density polyethylene composites prepared with two different pretreatment methods. *Industrial Crops and Products*, Volume 59 (2014), Pages 318-328

LIU, J. et al. Fabrication of super hydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review. *Colloids and Surfaces A*, Vol. 607 (2020), 125498

LOPES, C. et al. Electrodeposition and the properties of a Zn-Cotton nanocrystal composite coating. *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 17(2022), Pages 852-864.

LOPES, C. et al. Electrodeposited Zn-soybean nanocrystal composite coatings: an effective strategy to produce cheaper and corrosion resistant Zn composite coatings. *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 20 (2022), Pages 1378-1390.

LOPES, Carolina da Silva. Obtenção e caracterização de compósitos sintetizados por eletrodeposição e constituídos por uma matriz de zinco e partículas poliméricas. Salvador, Universidade Federal da Bahia, (2022).

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

MARIANO, M., R. CERCENÁ b, V. SOLDI. Thermal characterization of cellulose nanocrystals isolated from sisal fibers using acid hydrolysis. *Industrial Crops and Products*, Vol. 94 (2016), Pages 454-462.

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

MOON, R. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, (2011), 40, 3941–3994.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M., et. al. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, vol. 91, (2013), p. 229 – 235.

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

NASIRPOURI, F. et al. Electrodeposition of anticorrosion nanocoatings. *Corrosion Protection at the Nanoscale*, Chapter 24, (2020); Pages 473-497.

NEMES, P. et al. Initial corrosion behavior of composite coatings obtained by co-electrodeposition of zinc with nanoparticles of Ti and Ce oxides. *Journal of Solid State Electrochemistry*. Vol. 17 (2013), Pages 511-518.

PEDROZA, G.A.G. et al. Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc–Nick electrodeposit on carbon steel. *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 2927–2932

PEDROZA, Graziella Aguiar Gomes. Efeito do ácido fórmico na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni em substrato de aço. Salvador, Universidade Federal da Bahia, 2013

PRAVEEN, B.M.; VENKATESHA, T.V. Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings. *Applied Surface Science* 254 (2008) 2418–2424

POPOOLA, A.P.I. et al. Surface Characterization, Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Ternary Based Zn-ZnO-SiO₂ composite Coating of Mild Steel. *Journal of Alloys and Compounds* (2016); Volume 654, Pages 561-566

ROVENTI G, GIULIANI G, PISANI M, BELLEZZE T. Electrodeposition of Zn-Ni-ZrO₂, Zn-Ni-Al₂O₃ and Zn-Ni-SiC Nanocomposite Coatings from an Alkaline Bath. *Int. J. Electrochem*, vol. 12 (2013) p. 663 – 678.

SAJJADNEJAD, M.; GHORBANI, M.; AFSHAR, A. Preparation and corrosion resistance of direct current and pulse current electrodeposited Zn-TiO₂ nanocomposite coatings. *Ceramics International* (2014)

SAJJADNEJAD, M. et al. Direct current electrodeposition of Zn and Zn-SiC nanocomposite coatings. *Surf Coat Int J* (2014)

SAJJADNEJAD, M.; SETOUDEH, N.; MOZAFARI, A.; ISAZADEH, A.; OMIDVAR, H. Alkaline Electrodeposition of Ni-ZnO Nanocomposite Coatings: Effects of Pulse Electroplating Parameters. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. (2017); 70; 1533–1541

SAJJADNEJAD M.; KARKON, S.; MOHAMMAD S.; HAGHSHEENAS, S. Corrosion Characteristics of Zn-TiO₂ Nanocomposite Coatings Fabricated by Electro-Codeposition. *Process, Advanced Journal of Chemistry, Section A*. (2024); 7; 209-226.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, vol. 6, Issue 2, 612-626 (2015)

SCHWEITZER PHILIP, A. P.E. Corrosion of Linings & Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring. CRC Group (2006)

SHAMSOLHODAEI, A.; RAHMANI, H.; RASTEGARI, S. Effects of electrodeposition parameters on morphology and properties of Zn–TiO₂ composit. Coating. (2013); 29; 695-999

SHEN, X.; SHENG, J.; ZHANG, Q.; XU, Q.; CHENG, D. The Corrosion Behavior of Zn/Graphene Oxide Composite Coatings Fabricated by Direct Current Electrodeposition. Journal of Materials Engineering and Performance. (2018); 27, 3750–3761

SILVA, G. P.; FREIRE N. S.; MATOS, D. E.; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO P., “Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos”. Química Nova, vol. 29 no. 1 (2006)

SILVA, Sara Cristina. Estudo da influência de parâmetros operacionais na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, (2017)

SOARES M.E.; KURI S.E.; SOUZA C.A.C. Corrosion resistance of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyteflow and gelatina dditive. Surface and Coatings Technology, vol. 201, (2006), p. 2953- 2959

SOARES, M.; SOUZA C.A.C.; KURI S.E. Characteristics of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained from controlled electrolyte flux with gelatin. Materials Science and Engineering, vol. 402, (2005), p. 16

SORIANO, C.; ALFANTAZI, A. Corrosion behavior of galvanized steel dueto typical soil organics. Construcion and building materials. v. 102, (2015), p. 904-912.

SOROUR, N. et al. A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation). Hydrometallurgy. (2017); 171:320-332

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

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 NiP/SiC Nanocomposite Coatings. Applied Sciences, vol. 9 (2019) p. 1-16

TAVARES, Israel Lázaro Manguiera. Eletrodeposição e caracterização da liga NiFe (10) e NiFe (25). Cuité, Universidade Federal de Campina Grande, 201

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

VLASA, A. et al. Electrodeposited Zn–TiO₂ nanocomposite coatings and their corrosion. *Journal of Applied Electrochem.* (2010); 40:1519–1527

WALSH, F. C. et al. The electrodeposition of composite coatings: diversity, applications and challenges. *Curr Opin Electrochem* (2020) 20:8-19

XIONG CHANG, X. et al. A review on the properties and applications of chitosan, cellulose and deep eutectic solvent in Green chemistry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2021)

YUAN, L. et al. Effects of additives on zinc electrodeposition from alkaline zinc atesolution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27. (2017); 1656–1664

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

ZHOU, Q.; BRUMER, H.; TEERI, T. Self-Organization of Cellulose Nanocrystals Adsorbed with Xyloglucan Oligosaccharide-Poly (ethylene glycol)-Polystyrene Triblock Copolymer. *Macromolecules*, (2009), p. 5430-5432



Electrodeposited zinc cellulose nanocrystals composite coatings: Morphology, structure, corrosion resistance and electrodeposition process

A.T. Cabral^{a,*}, A.R.G. Oliveira Junior^a, G.Y. Koga^{b,*}, I.C. Rigoli^c, C.L.F. Rocha^a, C.A.C. Souza^a

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

^b Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brazil

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

ARTICLE INFO

Keywords:

Coating technology
Electrodeposition
Composite
Corrosion prevention
Process efficiency
Sustainability

ABSTRACT

Nanoparticles, particularly ceramic, have been widely investigated as beneficial additives in electrodeposited zinc coatings. However, exploiting cellulose-based nanocrystals derived from plant sources is attractive due to their cost-effectiveness and sustainability. In this work, we assessed the impact of various concentrations of cellulose nanocrystals, ranging from 0 to 8 v/v%, on the characteristics of zinc coatings obtained through electrodeposition. We investigated the morphology and structure of the zinc deposits using scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), and confocal microscopy (CM). Corrosion resistance was evaluated through mass loss measurements and electrochemical tests including DC (potentiodynamic polarization) and AC (electrochemical impedance spectroscopy) measurements. Increasing cellulose nanocrystal concentrations up to 7 v/v% notably enhanced the corrosion resistance in 0.5 M NaCl solution. In comparison to coatings with no cellulose addition, the 7 v/v% cellulose concentration resulted in: i) an increase in polarization resistance from 586 Ω cm² to 1850 Ω cm², ii) a decrease in corrosion current density from 3.21×10^{-5} A/cm² to 0.76×10^{-5} A/cm², and iii) a reduction of the corrosion rate from 0.15 mm/year to 0.08 mm/year assessed after 24-h immersion. Furthermore, the addition of this optimal concentration of nanocrystals enhanced current efficiency to approximately 95%, without compromising microhardness, which remained around 184 HV_{0.1}. Additionally, the incorporation of cellulose nanocrystals resulted in a more compact coating with reduced roughness ($R_a \sim 0.69$ μ m). This work thus showcases the significant and beneficial impact of cellulose nanocrystals in producing enhanced electrodeposited zinc coatings.

1. Introduction

Cellulose nanocrystals (CNC), or cellulose whiskers, consist of highly crystalline rod-like particles measuring 4–25 nm in diameter and 100–1000 nm in length [1]. They can be produced from any lignocellulosic source such as wood fiber, microcrystalline cellulose, and other sources [2,3]. CNC processing involves bleaching and acid hydrolysis, which removes nanocellulose and most amorphous cellulose allowing the crystalline structure to be obtained [4].

In addition to being from an abundant and renewable natural resource, CNC exhibits important characteristics such as high modulus, high mechanical resistance, high hydrophilicity, and low density [5–7]. Given these attributes, CNC has found diverse applications in medicine,

including tissue substitutes, antibacterial agents, biosensors and bio-imaging agents [8]. It has also been utilized in the pharmaceutical industry as a drug carrier [8], in catalysis applications [8], in gels [8], and in photoelectric material [9]. Moreover, the incorporation of CNC has been shown to serve as an effective reinforcement, enhancing the impact strength, flexural properties, and storage modulus of polymeric matrices [10].

The advantageous characteristics of CNC, including sustainability, economic viability, and nanometric dimension have spurred research efforts to broaden their applications, such as in zinc coatings obtained through electrodeposition. Zinc coating is a well-established and cost-effective method for enhancing the corrosion resistance of steels. However, the protective properties of zinc coatings are limited to mild

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: anatacabral@hotmail.com (A.T. Cabral), gykoga@ufscar.br (G.Y. Koga).

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.09.153>

Received 14 April 2024; Received in revised form 4 September 2024; Accepted 17 September 2024

Available online 18 September 2024

2238-7854/© 2024 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

environments and are more susceptible to severe electrolytes, such as those found in marine atmospheres. An effective alternative to enhance the corrosion resistance of zinc in highly corrosive media has been the incorporation of nanoparticles into electrodeposited zinc coatings. The addition of composite nanoparticles such as TiO₂ [11–13], SiC [14], WO [15], ZrO [13], and graphene [16] has resulted in a significant improvement in the corrosion resistance of the zinc coating in NaCl-containing solutions.

The enhanced corrosion resistance of a zinc coating attributed to the presence of nanoparticles stems from several factors, including the refinement of the coating structure and the formation of a coating with fewer defects, which promote homogeneous corrosion at the expense of localized corrosion [12,13,16]. It has also been suggested [17–19] that uniformly distributed nanoparticles within the coating reduce the active area of the coating susceptible to corrosion, thereby attenuating the onset, spread, and growth of corrosion defects. Despite the beneficial effects of adding ceramic nanoparticles to zinc coatings, the use of cellulose nanocrystals (CNC) presents a relatively lower-cost solution obtained from renewable products. Furthermore, CNC exhibits hydrophilic properties [5], which may facilitate their use as a discontinuous phase in Zn composite coatings, in addition to their nanometric dimensions and insoluble characteristics.

To our knowledge, studies investigating the effect of cellulose nanocrystals (CNC) on the properties of metallic coatings obtained through electrodeposition are limited to our previous research. In these studies, we examined the impact of nanocrystals derived from cotton fiber [20], soybean hulls [21] in Zn coating, and nanocrystals derived from sisal fiber in Zn–Ni coating [22]. However, the characteristics of cellulose nanocrystals depend on the material from which they were obtained [5]. Nanocrystals obtained from plant fibers, besides cellulose, contain other components such as lignin and hemicellulose. On the other hand, cellulose nanocrystals obtained through acid hydrolysis from microcrystalline cellulose exhibit a high cellulose content and crystallinity. They are composed of aggregate bundles of multi-sized cellulose microfibrils that are strongly hydrogen-bonded to each other. These unique characteristics make cellulose nanocrystals a promising additive in the industrial process of obtaining zinc coatings through electrodeposition. However, there are no existing studies in the literature regarding the incorporation of cellulose nanocrystals and their effect on the properties of metallic coatings.

The objective of this study is to investigate the impact of incorporating cellulose nanocrystals obtained through acid hydrolysis from microcrystalline cellulose on the properties of electrodeposited Zn coatings. The effect of these nanocrystals on the morphology, microstructure, microhardness, and corrosion resistance of the Zn coating, as well as their implications for the current efficiency of coating deposition, was examined. This research aims to further explore the utilization of cellulose nanocrystals from diverse natural sources to develop more sustainable, cost-effective, and protective coatings for enhancing the durability of structures.

2. Experimental procedure

2.1. Obtaining and characterizing cellulose nanocrystals

Cellulose was initially subjected to the acid hydrolysis process in 200 mL of 56% sulfuric acid solution (mass/volume), for 90 min under constant stirring, between 68 and 70 °C. The hydrolysis process was stopped with the addition of 200 mL of ice-cold distilled water. Then, centrifugation was performed to remove excess acid and to extract cellulose nanocrystals. This extraction process involved 15 cycles, with each cycle lasting 10 min. The suspension containing the nanocrystals was subjected to the dialysis process to increase the potential from 2 to approximately 7 and was subsequently stored in a refrigerator [23].

Table 1 presents the Zeta potential and dimensions of the cylindrical-shaped nanocrystals. The dimensions were determined using

Table 1

Size of particles and zeta potential of CNC.

Nanocrystals	Average Length (nm)	Average Width (nm)	Zeta Potential (mV)
CNC	136.7	9.18	−28 ± 2

transmission electron microscopy (TEM) with a JEM2800 microscope. The Zeta potential was measured using a Litesizer DLS 500 (Anton Paar).

The nanocrystals utilized in this study exhibited an elongated shape with a proper length-to-width ratio (aspect ratio). Previous research suggests that a high aspect ratio can significantly enhance the reinforcing effect in polymer matrices [24]. Zeta potential serves as a crucial parameter for evaluating the stability of nanoparticles in an aqueous solution. A zeta potential value close to −30 indicates a favorable dispersion of the nanoparticles in the solution [25,26].

2.2. Bath deposition and electrodeposition process

The zinc deposits were electrodeposited under direct current conditions using a sheet of AISI 1020 steel as cathode (area of 1 cm²), and a cylindrical graphite bar (2 mm diameter) as the anode. Before depositing the coating, the steel plate was mechanically ground with abrasive papers with different grades (200, 300, 400 and 600 grit SiC), followed by degreasing with acetone, rinsing with demineralized water, and drying. The depositions were performed without stirring, at a temperature of around 25 °C, applying a current density of 10 mA/cm² for 18 min, which resulted in deposits with a thickness of 5 µm. An acid deposition bath (pH = 5) was used with the following composition [27]: ZnCl₂ (0.1 mol/dm³), KCl (2.80 mol/dm³), H₃BO₃ (0.32 mol/dm³), and different concentrations of cellulose nanocrystals. Initially, concentrations of 0.0 v/v%, 3.0 v/v%, 4.0 v/v%, 5.0 v/v%, 6 v/v%, 7 v/v%, and 8 v/v% were investigated using the mass loss measurements.

2.3. Morphology and structure of the Zn coating

The impact of cellulose nanocrystal addition on the morphology of the zinc deposits was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and surface roughness measurements. A SEM model VEGA3 TESCAN was employed to observe the surface morphology of the deposits. Roughness measurements were obtained via laser scanning confocal microscopy (LSCM-Olympus model LEXT OLS4100). The following parameters were utilized to assess surface roughness: *Ra* corresponds to the arithmetic mean of the absolute value of the surface departure above and below the mean plane within the sampling area [28], *Rp* corresponds to the height of the highest peak within the defined area, and *Rv* to the depth of the deepest valley within the defined area.

The structure of the deposits was evaluated using x-ray diffraction (XRD) (Bruker, model D2Phaser), equipped with Cu-Kα radiation. Relative texture coefficient (RTC, %) of the Zn coating was calculated from XRD data using the method proposed by Berube and L'Esperance [29].

The crystallite size and microstrain of coating were calculated based on three peaks of greatest intensity of x-ray diffraction, considering the average value obtained. The Scherrer's equation, equation (1), was used to calculate the crystallite size of the coating [30].

$$d = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta)} \quad (1)$$

where: *d* is the crystallite size; *λ* is the wavelength of the element used for the diffraction, *β* is the peak width at the half maximum of the crystal peaks; and *θ* is the corresponding angle.

The microstrain, *ε*, was obtained by Williamson-Hall equation [31]:

$$\beta \times \cos(\theta) = 4 \times \varepsilon \times \sin(\theta) + \frac{K \times \lambda}{D} \quad (2)$$

Plotting $\beta \times \cos(\theta)$ against $\sin(\theta)$ for a number of peaks at different angles (in this study 3 peaks), and fitted with a straight-line, the microstrain can be calculated from the slope of that line. Where: β is the peak width at the half maximum of the crystal peaks, and θ is the corresponding angle.

2.4. Corrosion resistance

The effect of the addition of the cellulose nanocrystals on the corrosion resistance of Zn coatings was evaluated in the 0.5 M NaCl solution at room temperature, around 25 °C. Mass loss measurements and electrochemical tests were used for corrosion resistance assessment, the latter considering potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). A saturated calomel electrode (SCE) was used as a reference, and a graphite as a counter electrode. Before being immersed in the corrosive solution, the deposited plates were cleaned with distilled water, and air-dried. The area of the samples immersed in the corrosive solution was of 4 cm² on each side.

In mass loss test, after being removed from the corrosive solution, the samples were washed with distilled water and immersed in a 1.36 M aminoacetic acid (glycine) solution for 1 min with the aim of eliminating corrosion products. The samples were then washed again with distilled water, air-dried and weighed. Weighing and drying were repeated several times until the weight was constant to ensure that the water had been removed.

Mass loss measurements were carried out on samples immersed for 24 h in the NaCl solution, and the corrosion rate (CR) was determined using the following equation [32]:

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

where: K is a constant (for CR mm/year, $K = 8.76 \times 10^4$); W is the mass loss (g); A is the exposed area (cm²) to the corrosive environment; t is the immersion time (24 h); and D is the density of the zinc coating.

To ensure the repeatability, the mass loss measurements were performed in triplicate.

An AUTOLAB Potentiostatic & Galvanostatic model PGSTAT 100, using Autolab software NOVA 1.7, was used to perform the electrochemical tests. The potentiodynamic polarization curves were obtained after 10 min of immersion, at a scan rate of 10 mV/s. Zinc coating was used as a working electrode with an area of 1 cm² in contact with the NaCl solution. Through these curves, the corrosion potential, E_{corr} , the corrosion current density, i_{corr} , and the polarization resistance, R_p , were obtained. This latter parameter was obtained through the slope of the potential *versus* current density curve at the overpotential of 10 mV. The corrosion stream density was obtained using the Stern-Geary relationship [33], Equation (1):

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 \times R_p \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

where β_a and β_c correspond to anodic slope and cathodic slope, respectively.

EIS measurements were obtained around E_{OCP} over a frequency range from 10 mHz to 100 kHz, using a 10 mV_{rms} amplitude of the sinusoidal voltage.

2.5. Current efficiency

Efficiency of the galvanostatic deposition was evaluated through the current efficiency (% CE) using Equation (2):

$$(\%CE) = 100 \times \left(\frac{me}{mt} \right) \quad (2)$$

where me is the mass of the Zn deposit after deposition, and mt is the

theoretical mass calculated using Equation (3) [34]:

$$mt = \frac{t_i \times M_i \times i}{n_i \times F \times Ci} \quad (3)$$

where t_i is the deposition time (s), M_i is the atomic mass of that element (g/mol), i is the current of deposition (A), Ci is the weight fraction of metal, n_i is the number of electrons transferred, and F is Faraday's constant. Measurements were carried out in triplicate to ensure the repeatability. The depositions were obtained on substrate plates measuring 2 cm × 2 cm.

2.6. Microhardness of the Zn deposit

The hardness of the deposits was determined by Vickers microhardness measurements using a Shimadzu durometer – HMV series. The applied load was 100 g, and the loading time 10 s. Measurements were made in triplicate.

3. Results and discussion

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

The influence of cellulose nanocrystals on the morphology of zinc coatings was investigated through scanning electron microscopy (SEM) and roughness measurements. As depicted in Fig. 1, SEM micrographs provide insights into the structural characteristics of the zinc coatings surface. In the SEM image of a zinc coating (Fig. 1-a), crystals are observed to be randomly oriented as hexagonal platelets, interspersed with occasional pores. In contrast, the addition of cellulose nanocrystals induces notable changes in both grain size and porosity. An evident reduction in grain size and porosity is observed, indicative of the formation of a more compact and uniform deposit. This effect becomes particularly pronounced with the inclusion of 7.0 v/v% cellulose nanocrystals in the deposition bath. Such observations highlight the role of cellulose nanocrystals in promoting the structural refinement and densification of the zinc coatings, thereby enhancing their overall integrity and corrosion resistance.

The reduction in grain size observed with the addition of 7 v/v% nanocrystal cellulose can be attributed to the heightened nucleation rate [35]. Nanocrystals act as heterogeneous nucleation sites, which increases the nucleation rate, thus favoring grain refinement. Consequently, a smoother surface is achieved, leading to the formation of a more compact coating [36]. Furthermore, the presence of nanocrystals in the bath deposition inhibits the formation of pores during the coating electrodeposition process, which also contributes to the formation of a more homogeneous surface. Similar effects have been noted with the incorporation of Ag nanoparticles in zinc coatings [37].

However, the increase in grain size and the reduction in surface compaction observed when the nanocrystal content is increased from 7 v/v% to 8 v/v% may be attributed to the relatively higher agglomeration of cellulose nanocrystals in the bath deposition. As nanocrystal agglomeration decreases the number of nucleation sites and consequently, the nucleation rate tends to decrease.

Fig. 2 shows the SEM cross section images and thickness of coating in the absence and presence of cellulose nanocrystal. This figure shows that the cross-sectional image of the coating obtained in the presence of 7 v/v % nanocrystal cellulose is smoother compared to that of the other coatings. This observation indicates that the cellulose nanocrystal can also act as a heterogeneous nucleation site within the coating, which reduces the distance between the nucleation sites, thus allowing the formation of a less intense surface landscape and consequently a smoother surface. The increase in the number of nucleation sites due to the increase in the concentration of nanocrystal cellulose results in a decrease in the distance between these sites, favoring a smoother surface

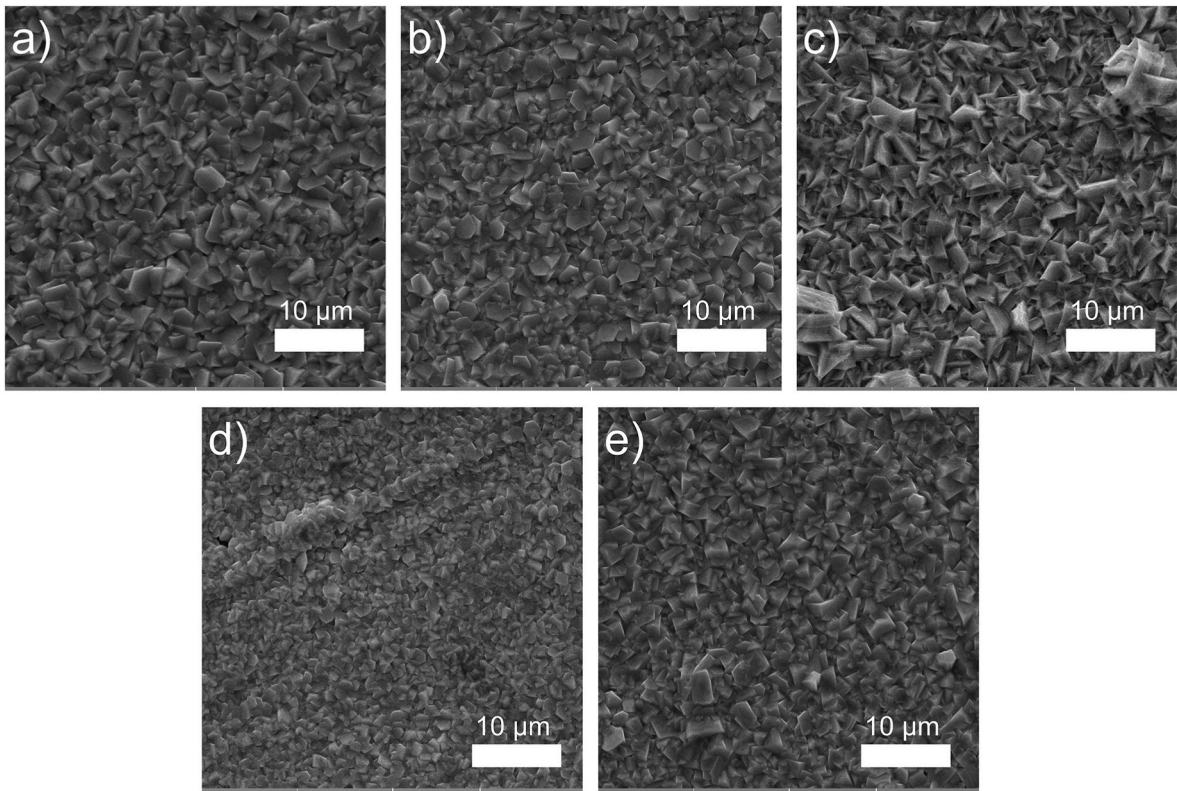


Fig. 1. Micrographs obtained through SEM of Zn deposits in the presence of varying concentrations of CNC: a) without additive; b) CNC 3.0 v/v%; c) CNC 6 v/v%; d) CNC 7 v/v%, and e) CNC 8 v/v%. The observation zone corresponds to the center of the samples.

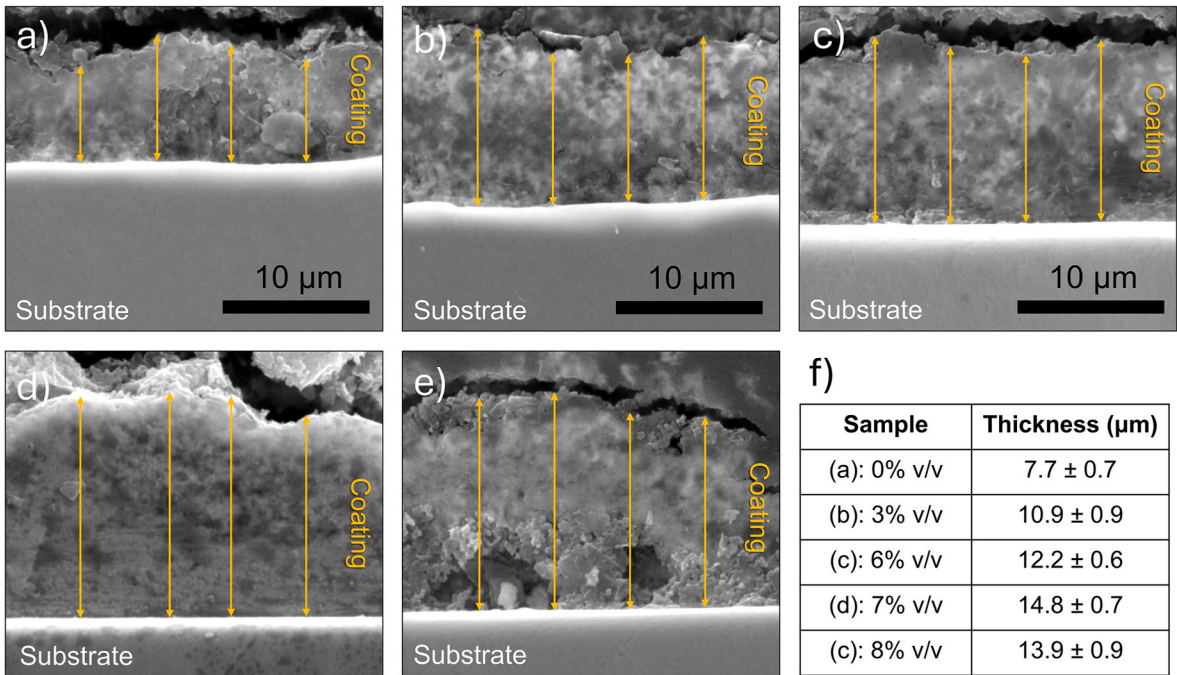


Fig. 2. Image of transversal section of Zn deposit from: a) absence particles; b) 3.0 v/v% of particles; c) 6.0 v/v% of particles; d) 7.0 v/v% of particles; e) 8.0 v/v% of nanocrystal cellulose nanoparticles; f) thickness of coating.

of the cross section. However, as the nanocrystal cellulose concentration increases to 8 v/v%, the distance between the nucleation sites tends to increase due to greater agglomeration of these particles.

It is also observed from Fig. 2 that the addition of cellulose nanocrystal increases the thickness of the coating. The increase in the

thickness of the Zn coating with the incorporation of the additive was also found by Carrijo-Gonçalves et al. [38] with the addition of garlic peel powder in the electroplating bath. This effect is attributed to the codeposition of these particles in the zinc coating and indicates their compatibility with the electroplating process. In relation to cellulose

crystals, it is possible that the increase in coating thickness is related to the role of these particles as active sites, thus favoring Zn nuclei formation. The thickness of the coating increases with increasing concentration of cellulose nanocrystal. However, with increasing concentration of this additive from 7 v/v% to 8 v/v%, an increase in the thickness of the coating is not observed. This behavior may be related to the greater agglomeration of cellulose nanocrystals, which may reduce the electrostatic adsorption of these particles on the electrode surface [39].

The roughness measurements were obtained using a confocal microscope and the results are listed in Table 2. This table shows that with the addition of 3 v/v% and 6 v/v% of cellulose nanocrystals in the bath deposit, the measurements are within the range of error, and it is not possible to clearly analyze the effect of these nanocrystal concentrations on the roughness of the Zn coating. However, with the addition of 7 v/v% there is a significant decrease in roughness, but with the increase in concentration to 8 v/v% the roughness of the coating increases.

The two-dimensional topographical images of the Zn deposits obtained in the absence and presence of 7 v/v% and 8 v/v% nanocrystal are displayed in Fig. 3. These images show that the addition of 7.0 v/v% nanocrystal results in a smoother deposit surface, which indicates a reduction in roughness. However, as the nanocrystal concentration increases from 7.0 v/v% to 8 v/v%, the surface becomes less uniform with a morphology similar to the deposit obtained in the absence of nanocrystals.

Studies in the literature highlight that the incorporation of nanoparticles into zinc coatings can lead to varying effects on the coating's roughness, contingent upon the type and concentration of nanoparticles utilized. For instance, the addition from 1 g/L to 10 g/L of SiO₂ results in an increase in the roughness of the Zn coating. This effect is attributed to the elevation of favorable sites for Zn depositions, which makes the surface rougher [40]. On the other hand, the addition of TiO₂ + CeO₂ nanoparticles [41] and nanocrystals obtained from plant products such as cotton [20], and soybean [21] to the deposition bath reduces the roughness of the Zn coating. However, the impact of CeO₂ nanoparticles on roughness has yielded contradictory findings. While Nemes et al. [42] found that the addition of 1.25 g/L of CeO₂ results in an increase in roughness, Ranganath et al. [43] reported that the addition of 2.5 g/L of these nanoparticles caused a decrease in the roughness of the Zn coating. This roughness reduction effect is attributed to the accumulation of CeO₂ nanoparticles at the grain boundary, which results in a more uniform surface of the coating.

The observed decrease in roughness upon adding 7.0 v/v% nanocrystal cellulose may stem from the small size of the nanocrystals, enabling them to fill defects such as flaws and gaps, resulting in a more uniform and less rough surface. Additionally, during the electrodeposition process, nanocrystals may act as heterogeneous nucleation sites, positioned closely enough to allow for the formation of a uniform deposit, thereby reducing roughness [44].

Regarding the influence of nanocrystal concentration on roughness, it appears that concentrations of 3.0 v/v% and 6.0 v/v% were insufficient to significantly alter roughness. Conversely, the increase in roughness observed with the elevation of nanocrystal concentration to 8.0 v/v% may be attributed to greater agglomeration of the

nanocrystals, hindering their ability to fill defects. Moreover, increased agglomeration may lead to greater distances between nucleation sites, exacerbating surface perturbations and resulting in heightened roughness [44].

3.2. Effect of cellulose nanocrystals on the structure of the Zn coating

To analyze the effect of cellulose nanocrystal on the structure of the Zn coating, XRD patterns, provided in Fig. 4, were obtained for a pure Zn coating and Zn coatings containing varying concentrations of nanocrystals. Diffraction peaks corresponding to the Zn hexagonal crystal structure are observed according to the standard values (JCPDS, 04–0831). Peaks corresponding to Fe are also found, which is explained by the presence of cracks in the coating. Despite the incorporation of carbon present in the cellulose of the nanocrystal, the presence of fine peaks in the XRD patterns indicates that the structure of the deposits remains crystalline.

To evaluate the effect of cellulose nanocrystal on the crystallographic orientations of Zn crystal, the Texture Coefficient (TC) of planes was obtained, and the results are provided in Fig. 5. This figure shows that in the absence of cellulose nanocrystals the [(110) (01)] planes are the preferred crystallographic orientation. With the addition of nanocrystals, there is no significant change in the crystallographic orientation and most crystallites remain oriented parallel to the planes [(110) (01)].

The crystallographic orientation of Zn crystal can affect the hardness and corrosion resistance of the coating. Planes with higher surface atom binding energy as well as strong interfacial bonding are more compact and exhibit a stronger bond between the substrate and coating, which results in greater hardness and corrosion resistance [45]. The low-index planes (100), (110) and mainly (002) exhibit higher binding energy of atoms compared to the planes (102), and (103) [46,47]. However, Fig. 9 shows that the incorporation of nanocrystal cellulose practically does not change the orientation of Zn crystal in relation to these planes.

From the XRD patterns (Fig. 4), the crystallite size, considering the average of the three highest intensity peaks, and the microstrain present in the Zn coating, obtained from bath deposition containing varying concentrations of cellulose nanocrystals was also obtained. These results are listed in Table 3 and show that from a concentration of 6 v/v% there is a decrease in crystallite size, and this effect is more significant with the addition of 7 v/v%.

In a polycrystalline material such as a zinc coating, each crystallite represents an individual crystal within a grain, while the grain encompasses regions where the contained crystallites share the same crystallographic orientation. Although grain and crystallite sizes represent distinct aspects of microstructure, a decrease in crystallite size often corresponds to grain refinement. This relationship aligns with the observations from SEM micrographs (Fig. 6), which depicted smaller grain sizes in deposits obtained in the presence of 7 v/v% nanocrystals.

The literature reports a decrease in zinc matrix crystallite size upon the incorporation of ceramic nanoparticles such as TiO₂ [48], Graphene Oxide [49], ZrO₂ [50], and SiC [51]. However, the effect of SiC nanoparticles on crystallite size varies with concentration, resulting in either a decrease or increase.

The ability of nanoparticles to reduce zinc coating crystallite size is attributed to their function as active sites for heterogeneous nucleation of zinc crystals, thereby enhancing nucleation rates and inhibiting crystal growth [52]. Alternatively, during electrodeposition, nanoparticles may be adsorbed or incorporated into active growth sites of zinc crystals, impeding their growth. Nanoparticle incorporation restricts Zn²⁺ ion diffusion toward cathodic surface growth centers, further hindering crystal growth [48]. Increased nucleation site density on the cathodic surface may arise from nanoparticle adsorption, inducing lattice disorder during electrodeposition [49].

Table 3 results indicate that only at 7 v/v% concentration does nanocrystal cellulose content sufficiently inhibit crystallite growth,

Table 2

Roughness parameters of Zn deposit in the absence and presence of varying contents of cellulose nanocrystals, where: Ra corresponds to the arithmetic mean of the absolute value of the surface departure above and below the mean plane within the sampling area, Rp to the height of the highest peak within the defined area, and Rv to the depth of the deepest valley within the defined area.

Nanocrystal Concentration (v/v%)	Ra (μm)	Rp (μm)	Rv (μm)
0.0	0.91 ± 0.08	4.8 ± 0.6	3.9 ± 0.1
3.0	0.83 ± 0.09	4.1 ± 0.6	3.8 ± 0.3
6.0	0.9 ± 0.1	5.1 ± 0.4	3.8 ± 0.5
7.0	0.69 ± 0.01	3.2 ± 0.7	2.4 ± 0.1
8.0	0.89 ± 0.04	4.5 ± 0.7	3.7 ± 0.3

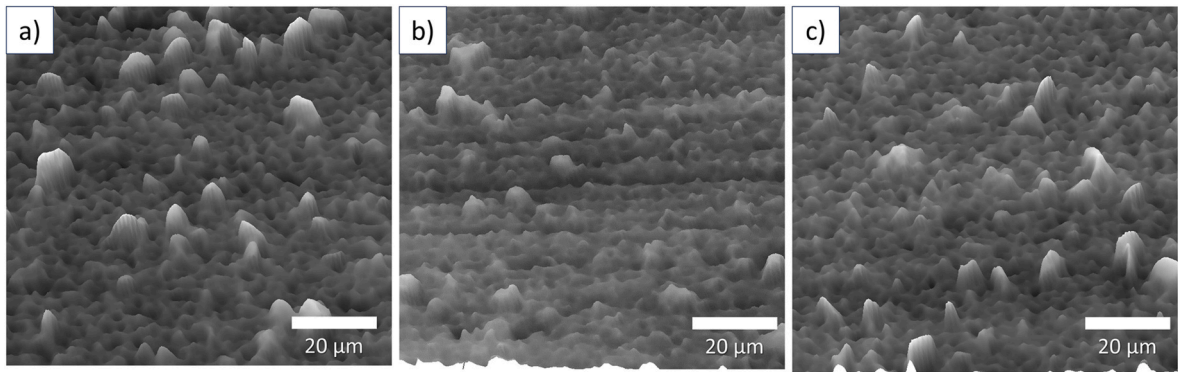


Fig. 3. Two-dimensional topographical images from confocal microscopy of the zinc deposits obtained using varying concentrations of cellulose nanocrystal: (a) 0.0 v/v%, (b) 7.0 v/v%, and (c) 8.0 v/v%. The observation zone corresponds to the center of the samples.

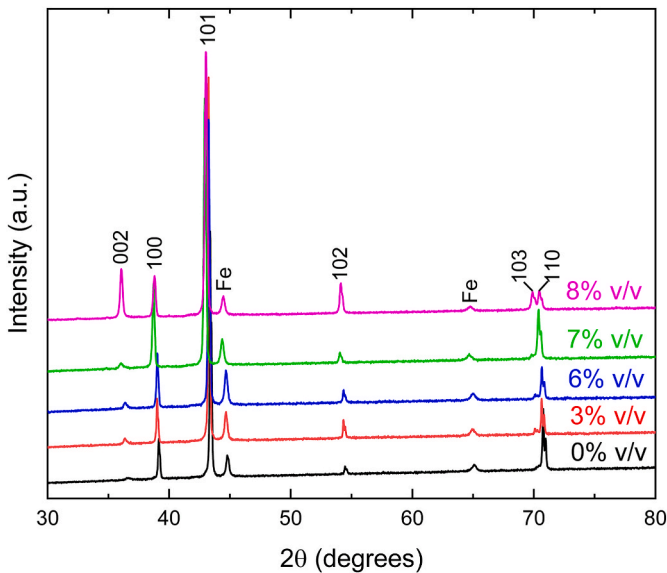


Fig. 4. XRD pattern of the Zn coating obtained in the presence and absence of varying concentrations of cellulose nanocrystals.

leading to a notable reduction in grain size. However, at 8 v/v%, crystallite size increases, likely due to heightened nanocrystal agglomeration, diminishing available crystallites for metal nucleation or adsorption on active growth sites of zinc crystals.

The results listed in Table 3 also show that the addition of nanocrystal cellulose (CNC) up to 6 v/v% results in a small increase in microstrain, and for the contents of 7 v/v% and 8 v/v% the microstrain

decreases in relation to the absence of nanocrystal. It has been found [53], that the addition of carbon nanotube in the Ni coating decreases the crystallite size while the microstrain of the coating increases. The incorporation of the additive promotes a mismatch between these nanoparticles and the matrix, which causes tension between these phases and consequently increases the microstrain [53]. In the present work the addition of 7 v/v% of CNC decreases the crystallite size in relation to lower concentrations which is related to a greater incorporation of nanocrystals in the Zn coating, however, the microstrain decreases instead of increasing. A possible explanation for this behavior is that the microstrain is also caused by the lattice defects present in crystals [54]. Therefore, it is possible that the addition of 7 v/v% of CNC promotes a decrease in the lattice defects in the Zn coating that overcomes the effect of the mismatch between these nanocrystals and the metallic matrix, resulting in a decrease in the microstrain. The increase in the agglomeration of nanocrystals with the addition of 8 v/v% results in an increase in the size of the crystallites, but does not significantly change the microstrain.

The increase in microstrain caused by particle incorporation can deteriorate the corrosion resistance of the coating by promoting the formation of cracks [55]. However, in the sample containing 7 v/v% CNC, although the effect of CNC on the coating structure is more intense,

Table 3
Size of crystallite and microstrain (ϵ) values obtained in the absence and presence of different concentrations of cellulose nanocrystals.

Nanocrystal concentration (v/v%)	Crystallite size (nm)	Microstrain
0	44.0	0.00152
3	44.6	0.00155
6	43.1	0.00163
7	36.5	0.00132
8	40.8	0.00135

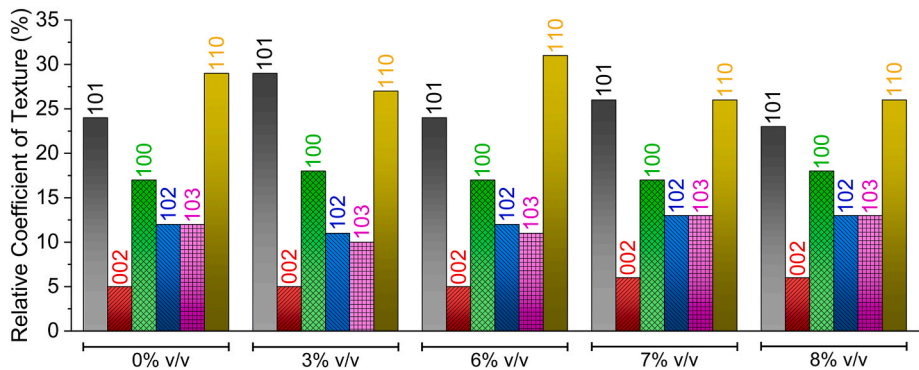


Fig. 5. Relative texture coefficient of the Zn deposit obtained in the absence and presence of varying concentrations of cellulose nanocrystals.

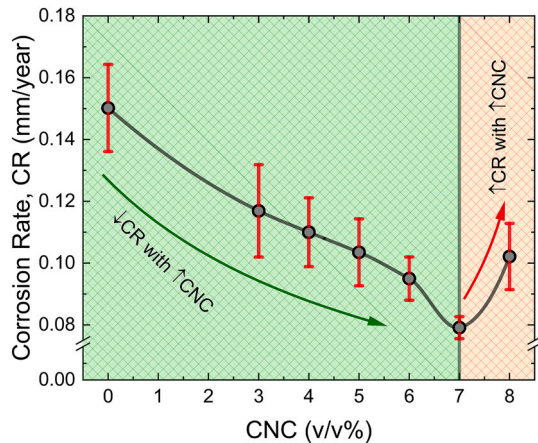


Fig. 6. Effect of adding different concentrations of nanocrystal cellulose (CNC) on the corrosion rate in the 0.5 M NaCl solution obtained from mass loss measurements of the zinc coating.

resulting in greater grain refinement, there is no increase in microstrain, thus not promoting the formation of cracks that would result in a decrease in the corrosion resistance of the coating. In fact, in Fig. 1, a greater presence of cracks is not observed in the SEM micrographs (Fig. 1-d) of the sample containing 7 v/v% nanocrystal cellulose in relation to the other samples.

3.3. Corrosion resistance of zinc coatings obtained in the presence and absence of cellulose nanocrystals

The effect of adding cellulose nanocrystals on the corrosion resistance of a zinc coating in the 0.5 M NaCl solution was analyzed through mass loss and electrochemical measurements. These measurements involved obtaining Tafel curves (from potentiodynamic polarization curves), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

The corrosion rate obtained through the mass loss tests is shown in Fig. 6. These results, which were obtained in triplicate, indicate that the corrosion rate decreases with the addition of cellulose nanocrystals, and this effect is more significant with the addition of 7 v/v% nanocrystals. Based on the results of the mass loss tests, it was decided to continue studies investigating the effect of adding concentrations of 3 v/v%, 6 v/v%, 7 v/v%, and 8 v/v%. Up to a concentration of 7 v/v%, there is a continuous decrease in the corrosion rate with increasing nanocrystal concentration.

The variation in the mass loss measurement results observed in Fig. 6 may be related to the formation of the Zn oxide film on the surface of the samples, after they were removed from the corrosive solution. In the presence of air, the newly exposed zinc reacts with oxygen to form a very thin, firm zinc oxide layer. It is possible that there was a variation in the amount of film formed in each of the samples, which may have influenced their weighing. It is also possible that the results were affected by the procedure used to eliminate the presence of corrosion products after removing the Zn deposits from the corrosive solution.

Typical polarization curves of pure zinc deposits, and zinc deposits containing different concentrations of cellulose nanocrystals are shown in Fig. 7. Table 4 lists the corrosion potential (E_{corr}) obtained from these curves. This table also lists the average values of corrosion current density (i_{corr}), corrosion rate (CR), and polarization resistance (R_p), obtained from polarization curves. The i_{corr} (maximum error about $\pm 5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) and R_p (maximum error about $\pm 40 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$) values were obtained in triplicate, and the CR was obtained from the i_{corr} .

According to Fig. 7, particularly at low polarization, the addition of cellulose nanocrystals to the electrodeposition bath induces a shift of the anodic branches towards lower current density. This effect is more pronounced with the inclusion of 7 v/v% cellulose nanocrystals,

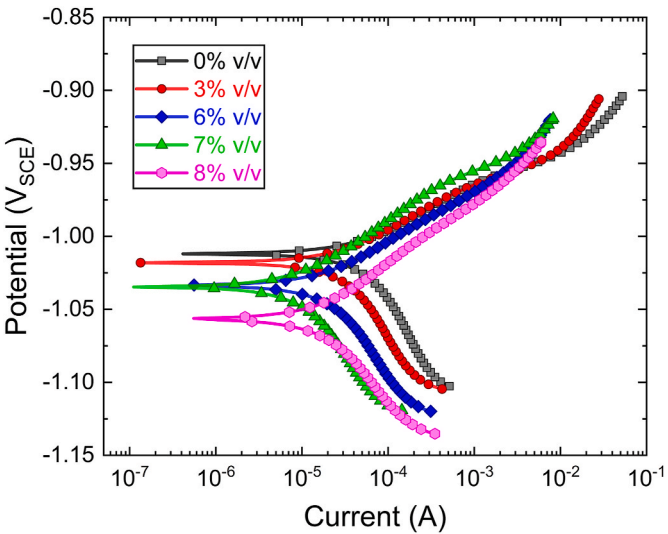


Fig. 7. Polarization curves of Zn deposits (1 cm² area in contact with the corrosive solution) in the 0.5 M NaCl solution obtained with different concentrations of cellulose nanocrystals.

Table 4
Mean values of corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}), corrosion rate (CR), and polarization resistance (R_p), of Zn coatings in the 0.5 M NaCl solution.

Nanocrystal Concentration (v/v) %	E_{corr} (V _{SCE})	i_{corr} (10 ⁻⁵ A/cm ²)	CR (mm/year)	R_p (Ω cm ²)
0.0	-1.010	3.21	0.48	586
3.0	-1.020	2.70	0.40	716
6.0	-1.035	1.42	0.21	991
7.0	-1.035	0.76	0.11	1850
8.0	-1.060	1.37	0.21	1285

suggesting a reduction in anodic dissolution reactions compared to pure zinc. However, as depicted in Fig. 7, the behavior of the anodic branch is contingent upon the extent of polarization, making it challenging to qualitatively discern the corrosion resistance of the examined deposits. Azar et al. [55] highlighted the difficulty in assessing corrosion resistance solely through qualitative analysis of the anodic branch of the polarization curve. Their findings revealed that the addition of 400 mg/L of graphene oxide (GO) to a deposition bath led to a substantial decrease in the corrosion rate, from 32.1 mpy to 4.7 mpy, despite the similarity in Tafel curves of the deposits.

The electrochemical corrosion parameters outlined in Table 4 reveal that the addition of cellulose nanocrystals (CNC) enhances the corrosion resistance of the zinc coating, with this effect becoming more pronounced with the inclusion of 7 v/v% nanocrystals. Specifically, the addition of nanocrystals increases R_p and decreases i_{corr} , indicating a greater tendency for the electrode to exhibit higher corrosion resistance. These findings align with the results from the mass loss tests (Fig. 6).

Regarding E_{corr} values obtained from Fig. 7 note that the E_{corr} of the coatings with cellulose nanocrystals is lower than that of pure zinc, despite the higher i_{corr} and lower R_p in the absence of the additive. A similar inconsistency between E_{corr} values and other parameters was observed in a study by Nemes et al. [42]. In their research, they found that the E_{corr} of pure Zn coating was higher than that of a Zn coating containing TiO₂, even though the corrosion rate of Zn–TiO₂, obtained through i_{corr} , was lower than that of pure zinc. The disparity between E_{corr} values and other parameters can be attributed to the dynamic nature of E_{corr} , which indicates the state of a corroding metal, while i_{corr} represents the instantaneous corrosion rate at the time of measurement [56].

The effect of varying concentrations of nanocrystalline cellulose on the corrosion resistance of zinc coatings was investigated through electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Figs. 8 and 9 illustrate the typical EIS Nyquist and Bode plots, respectively, for the zinc coating samples immersed in a 0.5 M NaCl solution. In Nyquist impedance diagrams, a characteristic depressed semicircle is observed, indicative of the corrosion process. Additionally, Warburg diffusion behavior is evident, as depicted by the presence of a semicircle followed by a straight line inclined at a 45° angle to the real axis [57]. The presence of Warburg diffusion behavior suggests a significant contribution of the diffusion process to the corrosion mechanism, while its absence indicates that the corrosion mechanism is predominantly controlled by the charge transfer step [58].

The Bode plots in Fig. 9 reveal that the magnitude of impedance ($|Z|$) at a constant frequency of 0.1 Hz ($|Z|_{0.1\text{Hz}}$) is notably elevated for the zinc coating containing 7v/v% cellulose particles. These high values of $|Z|_{0.1\text{Hz}}$ serves as a clear indication of enhanced resistance to polarization and, by extension, superior corrosion resistance exhibited by the coating incorporating 7 v/v% cellulose nanoparticles.

The determination of solution resistance (R_s) and polarization resistance (R_p) involves approximating these values by fitting the experimental response of EIS to the impedance of a simple equivalent circuit analog. These calculated R_s and R_p values, extracted from EIS plots (Fig. 8) for zinc coatings containing varying concentrations of cellulose nanocrystals using the equivalent electrical circuit (EEC) depicted in Fig. 10, are summarized in Table 5. R_s and R_p exhibit maximum error of about $\pm 0.3 \Omega \text{ cm}^2$ and about $\pm 28 \Omega \text{ cm}^2$, respectively, obtained in triplicate. The zinc coating sample with a 7 v/v% concentration of cellulose nanoparticles demonstrated the highest values of R_p , which corresponds to the sum of the charge-transfer resistance and the resistance of the film, indicating superior corrosion resistance compared to the other samples when exposed to the 0.5 M NaCl solution. Therefore, the results obtained through EIS are coherent with the results obtained from the polarization curves.

3.4. Current efficiency

The impact of cellulose nanocrystal addition on the galvanostatic deposition efficiency of zinc coatings is depicted in Fig. 11. The findings reveal a notable increase in current efficiency (CE) upon the inclusion of 7.0 v/v% nanocrystals (from 87.5% to 95%). However, for other concentrations, the variation in CE is not statistically significant, with results falling within the margin of error.

The variation in the current efficiency results observed in Fig. 11, for example in the mass loss tests, can also be influenced by the formation of the zinc oxide layer when exposed to air. It is also possible that the current efficiency results are affected by the surface preparation of the steel substrate, which can influence the amount of mass deposited.

3.5. Effect of the addition of cellulose nanocrystals on the microhardness of the Zn coating

The wear resistance of a coating holds significant importance across various applications, typically assessed through specific methodologies.

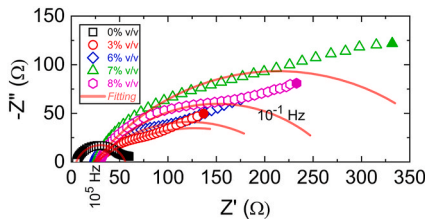


Fig. 8. Nyquist plots in a 0.5 M NaCl solution for zinc coatings obtained in the presence of various concentrations of cellulose nanocrystals.

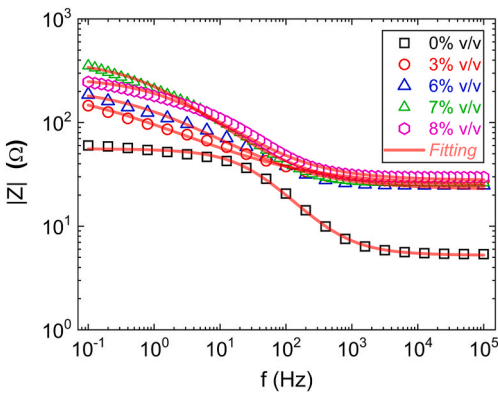


Fig. 9. Bode plots in a 0.5 M NaCl solution for zinc coatings obtained in the presence of varying concentrations of cellulose nanocrystals.

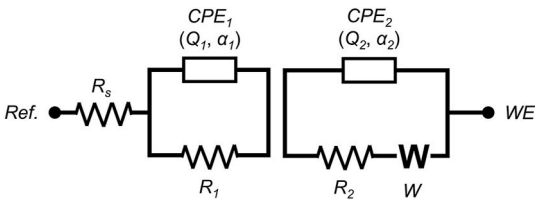


Fig. 10. The EEC used for fitting the EIS experimental data of the Zn coating in a 0.5 M NaCl solution. R_s is the solution resistance, R_1 is charge-transfer resistance, CPE_1 is double layer capacitance-like response, R_2 is the film resistance, CPE_2 is film capacitance-like response, and W is Warburg-type impedance element.

Table 5
Values of solution resistance (R_s) and polarization resistance (R_p) of Zn deposits in the 0.5 M NaCl solution obtained from fitting the impedance of the equivalent circuit to the experimental impedance data.

Nanocrystal Concentration (v/v) %	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
0.0	5.3	55.7
3.0	27.4	251
6.0	25.0	261
7.0	26.4	771
8.0	30.4	297

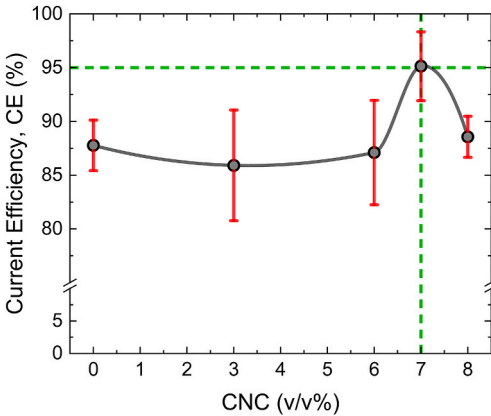


Fig. 11. The effect of adding various concentrations of cellulose nanocrystals on the current efficiency of the zinc coating.

However, it is commonly understood that an increase in hardness often correlates with enhanced wear resistance, and vice versa. Previous studies [20–22] have demonstrated that the influence of natural

polymer nanocrystals on the microhardness of zinc-based coatings hinges on the nature of the nanocrystal, with effects ranging from increased to decreased microhardness.

Therefore, it is pertinent to investigate how the addition of cellulose nanocrystals impacts the microhardness of zinc coatings. Table 6 presents the microhardness results of zinc coatings obtained from deposition baths both with and without varying concentrations of cellulose nanocrystals. Interestingly, these findings indicate that the addition of nanocrystals generally leads to a decrease in microhardness of the coating, except for the coating obtained with 7 v/v% of nanocrystals, where no decrease in microhardness is observed.

3.6. Discussion of the effect of structure and morphology on corrosion results, current efficiency, and microhardness

The results obtained in the present work through the potentiodynamic polarization show that the addition of 7 v/v% CNC increases the R_p by around 3.2 times and decreases the i_{corr} by around 4.2 times. Comparing these results with the results reported in the literature in relation to nanoparticles incorporated in Zn coating, it is observed that in NaCl 0.5 M solution the addition of the optimal content of sisal nanocrystals also increases the R_p by around 3.2 times [22]. The addition of the optimal content of soybean nanocrystal, in turn, increases the R_p value by around 2.5 times, while the addition of the optimal content of cotton nanocrystal increases the R_p by around 6 times [20,21]. However, while the addition of CNC does not reduce the microhardness of the coating, the addition of cotton nanocrystal reduces the microhardness of the Zn coating by around 25.6%. These results show that corrosion resistance can be influenced by the composition of the nanocrystal. As seen in the Introduction, while the cellulose nanocrystal exhibits a high cellulose content and crystallinity, the nanocrystals obtained from plant fibers, besides cellulose, contain significant levels of lignin and hemicellulose.

The results obtained in the present work show also that the increase in corrosion resistance of the Zn coating with the addition of 7 v/v% CNC is significantly lower than that caused by the addition of graphene oxide [16]. However, the higher cost of graphene oxide must be considered. Regarding the addition of ceramics nanoparticles it has been found that the addition of ZnO nanoparticles under optimal conditions of current density and concentration decreases the i_{corr} by around 5.6 times and increases the R_p around 3.7 times in 3.5 wt% NaCl solution. On the other hand, it has been reported [59] that the addition of TiO₂ nanoparticles under optimal conditions decreases the i_{corr} by around 3.6 times in 3.5 wt% NaCl solution. This result is close to that obtained with the addition of 7 v/v% of CNC.

The increase in the corrosion resistance of zinc coatings with the addition of cellulose nanocrystals in the deposition bath may be related to changes in the coating morphology and the screening effect of nanocrystals. Given the nanometric dimensions, the cellulose nanocrystals are prone to fill the surface defects of the coating (flaws, gaps, grooves), which results in a smaller contact area between the surface and the corrosive medium, thus increasing the corrosion protectiveness of the coating. As seen in Sections 3.2 and 3.3, the SEM micrograph (Fig. 1) and roughness results (Table 2 and Fig. 3) showed that the

addition of 7 v/v% of nanocrystals to the deposition bath results in a more compact surface and smoother surface compared to other samples. These findings suggest a diminished contact area between the surface and the corrosive medium, aligning with the observed greater corrosion resistance in this coating. Additionally, the reduction of defects, which could serve as active corrosion sites, further enhances corrosion resistance.

Pure zinc coatings exhibited roughness levels comparable to those produced in the presence of cellulose nanocrystals, except for the Zn coating produced with 7 v/v%. However, despite this similarity in surface roughness, the corrosion resistance of the latter was notably higher than that of pure zinc coatings. These findings suggest that the enhanced corrosion resistance observed in zinc coatings with the addition of cellulose nanocrystals is not solely attributed to changes in roughness. Cellulose nanocrystals, known for their high chemical resistance, likely exert a screening effect, leading to a reduction in the contact area between the active surface of the coating and the corrosive medium. This phenomenon contributes to the overall increase in corrosion resistance of the coating. The results obtained indicate that increasing the concentration of cellulose nanocrystal up to 7 v/v% tends to favor the performance of these nanocrystals as a protective barrier against the corrosive medium, thus resulting in an increase in the corrosion resistance of the coating.

The decline in corrosion resistance observed with increasing the concentration of cellulose nanocrystals from 7 v/v% to 8 v/v% may be attributed to increased agglomeration of the nanocrystals, thereby impeding their ability to effectively fill the defects present in the coating. As detailed in Section 3.1, this agglomeration effect leads to an elevation in the coating's roughness, consequently contributing to the reduction in corrosion resistance. Moreover, greater agglomeration of the nanocrystals results in an augmented distance between them, diminishing their effectiveness in acting as a protective barrier against the corrosive medium.

Comparing the results referring to the addition of 7 v/v% cellulose nanocrystal in the current efficiency (CE) of Zn coating with the addition of the optimal levels of cotton, soy and sisal nanocrystals, it is observed that these results are similar and are within the margin of error [20–22]. Regarding the effect of ceramic nanoparticles, several studies have investigated the impact of incorporating these nanoparticles such as SiC and ZnO₂ on the deposition efficiency of metallic coatings obtained through electrodeposition. For instance, research by Ref. [60] revealed that the addition of SiC nanoparticles leads to a slight decrease in the current efficiency (CE) of zinc coatings obtained in the presence of gelatin in the deposition bath. However, despite this decrease, the deposition efficiency remains high, surpassing 97.5%. On the other hand, the effect of adding SiC nanoparticles on the EC depends on the composition of the bath, being found that in a citrate bath the addition of 1.2 g/cm² of these nanoparticles increases the CE from 72% to 90% [61]. Conversely, other studies [62,63] have reported that the inclusion of SiC and ZnO nanoparticles into nickel deposits results in an increase in CE. This increase is attributed to the nanoparticles serving as nucleation sites, thereby facilitating metal deposition. Additionally, it is suggested that a film of metal cations forms around each nanoparticle immersed in the deposition bath, aiding in the transfer of metal cations to the cathode and subsequently enhancing CE [63].

The hydrogen evolution reaction, a significant competitor to cathodic reduction, profoundly influences deposition efficiency. Hence, the inclusion of an additive that inhibits hydrogen evolution typically leads to an increase in current efficiency. Hydrogen evolution is favored by the presence of surface defects in the coating, which act as hydrogen adsorption sites [64]. Thus, it is plausible that the addition of 7 v/v% of cellulose nanocrystals inhibits hydrogen evolution by diminishing the presence of surface defects serving as hydrogen adsorption sites. As highlighted in Section 3.1, the incorporation of 7.0 v/v% of nanocrystals reduces the roughness of the deposit, indicative of a more uniform surface with fewer defects. The correlation between roughness and CE is

Table 6
Microhardness values of the Zn deposits in the absence and presence of different concentrations of the cellulose nanocrystals.

Nanocrystal Concentration (v/v%)	Minimum hardness (HV _{0.1})	Maximum hardness (HV _{0.1})	Medium hardness (HV _{0.1})
0.0	174	181	177
3.0	155	163	159
6.0	154	157	155
7.0	180	184	182
8.0	169	173	172

consistent with previous findings regarding the impact of nanocrystals derived from soybean hulls and cotton fiber on zinc coating, where an increase in CE was observed in deposits with reduced roughness [20,21]. Additionally, the observed increase in CE may be attributed to the role of cellulose nanocrystals as Zn nucleation sites, facilitating the deposition of this metal.

The addition of cellulose nanocrystals at concentrations of 3.0 v/v% and 6.0 v/v% likely did not sufficiently increase the presence of surface defects or enhance the rate of Zn nucleation to a level necessary to augment the current efficiency. This observation aligns with the findings presented in Table 2, indicating that at these concentrations, roughness remained largely unaffected. Conversely, the decline in CE observed with the increase in nanocrystal concentration from 7 v/v% to 8 v/v% may be attributed to the heightened level of nanocrystal agglomeration, diminishing their effectiveness in reducing the presence of surface defects or enhancing the zinc nucleation rate. The increase in current efficiency with the addition of 7 v/v% of nanocrystals indicates that the addition of this concentration reduces the energy consumption of the electrodeposition process, which is an important factor in the industrial production of zinc electrodeposits.

The effect of adding nanoparticles on the microhardness of metallic deposits obtained from electrodeposition is multifaceted, involving grain size, dispersion-strengthening, and particle-strengthening mechanisms [65,66]. Due to their nanometric size, cellulose nanocrystals interact with dislocations, impeding their movement and thereby contributing to increased microhardness. However, owing to their low hardness, the addition of cellulose nanocrystals may, on its own, result in a decrease in the microhardness of the coating, as they do not provide significant particle-strengthening effects. Nevertheless, the addition of nanocrystals at a concentration of 7 v/v% proves to be sufficiently high for dispersion-strengthening and grain refinement to outweigh the effect of the lower hardness of the nanocrystals. The decrease in grain size induced by the addition of 7 v/v% of nanocrystals, as observed in Fig. 1, likely contributes to enhancing the microhardness of the coating. This reduction in grain size leads to a greater area of grain boundary, imposing greater difficulty in the movement of dislocations.

The decrease in microhardness observed with the increase in nanocrystal concentration from 7 to 8 v/v% may be attributed to the heightened level of nanocrystal agglomeration. This increased agglomeration reduces the number of nanocrystals per unit volume, diminishing the effectiveness of dispersion-strengthening and grain refinement mechanisms. Consequently, the prevailing effect of the lower hardness of the nanocrystals leads to a decrease in microhardness compared to the absence of nanocrystals. These microhardness results align with other findings demonstrating that the coating containing 7 v/v% of nanocrystals exhibits superior performance in terms of deposition efficiency and corrosion resistance. This suggests that at this concentration, there is a higher density of nanocrystals per unit volume, effectively contributing to the desired coating characteristics.

The addition of ceramic nanoparticles significantly increases the hardness of the Zn coating, as in addition to causing grain refinement and dispersion hardening. These nanoparticles exhibit a higher hardness than the coating. It has been reported that the incorporation of SiC and also of TiO₂ nanoparticles leads to an increase in microhardness of about 50%, while the incorporation of ZnO nanoparticles increases the microhardness of around 90% [67,68]. Regarding nanocrystals obtained from vegetables it was noted in previous studies [20,21] that the addition of nanocrystals derived from soybean hulls and cotton fiber consistently led to a reduction in the microhardness of the coating, irrespective of the nanocrystal concentration. This decrease occurred despite significant grain refinement induced by the addition of these nanocrystals. This phenomenon suggests a weak interfacial bonding strength between the nanocrystals and the matrix, contributing to the observed decline in microhardness. However, concerning cellulose nanocrystals, the results of the present study indicate that at an optimal concentration, there is no decrease in microhardness. This contrast

suggests that cellulose nanocrystals may exhibit stronger interfacial bonding with the matrix compared to other types of nanocrystals derived from plant sources. The robust interfacial bonding likely enhances the effectiveness of dispersion-strengthening mechanisms, counteracting any potential decrease in microhardness.

4. Conclusion

In this study, the impact of varying concentrations (0, 3, 6, 7, and 8 v/v%) of cellulose nanocrystals on zinc coating properties was examined, yielding several conclusions.

- The corrosion resistance of the zinc coating in a 0.5 M NaCl solution exhibited a marked improvement with the addition of cellulose nanocrystals, particularly notable at 7 v/v% concentration.
- Current efficiency experienced a notable increase with the incorporation of 7 v/v% of nanocrystals, showcasing its sensitivity to this specific concentration compared to others.
- A significant reduction in crystallite size was observed up to the addition of 7 v/v% of nanocrystals, denoting this concentration as the optimal content within the studied range. SEM analyses further confirmed that this concentration led to greater grain refinement in the coating.
- The impact of cellulose nanocrystal addition on the roughness of the zinc coating was less evident with 3 v/v% and 6 v/v% concentrations. However, a substantial decrease in roughness was discerned with the addition of 7 v/v% nanocrystals. Conversely, an increase in concentration to 8 v/v% resulted in increased coating's roughness.
- The addition of cellulose nanocrystals reduced the microhardness of the coating, except for the coating obtained with the addition of 7 v/v% of nanocrystals, in which there was no decrease in microhardness.
- Overall, these findings underscore the potential of cellulose nanocrystals as effective additives for enhancing various aspects of Zn coating performance.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This study was financed by the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq, Universal Project, grant number 407651/2021-7). Prof. Guilherme Yuuki Koga thanks the financial support of CNPq, grant number 309864/2021-6. The authors are also grateful for the electron microscopy facilities from the Laboratory of Structural Characterization of the Federal University of São Carlos (LCE/DEMA/UFSCar), and the overall facilities and staff of the Center for Development and Characterization of Material of the Federal University of São Carlos (CCDM/DEMA/UFSCar).

References

- [1] Jonoobi M, Oladi R, Davoudpour Y, Oksman K, Dufresne A, Hamzeh Y, et al. Different preparation methods and Properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. *Cellulose* 2015;22:935–69.
- [2] Ramires EC, Dufresne AA. A review of cellulose nanocrystals and nanocomposites. *TAPPI Japan* 2011;10:9–16.
- [3] Bangar SP, Esua OJ, Nickhil C, Whiteside WS. Microcrystalline cellulose for active food packaging applications: a review *Food. Food Packag Shelf Life* 2023;36:101048.
- [4] Xu X, Liu F, Jiang L, Zhu JY, Haagenson D, Wiesenborn DP. Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5:2999–3009.
- [5] Azeredo MCH, Rosa MF, Mattoso LHC. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. *Ind Crop Prod* 2017;97:664–71.

- [6] Zhu H, Luo W, Ciesielski NP, Fang Z, Zhu JY, Henriksson G, et al. Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications. *Chem Rev* 2016;116:9305–74.
- [7] Mariño M, Lopes da Silva L, Durán N, Tasic L. Enhanced materials from nature: nanocellulose from citrus waste. *Molecules* 2015;20:5908–23.
- [8] Aziz T, Ullah A, Fan H, Ullah R, Farman FH, Khan U, Iqbal M, Wei J. Cellulose nanocrystals applications in health, medicine and catalysis. *J Polym Environ* 2021; 29:2062–71.
- [9] Lv Y, Zhou Y, Shao Z, Liu Y, Wei J, Ye Z. Nanocellulose-derived carbon nanosphere fibers-based nanohybrid aerogel for high-performance all-solid-state flexible supercapacitors. *Journal Materials Science: Materials Electron.* 2019;30:8585–94.
- [10] Ramires CE, Megiatto Jr JD, Dufresne A, Frollini E. Cellulose nanocrystals versus microcrystalline cellulose as reinforcement of lignopolyurethane matrix. *Fibers* 2020;8:1–12.
- [11] Sajjadnejad M, Ghorbani M, fshar A. Microstructure-corrosion resistance relationship of direct and pulse current electrodeposited Zn-TiO₂ nanocomposite coatings. *Ceram Int* 2015;41:217–24.
- [12] Praveen BM, Venkatesha TV, Naik YA, Prashantha K. Corrosion behavior of Zn-TiO₂ composite coating. *Synthesis and Reactivity in Inorganic. Metal-organic* 2007;37:461–5.
- [13] Cabral-Miramontes JA, Bastidas DM, Baltazar MA, Zambrano-Robledo P, Bastidas GM, Almeraya-Calderón FM, et al. Corrosion behavior of Zn-TiO₂ and Zn-ZnO electrodeposited coatings in 3.5% NaCl solution. *Int J Electrochem Sci* 2019; 14:4226–39.
- [14] Sajjadnejad M, Mozafari A, Omidvar H, Javanbakht M. Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and Zn-SiC nanocomposite coatings. *Appl Surf Sci* 2014;300:1–7.
- [15] Kumar CMP, Lakshmikantham A, Chandrashekarappa MPG, Pimenov DY, Giasin K. Electrodeposition based preparation of Zn-Ni alloy and Zn-Ni-wc nano-composite coatings for corrosion-resistant applications. *Coating* 2021;11:712.
- [16] Azar MMK, Gugtapeh HS, Rezaei M. Evaluation of corrosion protection performance of electrodeposited zinc and zinc-graphene oxide nanocomposite coatings in air saturated 3.5 wt. % NaCl solution. *Colloids Surface A: Physicochemical Engineering Aspect* 2020;601:25051.
- [17] Bagheri P, Farzam M, Mousavi AB, Hosseini M. Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear. *Surface Coating Technology*, vol. 204; 2010. p. 3804–10.
- [18] Farzaneh A A, Mohammadi M, Ehteshamzadeh M, Mohammadi F. Electrochemical and structural properties of electroless Ni-P-SiC nanocomposite coatings. *Appl Surf Sci* 2013;276:697–704.
- [19] Asnavandi M, Ghorban Mi, Kahram M. Production of Cu-Sn-graphite-SiC composite coatings by electrodeposition. *Surface Coating Technolog* 2013;216: 207–14.
- [20] Lopes CS, Rigoli IC, Rovere CAD, da Rocha CLF, Souza CAC. Electrodeposition and the properties of a Zn-Cotton nanocrystal composite coating. *J Mater Res Technol* 2022;17:852–64.
- [21] Lopes CS, Rigoli IC, Rovere CAD, da Rocha CLF, Souza CAC. Electrodeposited Zn-soybean nanocrystal composite coatings: an effective strategy to produce cheaper and corrosion resistant Zn composite coatings. *J Mater Res Technol* 2022;20: 1378–90.
- [22] Borges AMC, Koga GY, Rigoli IC, Santana PMB, Sousa CAC. Electrodeposited Zn-Ni-sil nanocrystals composite coatings - morphology, structure and corrosion resistance. *Mater Res* 2023;26:1–15.
- [23] Qua EH, Hornsby PR, Sharma HSS, Lyons G. Preparation and characterization of cellulose nanofibres. *Journal Materials Science.* 2011;46:6029–45.
- [24] Chan CH, Chia CH, Zakari SS, Ahmad I, Dufresne A. Production and characterisation of cellulose and nano- crystalline cellulose from kenaf core wood. *Bioscience* 2013;8:785–94.
- [25] Gumutas M, Sengel-Turk CT, Bioresources A, Ozkan SA, Uslu B. Multifunctional systems for combined delivery, biosensing and diagnostics. In: Grumezescu Alexandru Mihai, editor. Chapter 5, effect of polymer-based nanoparticles on the assay of antimicrobial drug delivery systems. 1nd. 2017. p. 67–108.
- [26] Hachaichi A, Kouini B, Kian LK, Asim M, Fouad H, Jawaid M, Sain M. Nanocrystalline cellulose from microcrystalline cellulose of date palm fibers as a promising candidate for bio-nanocomposites: isolation and characterization. *Materials* 2021;14:5313.
- [27] Almeida MDJ, Rovere CAD, Lima LRPA, Ribeiro DV, Souza CAC. Glycerol effect on the corrosion resistance and electrodeposition conditions in a zinc electroplating process. *Mater Res* 2019;22:1–13.
- [28] Franco LA, Sinatora A. 3D surface parameters (ISO 25178-2): actual meaning of Spk and its relationship to Vmp. *Precis Eng* 2015;40:106–11.
- [29] Berube L Ph, L'Esperance G. A quantitative method of determining the degree of texture of zinc electrodeposits. *J Electrochem Soc* 1989;136:2314.
- [30] Azaroff LV. Elements of X-ray crystallography. New York: McGraw-Hill; 1968.
- [31] Nath D, Singh Das R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. *Mater Chem Phys* 2020;239:1222021.
- [32] Astm G31-72 – standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. 2004.
- [33] Stern M, Geary AL. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *J Electrochem Soc* 1957;104:56–63.
- [34] Eliaz A, Venkatakrishn K, Hegde AC. Electroplating and characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co alloys. *Surface Coating Technology* 2010;205:1969–78.
- [35] Praveen BM, Venkatesha TV. Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings. *Appl Surf Sci* 2008;254:2418–24.
- [36] Nemes PI, Lekka M, Fedrizzi L, Muresan LM. Influence of the electrodeposition current regime on the corrosion resistance of Zn-CeO₂ nanocomposite coatings. *Surf Coating Technol* 2014;252:102–7.
- [37] Kumar MKP, Srivastava C. Morphological and electrochemical characterization of electrodeposited Zn-Ag nanoparticle composite coatings. *Mater Char* 2013;85: 82–91.
- [38] Carrijo-Gonçalves GA, Silva BP, Aoki IV, Veloso TC, Vera Rosa Capelossi VR. Co-deposition of natural particles in the acidic zinc electroplating process. *Surf Coating Technol* 2024;482:130703.
- [39] Odepoła P, Popoola P, Popoola O, Delpont D. Parametric variables in electro-deposition of composite. *Coatings, Electrodeposition of Composite Materials* 2016; 1:39–56.
- [40] Alipour K, Nasirpour F. The electrochemical society effect of morphology and surface modification of silica nanoparticles on the electrodeposition and corrosion behavior of zinc-based nanocomposite coatings. *J Electrochem Soc* 2019;166. D1-D9 0013-4651.
- [41] Zhang XG. Corrosion potential and corrosion current. In: *Corrosion and electrochemistry of zinc*. 1nd. Boston: Springer link; 1996.
- [42] Nemeş PI, Zaharescu M, Muresan LM. Initial corrosion behavior of composite coatings obtained by co-electrodeposition of zinc with nanoparticles of Ti and Ce oxides. *J Solid State Electrochem* 2013;17:511–8.
- [43] Ranganatha S, Venkatesha TV, Vathsala K, Punith kumar MK. Electrochemical studies on Zn/nano-CeO₂ electrodeposited composite coatings. *Surf Coating Technol* 2012;208:64–72.
- [44] Tsongas K, Tzetzis D, Karantzalis A, Banias G, Exarchos D, Ahmadvhani DA, Zanella C, Matikas T, Bochtis D. Microstructural, surface topology and nanomechanical characterization of electrodeposited Ni-P/SiC nanocomposite coatings. *Appl Sci* 2019;9:1–16.
- [45] Anwar S, Khan F, Zhang Y. Corrosion behaviour of Zn-Ni alloy and Zn-Ni-nano-TiO₂ composite coatings electrodeposited from ammonium citrate baths. *Process Saf Environ Protect* 2020;141:366–79.
- [46] Ramanaukas R, Quintana P, Maldonado L, Pomés R, Pech-Camul MA. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings. *Surface Coating and Technology* 1997;92:16–21.
- [47] Raieisi K, Saatchi A, Golozar MA, Szpunar JA. Effect of surface preparation on zinc electrodeposited texture. *Surface coating and Technology*, vol. 197; 2005. p. 229–37.
- [48] Frade T, Bouzon V, Gomes A, da Silva Pereira MI. Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO₂ nanocomposite films. *Surf Coating Technol* 2010;204:3592–8.
- [49] Shen X, Sheng J, Zhang Q, Xu Q, Cheng D. The corrosion behavior of Zn/graphene oxide composite coatings fabricated by direct current electrodeposition. *J Mater Eng Perform* 2018;27:3750–61.
- [50] Vathsala K, Venkatesha TV. Zn-ZrO₂ nanocomposite coatings: electrodeposition and evaluation of corrosion resistance. *Appl Surf Sci* 2011;257:8929–36.
- [51] Krishnegowda M, Kumar P, Venkatesha TV, Pavithra MK. Development of Zn-SiC composite coatings: electrochemical corrosion studies. *J Electrochem Sci Eng* 2015; 5:25–36.
- [52] Kazimierzak H, Szymkiewicz K, Bobrowski P, Świątek Z, Rogal Ł, Gileadi E, et al. The effect of SiC nanoparticle size on the electrodeposition of Zn-SiC nanocomposite coatings from citrate bath. *J Electrochem Soc* 2018;165:D774–82.
- [53] Daneshvar-Fatah F, Nasirpour F. A study on electrodeposition of Ni-noncovalently treated carbon nanotubes nanocomposite coatings with desirable mechanical and anti-corrosion properties. *Surface Coating Technology* 2014;248:63–73.
- [54] Bantikath H, Latha Devi NSMP, Bhogoju RK. Microstructural parameters from X-ray peak profile analysis by Williamson-Hall models; A review. *Mater Today Proc* 2021;47:4891–6.
- [55] Montero-Ocampo C, Veleza L. Effect of cold reduction on corrosion of carbon steel in aerated 3% sodium chloride. *Corrosion* 2002;58:601–7.
- [56] Azar MMK, Gugtapeh HS, Rezaei M. Evaluation of corrosion protection performance of electrodeposited zinc and zinc-graphene oxide nanocomposite coatings in air saturated 3.5 wt. % NaCl solution. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2020;601:25051.
- [57] Zhang XG. Corrosion potential and corrosion current. In: *Corrosion and electrochemistry of zinc*. 1nd. Boston: Springer link; 1996.
- [58] El Fazi-Dutra CAM, Codaro EN, Nakazato RZ. Electrochemical behavior and corrosion study of electrodeposits of Zn and Zn-Fe-Co on steel. *Material Science Applied* 2012;3:348–54.
- [59] Bekish YN, Poznyak SK, Tsybul'skaya LS, Gaev'skaya TV. Electrodeposited Ni-B alloy coatings: structure, corrosion resistance and mechanical Properties. *Electrochim Acta* 2010;55:2223–31.
- [60] Sajjadnejad M, Karkon S, Mohammad S, Haghshenas S. Corrosion characteristics of Zn-TiO₂ nanocomposite coatings fabricated by electro-codeposition. *Process, Advanced Journal of Chemistry, Section A* 2024;7:209–26.
- [61] Roventi G, Belleze T, Fratesi R. Electrodeposition of Zn-SiC nanocomposite coatings. *J Appl Electrochem* 2013;43:839–46.
- [62] Kazimierzak H, Szymkiewicz K, Rogal Ł, Gileadi E, Eliaz N. Direct current electrodeposition of Zn-SiC nanocomposite coatings from citrate bath. *J Electrochem Soc* 2018;165:D526–35.
- [63] Vaezi MR, Sadrnezhad SK, Nikzad L. Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics. *Colloids Surface A.* 2008;315:176–82.
- [64] Sajjadnejad M, Setoudeh N, Mozafari A, Isazadeh A, Omidvar H. Alkaline electrodeposition of Ni-ZnO nanocomposite coatings: effects of pulse electroplating parameters. *Trans Indian Inst Met* 2017;70:1533–41.

- [65] Vlasa A, Varvara S, Pop A, Bulea C, Muresan LM. Electrodeposited Zn–TiO₂ nanocomposite coatings and their corrosion. *J Appl Electrochem* 2010;40: 1519–27.
- [66] Alipour K, Nasirpour F. Smart anti-corrosion self-healing zinc metal-based molybdate functionalized-mesoporous-silica (MCM-41) nanocomposite coatings. *RSC Adv* 2017;7:51879–87.
- [67] Ghorbani M, Saleh F, Razavizadeh O. Enhanced hardness and corrosion resistance of Zn/SiO₂ films by electrodeposition. *J Electrochem Soc* 2015;162. D-480-D485.
- [68] Shamsolhodaie A, Rahmani H, Rastegari S. Effects of electrodeposition parameters on morphology and properties of Zn–TiO₂ composit. *Coating* 2013;29:695–999.