

# Crescimento de filme de ZnO nanoestruturado por anodização de aço galvanizado

Henrique Gonçalves Pereira <sup>1\*</sup> Rubens Camaratta <sup>1</sup> Cristiane Raubach Ratmann <sup>1</sup> Naiane Paiva Stochero <sup>2</sup> 

## Resumo

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor de amplo bandgap (3,37 eV) com um vasto campo de aplicações, como em catálises, atuadores e transdutores piezoelétricos, células solares, microsensores, dentre outras. Uma forma de obtenção de ZnO é através da oxidação controlada do zinco metálico, que é terceiro metal mais consumido do mundo entre os metais não ferrosos com a indústria de galvanização sendo responsável por aproximadamente por 57% do consumo mundial deste metal. A anodização é um processo de tratamento de superfícies que consiste em criar um filme de óxido sobre a superfície metálica, sendo capaz de reter grandes quantidades de corante. A obtenção de ZnO se deu através da anodização do aço galvanizado que foi realizada em solução eletrolítica de NaHCO<sub>3</sub> 5mM, à uma tensão constante de 35V, com corrente inicial de 0,2A, por 8 minutos. Foram realizadas caracterizações químicas da superfície anodizada, espessura da camada bem como verificação da morfologia obtida, onde verificou-se a produção de nanofios com cerca 100nm de diâmetro. Foi depositado o corante comercial N479 Black Dye. Os resultados mostraram a obtenção de uma camada homogênea, com a morfologia de nanobastões com grande capacidade de absorção de corante.

**Palavras-chave:** ZnO; Anodização; Aço galvanizado.

## Growth of nanostructured ZnO film by anodizing galvanized steel

### Abstract

Zinc oxide (ZnO) is a broad bandgap semiconductor (3.37 eV) with a wide range of applications, such as catalysts, piezoelectric actuators and transducers, solar cells, microsensors, among others. One way of obtaining ZnO is through the controlled oxidation of metallic zinc, which is the third most consumed metal in the world among the non-ferrous metals with the galvanizing industry being responsible for approximately 57% of the worldwide consumption of this metal. Anodizing is a process of surface treatment consisting of creating an oxide film on the metal surface, being able to retain large amounts of dye. ZnO was obtained by anodizing the galvanized steel which was carried out in a 5mM NaHCO<sub>3</sub> electrolytic solution at a constant voltage of 35V with an initial current of 0.2A for 8 minutes. Chemical characterization of the anodized surface, thickness of the layer and verification of the morphology obtained were verified, where it was verified the production of nanowires with about 100nm of diameter. N479 Black Dye commercial dye was deposited. The results showed the obtaining of a homogeneous layer, with the morphology of nanowires with great layer-city of dye absorption.

**Keywords:** ZnO; Anodizing; Galvanized steel.

### 1 Introdução

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor de amplo bandgap (3,37 eV) com um vasto campo de aplicações, como em catálises, atuadores e transdutores piezoelétricos, células

solares, micro sensores, dentre outras. Sua obtenção vem sendo estudada com diversas rotas de sínteses que levam a diferentes aplicações [1].

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, Laboratório de Pesquisa em Materiais, LAPEM, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, CDTEC, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, Pelotas, RS, Brasil.

<sup>2</sup>Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PGMAT, Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos, VITROCER, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

\*Autor correspondente: henriquex89@hotmail.com



Uma forma de obtenção de ZnO é através da oxidação controlada do zinco metálico. Por sua vez, o zinco metálico é o terceiro metal mais consumido do mundo entre os metais não ferrosos, atrás do alumínio e o cobre e sua principal aplicação é na indústria de galvanização que responde aproximadamente por 57% do consumo mundial [2]. A galvanização do zinco consiste em uma fina camada de zinco protetora aplicada ao aço, com o objetivo de melhorar sua resistência à corrosão em diferentes ambientes além de proteger galvanicamente o aço em pequenas descontinuidades ao longo revestimento metálico, tornando o zinco um dos mais importantes revestimentos usados para proteger o aço da corrosão atmosférica [3].

Apesar de não ser comercialmente aplicado à aços galvanizados, a anodização é um processo de tratamento de superfícies que consiste em criar um filme de óxido sobre a superfície metálica. Este processo confere ao metal certas características, tais quais, resistência à corrosão e ao desgaste ou a fim de torná-lo mais atrativo através de tingimento [4]. O filme de óxido poroso pode ser cultivado em certos metais - alumínio, nióbio, tântalo, titânio, tungstênio, zircônio. A espessura desta camada e as suas propriedades variam dependendo do metal, contendo uma alta densidade de poros microscópicos [5,6].

Anodização é um processo eletrolítico ou eletroquímico, que causa a formação de uma camada controlada e uniforme de óxido na superfície do metal. O tamanho das células está relacionado a voltagem utilizada, enquanto que a espessura da camada está diretamente relacionada ao número de Coulomb que passa através dela (relação corrente x tempo), sendo que sua espessura aumenta com o tempo de anodização [7,8]. É importante ressaltar que baixas densidades da corrente de anodização (~ 100 A/m<sup>2</sup>) promovem melhor brilho para uma menor taxa de crescimento de anodização, já altas densidades de corrente resultam em camadas com maiores taxas de crescimento. Outro fator importante, é o tempo de anodização, pois está diretamente relacionado a espessura da camada anódica, sendo que a espessura aumenta com o tempo de anodização [9].

O crescimento de óxido de zinco (ZnO) sobre o aço galvanizado através de anodização foi descrito na literatura por alguns estudos [10-13] que apontam a criação de uma camada de óxido poroso no aço galvanizado com o principal objetivo de aumento da resistência à corrosão. A morfologia do óxido de zinco formado sobre o aço galvanizado variou conforme as densidades de tensão e corrente que foram aplicadas. Algumas morfologias do ZnO formado podem ser particularmente interessantes para outras aplicações como em células solares sensibilizadas por corante (do inglês *dye sensitized solar cells, DSSC*) [14-18].

Os corantes das DSSC devem ser ancorados no semicondutor do foto-ânodo (normalmente TiO<sub>2</sub> ou ZnO). O corante absorve fótons de luz visível promovendo elétrons para a banda de condução do semicondutor. Quando comparado ao TiO<sub>2</sub>, o ZnO possui maior mobilidade de elétrons, o

que deve permitir o transporte mais rápido destes elétrons foto-excitados [14].

Neste estudo pretende-se avaliar a criação de uma camada de ZnO sobre o aço galvanizado capaz de reter grandes quantidades de corante utilizando o método de anodização à tensão constante. Os resultados mostraram a obtenção de uma camada homogênea, com a morfologia de nanobastões com grande capacidade de absorção de corante.

## 2 Materiais e métodos

As chapas de aço galvanizado com origem da empresa Zincagem Cromar, foram doadas para a pesquisa.

### 2.1 Caracterização das matérias-primas

As chapas de aço galvanizado foram caracterizadas quanto à composição química da camada de zinco e quanto a espessura da mesma. Para isso foi utilizado microscópio eletrônico de varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS), da marca Jeol modelo JSM - 6610LV.

### 2.2 Anodização

Nesta etapa as placas de aço galvanizados passam por desengraxe com detergente e em seguida são colocadas em um banho com ultrassom, por 10min. Após é realizado novo desengraxe.

Terminada a etapa de lavagem, as peças estão prontas para serem anodizadas. Nesta etapa a solução eletrolítica foi preparada com NaHCO<sub>3</sub> diluído em água, na concentração de 5mM.

Os cabos da fonte foram conectados da seguinte maneira: o polo negativo da fonte no eletrodo de aço inoxidável (cátodo) e o polo positivo da fonte no grampo (ânodo). A tensão da fonte foi mantida constante durante todo o processo de anodização. Foram testados vários tempos diferentes (8, 10, 15, 20 e 25min), em diversas voltagens (20, 25, 30 e 35V), sendo que a camada mais homogênea foi obtida ao tempo de 8 minutos com tensão de 35V. A corrente inicial foi de 0,2A.

Um multímetro digital foi utilizado para aferir os valores de tensão e corrente da fonte.

As reações eletroquímicas mais importantes que acontecem são a corrosão do ânodo, quando o metal é solúvel na solução eletrolítica e redução de H<sup>+</sup> no cátodo, formando gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) e saindo da solução [19], conforme Equações 1 e 2.



### 2.3 Avaliação da camada anodizada

A morfologia da superfície do revestimento anodizado bem como sua espessura foram caracterizadas por MEV. A composição do revestimento foi analisada utilizando EDS.

### 2.4 Impregnação do corante

A impregnação com as moléculas de corante foi realizada deixando o ânodo de aço galvanizado anodizado por 24h imerso em solução alcoólica 0.2mM do corante comercial N749 Black Dye.

Em seguida o ânodo foi lavado com álcool para remoção das moléculas de corante não aderidas e foi deixado em temperatura ambiente para secagem.

## 3 Resultados e discussões

### 3.1 Caracterização das amostras de aço galvanizado

As amostras de aço galvanizado foram analisadas quanto a composição e espessura de sua camada galvanizada. A Figura 1 traz os resultados de MEV das amostras analisando sua espessura enquanto a Figura 2 traz detalhes da composição química feitas por EDS da camada galvanizada.

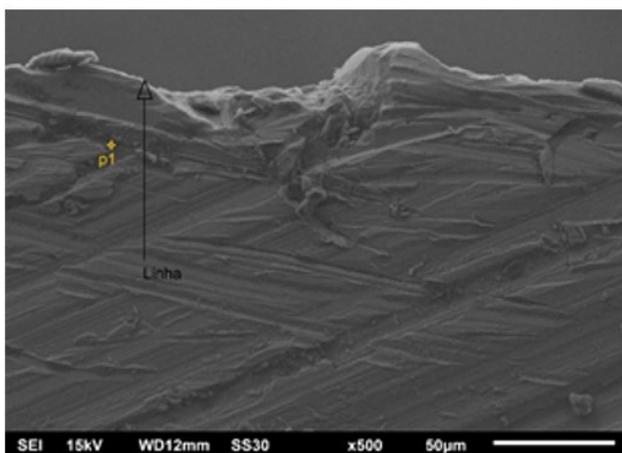


Figura 1. Micrografias (MEV) da camada galvanizada com aumento de 500x.

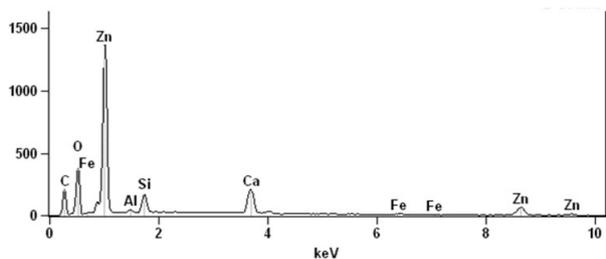


Figura 2. Espectro obtido por EDS da camada galvanizada (p1).

Ao analisarmos a composição química desta camada, é verificado zinco como elemento predominante, além de quantidades significativas de ferro, oxigênio, carbono e alumínio. Outros elementos aparecem em pequena quantidade, os quais devem fazer parte em pequena quantidade da liga de aço como é o caso do silício. Outra possibilidade é serem contaminantes, resíduo de algum tratamento que a camada galvanizada sofreu, como é o caso do cálcio.

Com base apenas na microscopia da camada galvanizada, não é possível visualizar sua espessura, desse modo foi realizado um EDS de linha, conforme Figura 3.

Com base na figura acima, é possível ver a queda brusca no teor de ferro na faixa que antecede os 35µm, bem como o aumento de Zn até a superfície. Desta maneira é possível observar que camada galvanizada possui mais de 30µm de espessura.

### 3.2 Caracterização da camada anodizada

A Figura 4 demonstra uma chapa oxidada após anodização ao lado de uma chapa que não passou pelo processo.

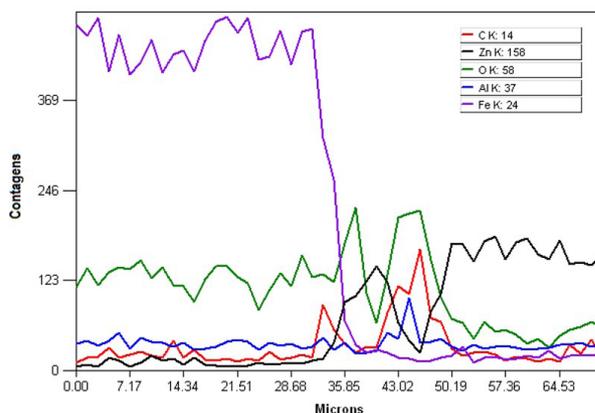


Figura 3. EDS de linha do perfil da chapa galvanizada.

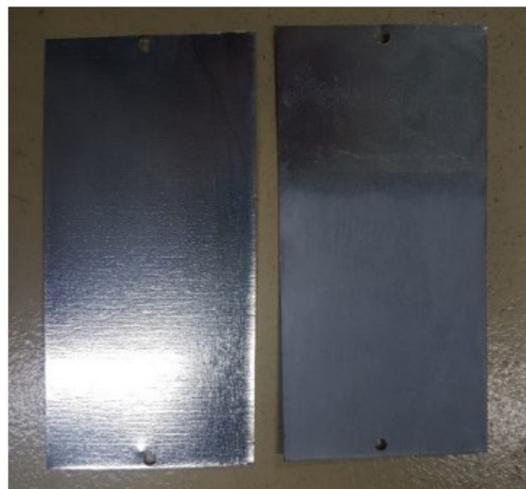


Figura 4. Chapa de aço galvanizado ao lado de uma chapa anodizada.

O crescimento de óxido se deu na parte submersa no eletrólito se demonstrou bastante homogêneo à olho nu, e com excelente aderência à chapa, podendo ser molhado por jatos de água, que continuou aderido à superfície metálica. Esta é uma importante vantagem em relação aos óxidos que são depositados na superfície de substratos.

Foram feitos vários testes, variando-se a tensão da fonte e o tempo, a Figura 5 mostra os resultados desses testes.

Com base nesses testes, é possível visualizar que, para uma área de 2x2cm, a tensão de 35v (limite da fonte) obteve a camada mais homogênea, para o tempo de 8 min.

Para tensões menores, com tempos maiores, ocorria muita perda de ZnO para a solução eletrolítica, a solução ficava turva. Nesse momento a taxa de deposição de ZnO não era tão grande quanto a perda de óxido para a solução. Em tempos maiores ainda, o Fe do aço começava a oxidar, contaminando o substrato.

Devido à esta homogeneidade, ficou estipulado 35v com o tempo de 8min para produção do fotoânodo das DSSC.

A imagem de MEV (Figura 6) demonstra a morfologia da camada de óxido crescida através anodização, à 35v em 8min, com vários aumentos.

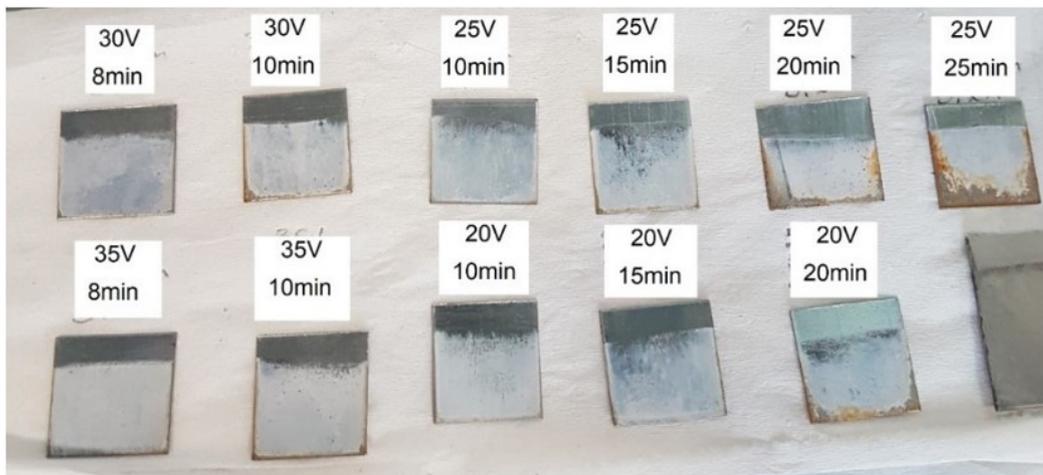


Figura 5. Testes de anodização em diferentes tempos e tensões.

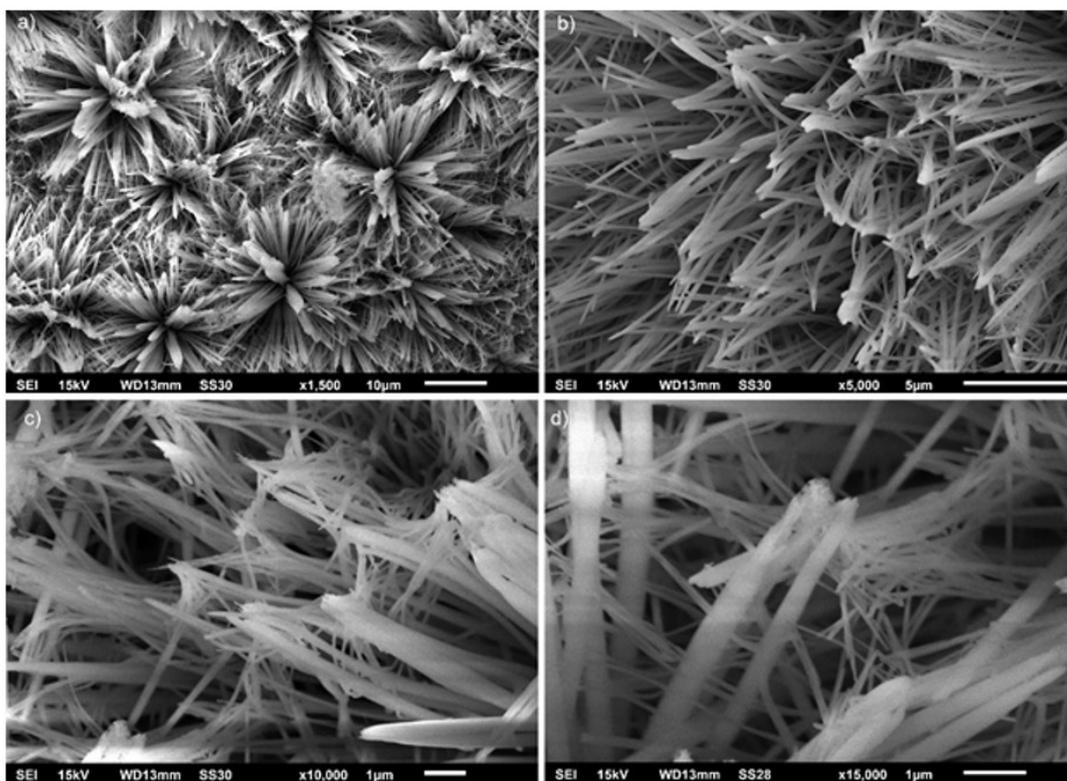


Figura 6. Micrografias (MEV) do ZnO crescido por anodização, com aumento de (a) 1500x; (b) 5000x; (c) 10000x; e (d) 15000x.

Observa-se que a estrutura porosa formada são nanofios de ZnO, que crescem da camada galvanizada, espalhando-se, como de forma radial, lembrando uma vegetação.

A Figura 7 apresenta a mesma imagem da Figura 6d, ampliada e demonstrando a espessura dos nanoestruturas.

É possível observar que os menores fios têm espessuras menores que 100nm, no entanto muitos deles se aglomeram, gerando emaranhados de vários fios com até 350nm de espessura.

A espessura da camada de óxido também foi avaliada por MEV (Figura 8), bem como sua composição analisada por EDS (Figura 9 e 10).

Ao analisar a imagem da Figura 8, fica claro que a camada de óxido criada pode ser dividida em duas. Na camada superior, mais clara, o EDS demonstra há predominância de Zn e quantidades de Al, O, e C. Já na camada inferior mais escura, há outros elementos, como Si, Ca e o próprio ferro.

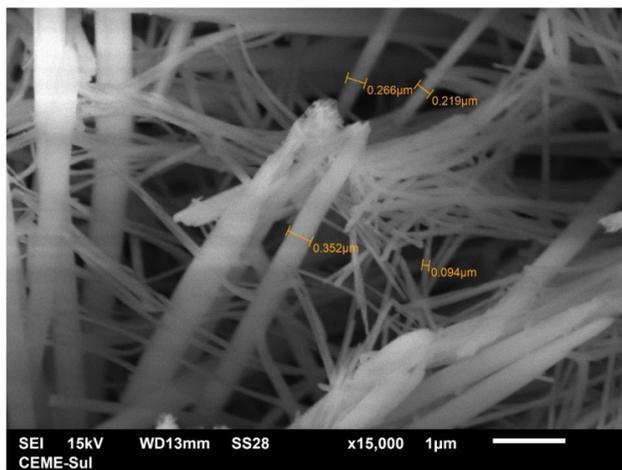


Figura 7. Micrografias (MEV) com aumento de 15.000 vezes, demonstrando a espessura da nanoestrutura.

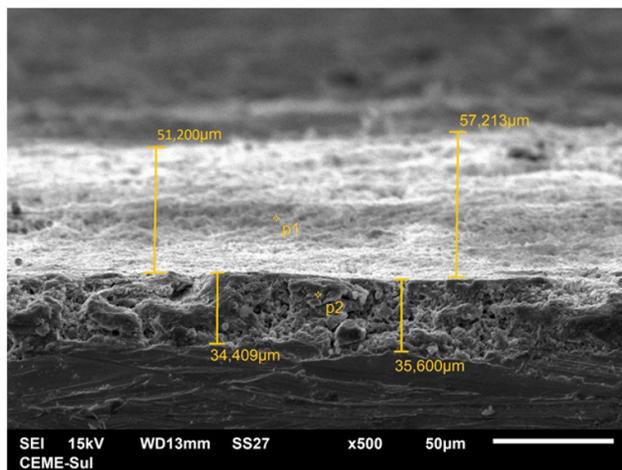


Figura 8. Micrografias (MEV) da camada de anodização de óxido, com aumento de x500.

Para o crescimento de ZnO com maior pureza, é necessário que seja feito o controle desses elementos ainda no processo de fabricação de chapas galvanizadas para que os mesmos não interajam negativamente na camada de óxido, comprometendo o funcionamento de DSSC.

### 3.3 Ancoragem do corante

O ânodo metálico anodizado ficou imerso por 24h no corante, a Figura 11 mostra o substrato metálico retirado após essas 24h.

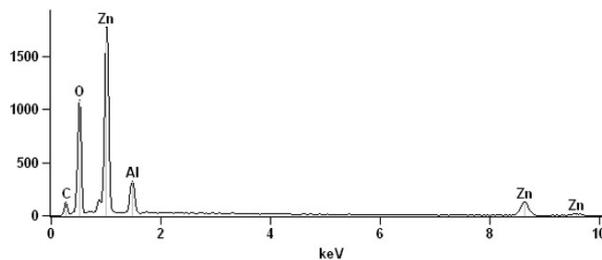


Figura 9. Espectro obtido por EDS da camada superior de ZnO (p1).

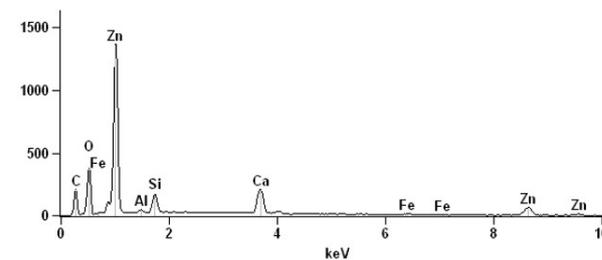


Figura 10. Espectro obtido por EDS da camada inferior de ZnO (p2).

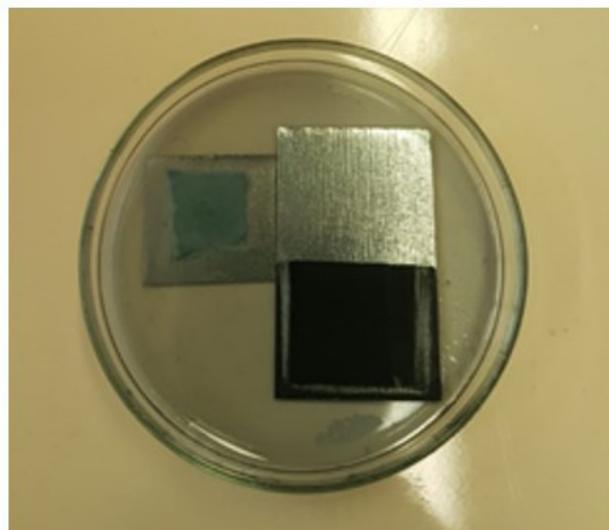


Figura 11. À esquerda chapa de aço galvanizado com ZnO comercial sinterizado e à direita chapa de aço galvanizado anodizada.

Apenas para efeitos de comparação, ZnO comercial foi depositado sob uma chapa de aço galvanizado, e deixado juntamente com a chapa de aço galvanizado anodizada no mesmo recipiente, mergulhadas no corante por 24h. Ao analisarmos, nitidamente podemos ver que o corante aderiu muito melhor a chapa anodizada, com a cor bem mais escura, em detrimento ao ZnO comercial, demonstrando que estrutura porosa formada pela anodização promove excelente ancoragem de corante.

Essa excelente ancoragem se deve, em muito, pela morfologia porosa demonstrada na Figura 6. A nanoestrutura produzida foi capaz de reter muito bem esse corante após as 24h. É importante também ressaltar que a aderência do óxido anodizado é muito boa, podendo receber jatos de álcool durante a limpeza do corante, sem que o mesmo se desprendesse, podendo até passar o dedo pela superfície, demonstrando a fixação da camada de óxido.

#### 4 Conclusões

A morfologia da nanoestrutura obtida propiciou uma excelente ancoragem do corante, melhor até que a retenção de corante de um ZnO comercial.

Outra importante questão é a aderência do filme óxido ao substrato metálico, que por crescer diretamente da camada galvanizada do aço, possui uma ótima fixação ao metal, melhorando a interface do sistema óxido metal.

Com base nesses resultados, é possível estimar aplicações onde seja necessária uma nanoestrutura porosa, com uma boa fixação do entre o óxido e metal e retenção de corante, como aplicações estéticas, camada protetora contra corrosão ou até mesmo aplicações em células solares sensibilizadas por corante.

#### Referências

- Xie J, Li Y, Zhao W, Bian L, Wei Y. Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies. *Powder Technology*. 2011;207(1-3):140-144.
- Angelo SMA. Anuário estatístico do setor metalúrgico: 2017. Brasília: Ministério de Minas e Energia; 2018.
- Batista KB. Caracterização de superfícies de aços galvanizados utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica [dissertação]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2013.
- Aroeira GJR. Anodização [página da internet]. Infoescola; 2019 [acesso em 20 abr. 2019]. Disponível em: <https://www.infoescola.com/eletroquimica/anodizacao>.
- Alwitt RS. Anodizing [página da internet]. *Electrochemistry Encyclopedia*; 2019 [acesso em 22 abr. 2019]. Disponível em: <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-a02-anodizing.htm>
- Burleigh TD, Dotson TC, Dotson KT, Gabay SJ, Sloan T, Ferrell SG. Anodizing steel in KOH and NaOH solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. 2007;154(10):C579-C586.
- Choudhary RK, Mishra P, Kain V, Singh K, Kumar S, Chakravartty JK. Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: effect of anodizing potential. *Surface and Coatings Technology*. 2015;283:135-147.
- Leontiev AP, Roslyakov IV, Napolskii KS. Complex influence of temperature on oxalic acid anodizing of aluminium. *Electrochimica Acta*. 2019;319:88-94.
- Meneghesso AA. Noções básicas sobre processo de anodização do alumínio e suas ligas-parte 1. Rio de Janeiro: Corrosão & Proteção; 2006. p. 36-38.
- Edwards J. Coating and surface treatment systems for metals. Materials Park: ASM International, Finishing Publications Ltd.; 1997 p. 39-40.
- Porter FC. Zinc handbook: properties, processing, and use in design. New York: Marcel Dekker; 1991.
- Imam MA, Moniruzzaman M, Mamun MA. Anodizing of zinc for improved surface properties. In: *Proceedings of the 18th International Corrosion Congress*; 2011 November 20-24; Perth, Australia. Red Hook: Curran Associates Inc.; 2012. p. 199-206.
- Darband GG, Afshar A, Aliabadi A. Zn-Ni Electrophosphating on galvanized steel using cathodic and anodic electrochemical methods. *Surface and Coatings Technology*. 2016;306:497-505.
- Sinha D, De D, Goswami D, Ayaz A. Fabrication of DSSC with nanostructured ZnO photo anode and natural dye sensitizer. *Materials Today: Proceedings*. 2018;5:2056-2063.
- Xi YY, Hsu YF, Djuricic AB, Chan WK. Electrochemical synthesis of ZnO nanoporous films at low temperature and their application in dye-sensitized solar cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 2008;155(9):D595-D598.
- Sheng L, Li G, Zhang W, Wang K. Full-stainless steel mesh dye-sensitized solar cells based on core-shell ZnO/TiO<sub>2</sub> nanorods. *Optik*. 2019;184:90-97.

- 17 Dinesh VP, Sriram kumar R, Sukhananazerin A, Sneha JM, Kumar PM, Biji P. Novel stainless steel based, eco-friendly dye-sensitized solar cells using electrospun porous ZnO nanofibers. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2019;19:100311.
- 18 Chae Y, Park JT, Koh JK, Kim JH, Kim E. All-solid, flexible solar textiles based on dye-sensitized solar cells with ZnO nanorod arrays on stainless steel wires. *Materials Science and Engineering B*. 2013;178(17):1117-1123.
- 19 Mallet A. *Galvanização*. São Paulo: Grupo Gerdau; 2000.

Recebido em: 30 Dez. 2021

Aceito em: 27 Jul. 2022