ANÁLISE DA MOLHABILIDADE NO AÇO INOXIDÁVEL Cr-Mn-N REVESTIDO COM FILMES DE TiO_2 POR PLASMA APÓS ATIVAÇÃO POR LUZ UVC

Manoela dos Reis Antun, Vanessa Mendonça Mendes Vargas, Danielle Bond, Luis César Fontana.

INTRODUÇÃO

Dentro da cadeia produtiva do leite, o aço inoxidável tem ampla aplicação devido à sua resistência a corrosão [1], contudo, por não apresentar propriedades bioativas, a contaminação microbiológica acaba por se tornar mais recorrente, causando processos mais complexos de higienização durante os processos de armazenamento do leite [2]. Neste contexto, a geração de filmes finos aplicados à cadeia produtiva do leite propõe justamente a criação de superfícies com propriedades autolimpantes, por meio da deposição de filmes de dióxido de titânio (TiO_2). A propriedade autolimpante dos filmes de TiO_2 está relacionada à molhabilidade, que pode ser medida através do ângulo de contato [3]. O ângulo de contato (θ) é uma medida da molhabilidade de um sólido por um líquido, que pode determinar o comportamento da superfície, onde pode ser definido como hidrofóbica, quando $\theta > 90°$, e hidrofílico quando $0° < \theta < 90°$, que pode ser visto na Figura 1[4]. A exposição à radiação ultravioleta pode promover alterações na superfície do dióxido de titânio, resultando na redução do ângulo de contato e no aumento da hidrofilicidade [5; 6]. Esse comportamento torna a análise da molhabilidade relevante para o desenvolvimento de superfícies autolimpantes. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a molhabilidade as superfícies de Cr-Mn-N revestidas por filmes de TiO_2 (com e sem dopagem de Cu), após tratamento por plasma e radiação por luz UVC por meio de medidas de ângulo de contato, de maneira a entender sua eficácia para a geração de superfícies hidrofílicas. Neste trabalho foram utilizados um reator de gaiola catódica para a nitretação, um reator Triodo-Magnetron-Sputtering para a deposição com fonte ABiPPS (Asymmetric Bipolar Plasma Power Supply), e as análises de ângulo de contato foram feitas utilizando a goniometria.

DESENVOLVIMENTO

O substrato usado para a deposição dos filmes de TiO_2 foi o aço inoxidável Cr-Mn-N, em formato de chapa, apresentando as dimensões 10,0 cm de comprimento, 2,0 cm de largura e 0,3 cm de espessura. A preparação das amostras foi feita através do polimento superficial e limpeza através de ultrassom, conforme a literatura [7]. O tratamento de nitretação foi feito em baixa temperatura, chegando aproximadamente a máxima de 399°C, em um reator de gaiola catódica sob uma fonte com tecnologia ABiPPS, desenvolvida no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies (LabPlasma/UDESC) [8]. Para a deposição dos filmes, foi utilizado *Triodo-Magnetron-Sputtering*, com um alvo de titânio e um alvo de titânio com enxerto de cobre. Ao todo, foram produzidos 4 corpos de prova, sendo cada um nomeado conforme sua composição pós-tratamento por plasma. N (aço nitretado), N-TiO_2-Cu (aço nitretado com deposição de dióxido de titânio com cobre), N-TiO_2 (aço nitretado com deposição de dióxido de titânio), TiO_2-Cu (aço com deposição de dióxido de titânio). As análises de ângulo de contato foram realizadas utilizando um goniômetro Ramé-Hart, modelo 590, equipado com o sistema de processamento de imagem de alta resolução DROPimage Advanced. Os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente empregando gotas de água deionizada com volume de 2,0 µL. Para cada amostra, foram realizadas dez medições do ângulo de contato estático, obtidas no tempo inicial (tempo zero). Os resultados foram expressos como média dos valores obtidos, acompanhada do respectivo desvio padrão. Medidas foram feitas com as amostras irradiadas por uma lâmpada UVC, a uma distância de 8 cm. Foi analisada a recuperação do ângulo de contato ao longo do tempo, após a ativação por radiação UVC, por um período de até 26 h.

RESULTADOS

Com os ensaios de molhabilidade finalizados, ficou evidente o impacto da ativação por luz UVC e a subsequente cinética de recuperação do ângulo de contato, conforme apresentado na Tabela 1. Para a análise, as métricas de molhabilidade adotadas seguiram a literatura, caracterizando as superfícies como hidrofóbicas para $\theta > 90°$, e hidrofílicas para $0° < \theta < 90°$, em conformidade com o esquema da Figura 1. No ensaio realizado logo após a ativação ($t = 0$ h), a amostra nitretada N-TiO_2 atingiu um ângulo de contato de apenas 9,6°, apresentando a superhidrofilicidade, fotoinduzida característica descrita na literatura para o dióxido de titânio [5]. Já as superfícies dopadas com cobre (N-TiO_2-Cu e TiO_2-Cu) resultaram em ângulos iniciais aproximados de 25° e 26°, respectivamente. Esse resultado indica que a incorporação do metal preserva a molhabilidade hidrofílica ativa sob radiação ultravioleta. A variação mais expressiva na cinética de reversão da molhabilidade ocorreu 4 horas após a ativação. As amostras N-TiO_2, TiO_2-Cu e N apresentaram uma rápida recuperação hidrofóbica. Contudo, a amostra N-TiO_2-Cu (filme dopado com cobre sobre o aço nitretado) demonstrou o menor incremento de ângulo, dentre todos os tratamentos, mantendo-se nos níveis de 43,3°, contra os 67,8° do aço nitretado puro e os 66,7° da amostra de TiO_2-Cu. Esse comportamento revela que a nitretação prévia por plasma via gaiola catódica atua de forma sinérgica com a dopagem com cobre, retardando significativamente a perda de hidrofilicidade. Esta manutenção prolongada do caráter hidrofílico é muito benéfica na indústria, pois dificulta a colonização bacteriana e a adesão inicial de biofilmes, em superfícies de processamento [9]. Ao fim do ensaio, após 26 horas, todas as amostras retornaram próximas aos seus ângulos de contato originais, em uma faixa de variação entre 77,1° e 89,3°. Do ponto de vista prático, esse comportamento cíclico implica uma limitação operacional: a necessidade de aplicação periódica de radiação UVC para reativar continuamente as propriedades autolimpantes do semicondutor em aplicações industriais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos indicam que a deposição de filmes finos de TiO_2 dopados com cobre sobre o aço inoxidável Cr-Mn-N previamente nitretado por plasma é adequada para a implementação de superfícies autolimpantes. Constatou-se que o tratamento prévio de nitretação por plasma (gaiola catódica) retarda a velocidade de recuperação hidrofóbica ao longo do tempo, o que resulta na manutenção prolongada do caráter hidrofílico nas primeiras horas pós-ativação. Embora o restabelecimento dos patamares estáveis originais de molhabilidade de todas as amostras a longo prazo confirme a limitação operacional de necessidade de ativação periódica por radiação UVC para reativar as propriedades do semicondutor, o retardo na cinética de perda de hidrofilicidade viabilizado pelo substrato nitretado demonstra a viabilidade técnica do sistema, indicando a continuidade desta linha de pesquisa para análises mais aprofundadas. O uso do plasma se mostra cada vez mais necessário, principalmente dentro da indústria leiteira, uma vez que gera um ganho ambiental não apenas por ser um processo limpo e sem geração de resíduos, mas também pela possibilidade futura de diminuição de contaminações do leite nos processos de higienização das máquinas.

Palavras-chave: tríodo-magnetron-sputtering; nitretação; superhidrofilicade fotoinduzida; superfícies autolimpantes; goniometria.

ANEXOS

Tabela 1. *Valores médios de ângulo de contato sobre as amostras revestidas em função do tempo pós-ativação por luz UVC.*

Tratamento	*t = -1 h*	*t = 0*	*t = 4 h*	*t = 26 h*
N	76,0°	17,9°	67,8°	79,9°
N-TiO_2 - Cu	70,0°	25,0°	43,3°	89,3°
N - TiO_2	64,7°	9,60°	53,2°	77,1°
TiO_2-Cu	46,2°	26,0°	66,7°	78,7°

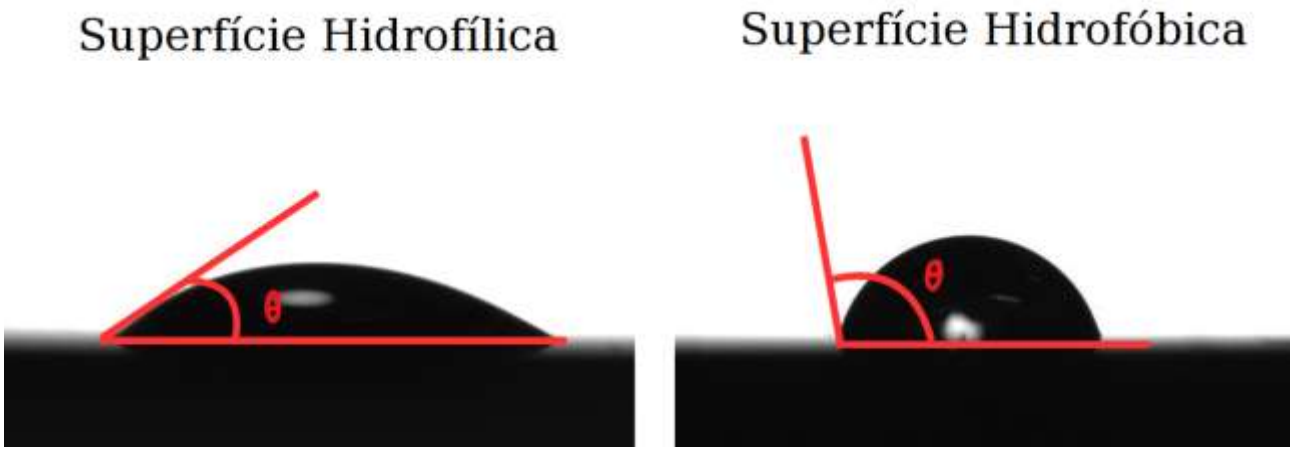


Figura 1. *Análise gráfica da molhabilidade.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] RESNIK, M.; BENČINA, M.; LEVIČNIK, E.; RAWAT, N.; IGLIČ, A.; JUNKAR, I. Strategies for Improving Antimicrobial Properties of Stainless Steel. Materials, v. 13, n. 13, p. 2944, 2020

[2] NERÍN, C.; AZNAR, M.; CARRIZO, D. Food contamination during food process. Trends in Food Science & Technology, v. 48, p. 63-68, 2016.

[3] PADMANABHAN, N. T.; JOHN, H. Titanium dioxide based self-cleaning smart surfaces: A short review, Journal of Environmental Chemical Engineering, vol 8, n. 5, p. 104211, 2020.

[4] GAO, L.; McCARTHY, T. J..; ZHANG, X. Wetting and Superhydrophobicity. Langmuir, v. 25, n. 24, p. 14100–14104, 2009.

[5] FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 1, n. 1, p. 1-21, 2000.

[6] WANG, R. et al. Light-induced amphiphilic properties of a TiO_2 surface. Nature, v. 388, n. 6641, p. 431-432, 1997.

[7] BONA, Rafael. Molhabilidade e atividade fotocatalítica de filmes finos de TiOx depositados por triodo magnetron sputtering em diferentes pressões parciais de O_2. 2017. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2017.

[8] SCHOLTZ, J. S.; FONTANA, L. C.; MEZAROBA, M. Asymmetric Bipolar Plasma Power Supply to Increase the Secondary Electrons Emission in Capacitive Coupling Plasmas. IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 46, no. 8, pp. 2999-3007, Aug. 2018.

[9] MILLEZI, F. M.; PEREIRA, M. O.; BATISTA, N. N.; CAMARGOS, N.; AUAD, I.; CARDOSO, M. G.; PICCOLI, R. H. Susceptibility of monospecies and dual-species biofilms of Staphylococcus aureus and Escherichia coli to essential oils. Journal of Food Safety, v. 32, n. 3, p. 351–359, 2012.