



Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação  
Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica



# Desenvolvimento de eletrodos cilíndricos de diamante para tratamento de águas

**Hudson Giovani Zanin**

**Orientador:** Prof. Dr. Vitor Baranauskas

**Co-orientador:** Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz

**Tese de Doutorado** apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica. Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

## **Banca Examinadora**

Prof. Dr. Reinaldo Francisco Teofilo

Prof. Dr. Evaldo Jose Corat

Prof. Dr. Peter Jurgen Tatsch

Prof. Dr. Helder José Ceragioli

Campinas – SP  
Março de 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Z167d                      Zanin, Hudson Giovani  
                                    Desenvolvimento de eletrodos cilíndricos de  
                                    diamante para tratamento de águas / Hudson Giovani  
                                    Zanin. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

                                    Orientador: Vitor Baranauskas.  
                                    Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
                                    Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de  
                                    Computação.

                                    1. Eletrodos. 2. Diamante. 3. Eletroquímico. 4.  
                                    Água. 5. Poluição. I. Baranauskas, Vitor. II.  
                                    Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
                                    Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Título em Inglês: Cylindrical diamond electrodes for wastewater treatment

Palavras-chave em Inglês: Electrode, Diamond, Electrochemical, Water,  
Pollution

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Reinaldo Francisco Teofilo, Evaldo Jose Corat, Peter Jurgen  
Tatsch, Helder José Ceragioli

Data da defesa: 20-03-2012

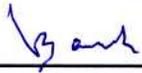
Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

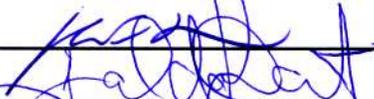
## COMISSÃO JULGADORA - TESE DE DOUTORADO

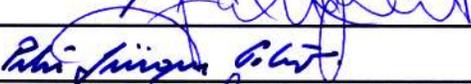
**Candidato:** Hudson Giovani Zanin

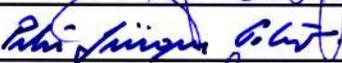
**Data da Defesa:** 20 de março de 2012

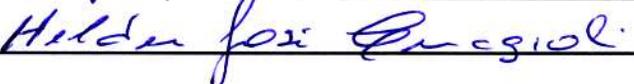
**Título da Tese:** "Desenvolvimento de Eletrodos Cilíndricos de Diamante para Tratamento de Águas"

Prof. Dr. Vitor Baranauskas (Presidente): 

Prof. Dr. Reinaldo Francisco Teofilo: 

Prof. Dr. Evaldo Jose Corat: 

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch: 

Prof. Dr. Helder José Ceragioli: 



## Sumário

Resumo.....	11
Abstract .....	11
Capítulo 1 .....	13
1. Motivação.....	15
1.1. A problemática ambiental .....	15
1.2. Solução proposta .....	16
1.3. Estado da arte .....	17
1.4. O diferencial da tecnologia proposta.....	19
1.4.1. Vantagens da geometria cilíndricas.....	19
1.4.2. Reator para crescimento de diamante sobre substratos cilíndricos .....	20
1.5. Desafios tecnológicos.....	21
1.6. A respeito dos próximos Capítulos .....	21
Capítulo 2.....	23
2. Técnicas de sintetização de diamante.....	25
2.1. Técnica CVD: Formação de filmes policristalinos de diamante para aplicação em eletroquímica .....	27
2.1.1. Nucleação do diamante .....	27
2.1.2. O tamanho médio dos grãos e o facetamento granular.....	29
2.1.3. A mobilidade dos portadores de carga nos filmes policristalinos de diamante.....	32
2.1.4. O material do substrato .....	36
2.2. Pré-tratamento dos substratos.....	37
2.2.1. Efeitos do tratamento da superfície do substrato.....	37
2.2.2. Efeito do estresse mecânico residual na aderência dos filmes policristalinos de diamante .....	38
2.3. Reatores para deposição de diamante CVD sobre cilindros largos .....	41
2.4. Procedimentos experimentais.....	47
2.4.1. Pré-tratamentos do substrato .....	48
2.4.2. Parâmetros experimentais gerais .....	48
2.4.3. Crescimento sobre tubos e tarugos .....	49
2.4.4. Controle do crescimento pela potência elétrica aplicada aos filamentos .....	51
2.4.5. Deposição de filmes de diamante policristalinos com grãos micrométricos (MCD) .....	52
2.4.6. Deposição de diamante nanocristalino (NCD), não facetado (ND) e Carbono-tipo Diamante (DLC)..	53
.....	53
2.4.7. Deposição de camada intermediária e múltiplas camadas .....	54

2.5. Técnicas de caracterização .....	56
2.6. Equipamentos utilizados na caracterização .....	59
Capítulo 3 .....	61
3. Resultados e Discussão .....	63
3.1. Caracterização dos materiais diamantíferos .....	63
3.1.1. Tratamento do substrato .....	64
3.2. Particularidades das deposições sobre cada material de substrato .....	85
3.2.1. Nióbio (Nb) .....	86
3.2.2. Silício (Si) .....	95
3.2.3. Liga de titânio grau V (Ti6Al4V).....	102
3.2.4. Tungstênio (W) .....	112
3.2.5. Molibdênio (Mo) .....	119
3.2.6. Quartzo (SiO <sub>2</sub> ).....	124
3.2.7. Aço Inox (AISI 316) .....	134
Capítulo 4 .....	143
4. Degradação Eletroquímica .....	145
4.1. Contextualização .....	145
4.2. Experimental .....	155
4.2.1. Reatores e células eletroquímicas.....	155
4.2.2. Reagentes .....	158
4.2.3. Monitoramento global .....	158
4.3 Resultados e Discussão .....	159
4.3.1. Degradação eletroquímica de ibuprofeno usando anodo cilíndrico Nb/BDD .....	159
4.3.2. Degradação eletroquímica de mistura de tetraciclinas e diclofenaco usando anodo cilíndrico Si/BDD .....	161
4.3.3. Degradação eletroquímica de corante ácido azul 40 usando anodo de Ti6Al4V/BDD .....	164
4.3.4. Nanotubos de carbono .....	166
4.3.5. Degradação eletroquímica de detergente industrial em água corrente usando eletrodos Si/BDD ...	169
4.4. Dificuldades na execução deste projeto: Havia pedras no meio do caminho.....	170
4.5. Trabalhos futuros.....	174
Capítulo 5 .....	177
5. Considerações finais.....	179
Referências bibliográficas .....	181

## **Agradeço:**

Ao meu co-orientador Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz pelo imprescindível apoio no desenvolvimento deste trabalho. O Dr. Alfredo é um ser de espírito iluminado e foi o grande motivador deste trabalho.

Ao meu sábio orientador Prof. Dr. Vitor Baranauskas pelos ensinamentos para além da área das ciências e tecnologia.

Ao Dr. Helder José Ceragioli pelo companheirismo e conselhos.

À minha amada Caroline Dal Negro Simões pelo imensurável apoio.

À minha família pelo amor, carinho e suporte incondicionais.

Ao Dr. Reinaldo Francisco Teófilo pela motivação e auxílio no desenvolvimento deste projeto.

Ao amigo engenheiro Roberto Fonseca Iannini pela automatização dos reatores HFCVD.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A INOVA pelo exemplar desempenho no depósito de nossas patentes

Ao LNLS pela utilização do microscópio eletrônico de varredura e espectroscópio de energia dispersiva de Raio-X.

Aos químicos colaboradores Guilherme Costa Moreira, Juliana Cerqueira de Paiva e Ulisses Oliveira, Raul Sebastião Figueiredo e Julio Fabri Pereira pelo suporte com ensaios eletroquímicos.

Aos Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli (FEM-Unicamp), Prof. Dr. Wilson Jardim (IQM-Unicamp), Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior (CCET-UFMS) pelas medidas de TOC.

Ao Centro de Componentes Semicondutores (CCS-Unicamp) pelas medidas de 4 pontas de prova.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elidiane Cipriano Rangel pelas medidas de nanoindentação.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e mineração pelo nióbio utilizado neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sergio de Souza Camargo Jr. (UFRJ) pelas medidas de *pull-off*

À Jaqueline Bisson por todo apoio diário.

A todos os meus professores pelo compartilhamento de seus conhecimentos, pela persistência, confiança e paciência.

E ainda a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.



## **Lista de siglas como internacionalmente conhecidas em lingua inglesa**

**AFM** - Atomic Force microscopy

**BDD** - Boron Doped Diamond

**CVD** - Chemical Vapor Deposition

**COD** - Chemical Oxygen Demand

**DLC** - Diamond-like Carbon

**EDS** - Energy Dispersive Spectroscopy

**HFCVD** - Hot-filament Chemical Vapor Deposition

**HPHT** - High Pressure High Temperature

**IBM** - International Business Machines

**LNLS** - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

**pH** - Potential Hydrogen

**RMS** - Root Mean Square

**SEM** - Scanning Electron Microscopy

**SQUID** - Superconducting Quantum Interference Device

**TOC** - Total Organic Carbon



## Resumo

Eletrodos cilíndricos de diamante foram desenvolvidos com até 75 cm<sup>2</sup> de área e aplicados em degradações eletroquímicas de poluentes recalcitrantes em águas. Estudo sistemático foi realizado para a deposição de filmes de diamantes condutores e bem aderentes à superfície de diversos materiais. Estes eletrodos foram caracterizados em termos de suas propriedades físicas e eletroquímicas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e de energia dispersiva de Raio-X, voltametria, nanoindentação, quatro pontas de prova e ensaios de aderência. As oxidações de diversos micro-poluentes emergentes em água foram estudadas e monitoradas por absorvância na região do UV/Vis, demanda química de oxigênio (COD) e carbono orgânico total (TOC). Os resultados obtidos nas eletrodegradações, empregando os eletrodos cilíndricos de diamante desenvolvidos, foram plenamente satisfatórios quando comparado com os melhores resultados já apresentados na literatura, utilizando placas de diamante convencionais.

*Palavras Chave:* Eletrodos cilíndricos de diamante, BDD, Diamante dopado, Células eletroquímicas

## Abstract

Cylindrical diamond electrodes are developed with area up to 75 cm<sup>2</sup> and were applied in electrochemical degradation of organic pollutants in wastewater. Systematic study was carried out to deposit conductive and well-adherent diamond onto several materials. These electrodes were characterized in term of their material and electrochemical properties by scanning electron microscopy (SEM), Raman and energy dispersive spectroscopy, voltammetry, nanoindentation, four points probe, pull-off test. The oxidation of several micro-pollutants in water were studied and monitored by UV/Vis absorbance, Chemical Oxygen Demand (COD) and Total Organic Carbon (TOC). The electrodegradation results employing cylindrical boron-doped diamond (BDD) electrodes were satisfactory compared with best results obtained with conventional plate-shape BDD electrodes.

*Keywords:* Cylindrical diamond electrodes, BDD, Doped-diamond, Electrochemical cell



# Capítulo 1



# 1. Motivação

## 1.1. A problemática ambiental

O modo de vida contemporâneo propicia o despejo de grande variedade de substâncias quimicamente ativas em ambiente aquático [1]. As atividades agrícolas e o descarte de rejeitos industriais e domésticos, característicos da organização da sociedade pós-moderna, têm provocado, progressivamente, efeitos danosos nas águas de rios, lagos e mananciais [2].

Quantidades consideráveis dos chamados contaminantes emergentes, i.é., estrogênios, inseticidas, herbicidas, antibióticos, entre outros, são detectadas em águas utilizadas diariamente pelos homens [3,4]. É comum encontrar tais substâncias na faixa de nano a microgramas por litro [5-7] em estações de tratamento de esgoto, na água potável e em águas superficiais e subterrâneas.

Em decorrência desta poluição, alterações crônicas no desenvolvimento e na reprodução de várias espécies são cada vez mais observadas [7,8]. Visto que muitos seres vivos possuem mecanismos básicos semelhantes tanto para o crescimento como para o desenvolvimento, tem sido cogitado, por um considerável número de pesquisadores, que os seres humanos já teriam sido afetados pelos contaminantes da água, embora ainda não esteja plenamente compreendida a abrangência e o impacto desta ocorrência [9,10].

Estudos demonstram que estes micro-poluentes são persistentes no meio ambiente, não sendo completamente removidos nas estações de tratamento de águas e esgoto [1-7]. Portanto, para obtenção de uma água realmente adequada para o consumo humano, alguns tratamentos adicionais são cada vez mais necessários [11].

A análise da seleção de um tratamento eficaz para estes casos estende-se pelo controle, confiabilidade, custo-benefício e eficiências química e econômica [12]. Dentre as tecnologias existentes, a oxidação eletroquímica é considerada uma das mais promissoras [13,14].

Os processos oxidativos mais utilizados para degradação de compostos persistentes são os sistemas que fazem uso de ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta [12,15]. A eletrólise da água, que também faz parte destes processos oxidativos avançados, é geralmente empregada em escala laboratorial e mostra-se uma das técnicas mais propícias para uso em larga escala [16]. Como vantagem sobre outros processos oxidativos avançados, na eletrólise de soluções aquosas não é necessária a adição de reagentes químicos para o tratamento [13]. O anodo, contudo, tem sido o limitador da oxidação eletroquímica nos processos convencionais.

Eletrodos *e.g.* de RuO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> foram empregados na degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos [17-19]. Tais eletrodos, no entanto, corroem com facilidade e tendem a se desativar, diminuindo sua eficiência e vida útil. O descarte destes eletrodos também é outro problema de cunho ambiental [20]. Desta forma, muitas pesquisas tem sido realizadas com o objetivo de encontrar eletrodos capazes de suportar atividades eletroquímicas intensas para realizar a oxidação eletroquímica da água em larga escala e que gerem o mínimo de impacto ambiental secundário.

## **1.2. Solução proposta**

Pesquisas recentes [21-25] apontam que eletrodos de diamante têm excelente comportamento quando empregados no tratamento de efluentes complexos. A oxidação eletroquímica utilizando anodos de materiais diamantíferos em células eletroquímicas tem sido muito bem sucedida devido ao conjunto de propriedades únicas destes materiais, tais como: (1) inércia química e, portanto, resistência ao processo de bloqueio eletroquímico por compostos

orgânicos; (2) manutenção de potencial de operação em ambientes agressivos; (3) amplo sobrepotencial para evolução de oxigênio; (4) eficiência para suportar reações de transferência anódica de oxigênio; (5) alta condutividade térmica ( $20 \text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ); (6) alta estabilidade dimensional; (7) sensibilidade constante e (8) resistência mecânica (dureza 10 Mohs) [26].

O eletrodo de diamante possui ainda ampla faixa de atuação em eletroquímica contemplando a eletrodegradação (*e.g.* oxidação de compostos reconhecidamente persistentes), a eletroanálise (*e.g.* identificação de metais pesados) e a geração de ozônio [27].

Com todas estas qualidades, publicações recentes [21-25] apresentam anodos de diamante como materiais promissores para o tratamento de águas contaminadas. Nestes trabalhos demonstrou-se que, através da oxidação eletroquímica, pode-se mineralizar compostos orgânicos complexos de maneira direta e indireta. Essencialmente, este processo de mineralização consiste em decompor estes compostos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [28].

Sendo assim, sob a perspectiva ambiental, o uso de eletrodos de diamante é altamente recomendado, desde que a energia elétrica utilizada para a oxidação eletroquímica provenha de processo de geração de baixo impacto ambiental, como nos casos *e.g.* das hidrelétricas e turbinas eólicas.

### **1.3. Estado da arte**

As referências 28 a 41, reivindicam patentes de células eletroquímicas montadas com anodos de diamante preparados sobre placas. Já as referências 42 e 43 solicitam reconhecimento de invenção de células que fazem uso de malha metálica revestida com diamante dopado para aplicação em oxidação eletroquímica.

O estado da arte das células eletroquímicas contempla o uso de anodo disposto paralelamente a um catodo. O anodo usualmente utilizado nos referidos estudos é um eletrodo de

diamante preparado sobre pastilha fina (designada por muitos como *wafers*) de silício e o catodo sendo ordinariamente uma placa de aço inox – AISI304. Estes eletrodos têm, comumente, área útil da ordem de 1 cm<sup>2</sup>. Os principais problemas destas células referem-se aos eletrodos de diamante por conta da: (i) área pequena para o tratamento de grandes volumes de águas; (ii) vulnerabilidade para vedação hidráulica, com possibilidades de vazamento; (iii) contato elétrico difícil de ser estabelecido e (iv) dificuldade de manuseio por conta do tamanho e da fragilidade do substrato.

O grande entrave para utilização de células eletroquímicas para o tratamento de águas em larga escala está principalmente vinculado com a deposição de diamante sobre grandes áreas [16,44]. Este problema de cunho tecnológico ainda não está bem resolvido, mesmo que alguns grupos tenham reportado avanços significativos [44-49].

Quanto à questão da vedação hidráulica de uma célula eletroquímica com anodo de diamante depositado sobre pastilha fina de silício, pode-se afirmar que, quanto maior a área do eletrodo, maior será a dificuldade para realizar vedações e evitar vazamentos. A ação de pequenas forças pode ser altamente destrutiva, gerando torques sobre o eletrodo, e assim promovendo a ruptura dos filmes ou até sua destruição completa. Definitivamente, a fragilidade do filme não permite pressão sobre sua superfície.

O uso de adesivos químicos poderia ser uma solução para impermeabilizar bordas e contornos dos eletrodos, contudo não é considerada uma solução ideal, pois aqueles se desprendem e se degradam uma vez que são compostos orgânicos. A fixação das pastilhas de silício sobre outra mecanicamente mais rígida e condutora, tem sido testada [30], mas resguarda os inconvenientes de aumentar o custo final da montagem e provavelmente a diminuição da eficiência do processo de oxidação eletroquímico, devido à liberação de componentes orgânicos da cola na solução. Além disso, o material condutor usado como suporte à pastilha de silício,

oxida-se durante o processo, gerando ainda mais resíduos. Tais problemas são frequentemente constatados [28-43], sendo necessário uma melhor solução.

O estabelecimento de bom contato elétrico no eletrodo é primordial para a maior eficiência do processo. Todavia, em algumas células alvo de patente, o contato elétrico necessariamente precisa ser realizado sobre o diamante policristalino, o que exige essencialmente a aplicação de adesivos condutores metálicos ou soldas [50]. Idealmente, os adesivos não deveriam entrar em contato com a solução que se deseja oxidar. Por isso, muitas vezes eles são cobertos com resina epóxi, que também pode ser degradada, direta ou indiretamente, deixando o contato elétrico exposto a agentes com potencial oxidativo alto.

No que se refere às questões estratégicas e comerciais, seria atraente a utilização de substratos de materiais que o Brasil produz, como, por exemplo, o nióbio, pois além de suas propriedades físico-químicas serem favoráveis à deposição do diamante, somos o maior produtor mundial.

## **1.4. O diferencial da tecnologia proposta**

### **1.4.1. Vantagens da geometria cilíndricas**

O diferencial da célula eletroquímica proposta no presente trabalho está no anodo de diamante, que possui formato cilíndrico e área relativamente maior do que as convencionais. A configuração da célula apresenta as seguintes vantagens: *(i)* otimização do espaço físico; *(ii)* fácil estabelecimento de contato elétrico (principalmente se o substrato é condutor); *(iii)* viabilidade para montagens em larga escala (conexão em série ou paralelo); e *(iv)* facilidade para conexão e vedação hidráulica (a circulação da água é feita, tipicamente, utilizando-se dutos cilíndricos).

### 1.4.2. Reator para crescimento de diamante sobre substratos cilíndricos

Os reatores HFCVD (do inglês, *Hot-Filament assisted Chemical Vapor Deposition*) e que significa deposição química em fase vapor assistida por filamentos quentes, são geralmente projetados para o crescimento de filmes diamantíferos sobre substratos planos ou sobre fios. Para a deposição de filme de diamante dopado, aderente e altamente homogêneo sobre substratos cilíndricos com áreas maiores do que as usuais, fez-se necessária a utilização de um reator CVD especialmente desenvolvido para esta finalidade. O grupo de nanoEngenharia e Diamantes da Unicamp solicitou uma patente internacional intitulada “Aparelho e reator para deposição de filmes diamantíferos tubulares ou cônicos” [51].

A invenção contempla um reator de deposição química na fase de vapor assistido por filamentos quentes para crescimento de filmes diamantíferos sobre substratos cilíndricos ou cônicos, utilizando apenas dois filamentos quentes. O reator apresenta as seguintes características: (i) giro constante do substrato, viabilizado por um sistema de acoplamento magnético a um pequeno motor elétrico externo à câmara do reator; e (ii) sistema de compensação da dilatação termomecânica dos filamentos; filmes uniformes, homogêneos e aderentes podem ser depositados sobre substratos de até 50 mm de diâmetro externo e 200 mm de comprimento.

Tendo sido realizados revestimentos de substratos cilíndricos com filmes de diamante dopado, semiconductor, foi concebida uma célula eletroquímica cilíndrica [52]. A invenção intitula-se: “Célula eletroquímica cilíndrica com anodo de diamante dopado coaxial obtido por processo de deposição de filmes diamantíferos sobre substratos cilíndricos mecanicamente resistentes para aplicação em processo de purificação de soluções aquosas”.

## **1.5. Desafios tecnológicos**

Para viabilizar o tratamento de rejeitos industriais e domésticos em larga escala, os eletrodos de diamante devem apresentar boa resposta eletroquímica e resistência às degradações eletroquímicas. Os filmes de diamante desejados para esta finalidade devem ser totalmente coalescidos, dopados, altamente aderentes aos substratos, ricos em hibridizações  $sp^3$  e estáveis sob alta densidade de corrente.

## **1.6. A respeito dos próximos Capítulos**

Esta Tese de Doutorado apresenta no Capítulo II algumas técnicas de crescimento e caracterização de diamante CVD, bem como os parâmetros experimentais utilizados no estudo sistemático de deposição de diamante sobre sete diferentes substratos cilíndricos. No Capítulo III são apresentados os resultados e a discussão da caracterização física dos materiais diamantíferos e dos eletrodos. No Capítulo IV são evidenciados os resultados e a discussão da oxidação eletroquímica de diversos compostos orgânicos persistentes. Adicionalmente são apresentadas as principais dificuldades encontradas no desenvolvimento deste trabalho e as perspectivas de trabalhos futuros. No Capítulo V são apresentadas as considerações finais. As referências bibliográficas utilizadas estão relacionadas no final da tese.



# Capítulo 2



## 2. Técnicas de sintetização de diamante

Atualmente duas técnicas de sintetização de diamante são amplamente utilizadas no desenvolvimento de tecnologias: são elas a HPHT e a CVD [53-56]. As siglas são derivadas do inglês, significando respectivamente: Alta Pressão e Alta Temperatura (*High Pressure and High Temperature*) e Deposição Química a partir da Fase de Vapor (*Chemical Vapor Deposition*). Ambas possuem suas especificidades e, portanto, de acordo com a finalidade pretendida, um ou outro método é indicado.

Enquanto com a técnica HPHT se produzem monocristais de diamante para confecção de jóias ou ferramentas de corte [57,58]; com a CVD se produzem filmes policristalinos de materiais diamantíferos sobre substratos diversos [59]. Esta versatilidade da técnica CVD viabiliza aplicações destes filmes em diversos campos científicos e tecnológicos, como em *e.g.* componentes de prótese ortopédica; nos transdutores e detectores de ultrassom; transistores e diodos de potência; sensores de temperatura e ópticos; lasers; dispositivos eletro-conversores; nas ferramentas de corte e brocas para perfuração; no aprimoramento de contraste em ressonância magnética; em eletrodos para eletroquímica; entre muitas outras [59,60].

HPHT e CVD não diferem apenas em seus produtos finais e suas aplicações. Diferem no estado da técnica. Na técnica HPHT, a grafite é comprimida e aquecida em uma prensa hidráulica na presença de um catalisador metálico. A temperatura e pressão necessárias para o sucesso do método são respectivamente superiores a 2.000 °C e 10.000 atm [53-57]. Apesar de o diamante e a grafite serem alótropos e as entalpias de formação destes materiais diferirem apenas por 2,9 kJ mol<sup>-1</sup>, há uma enorme barreira de ativação separando essas duas fases do carbono, fato que justifica a elevada pressão e temperatura para formar o diamante [61]. Com o domínio da técnica HPHT, esta barreira é atualmente ultrapassada com relativa facilidade.

Embora as técnicas HPHT e CVD sejam contemporâneas, a tecnologia de deposição por CVD ainda está em pleno desenvolvimento. Os fenômenos físicos e químicos envolvidos neste processo não são plenamente compreendidos. O aprimoramento da técnica CVD é impulsionado pelo apelo econômico e pela viabilidade de deposição de diamante sobre substratos de diferentes materiais, tamanhos e formatos sob regime de baixas pressões. Existe o interesse mundial em usufruir das virtudes do diamante, principalmente no que se refere ao aprimoramento de propriedades tribológicas de materiais através de revestimentos de superfícies. Vejamos um pouco de sua história para compreendê-la como um todo.

O revestimento de superfícies com filmes de diamante começou a ser estudada e aplicada a partir dos anos 1950, mas mostrou-se mais viável financeiramente a partir dos anos 1980, quando foi possível produzir filmes policristalinos sobre substratos não diamantíferos sob pressão sub-atmosférica e a temperaturas moderadas, inclusive abaixo de 500 °C [62,63]. A técnica CVD foi desenvolvida a passos largos quando Matsumoto *et al.* (1982) [63] observaram que, havendo uma atmosfera rica em hidrogênio, sob condições específicas, a deposição de diamante é priorizada em relação à de grafite.

Um maior detalhamento da técnica CVD será apresentado a seguir no item 2.1; com ênfase nas características e propriedades que relacionam esses filmes diamantíferos com a aplicação- alvo deste trabalho: a degradação eletroquímica. O presente trabalho apresenta resultados de estudo sistemático realizado com tecnologia CVD para o desenvolvimento de eletrodos cilíndricos de diamante que, posteriormente, foram aplicados na degradação de compostos orgânicos poluentes e recalcitrantes em água.

## **2.1. Técnica CVD: Formação de filmes policristalinos de diamante para aplicação em eletroquímica**

A fim de que filmes policristalinos de diamante, produzidos pela técnica CVD, sejam adequados para utilização em processos de degradação eletroquímica, é necessário, além das propriedades únicas do diamante [61,64], que os filmes estejam bem aderidos ao substrato e que apresentem atividade semicondutora.

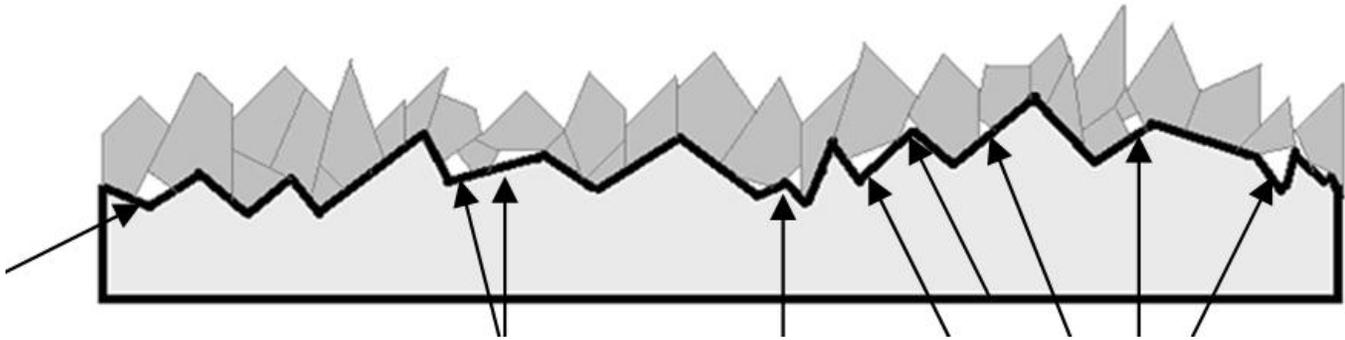
### **Influências da técnica CVD**

Existem muitos influenciadores na formação de um filme diamantífero, que tornam as suas características mais próximas ou mais distantes do ideal para aplicações em eletroquímica. Das experiências e dos fundamentos descritos na literatura, são elencados, abaixo, os mais importantes.

#### **2.1.1. Nucleação do diamante**

A qualidade final dos filmes de diamante depende fortemente da densidade de nucleação inicial e do crescimento subsequente [61,65]. Algumas aplicações são sensíveis ou dependentes diretamente da morfologia do filme policristalino [59,60]. A anisotropia dos filmes, tamanho médio dos grãos e defeitos (macroscópicos ou até nanoscópicos) afetam fortemente as propriedades dos materiais como, por exemplo, a condutividade elétrica e térmica, a transmitância óptica, a adsorção química e a aderência [61].

A Figura 2.1 representa esquematicamente a deposição de filme policristalino de diamante sobre um substrato rugoso. As setas indicam os espaços não ocupados durante o crescimento dos cristais. Tais falhas na região da interface substrato/diamante influenciam negativamente na aderência do diamante. O problema apresentado muitas vezes é derivado da baixa nucleação inicial [66,67].



**Figura 2.1:** Representação esquemática da interface diamante/substrato evidenciando espaços vazios ou regiões de defeitos.

A correção deste cenário pode ser obtida com um aumento da densidade de nucleação sobre a superfície do substrato durante os primeiros instantes da deposição química dos vapores. Com este procedimento é possível reduzir os defeitos morfológicos, diminuir a rugosidade da superfície, favorecer a homogeneidade e a aderência de filmes finos sobre alguns substratos [68].

O diamante homoepitaxial pode ser produzido sobre superfície de monocristais de diamante utilizando também as técnicas CVD [69]. O interessante para demonstrar neste caso é que o diamante rapidamente nucleia por apresentar mesma rede cristalina e se mantém aderente por ter o mesmo coeficiente de expansão térmica e forte ligação química com o substrato. Crescimentos de diamante aderente sobre substratos não diamantíferos são mais complexos. Os estágios de nucleação podem ser extremamente lentos, a densidade de nucleação muito baixa e os coeficientes de dilatação bastante diferentes. Assim sendo, técnicas de pré-tratamento do substrato não diamantífero [70] são muito importantes e devem ser empregadas com o objetivo de tentar evitar possíveis falhas que inviabilizam seu uso na eletroquímica [44].

O crescimento de um filme policristalino de diamante consiste das seguintes fases, que podem ser concomitantes: período de incubação, formação e crescimento tridimensional de núcleos individuais na superfície do substrato; interação química entre esses núcleos e a

superfície do substrato; facetamento; encontro entre núcleos vizinhos; e crescimento do filme coalescido [61].

No período inicial de incubação, os radicais químicos precursores que incidiram sobre a superfície e não desorveram, se difundem sobre a mesma. Em decorrência, eles podem se unir uns aos outros agrupando-se e formando pequenos núcleos, que ficam parados sobre a superfície [71].

O período de formação destes pequenos núcleos pode demorar de poucos minutos até várias horas. O tempo dependerá do material do substrato, dos pré-tratamentos de superfície e das condições de deposição empregadas. Sob condições específicas, o crescimento dos cristais iniciais determina o desenvolvimento do filme diamantífero. Nesses casos, os grãos que apresentam crescimento rápido na direção perpendicular à superfície do substrato, inibem o crescimento lateral dos grãos vizinhos, com pequena incidência de re-nucleação, formando uma estrutura colunar [72]. A obtenção destes diamantes, chamados de microcristalinos, são os mais atraentes para a aplicação alvo deste trabalho, por isso serão melhor estudados.

É importante observar que filmes policristalinos de diamante também podem ser depositados ocorrendo forte re-nucleação [73]. Ao invés dos grãos crescerem indefinidamente, novos núcleos são formados, porém inibindo o crescimento dos já existentes. Privilegia-se, portanto, a deposição de filmes com grãos de diamantes menores ou mesmo sem facetamento.

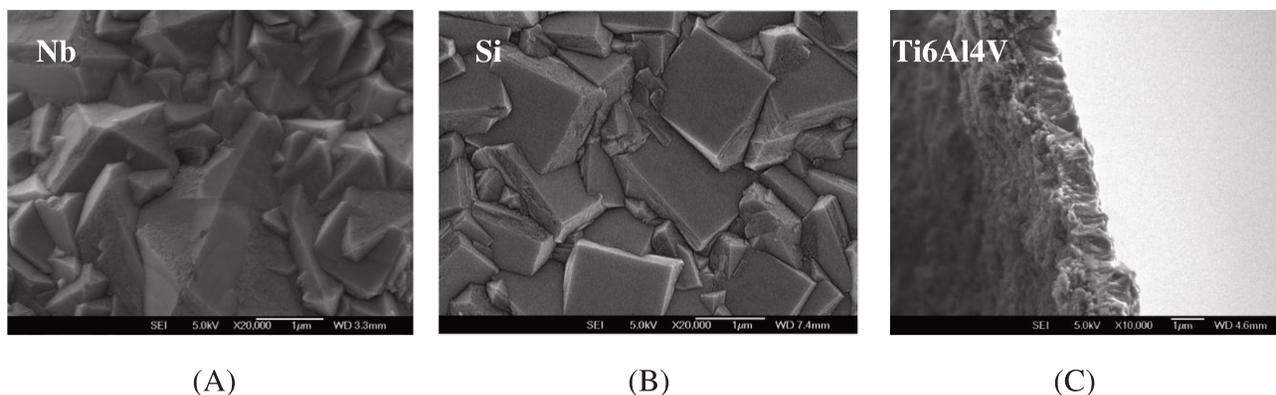
### **2.1.2. O tamanho médio dos grãos e o facetamento granular**

Pode-se obter cristais de diamante, em filmes policristalinos CVD, com diferentes tamanhos e facetamentos. Na literatura [74-77] são apresentados grãos de diamantes de 2 nm até 50  $\mu\text{m}$ . Trata-se de filmes de diamantes ultra-nano, nanocristalinos e microcristalinos.

Os filmes de diamante microcristalino crescem bem em atmosfera rica de hidrogênio [62,63,78]. Tal característica é proveniente do fato do hidrogênio atômico ser um eficiente catalisador para a hibridização  $sp^3$  do carbono sobre o substrato e contribuir para remoção das hibridizações  $sp^2$  que são depositadas simultaneamente. O resultado da utilização de atmosfera rica em hidrogênio é o crescimento do filme microcristalino de diamante (MCD) geralmente colunar e facetamento bem definido, isto é, dependerá da composição gasosa e da temperatura em que o crescimento for realizado.

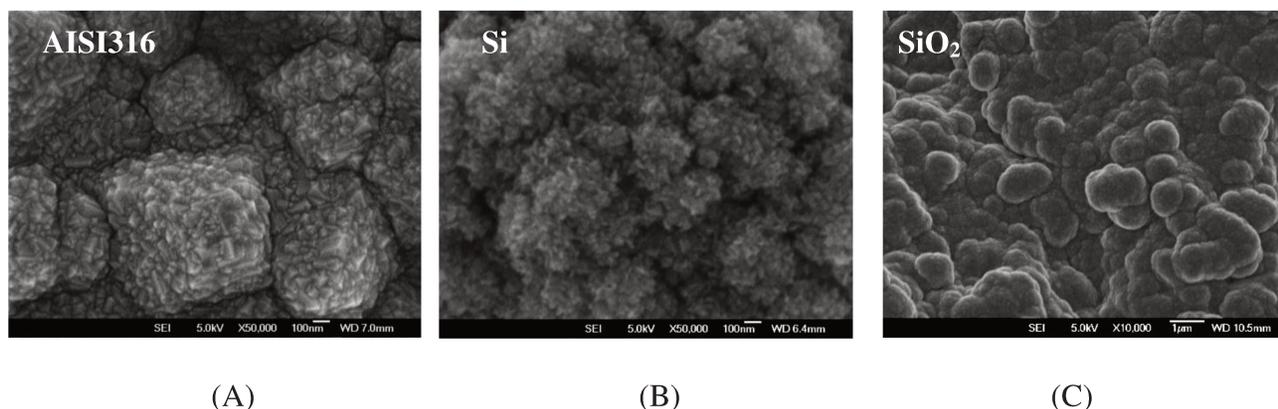
Segundo os critérios físicos de Wulff *et al.* (1901) [79], os facetamentos mais prováveis para os diamantes policristalinos CVD são os octaédricos  $\langle 111 \rangle$  e cúbicos  $\langle 100 \rangle$ . Na Figura 2.2 são apresentadas imagens típicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura de filme com considerável fração de (A) grãos octaédricos depositados sobre Nb e (B) grãos cúbicos depositados sobre Si. Em (C) evidencia-se a secção de corte típica de um filme com estrutura colunar preparado sobre liga de Ti.

Os nanodiamantes podem apresentar facetamento bem definido (NCD) ou não (ND), vide Figura 2.3 (A-C). Considera-se que os diamantes facetados apresentados em (A) podem ser vistos como uma versão miniaturizada dos diamantes microcristalinos. No crescimento dos filmes nanocristalinos ocorre um constante processo de re-nucleação, já que ao invés dos grãos crescerem indefinidamente, novos núcleos são formados inibindo o crescimento dos grãos já existentes. Por isso, o tamanho dos grãos de diamante não depende da espessura do filme e também o filme não apresenta estrutura colunar. Em geral são preparados com maior concentração de precursores e a temperatura menor do que a utilizada para o crescimento de diamante microcristalino.



**Figura 2.2:** Imagens típicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura de (A) grãos de diamante piramidais de facetamento majoritariamente  $\langle 111 \rangle$  depositado sobre Nb, (B) grãos de diamante com facetamento majoritariamente  $\langle 100 \rangle$  depositado sobre Si e (C) secção de corte de filme com estrutura colunar preparado sobre Ti6Al4V.

Para os nanodiamantes não facetados (ND), a saturação de precursores de carbono durante o processo de deposição também privilegia a re-nucleação ao crescimento colunar do diamante [73], entretanto, não se observa a formação de cristais. A superfície é mais lisa e a rugosidade nanométrica (Fig. 2.3 (B)). Contudo, a rugosidade da superfície do filme diamantífero é dependente da rugosidade do substrato. Filmes ND podem também apresentar morfologia do tipo “couve-flor”, como apresentado na Figura 2.3 (C).



**Figura 2.3:** Imagens típicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura da morfologia de nanodiamantes (A) facetado crescido sobre aço inox; (B) não facetado crescido sobre silício; (C) e tipo couve-flor crescido sobre quartzo.

Embora exista uma relação entre a condutividade elétrica e o tamanho médio dos grãos dos filmes de diamante, os mecanismos físico-químicos envolvidos ainda não são bem compreendidos.

### **2.1.3. A mobilidade dos portadores de carga nos filmes policristalinos de diamante**

Por natureza, o diamante é um isolante elétrico, característica esta limitante para utilizá-lo em eletroquímica. No entanto, a inserção controlada de impurezas (dopagem), bem como a formação de defeitos na rede cristalina promove uma maior condutividade elétrica, desde a semicondutividade até a supercondutividade.

Elementos como o boro, o enxofre, o nitrogênio, o fósforo, o bismuto, entre outros, têm sido amplamente testados como dopantes de filmes de diamante [80-85]. Espera-se que essas impurezas possam se instalar na rede cristalina (dopagem substitucional e intersticial), ou entre os grãos (dopagem intergranular) ou ainda permanecer sobre a superfície do filme. Ligações químicas incompletas, distorções ou vacâncias na rede, resultam na sobra ou falta de elétrons, facilitando a mobilidade dos portadores de carga [86].

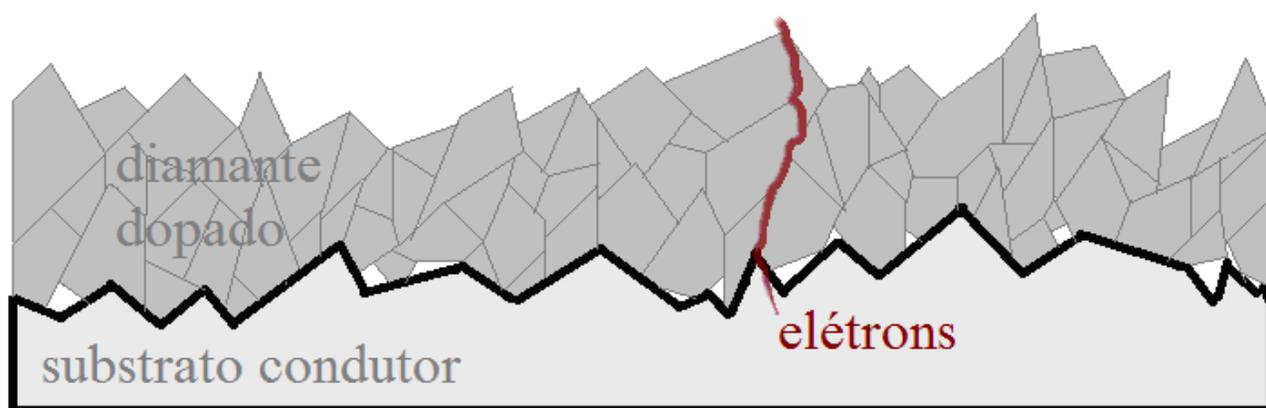
A dopagem de diamante com boro é, até o momento, a mais indicada para produção de filmes semicondutores do tipo-p. O sucesso do boro nesta técnica é devido ao fato do elemento possuir menos elétrons na camada de valência e raio atômico menor do que o do carbono, características estas que facilitam tanto a sua entrada na rede cristalina como entre os grãos de diamante [87].

A dopagem do tipo-n tem sido estudada utilizando enxofre, fósforo, bismuto e principalmente nitrogênio, que faz uso de átomos com mais elétrons do que o carbono na camada de valência, entretanto com raio atômico maior que o do carbono. Apesar dos avanços reportados nos últimos anos [88-91], os resultados obtidos com dopagem do tipo-n não são plenamente satisfatórios.

As técnicas para realização de dopagem tipo-p mostram-se muito mais eficazes do que as do tipo-n em aplicações gerais. Os mecanismos físico-químicos dominantes responsáveis pela

condução elétrica em filmes policristalinos de diamante contendo essas impurezas não estão plenamente esclarecidos. Existem poucos relatos de estudo e da aplicação concreta de diamante tipo-n, especificamente de eletrodos de diamante do tipo-n e co-dopados com aplicações gerais e em degradações eletroquímicas [91-98]. No caso eletroquímico Eaton *et al.* (2004) [96-98] foram os precursores, contudo, não houve maior interesse da comunidade científica em continuar explorando esses materiais.

Não é apenas com a inclusão de dopantes, entretanto, que se obtém condutividade elétrica nos filmes de diamante. Defeitos na rede cristalina ou no contato entre os grãos podem facilitar a mobilidade de portadores de carga nos filmes de diamante. Estudo realizado em meados dos anos 1960 [99] mostrou que elétrons teriam maior mobilidade em regiões com maior densidade de defeitos em materiais que apresentam características de isolantes elétricos. A mobilidade de portadores de carga pelas bordas dos grãos de diamante, constituídas em parte por grafite desordenada, é considerada como um dos mecanismos mais importantes de transporte de portadores dentro dos filmes [100-103].



**Figura 2.4:** Representação esquemática do caminho intergranular, no qual os elétrons encontram menor impedância para a mobilidade em filmes policristalinos de diamante.

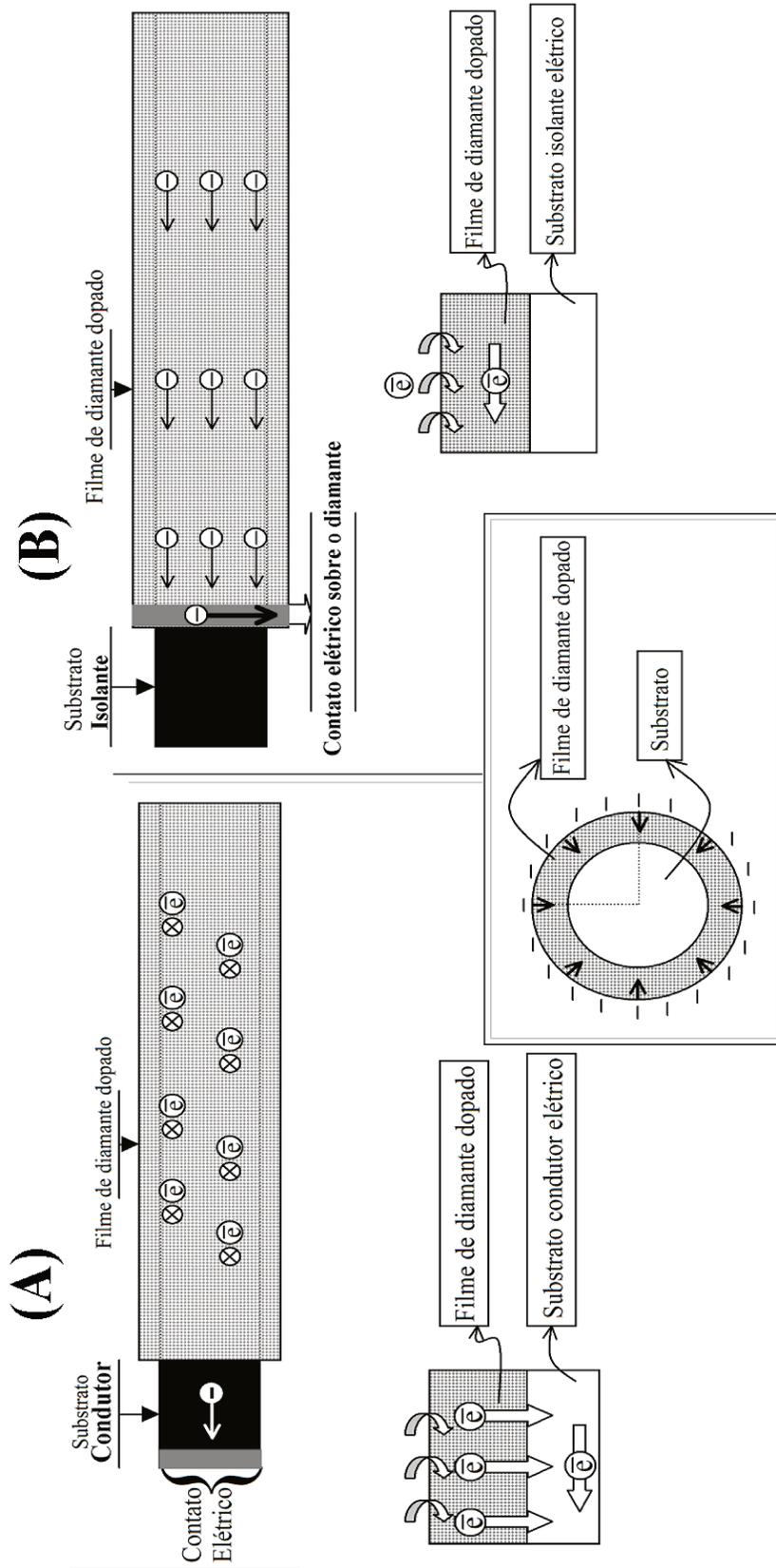
A Figura 2.4 representa esquematicamente o caminho de menor impedância para o fluxo de elétrons nos filmes de diamante policristalino; trata-se do caminho intergranular (entre os

grãos de diamante). Os filmes com grãos menores possuem maior densidade de caminhos, o que teoricamente facilitaria a condutividade elétrica, porém, esta questão ainda é controversa.

Paul May *et al.* (2007) [104] realizaram estudo sistemático e apresentaram resultados que indicariam justamente o contrário. No estudo realizado com diversos materiais diamantíferos, preparados com diferentes graus de dopagem, os filmes microcristalinos apresentaram menor resistividade quando comparados com filmes nanocristalinos sob condições de dopagens semelhantes. A pesquisa relevou que existe um limite ao aumento da concentração dos dopantes antes que haja perda demasiada da cristalinidade do diamante. Outra observação relevante é que nem sempre o aumento na concentração de dopantes causa melhoria na condutividade elétrica dos filmes CVD, uma vez que o substrato utilizado para deposição pode influenciar muito na impedância dos filmes.

Verificou-se, das caracterizações dos filmes e dos ensaios eletroquímicos realizados e descritos nesta tese, que, se o eletrodo consistir de um filme diamantífero sobre um substrato condutor, *e.g.* titânio, apresenta uma impedância elétrica menor do que se preparado sobre material isolante *e.g.* quartzo (Vide Figura 2.5). Na ilustração da Figura 2.5 são apresentados os caminhos de menor impedância para os elétrons nos eletrodos cilíndricos de diamante preparados sobre substrato: (A) condutor e (B) isolante.

No caso (A), os elétrons atravessam o filme de diamante radialmente até chegarem ao substrato cilíndrico, onde são conduzidos longitudinalmente como, *e.g.* um fio condutor de largo calibre, apresentando, logo, baixa impedância elétrica. Nas aplicações eletroquímicas, os filmes de diamante funcionam como uma barreira à passagem de elétrons e uma camada protetora para o substrato. A grande vantagem deste tipo de preparação em relação ao caso (B) é a facilidade para o estabelecimento de contato elétrico simples.



**Figura 2.5:** Representação esquemática do caminho dos elétrons nos eletrodos de diamante CVD depositados sobre substrato (A) condutor e (B) isolante.

No exemplo (A), a condução dos elétrons ocorre longitudinalmente no interior do filme de diamante. Para aplicação eletroquímica, se o filme de diamante tem área relativamente grande, são necessários mais do que um ponto de contato elétrico para distribuição adequada de carga. A dificuldade, porém, está no fato de que nem sempre é trivial a realização de contato elétrico sobre o diamante e tão pouco é simples realizar a vedação hidráulica dessa região de contato que, em princípio, não deveria ser banhada pela solução a ser oxidada. Sendo assim, o caso (A) torna-se mais apropriado para aplicação em eletroquímica.

A escolha do material do substrato resulta em um produto final com diferenças, não só no consumo energético ou na facilidade de realização de contatos elétricos, mas também na formação e aderência do filme diamantífero sobre o substrato. Desta maneira, o material do substrato é o próximo fator a ser analisado.

#### **2.1.4. O material do substrato**

O material adequado para receber diamante CVD sobre sua superfície deve atender satisfatoriamente a um conjunto de critérios. Primeiramente, este deve suportar a temperatura na qual o diamante é crescido, que é no mínimo 500 °C. Esta exigência exclui um número grande de materiais como *e.g.* plásticos, muitos tipos de vidros e cerâmicas.

Como referido anteriormente, para se obter filmes com boa aderência, o substrato deve interagir quimicamente com o diamante e apresentar o coeficiente expansão térmica próximo ao do material depositado. Durante o resfriamento do reator, a contração térmica do eletrodo pode promover o descascamento do filme de diamante. A aderência do diamante ao substrato depende, por vezes, fortemente da formação de uma camada intermediária de carbetos [61], podendo vir a ter importância crucial para a aderência do diamante.

Pastilhas de silício monocristalino são, até o momento, os substratos mais utilizados, em geral, para deposição de diamante, pelo fato de atenderem às premissas e serem relativamente baratas devido a abundância do elemento na natureza [61]. Apesar de apresentar coeficiente de dilatação térmica 5 vezes maior do que o do diamante, a aderência do diamante no silício é satisfatória, porque existe forte ligação química entre os elementos (Si e C), formada durante o processo de crescimento do filme. Inúmeros outros materiais têm sido investigados, sendo que entre os mais promissores estão o nióbio, titânio, tungstênio, molibdênio, quartzo e alumina.

Materiais isolantes como óxidos, *e.g.* alumina e quartzo, aceitam muito bem a deposição do diamante CVD [105] formando filmes de alta qualidade, homogêneos e bem aderentes. Entretanto, apesar do substrato ser muito importante para o crescimento de um bom filme diamantífero CVD, a questão da condutividade elétrica pode ser o fator fundamental para a escolha do material do substrato em aplicações eletroquímicas.

## **2.2. Pré-tratamento dos substratos**

A escolha do substrato é determinante para o crescimento de um filme bem aderente, mas, visto que para aplicação em eletroquímica os eletrodos devem apresentar condutividade elétrica viável para o seu uso, tem-se buscado substratos que atendam melhor a esta última característica [67-70,106-108]. Isto tem levado à necessidade de se fazer um tratamento da superfície dos substratos para melhorar a aderência dos filmes e assim procurar satisfazer as duas exigências básicas: condutividade elétrica e aderência satisfatória para viabilizar a aplicação eletroquímica.

### **2.2.1. Efeitos do tratamento da superfície do substrato**

Existe um amplo número de pesquisas *e.g.* [44,61,106-109], que reportam que o pré-tratamento da superfície do substrato influencia na densidade de nucleação inicial, no crescimento subsequente, na aderência do filme, na transmitância ótica e na condutividade

elétrica dos filmes depositados. Os pré-tratamentos melhor sucedidos e por mais vezes utilizados [61] são: (i) semeadura com pó de diamante ou outros pós cerâmicos; (ii) aumento da rugosidade por ranhuras; (iii) aplicação de potencial elétrico; (iv) revestimentos com filmes finos metálicos ou a base de carbono (a-C, C<sub>70</sub>, cBN, SiC, WC); (v) recobrimento dos substratos com filmes ou fibras de grafite; (vi) implantação de íons; (vii) irradiação pulsada de laser; (viii) carbonização; e (ix) ataque químico.

As referidas técnicas visam aumentar a densidade de nucleação e a aderência do diamante. A aderência de um filme ao substrato está intimamente relacionada com a suportabilidade ao estresse mecânico residual.

### **2.2.2. Efeito do estresse mecânico residual na aderência dos filmes policristalinos de diamante**

O estresse residual nos filmes de diamante é resultado da soma dos estresses intrínseco e extrínseco [105]. Enquanto o estresse intrínseco (tensão) é originado na microestrutura por conta de imperfeições físicas e químicas nos filmes, o estresse extrínseco é originado da diferente variação no volume do diamante e do substrato como efeito da variação da temperatura, acarretando em compressão. O estresse extrínseco também é designado como estresse térmico. A intensidade da ligação química entre as partes permite ou não que o filme se mantenha aderente. Caso o filme mantenha-se aderente, o mesmo continua permanecendo sob a influência do estresse extrínseco. Em contrapartida, se o filme desprender do substrato, o estresse de compressão sobre o filme é aliviado, deixando mais evidente o estresse de tensão intrínseco.

O estresse mecânico residual (estresse total) pode ser de compressão ou de tensão dependendo da contribuição de cada um deles. O resultado físico deste estresse total pode ser o surgimento de trincas, delaminações ou descascamentos completos dos filmes, por conseguinte inviabilizando o seu uso na eletroquímica. A identificação da presença de estresse,

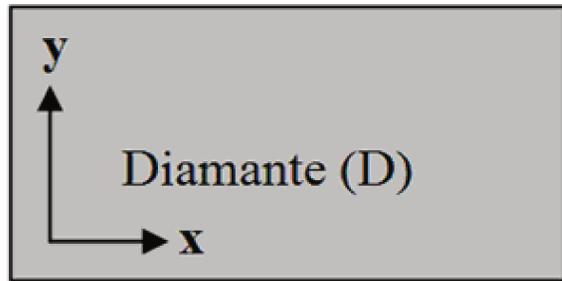
principalmente quando não se observam trincas e delaminações, pode ser realizada por uma análise espectroscópica específica.

A técnica de espectroscopia Raman é normalmente utilizada para analisar o estresse em filmes, considerando que o pico típico do diamante natural em espectros Raman é intenso e centrado em  $1332\text{ cm}^{-1}$  [110-124]. A posição do pico pode ser deslocada para valores menores *e.g.*  $1327\text{ cm}^{-1}$ , por conta do estresse intrínseco ou para valores maiores *e.g.*  $1335\text{ cm}^{-1}$ , ou mais, decorrente do estresse térmico, que provoca distorções na rede cristalina do diamante, alterando o espalhamento dos fonôns. Dentro desse viés, o pico de diamante pode, na maioria dos casos, ser observado desde  $1325$  até  $1370\text{ cm}^{-1}$  [61,105].

A origem e a consequência do estresse nos eletrodos (filme de diamante sobre substrato) planos e cilíndricos são essencialmente as mesmas. A origem do estresse residual nos filmes de diamante depositados sobre substratos planos e cilíndricos é majoritariamente termomecânica. Apesar de mesma origem, a consequência mostrou-se mais catastrófica para substratos cilíndricos. Os filmes revestindo substratos cilíndricos são mais predispostos a trincarem ou descascarem por conta de encapsularem os substratos. Os filmes de diamante sobre substratos planos sofrem menos a ação do estresse na direção de sua espessura.

As Figuras 2.6 (A,B) há representações das secções de corte evidenciando as direções livres à dilatação para eletrodos nos formatos plano e cilíndrico. O substrato é representado por (S) e o diamante por (D). Nas Figuras 2.6 (C,D) são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura de filme de diamante microcristalino depositado sobre fio de tungstênio de 560 micra de diâmetro. Observa-se que o filme está solto devido aos materiais apresentarem coeficientes de dilatação diferentes e a baixa interação química entre diamante/interface/substrato. O efeito da compressão termomecânica como apresentado nas imagens da Figura 2.6 é evidenciado durante o resfriamento do reator desde a temperatura de

crescimento até a temperatura ambiente. Neste caso os diamantes dilatam menos que os substratos. No caso de substratos cilíndricos de diâmetros maiores, os filmes de diamante precisam ser espessos para não delaminarem.



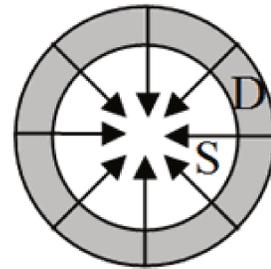
Visão superior

### Placa



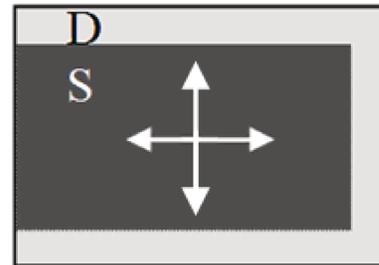
Visão lateral

(A)



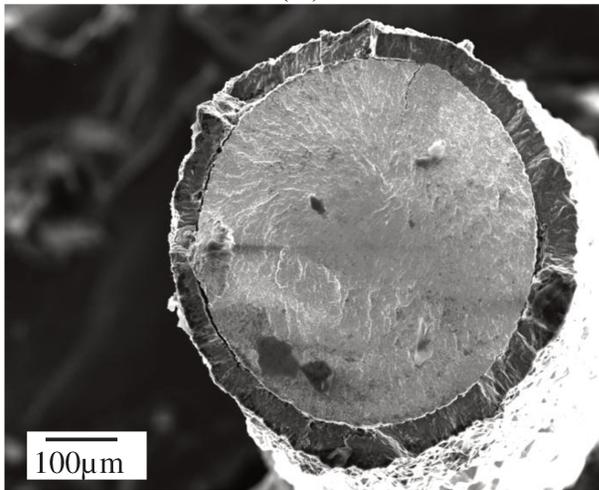
Visão superior

### Cilindro

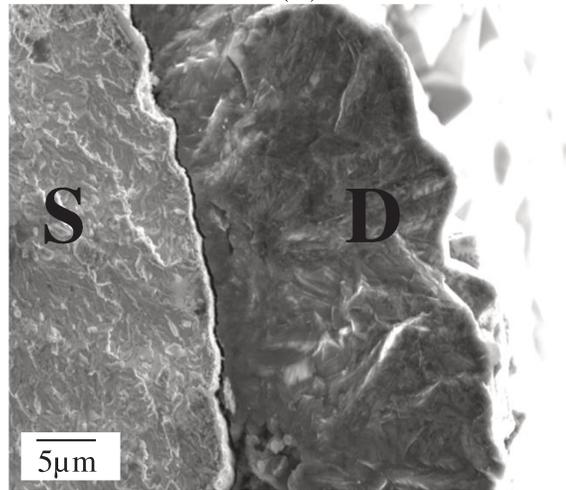


Visão lateral

(B)



(C)



(D)

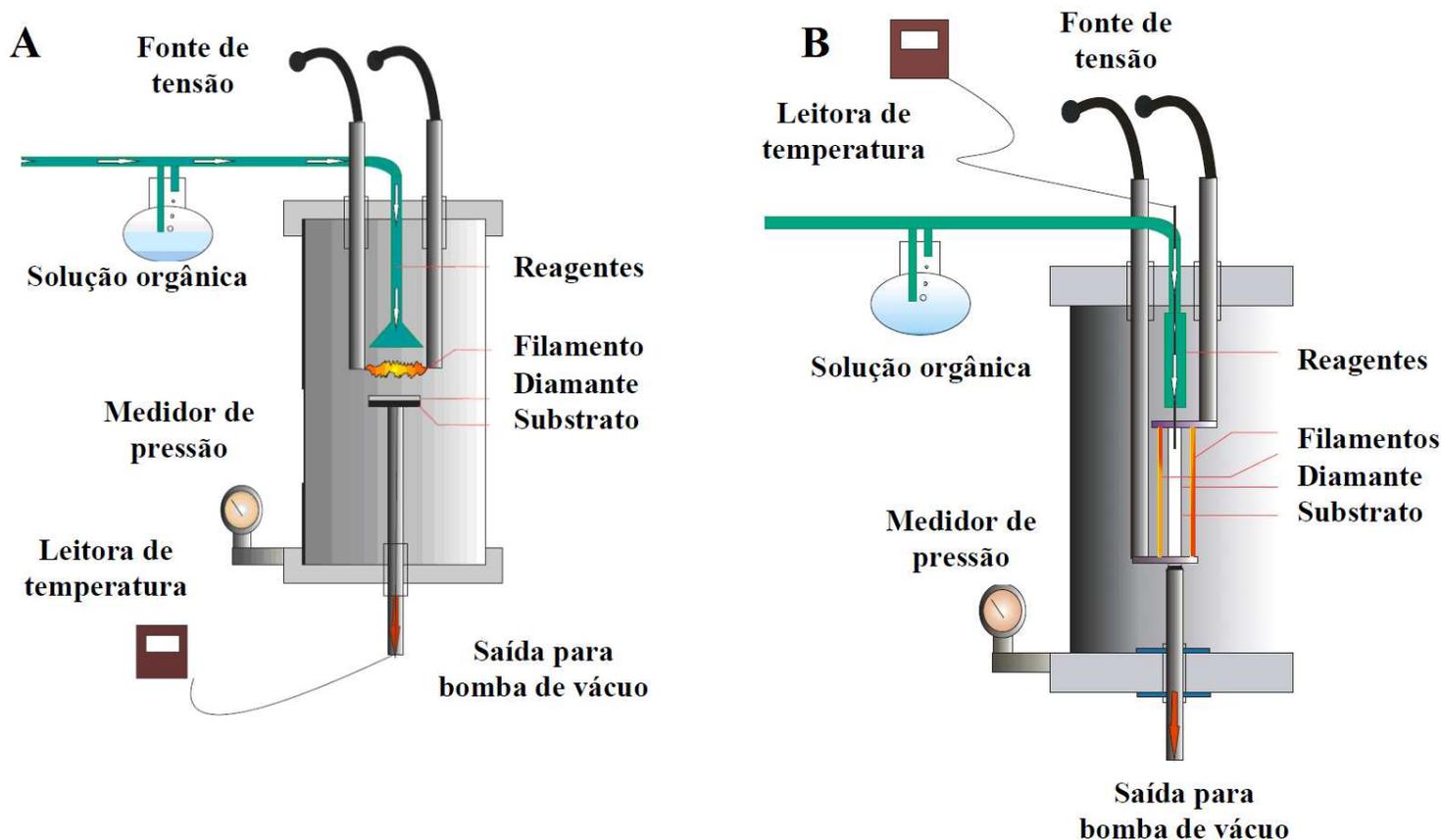
**Figura 2.6:** Ação do estresse residual nos diamantes agrupados em formato plano e cilíndrico. Representação esquemática em diferentes visões das direções livres para dilatação do diamante nos eletrodos em formato plano (A) e cilíndrico (B). Imagens de revestimento de fio de tungstênio com diamante com ampliação de (C) 300× e (D) 5000×.

A configuração dos parâmetros de deposição é de fundamental importância para evitar trincas, delaminações e até o desprendimento total entre o substrato e o diamante. Esta configuração deve ser estudada e elaborada visando maior interação química entre o substrato e o diamante, para o melhor acomodamento mecânico do eletrodo durante o processo de resfriamento do reator. Tais parâmetros são dependentes de cada reator CVD específico, que, por sinal, são planejados e construídos para determinadas configurações de deposição e crescimento de diamante, como poderá ser observado a seguir.

### **2.3. Reatores para deposição de diamante CVD sobre cilindros largos**

Nos últimos 30 anos, filmes policristalinos de diamantes têm sido preparados em reatores CVD, sendo que os mais empregados fazem uso de microondas ou filamentos quentes para ativação e dissociação de moléculas precursoras. Os reatores de filamentos quentes apresentam-se como os mais promissores para deposição de diamantes em áreas maiores, quando a uniformidade e a viabilidade industrial são consideradas [116]. Há condições específicas para deposição de diamante sobre diferentes geometrias e áreas.

Na literatura, a maioria dos crescimentos de diamante pela técnica CVD foi realizada sobre substratos planos [73,61,85,117] e, poucos trabalhos almejam a deposição de diamante sobre substratos de outras geometrias *e.g.* cilíndrica (tubos, tarugos e fios). Tubos de diamantes foram preparados utilizando fios como substratos [172-177]. A baixa interação química e a diferença na variação volumétrica provoca o desprendimento entre do diamante e do substrato durante o resfriamento do reator. Uma nova classe de micro-eletrodos também surgiu com a deposição de diamante sobre fios [171] com relatos de até 1,8 cm<sup>2</sup> de área [118].



**Figura 2.7:** Representação esquemática de dois modelos de reatores de deposição química a partir da fase vapor assistidos por filamentos quentes especialmente desenvolvidos para o crescimento de filmes de diamante sobre (A) placas e (B) cilindros.

Para a deposição de filmes de diamante uniformes e aderentes sobre substratos cilíndricos de diâmetros maiores do que de fios, foram necessários alguns aprimoramentos nos reatores convencionais. Para comparação, a Figura 2.7 representa esquematicamente reatores HFCVD para deposição sobre (A) placas e fios; e (B) tubos, tarugos, cones etc. Os componentes do reator são identificados juntos à imagem. Na Tabela 1 são elencadas as principais semelhanças e diferenças entre os reatores da Figura 2.7 (A,B).

A Figura 2.8 apresenta um diagrama detalhando os componentes do sistema de vácuo de reatores semelhantes àqueles da Figura 2.7. Instrumentos, equipamentos e suplementos de alimentação são indicados no diagrama. Mais informações sobre os aprimoramentos do reator

HFCVD para deposição de diamante sobre superfícies curvilíneas podem ser obtidas sumariamente a seguir e em detalhes na patente [51] e na dissertação [119].

<b>Tabela 1:</b> Comparando os reatores HFCVD		
<b>Itens analisados</b>	<b>HFCVD para substratos planos</b>	<b>HFCVD para substratos cilíndricos</b>
Entradas dos gases:	Perpendicular aos filamentos	Paralela aos filamentos
Posicionamento do substrato:	Paralelo aos filamentos	Paralelo aos filamentos
Medida da temperatura:	Costas dos substratos	Na região superior dos substratos
Dimensões dos reatores em mm (diâmetro/comprimento):	100/320	100/320
Área máxima de substrato revestido uniformemente em reatores de dimensões similares:	5 cm <sup>2</sup>	75 cm <sup>2</sup>
Estimativa de potência média utilizada para deposição de diamante microcristalino por unidade de área: (Ref.: área máxima e filamento de tungstênio de 272 μm)	42 W/cm <sup>2</sup>	12 W/cm <sup>2</sup>
Comprimento de cada filamento em mm:	60	120
Taxa média de crescimento do diamante CVD sobre silício:	~1,5 μm.h <sup>-1</sup>	~1,5 μm.h <sup>-1</sup>
Substrato Rotativo?	Não	Sim
Controle de variação e manutenção de temperatura:	Eletrônico	Eletrônico
Controle do fluxo de gases:	Fluxímetros de massa	Fluxímetros de massa

Dentre os ajustes necessários no reator para se obter um filme ideal no formato cilíndrico, dois destacam-se: (i) um par de filamentos de 120 mm de comprimento é sempre mantido esticado por compensação elástica ou gravitacional e (ii) o substrato é mantido em constante rotação (4 rpm) por acoplamento magnético a um pequeno motor elétrico que se encontra no exterior da câmara do reator. São mostrados mais detalhes na Figura 2.9 (A,B) e na referência

[119]. Tais ajustes visam essencialmente manter um gradiente de temperatura e distribuição de gases precursores mais uniformes sobre o substrato.

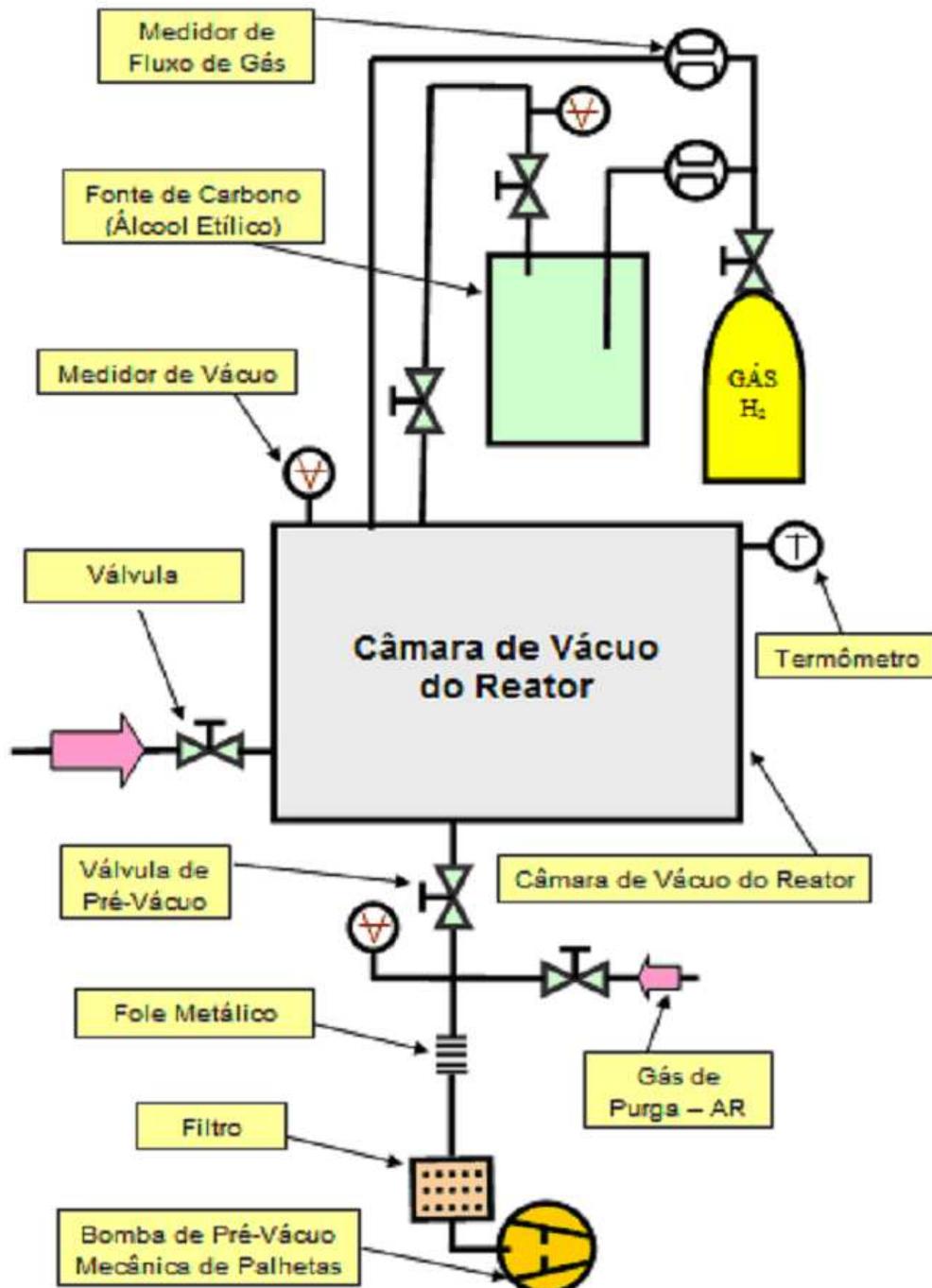
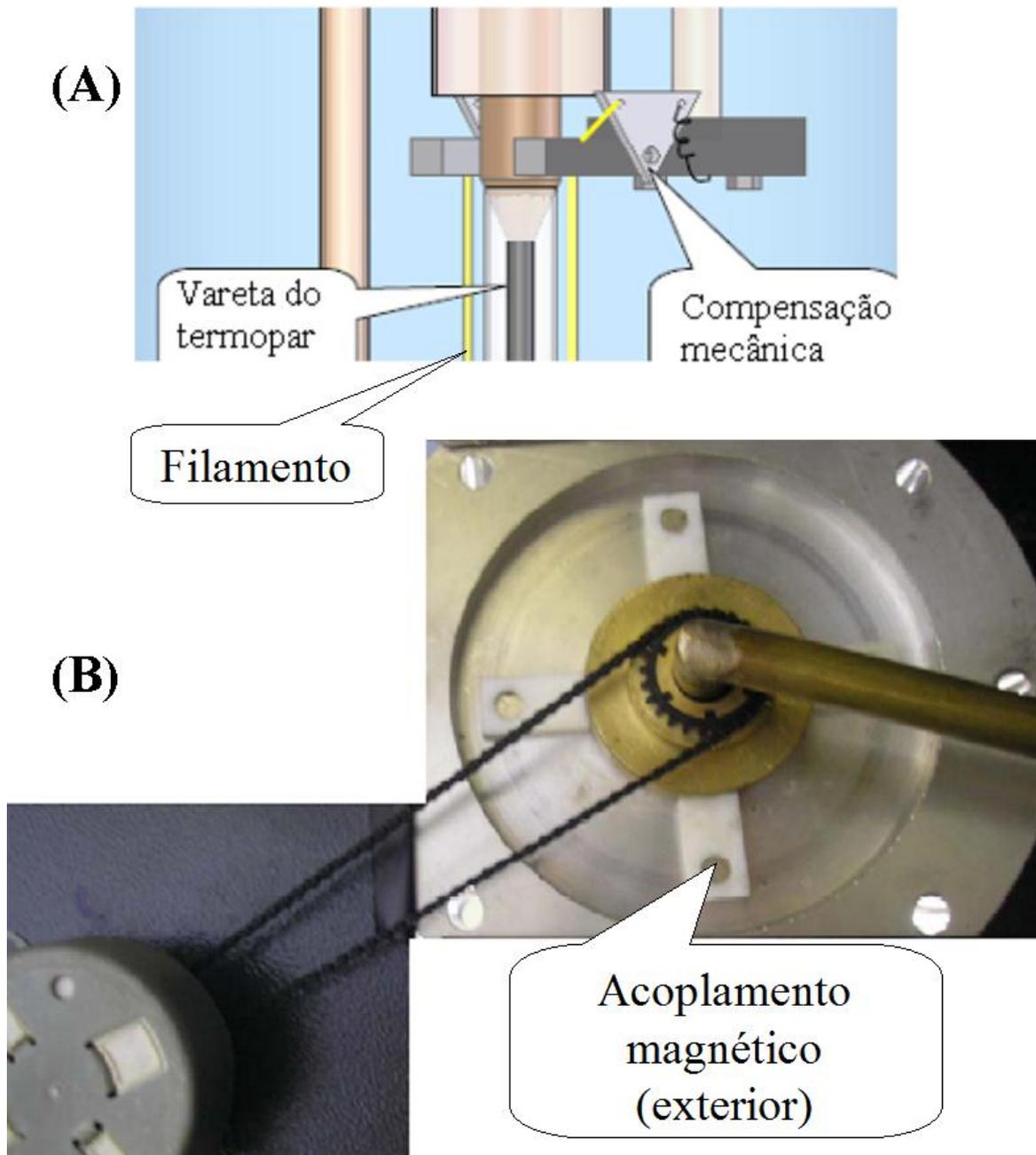


Figura 2.8: Diagrama de vácuo de um reator HFCVD típico



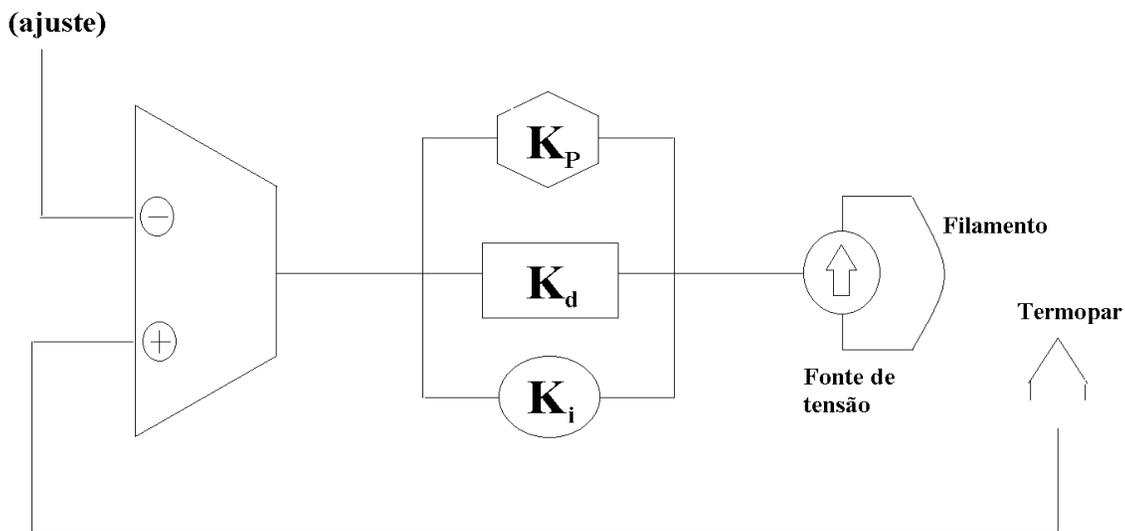
**Figura 2.9:** Representação esquemática da compensação mecânica da dilatação termomecânica dos filamentos quentes em (A). Fotografia da região externa do reator enfatizando o acoplamento magnético com pequeno motor elétrico (na região externa ao reator) (B)

A manutenção da distância média entre filamento e cada pequena região infinitesimal do substrato é fundamental para a uniformidade da morfologia dos filmes e para a reprodutibilidade do processo. A transmissão de torque pelo acoplamento magnético tem a vantagem de evitar a entrada de ar atmosférico na câmara do reator capaz de oxidar o filamento e descontrolar o

processo. Esta situação geralmente ocorre quando se utilizam anéis de vedação do tipo *O-rings* dinâmicos. A utilização de apenas dois filamentos e a rotação do substrato justifica-se pela notável economia energética, quando comparada com situação hipotética de  $n$  filamentos sem a rotação do substrato.

O controle da temperatura e/ou potência elétrica aplicada ao(s) filamento(s) é realizado de maneira semelhante em ambos os reatores, ou seja, no HFCVD para substratos planos ou para cilíndricos. De maneira geral, é sabido que o rigoroso controle da temperatura do substrato ou da potência aplicada no(s) filamento(s) é um dos fundamentos para o crescimento homogêneo do filme, reprodutibilidade e integridade do processo. Cada filamento ou parte dele é alimentado por uma fonte de corrente contínua DC e o sistema de controle da temperatura ocorre por meio de um controlador proporcional ( $K_p$ ), integral ( $K_i$ ) e derivativo ( $K_d$ ), vide Figura 2.10. Na ilustração, o sinal de entrada para a função de controle é captado por um termopar do tipo K.

## Referência



**Figura 2.10:** Laço de controle de temperatura. A variação de resistência do filamento é automaticamente compensada pela realimentação do sinal de erro.

Os parâmetros  $K_p$ ,  $K_i$  e  $K_d$  devem passar por um ajuste fino para cada bitola, pelo comprimento e potência dos filamentos e pela faixa e tempo de variação da temperatura utilizados. A variação de resistência do filamento é compensada automaticamente. O controle da variação da temperatura do reator durante seu aquecimento e resfriamento é fundamental, pois possibilita melhor acomodamento termomecânico do filme sobre o substrato metálico e evita o derretimento do filamento durante as rampas de aquecimento. Ao mesmo tempo em que se pode variar a temperatura tão lentamente quanto se deseje, nesses reatores garante-se um perfil de temperatura constante e replicável ao longo do tempo. Para melhor controle do processo, a tela digital é ideal para mensurar a temperatura no interior do reator. Assim, os parâmetros para o crescimento do filme diamantífero são facilmente alteráveis por meio de uma interface digital, cuja operação se dá de forma direta pelo operador.

## **2.4. Procedimentos experimentais**

Foram produzidos eletrodos de diamante sobre sete diferentes materiais de substratos cilíndricos (Nb, Si, Ti6Al4V, W, Mo, SiO<sub>2</sub> e AISI316) utilizando um reator de filamentos quentes especialmente desenvolvido para o propósito (Vide Figura 2.7 (B)). As dimensões dos substratos não ultrapassaram 110 mm de comprimento e o diâmetro variou de 0,56 a 20 mm. O objetivo dos revestimentos foi atender aos requisitos necessários para aplicação dos diamantes em degradação eletroquímica utilizando a maior área possível.

Os filmes com boa qualidade diamantífera (ricos em hibridização  $sp^3$  do carbono), semicondutividade elétrica e excelente aderência ao substrato foram o alvo principal deste trabalho. Dentre os diversos parâmetros e técnicas empregados são apresentados a seguir os que melhor atenderam às premissas.

### **2.4.1. Pré-tratamentos do substrato**

Antes da deposição do diamante, a superfície dos substratos foi lixada ou jateada com granalhas de ferro-aço ou areia com o objetivo de aumentar sua rugosidade e por consequência a aderência. Posteriormente, a limpeza dos substratos foi realizada via banho ultrassônico em acetona ou álcool isopropílico por 30 min. Para facilitar a formação de núcleos iniciais, algumas técnicas foram empregadas, como a submersão, por segundos, e até horas, em solução de n-hexano, com pó de diamante (0,25  $\mu\text{m}$  de diâmetro) em suspensão. Também foram submergidos em óleo de mamona diluído em acetona desde 1:1 até 1:10. As técnicas foram testadas separadas e conjuntamente em um mesmo material. Substratos jateados, limpos e sem qualquer outro tratamento foram revestidos para comparação.

### **2.4.2. Parâmetros experimentais gerais**

Os parâmetros de deposição empregados estiveram na seguinte faixa: pressão de 20 Torr, temperatura estimada de 2000 a 2400  $^{\circ}\text{C}$  dos dois filamentos de tungstênio de 272  $\mu\text{m}$  de diâmetro, potência dos filamentos de 400-600 W, fluxo total de gás de 100-200 sccm onde 1-20 % constituído de solução de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  em  $\text{H}_2$  e temperatura do substrato entre 400 e 900  $^{\circ}\text{C}$ .

Considerando as deposições em geral, os substratos são ajustados paralelamente aos filamentos e ao fluxo de gases. A distância entre cada filamento e o substrato foi mantida por volta de 5 mm, sendo que os dois filamentos foram esticados face a face. Depois do tempo de deposição, de 8 a 100 horas, os eletrodos de diamante foram lenta e gradativamente desaquecidos a temperatura ambiente sob fluxo de hidrogênio puro. Principalmente nos casos dos substratos metálicos, o tempo de esfriamento demorou até 5 horas.

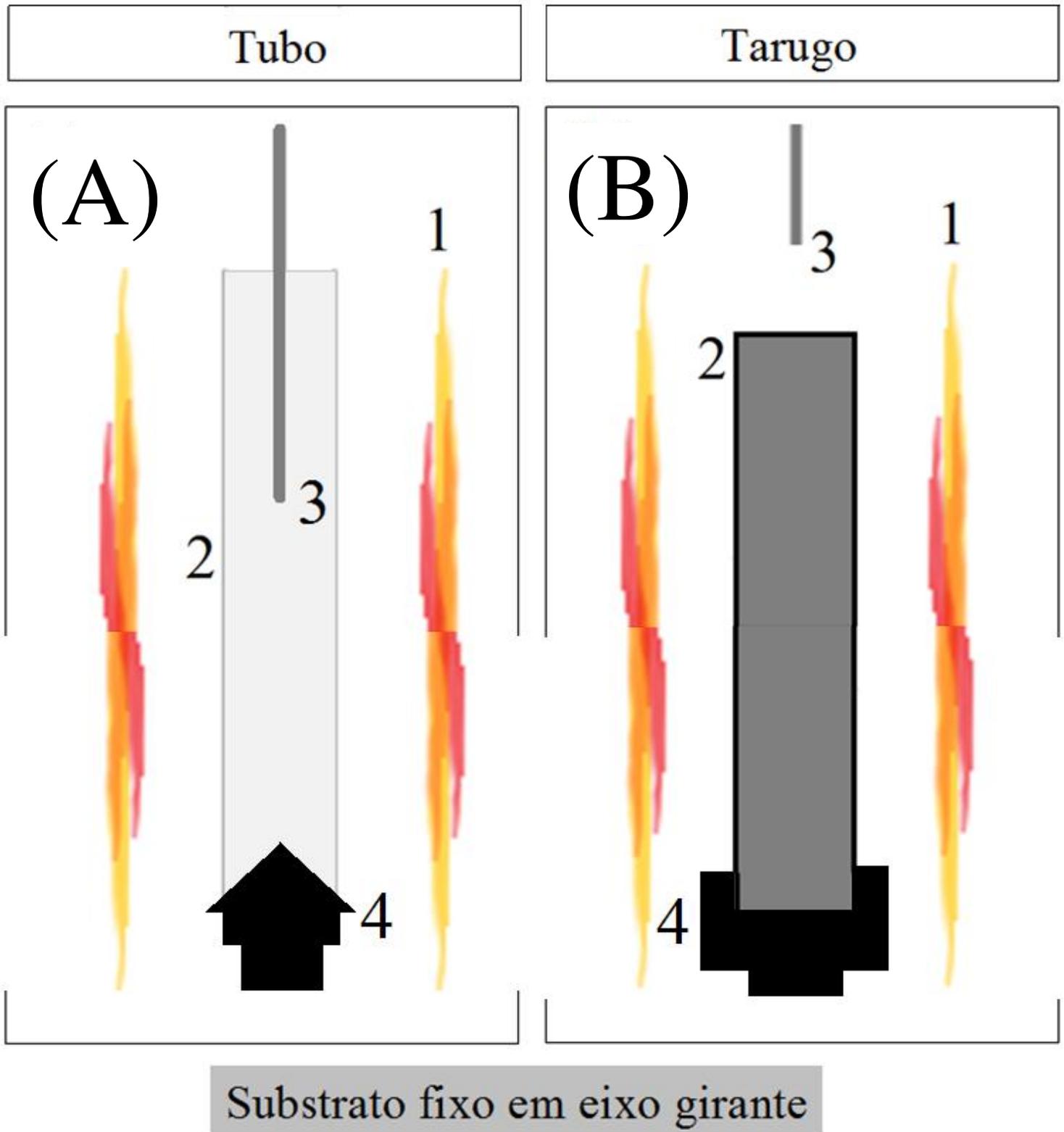
Os materiais diamantíferos (incluindo diamante microcristalino, nanodiamantes e DLC) foram depositados sobre tubos e tarugos (fios). Há pequenas diferenças nos arranjos experimentais para a fixação mecânica destes dois tipos de substratos, o que promove diferenças no gradiente, controle e medida de temperatura. A seguir, maior detalhamento de cada uma destas montagens.

### **2.4.3. Crescimento sobre tubos e tarugos**

A Figura 2.11 representa esquematicamente o ajuste experimental para substratos cilíndricos: (A) tubulares e (B) rígidos. Os ajustes apresentam vantagens e desvantagens quando comparados.

No caso (A), uma vareta do termopar tipo K (junção p-n) atua no suporte mecânico do substrato e mede a temperatura aonde localiza a sua ponta, configurando assim suas vantagens. A vareta metálica atua também como um dissipador de calor na região do substrato em que se encontra e ainda pode inviabilizar o giro do substrato promovendo atrito, portanto, apresentam-se suas duas desvantagens.

No caso (B), a vareta do termopar não atua no suporte mecânico do substrato, e somente viabiliza as medidas de temperatura na região logo acima de uma das extremidades. Nesse arranjo, o maior cuidado é necessário para fixar o substrato de modo que seu giro seja o mais concêntrico (menos cônico) possível. A montagem é delicada, fato que se torna uma desvantagem. Entretanto, uma vez que o substrato é devidamente ajustado, a vareta não fornecerá carga mecânica ao seu giro e ainda, não será um dissipador de calor do substrato, por isso, tais vantagens superam a desvantagem do trabalho da fixação adequada do substrato.



**Figura 2.11:** Representação esquemática do ajuste experimental para substratos cilíndricos (A) tubulares e (B) rígidos, enfatizando: (1) filamentos; (2) substratos; (3) vareta do termopar e (4) porta substrato.

#### **2.4.4. Controle do crescimento pela potência elétrica aplicada aos filamentos**

O controle do processo de deposição de diamante CVD pela potência elétrica aplicada aos filamentos viabiliza a preparação de filmes homogêneos, uniformes e principalmente de excelente qualidade diamantífera independente do material do substrato. O processo é altamente reprodutível, bastando substituir o substrato, desde que este suporte as condições CVD. O mesmo não se observa se o controle for realizado através da temperatura, como se justifica a seguir.

Na região útil para deposição de diamante (região ativa), o gradiente de temperatura é bastante intenso em função da posição e da potência aplicada nos filamentos. A temperatura é medida pela ponta da vareta de um termopar, por isso, as medidas são pontuais. Em cada montagem da Figura 2.11 (A,B) as coordenadas da posição da ponta da vareta não são necessariamente as mesmas, uma vez que nem todos substratos possuem exatamente a mesma dimensão. O ajuste da vareta do termopar depende do tipo de substrato (*e.g.* dimensões). Não menos importante é a variação da resistência elétrica dos filamentos.

A resistência elétrica dos filamentos de tungstênio é função da temperatura, da composição gasosa utilizada e da carbonização do material durante o crescimento do diamante. A carbonização do tungstênio ocorre principalmente durante os instantes iniciais do processo de deposição, como amplamente reportado na literatura [120-122]. Basicamente, este método consiste na cristalização do material refratário formando uma camada de carbetos que encapsula o fio. Se a temperatura é mantida constante, observa-se a diminuição da potência, do brilho dos filamentos e da qualidade do filme diamantífero. Depois do processo de carbonização completo e dos parâmetros estáveis (temperatura, pressão e fluxo de gases e vapores), a resistência elétrica dos filamentos tende a permanecer constante durante o crescimento e, conseqüentemente, a temperatura e a potência também.

Mesmo que o controle do crescimento não seja realizado pela leitura da temperatura, a última é um indicador muito importante e deve ser constantemente acompanhado. Dentro desse viés, será elucidada a faixa ótima observada para os parâmetros experimentais utilizados para cada material diamantífero.

#### **2.4.5. Deposição de filmes de diamante policristalinos com grãos micrométricos (MCD)**

A deposição de filme de diamante microcristalino foi obtida utilizando os parâmetros apresentados na Figura 2.12. O substrato pré-tratado foi fixado no interior da câmara do reator onde a pressão foi estabelecida em 20 Torr e mantida durante todo o período dos experimentos realizados com cada material. Os tubos e tarugos foram colocados em movimento circular uniforme e o fluxo total de gases e de vapores foi de 200 centímetros cúbicos por minuto (200 sccm) em condições normais de temperatura e pressão, sendo até 10 % vapor de etanol/água/boro em hidrogênio.

A solução contendo a fonte de carbono e de dopante foi preparada com 5 g de trióxido de boro, diluídos em 50-100 mL de água deionizada e misturados a 200 mL de etanol (pureza 99,9 %). A pressão no interior do recipiente que continha a solução alcoólica foi mantida constante em 400 Torr. Esse método é muito vantajoso quando comparado com os convencionais [121] por não fazer uso de gases tóxicos como diborano ( $B_2H_6$ ) e metano ( $CH_4$ ) para crescimento de diamante dopado com boro.

Com os gases fluindo e a pressão subatmosférica estabelecida, o processo de aquecimento dos dois filamentos de tungstênio de 272  $\mu m$  e comprimento de 120 mm foi elevada gradativamente por 30 min até a temperatura estimada entre 2000-2400 °C. A temperatura na região de deposição depende da posição, e sua medida da localização da vareta do termopar. E, como descrito acima, a posição da vareta do termopar é dependente do substrato utilizado, tubo

ou tarugo. Mesmo que diferentes leituras da temperatura sejam medidas em cada crescimento, elas servem com uma referência durante cada crescimento específico. A deposição sob condições ótimas foi estabelecida utilizando a potência elétrica nos filamentos fixa em 600-610 W.



**Figura 2.12:** Representação esquemática dos parâmetros do processo de deposição de diamante microcristalino diretamente sobre substratos cilíndricos.

Em algumas experiências, gotas de óleo Molikote<sup>®</sup>, que contém dissulfeto de molibdênio, foram despejadas nas proximidades dos filamentos para formação de um filme fino sobre o substrato, quando aqueles foram aquecidos. Tal filme facilita a nucleação e a mobilidade de portadores no filme a ser depositado.

#### **2.4.6. Deposição de diamante nanocristalino (NCD), não facetado (ND) e Carbono-tipo Diamante (DLC)**

O presente estudo verificou que a diferença básica da deposição dos filmes diamantíferos nanocristalino (NCD), não facetado (ND) e Carbono-tipo Diamante (DLC) está na temperatura de deposição e no percentual de vapores precursores no fluxo total. Taxas elevadas (> 15 %) de vapores de etanol durante o processo de deposição privilegiam a re-nucleação ao crescimento colunar, isto é, nessas configurações, novos núcleos surgem inibindo os crescimentos anteriores, formando filmes NCD, ND e DLC ao invés de MCD.

A produção de filmes diamantíferos facetados e de tamanhos menores do que 100 nm - nanodiamantes facetados (NCD) – requer potência por volta de 520 W e 15 % do fluxo total (200

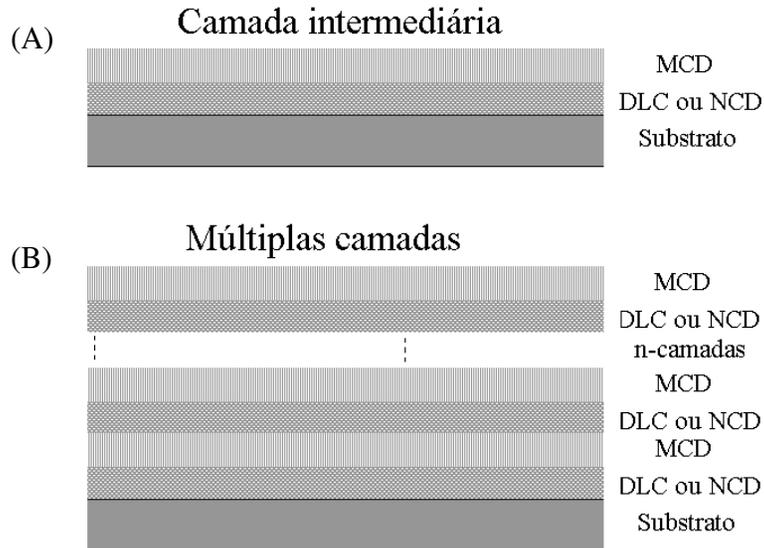
scm), sendo os vapores alcoólicos. A obtenção de deposição de nanodiamantes não facetados, por sua vez, necessita de potência por volta de 480 W e 20 % do fluxo total, sendo os vapores de etanol. A deposição de carbono amorfo, DLC ou formas gráficas ocorrem em outra configuração, as potências devem ser menores do que 450 W e mais do que 20 % do fluxo total, sendo os vapores também de etanol.

#### **2.4.7. Deposição de camada intermediária e múltiplas camadas**

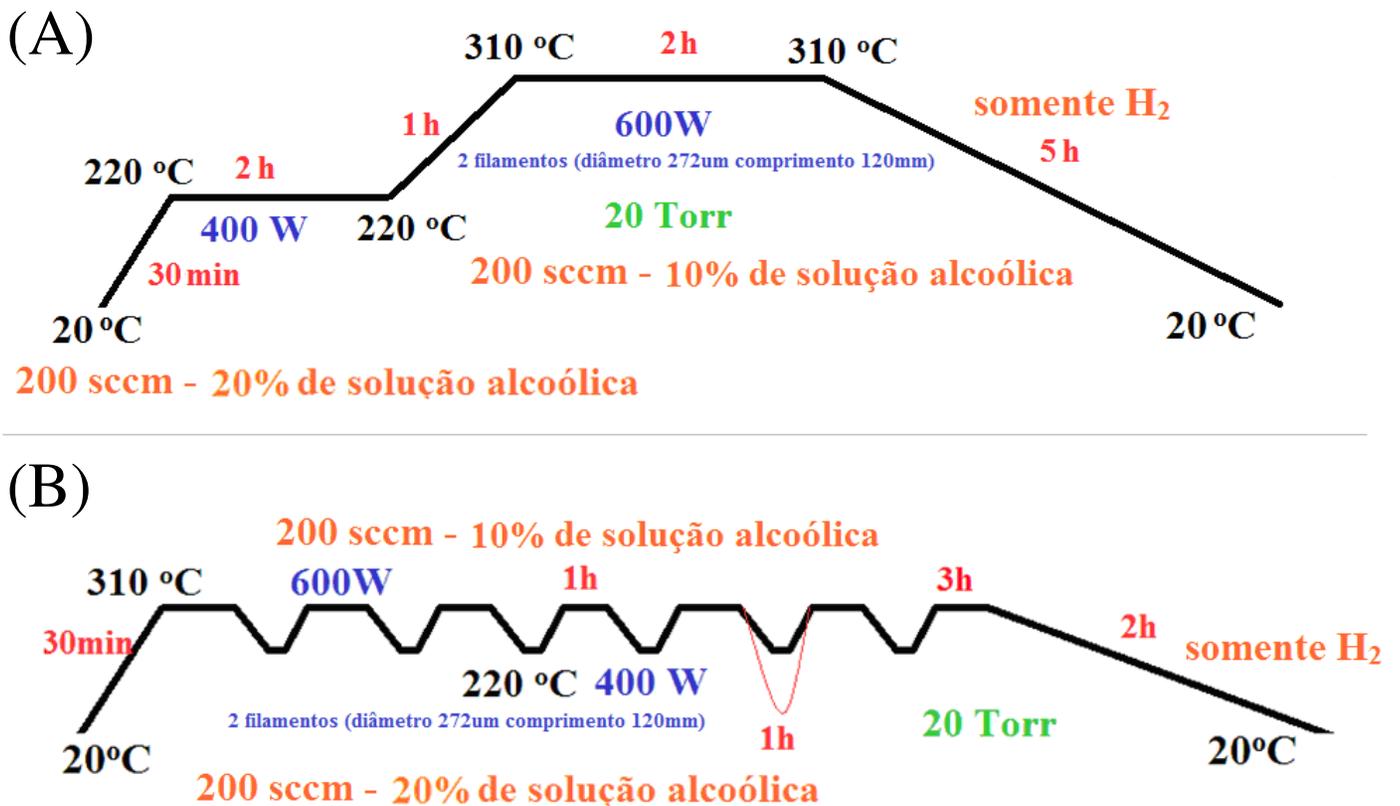
A técnica de deposição de camada intermediária à base de carbono, ou ainda de múltiplas camadas intercaladas, foi estudada como medida para diminuir o estresse mecânico residual no filme diamantífero. O objetivo é evitar que o estresse danifique o filme e inviabilize o seu uso na eletroquímica. Na Figura 2.13 (A,B) é representado esquematicamente o substrato revestido com (A) uma camada intermediária (ora DLC, ora nanodiamantes), e (B) múltiplas camadas de materiais diamantíferos.

Os parâmetros experimentais são tais como os descritos nas secções anteriores, com apenas ajustes no controle de temperatura/potência e do percentual de vapores no fluxo total. A Figura 2.14 (A,B) traz detalhes de um exemplo bem sucedido de como se produzir (A) uma camada intermediária e (B) múltiplas camadas.

Na Figura 2.14 (A) eleva-se a temperatura dos filamentos gradativamente por meia hora até atingir a potência de 400 W. O substrato está sob fluxo de 200 scm, sendo 40 scm constituído de vapores alcoólicos precursores. Os parâmetros são estabelecidos por 2h com a potência elétrica mantida constante. A temperatura gradativamente é elevada por 1 hora até a potência de 600 W e mantida constante por mais 2 horas para depositar MCD, sendo que o percentual de vapores é reduzido pela metade. Depois o sistema é desaquecido gradativamente por até 5 horas, dependendo do material do substrato, sob somente hidrogênio puro.



**Figura 2.13:** Representação esquemática do exemplo de emprego de (A) camada intermediária e (B) múltiplas camadas de materiais diamantíferos.



**Figura 2.14:** Representação esquemática dos parâmetros experimentais para deposição de (A) uma camada intermediária (DLC), e (B) múltiplas camadas (DLC alternando com MCD)

O experimento da figura 2.14 (B) mostra o exemplo de crescimento de múltiplas camadas intercalando DLC e MCD com mesmos parâmetros detalhados na secção anterior. Como é

possível observar, o sistema é aquecido por meia hora até a potência de crescimento de MCD (600 W) e mantido por 1 hora sob fluxo de 200 sccm, sendo 20 sccm vapor da solução alcoólica. Sucessivamente é repetida a subida e a descida da potência. Durante o período compreendido no “vale”, a potência é mantida constante em 400 W por alguns minutos e o fluxo de vapores de gases precursores é aumentado para 20 % do fluxo total (40 sccm).

O tempo entre a subida e a descida da temperatura não ultrapassa 1 hora. Depois de algumas vezes repetido o procedimento, a potência de 600 W é mantida constante por algumas horas, *e.g.* 3 horas para recobrimento de todo filme com MCD. Subsequentemente o eletrodo é desaquecido lentamente a temperatura ambiente sob fluxo de hidrogênio puro.

## **2.5. Técnicas de caracterização**

Os filmes e os eletrodos de diamante CVD foram caracterizados segundo os seguintes quesitos: hibridização dos átomos de carbono, morfologia e estrutura de crescimento dos diamantes, aderência e propriedades mecânicas, condutividade elétrica, composição química, janela de sobrepotencial e capacidade de degradação de compostos orgânicos recalcitrantes.

A espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram as técnicas mais empregadas na caracterização física dos filmes de diamantes CVD. Com a espectroscopia Raman pode-se verificar a hibridização dos átomos de carbono, o estresse residual e altos níveis de dopagem. Com a microscopia eletrônica de varredura é possível visualizar a morfologia e estruturas do crescimento.

Essas duas técnicas são suficientes para caracterizar os filmes como diamantes microcristalinos, nanocristalinos, DLC, grafite, carbono amorfo ou uma mistura deles; assim como conferir se há coalescência, acompanhar estágios iniciais de crescimento, uniformidade do filme, espessura, trincas e descascamentos com precisão nanométrica.

A nanoindentação é um ensaio que utiliza pontas de diamante tipo Berkovick (geometria piramidal de três lados) para carga e descarga de forças sobre regiões de uma amostra. São produzidos gráficos da carga e descarga em relação à profundidade/penetração da ponteira de diamante. E, com a aplicação de um modelo para tratamento matemático [141], obtêm-se os valores de dureza, modulo de elasticidade e rigidez das amostras. Alguns nanoindentadores fazem uso de AFM para visualização mais precisa da ponteira de diamante durante as análises.

O ensaio de aderência por tensão direta *pull-off*, consiste da fixação de um cilindro de área conhecida na superfície da amostra e na aplicação de uma força de tensão suave e gradativamente aumentada. É registrada a retirada ou não de parte da amostra. Vide norma ASTM D-4541 [131]

A análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes no filme diamantífero pode ser realizada utilizando energia dispersiva de Raio-X (EDS). Átomos muito pequenos e presentes em pequena quantidade como *e.g.* boro e nitrogênio não são, infelizmente, detectáveis por essa técnica. No entanto, é possível ter uma visão geral da composição química das amostras.

A eficiência da dopagem pode ser identificada indiretamente através da condutividade elétrica, uma vez os diamantes são isolantes por natureza. A resistência elétrica dos eletrodos pode ser verificada utilizando um simples multímetro. Medidas mais precisas da resistividade podem ser realizadas por método de quatro pontas de prova, no qual quatro eletrodos são dispostos linearmente e a corrente é aplicada através de dois eletrodos e coletada por outros dois.

Ensaio voltamétrico são úteis para analisar a condutividade dos eletrodos em um analito conhecido, e concomitantemente verificar sua janela de potencial para evolução de hidrogênio e oxigênio. Além da verificação da larga janela de potencial, a voltametria é uma técnica interessante para identificação de impurezas gráficas na superfície dos diamantes.

A análise de Carbono Orgânico Total (TOC, do inglês *Total Organic Carbon*) é uma técnica para identificação do carbono orgânico e inorgânico em uma solução aquosa. A medida

envolve medir o CO<sub>2</sub> inicial (carbono inorgânico), oxidar completamente todos os carbonos orgânicos para a forma de CO<sub>2</sub> e, então, medir a concentração total de CO<sub>2</sub> após a oxidação. Carbono Orgânico Total é o valor que resulta da subtração da concentração total de CO<sub>2</sub> e da inicial.

A espectroscopia no ultravioleta e visível (UV/Vis) detecta, por sua vez, a capacidade intrínseca de uma espécie química em absorver radiação, denominada absorbância. Avaliando as soluções ao longo das oxidações eletroquímicas com eletrodos de diamante, o método é útil para acompanhamento da redução da absorbância na região UV/Vis, ou seja, o monitoramento da remoção da espécie química.

A medida indireta de compostos orgânicos em solução aquosa pode ser realizada através da técnica conhecida como Demanda Química de Oxigênio (conhecida pela sigla COD, do inglês *Chemical Oxygen Demand*), que quantifica o conteúdo de matéria orgânica passível de oxidação por um forte oxidante químico. A COD é quantificada pela quantidade de oxidante consumido (*e.g.* dicromato) na reação de oxidação de orgânicos presentes em uma solução. A quantidade de oxidante utilizada é proporcional à carga orgânica na solução.

A verificação de propriedades magnéticas das amostras foi realizada por efeito Josephson e quantificação do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado, utilizando propriedades da supercondutividade para transformar variações extremamente pequenas do fluxo magnético em uma tensão elétrica.

Em termos gerais, estas técnicas acima mencionadas, descritas de maneira sucinta, são úteis para caracterização dos diamantes como materiais e como eletrodos para aplicação em eletroquímica.

## 2.6. Equipamentos utilizados na caracterização

Os estudos morfológicos foram realizados através de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (SEM-FEG JSM 6330F) com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo e com o suporte do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) reconhecido por sua colaboração científica. Para estudos da composição química foi utilizado um espectroscópio de energia dispersiva de Raio-X (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. O EDS possui um detector de Si(Li) de 10 mm<sup>2</sup> com energia de 126 eV.

A hibridização do carbono foi estudada através de um microespectroscópio inVia Renishaw equipado com múltiplos lasers de comprimentos de onda desde ultravioleta até o infravermelho (785, 633, 514, 488 e 325 nm) e potência de saída de no máximo 6 mW. Todas amostras foram analisadas a temperatura ambiente e em geometria de retroespalhamento

Para obter a melhor aderência da superfície dos substratos foi utilizado o equipamento Jateador Profissional Sagyma/Auarita alimentado por granalhas de ferro, de aço e de areia. A aderência dos filmes de diamante ao substrato foi testada em ensaio de tensão de arrancamento (*pull-off test*), segundo a norma ASTM D-4541 [131], utilizando-se um equipamento Patti da Elcometer.

Um potenciostato Eco Chimie Autolab PGSTAT10 foi empregado para verificar as janelas de potencial em ensaios voltamétricos. Eletrodos Si/BDD e Nb/BDD foram utilizados como eletrodos de trabalho, Ag/AgCl e fio de platina foram utilizados como eletrodos de referência e contra eletrodos, respectivamente. A área geométrica do eletrodos foi de 0.2 cm<sup>2</sup>. Varreduras lineares foram realizadas de -1.5 a 7 V em solução ácida H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 2 mol L<sup>-1</sup>.

A nanoindentação foi analisada através de um nanoindentador *Hysitron Triboindenter* automático com AFM acoplado. Estudos da rugosidade dos substratos foram realizadas

utilizando Dektak3, fabricado pela *Veeco Metrology Group*. Estudos da condutividade foram conduzidos com equipamentos de 4 pontas de prova *Jandel Universal Probe*. O efeito da magnetização das amostras foi conduzido por um magnetrômetro SQUID MPMS.

# Capítulo 3

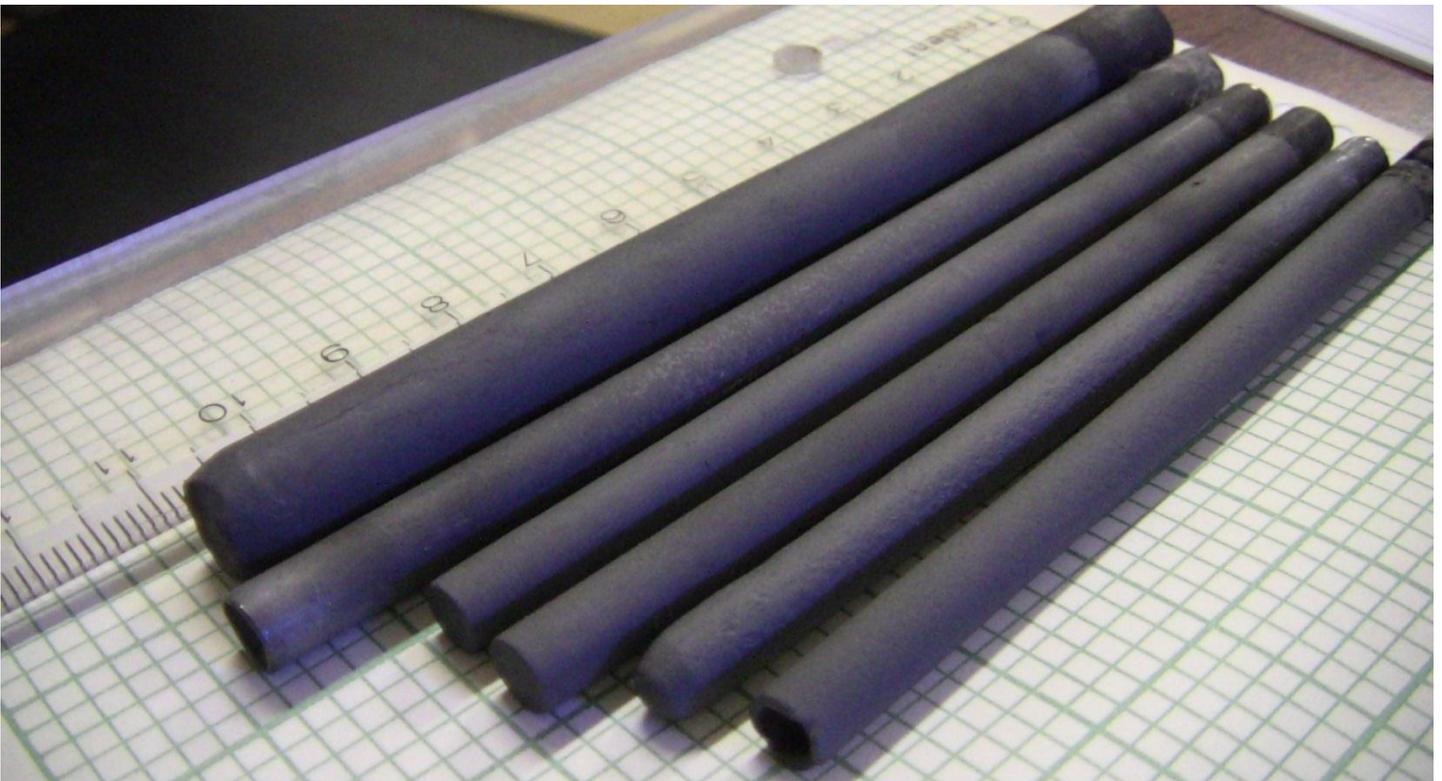


### 3. Resultados e Discussão

O capítulo três é o cerne deste trabalho, tratando do desenvolvimento dos eletrodos cilíndricos de diamante dopado. Neste capítulo são apresentadas contribuições ao crescimento e caracterização de filmes de diamantes com boa aderência sobre cilindros de diferentes materiais.

#### 3.1. Caracterização dos materiais diamantíferos

O objetivo principal das deposições realizadas foi desenvolver eletrodos cilíndricos de diamantes CVD para utilização em oxidação e mineralização de compostos persistentes em soluções aquosas. Para esse fim, bons eletrodos devem apresentar excelente qualidade diamantífera (ricos com carbono em hibridização  $sp^3$ ), serem semicondutores elétricos e o filme de diamante deve manter-se aderente ao substrato durante aplicação eletroquímica com altas densidades de corrente (maiores que  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ ).



**Figura 3.1:** Imagem de eletrodos cilíndricos de diamante

Visando depositar filmes diamantíferos com tais qualidades, diversos materiais foram testados como substratos. A deposição de diamantes microcristalinos e nanocristalinos foi estudada e caracterizada. Filmes de diamante microcristalinos e nanocristalinos dopados com boro foram depositados diretamente sobre diferentes materiais utilizados como substratos cilíndricos: nióbio (Nb), silício (Si), titânio grau V (Ti6Al4V), tungstênio (W), molibdênio (Mo), quartzo (SiO<sub>2</sub>) e aço inox (AISI316). Esses substratos possuem 110 mm de comprimento e diâmetros diversos entre 0,56 e 20 mm, sendo a área útil do eletrodo de até 75 cm<sup>2</sup> como pode ser observado na Figura 3.1.

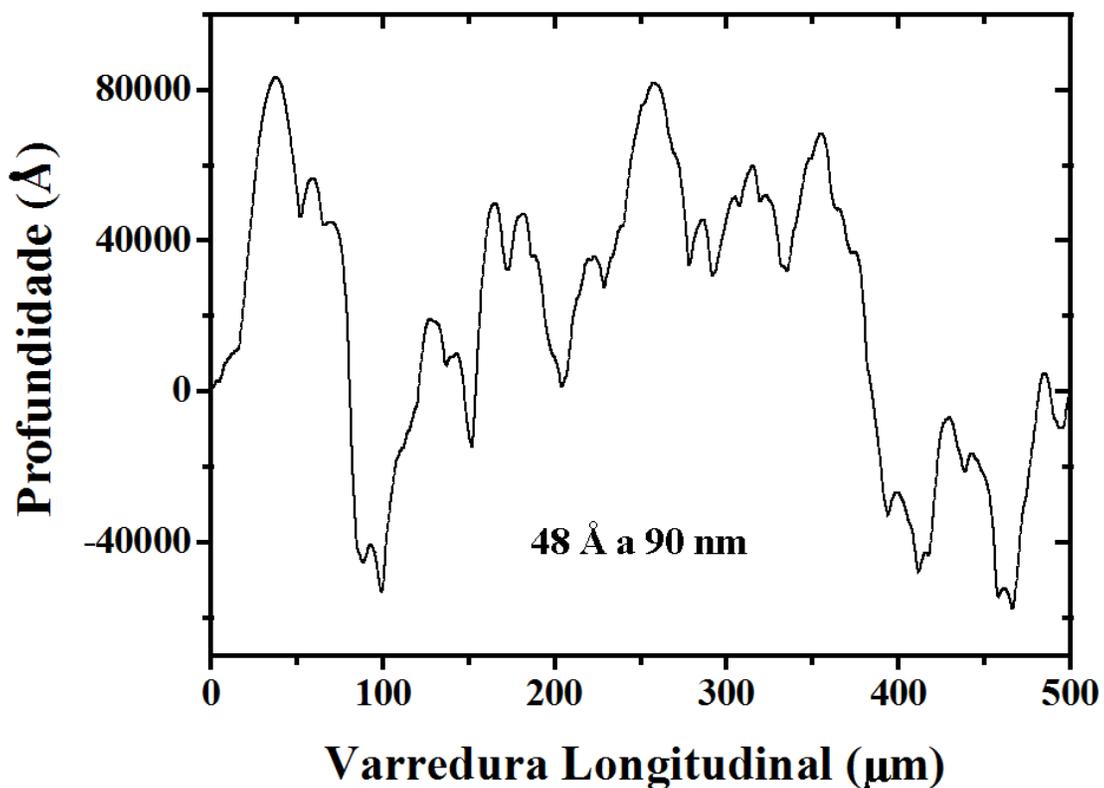
A análise da caracterização destes materiais foi realizada através das seguintes instrumentações: perfilometria, microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopias Raman e de energia dispersiva de Raio-X (EDS), avaliação de magnetização, testes de nanoindentação, aderência e condutividade elétrica. Os resultados típicos são apresentados a seguir e os específicos são detalhados de acordo com o tipo de material do substrato.

### **3.1.1. Tratamento do substrato**

O objetivo do trabalho desta tese tem sido o desenvolvimento de eletrodos, depositando filmes de diamante bem aderentes aos substratos sem a utilização de camada(s) intermediária(s) preparada(s) por implantação iônica, evaporação ou *sputtering*, deposição de filmes finos metálicos, nem outros como C<sub>70</sub>, cBN, SiC ou WC. Entretanto, algumas técnicas de pré-tratamento do substrato foram desenvolvidas, ou aprimoradas, com a intenção de melhorar a aderência dos filmes de diamante, uma vez que a deposição direta sobre cilindros polidos quase sempre provocou descascamentos ou rachaduras nos filmes.

### 3.1.1.1. Rugosidade da superfície dos substratos

O aumento da rugosidade da superfície dos substratos, seja por jateamento ou por ranhuras causadas por lixamento, mostrou-se atraente para aumento da nucleação inicial do diamante e da aderência do filme quando coalescido. Do ponto de vista microscópico, a rugosidade é benéfica porque os pequenos buracos e poços alojam o filme de diamante diminuindo a ação do estresse de compressão, evitando que o mesmo delamine. De maneira heurística, o aumento da rugosidade atua de duas formas: (i) criando barreiras para difusão superficial dos radicais, e conseqüentemente promovendo maior nucleação inicial; e (ii) acomodando mecanicamente os grãos de diamante, e assim diminuindo o estresse residual mecânico resultante na interface do diamante com o substrato.



**Figura 3.2:** Perfilometria realizada sobre substrato de quartzo jateado. As análises foram realizadas sobre substrato de diversos materiais com superfície polida, arranhada e jateada. A rugosidade quadrática média variou de 48 Å a 90 nm (desde polido até jateado)

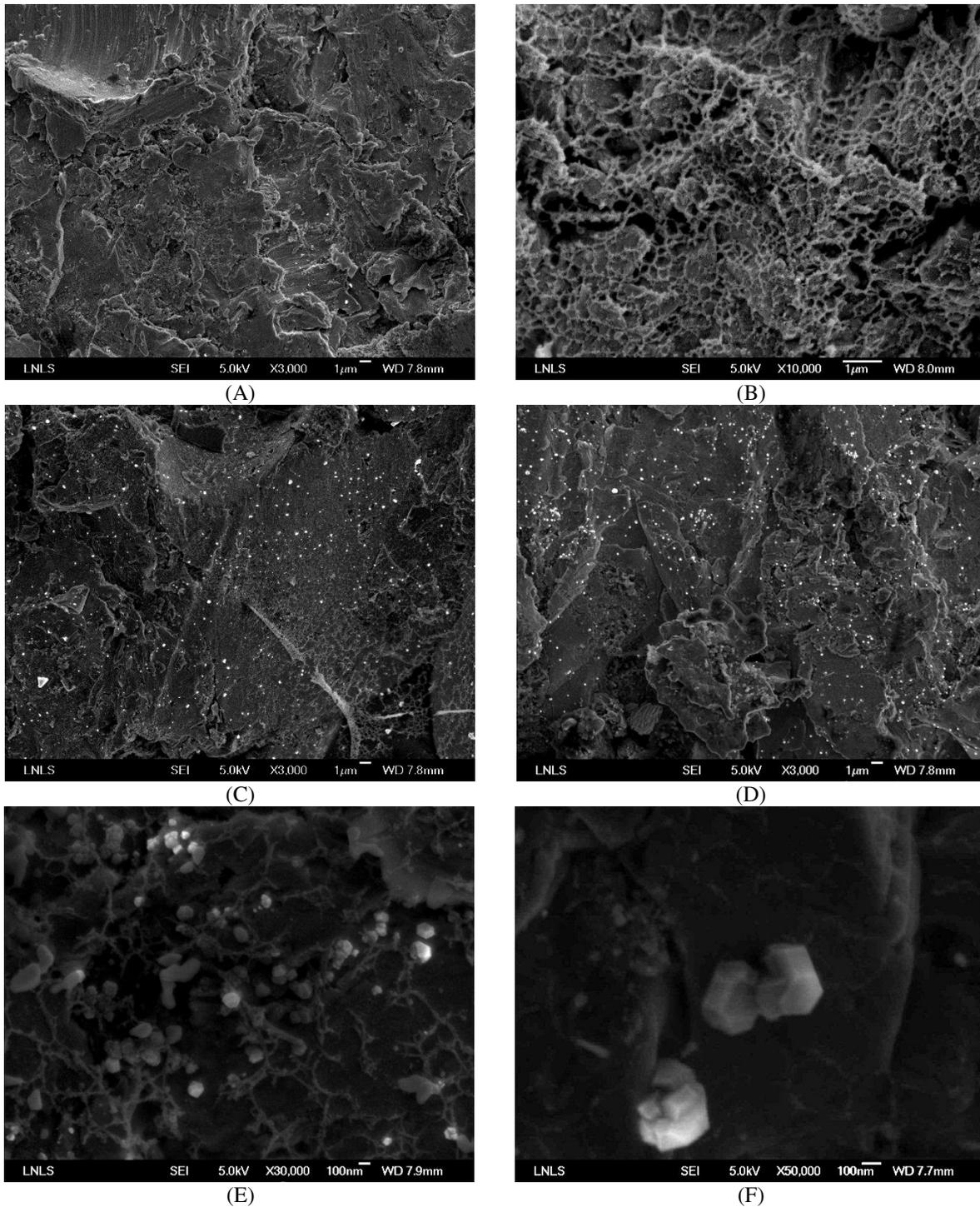
Na Figura 3.2 é apresentada a topografia típica dos substratos jateados (os mais utilizados). A rugosidade dos substratos foi medida empregando um perfilômetro e os valores variaram de 48 Å a 90 nm, entre substratos polidos e jateados, respectivamente.

### **3.1.1.2. Aumento da nucleação inicial**

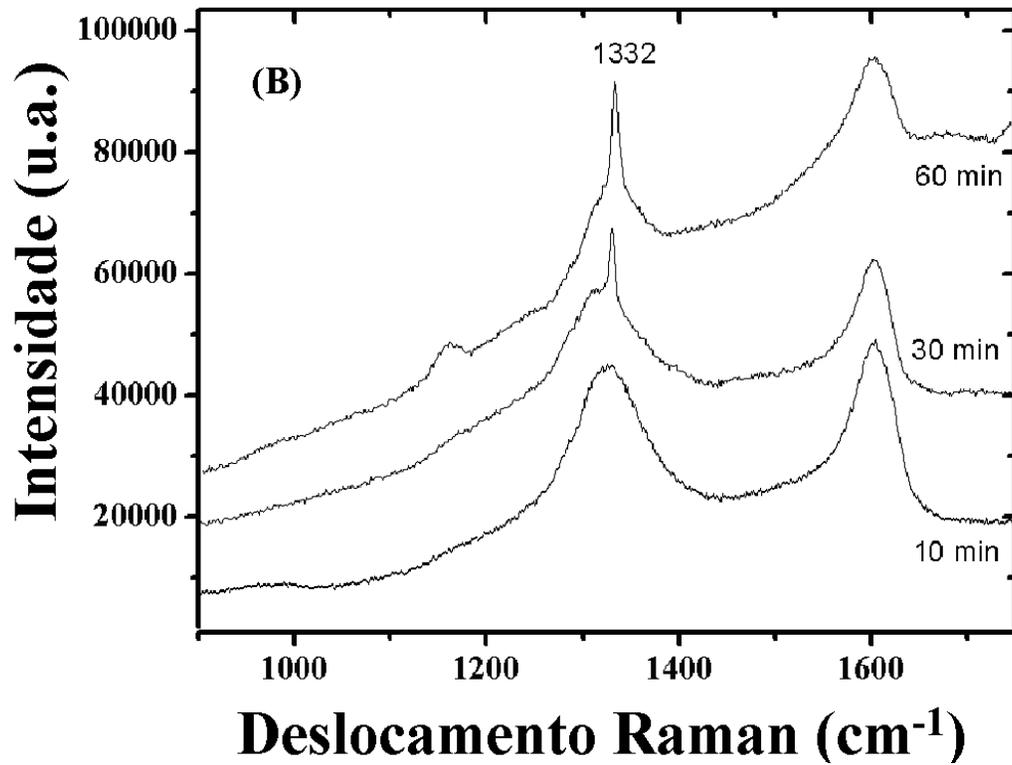
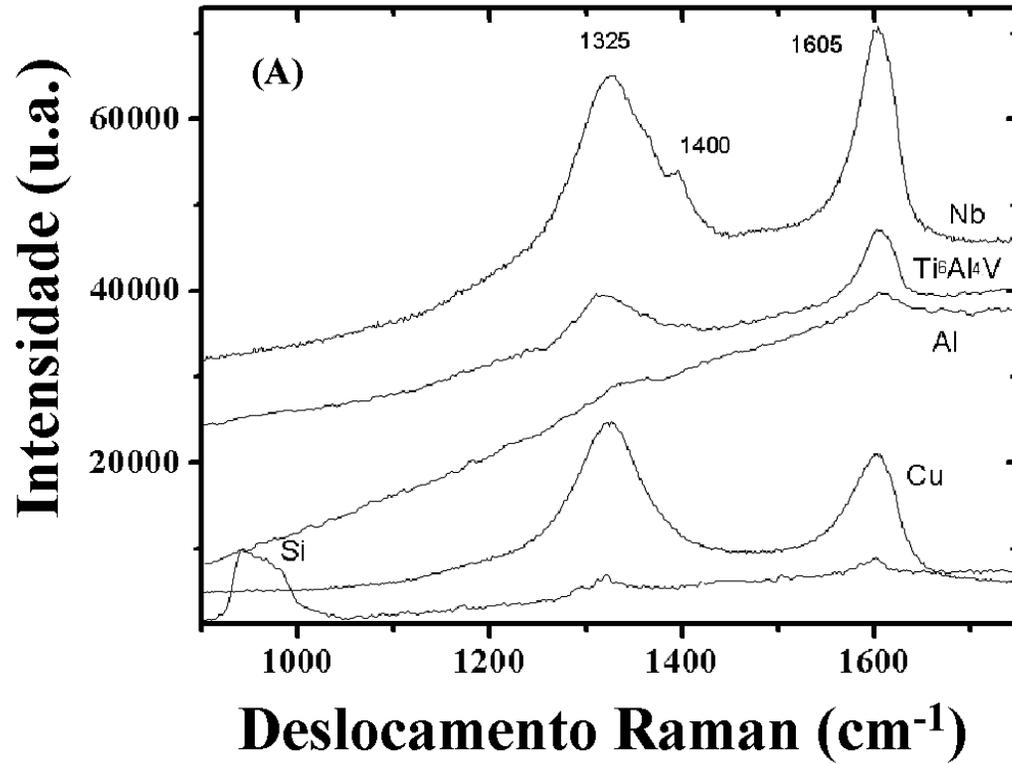
Na Figura 3.3 (A-F) são apresentadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos estágios iniciais de formação de diamantes CVD sobre substratos de nióbio jateado e limpo em banho ultra-sônico com acetona. As amostras foram depositadas por 10 min sob condições de deposição de MCD sendo que em (A) não foi empregado tratamento adicional; em (C) óleo de mamona e (D) polianilina, foram colocados sobre o substrato. Observa-se nitidamente o efeito benéfico da utilização de produtos que apresentam cadeias longas de carbono na nucleação inicial do diamante, quando compara-se as micrografias da Figura 3.3 (A,C,D). Pequenos grãos de diamantes são formados entre nanoestruturas a base de carbono ao longo de todo substrato. A Figura 3.3 (E) é uma ampliação dos pontos claros da Figura 3.3 (C). Observa-se a evolução rápida no tamanho das nanopartículas de diamante comparando (E) após 10 min de deposição e (F) após 30 min de deposição sob condições de preparação de diamante microcristalino. Todavia, em ambos os casos testados de aumento da nucleação inicial com óleo de mamona e polímero polianilina, os grãos de diamante formados apresentam densidade superficial relativamente baixa.

Ainda, na Figura 3.3 (B) é apresentada imagem da morfologia típica de amostra que sofreu pirólise do óleo de mamona a 300 °C sobre substrato de nióbio jateado e limpo. Com a pirólise do óleo de mamona, são formadas pequenas partículas e redes a base de carbono que favorecem o surgimento dos grãos de diamante. A utilização de outras substâncias que possuem

cadeias longas de carbono pode apresentar resultados semelhantes, como observado empregando-se polianilina.



**Figura 3.3:** Imagens SEM dos estágios iniciais de formação de diamantes CVD -10 min sob condições de deposição de MCD- sobre substratos de nióbio jateado e limpo sendo em (A) sem tratamento adicional; (C) com óleo de mamona e (D) com polianilina. Em (B) imagem da pirólise do óleo de mamona a 300 °C sobre substrato de nióbio jateado e limpo. Evolução do crescimento do grão: 10 min de deposição (E) e 30 min em (F).



**Figura 3.4:** Espectros Raman de (A) pirólise do óleo de mamona sobre diversos substratos e (B) evolução das hibridizações do carbono ao longo do processo de deposição e crescimento de diamante microcristalino com nucleação inicial facilitada por pirólise do óleo de mamona.

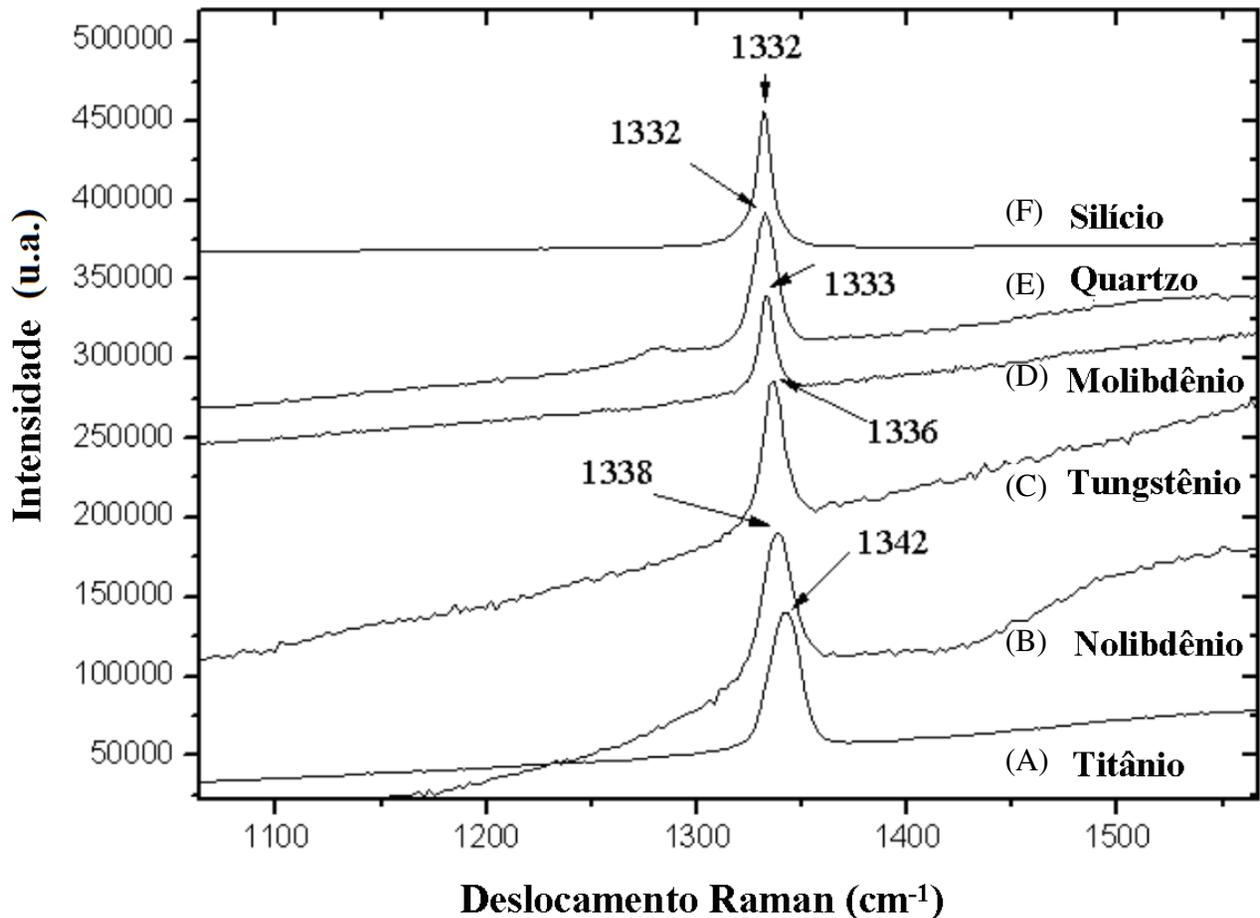
Espectros Raman foram tomados para avaliar a hibridização do carbono dessas nanoestruturas formadas como resultado da pirólise do óleo de mamona, bem como acompanhar sua evolução ao longo do período de deposição. Na Figura 3.4 (A,B) são apresentados espectros Raman das amostras (*spot size* ~ 3  $\mu\text{m}$ ) preparadas por pirólise do óleo de mamona sobre nióbio, liga de titânio, alumínio, cobre e silício (A); e da evolução da hibridização do carbono ao longo do processo de deposição e crescimento de diamante microcristalino com nucleação inicial facilitada por pirólise do óleo de mamona (B). Das análises da Figura 3.4, observa-se que alguns materiais como nióbio, cobre e liga de titânio são benéficos à formação das nanoestruturas de carbono (Fig 3.4 A). O cobre não foi mais muito explorado devido à baixa aderência do diamante sobre este material [125-129]. Da Figura 3.4 (B) pode-se afirmar que a banda centrada em 1325  $\text{cm}^{-1}$  contém carbono  $\text{sp}^3$  de nanopartículas de diamante (1-100 nm) isoladas [124,130,142] e após 10 min já pode ser encontrado o pico típico do diamante natural em (1332  $\text{cm}^{-1}$ ).

### **3.1.1.3. Análise de hibridização do carbono, identificação de estresses e avaliação da homogeneidade dos filmes**

As análises Raman foram realizadas sobre toda a extensão dos filmes seja longitudinal ou radialmente, assim como em profundidade para estudar a qualidade dos diamantes e a distribuição do estresse residual mecânico nos filmes. Análise qualitativa da fração de hibridização do carbono, defeitos e distorções na rede cristalinas foram realizadas. As medidas Raman foram tomadas após diferentes tempos de deposição. De maneira geral, os filmes apresentaram boa uniformidade em toda sua extensão, mesmo que estresses localizados tenham sido detectados. O estresse termomecânico esteve também sempre presente no eletrodo e foi mais ou menos intenso dependendo do material do substrato. A Figura 3.5 apresenta espectros Raman

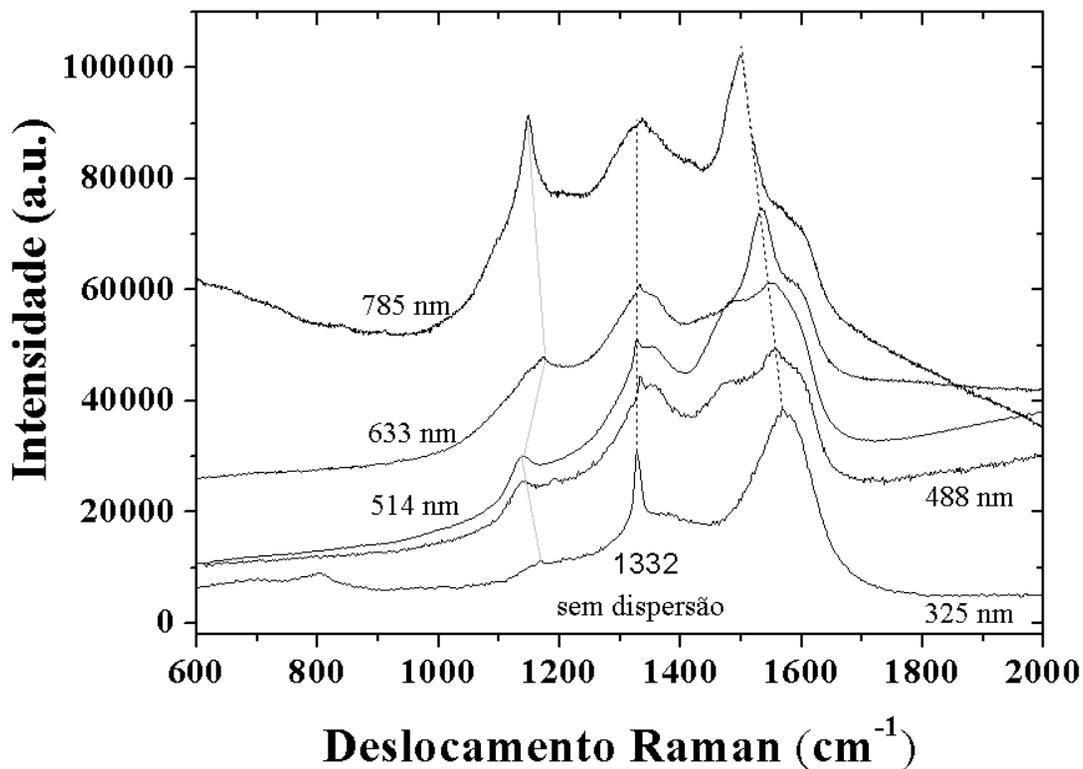
da superfície de diamante, depositados sob condições similares sobre cilindros de (A) titânio, (B) nióbio, (C) tungstênio, (D) molibdênio, (E) quartzo e (F) silício. A posição do pico Raman é evidenciada e varia de 1332 a 1342  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estresse residual mecânico.

Do acompanhamento desde os instantes iniciais da deposição do diamante ao seu crescimento, observa-se que a posição do pico Raman se mantém estável (em 1332  $\text{cm}^{-1}$ ) enquanto o filme não coalesce, mas posteriormente, o estresse emerge quando o eletrodo é desaquecido. A posição do pico dependerá do material do substrato, por conta do estresse de compressão.



**Figura 3.5:** Espectros Raman típicos de filmes de diamantes microcristalinos como depositados sobre substratos cilíndricos ( $\phi = 6 \text{ mm}$ ) de: (A) titânio, (B) nióbio, (C) tungstênio, (D) molibdênio, (E) quartzo e (F) silício. Linha azul (488 nm) foi utilizada para produção dos espectros.

A intensidade do efeito Raman para materiais a base de carbono é dependente do comprimento de onda ( $\lambda$ ) que propicia o fenômeno. Em outras palavras, a seção de choque do laser para hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$  depende de  $\lambda$ . Assim, nesse estudo foram tomados espectros Raman com laser de diferentes comprimentos de onda, desde ultra-violeta passando pelo visível até o infravermelho próximo. Mais precisamente, foram utilizados lasers de: 325 nm (linha ultravioleta), 488 nm (linha azul), 514 nm (linha verde), 633 nm (linha vermelha) e 785 nm (linha infravermelha). Na Figura 3.6 são apresentados espectros Raman obtidos por diferentes linhas de lasers. Os espectros foram tomados da superfície de uma amostra bastante homogênea de diamantes nanocristalinos depositados sobre substrato de silício. Observa-se que os espectros derivados de diferentes linhas de lasers apresentam diferentes traçados. A dispersão ocorreu apenas em alguns picos e bandas centrados por volta de 1170 e 1570  $cm^{-1}$ .



**Figura 3.6:** Espectros Raman típicos de amostra de diamantes nanocristalinos depositados sobre silício. Linhas de lasers desde ultravioleta até infravermelho foram utilizadas para excitação, ressaltando diferentes hibridizações do carbono e a dispersão ou não dos picos e bandas

Os espectros Raman usando a linha no infravermelho próximo não são comumente utilizados para a caracterização do diamante devido a sua baixa identificação das hibridizações  $sp^3$ . Todavia, essa ferramenta torna-se muito importante, pois apresenta grande capacidade de detecção de hibridizações  $sp^2$  nas ocasiões em que se identificam as bandas e os picos centrados, por exemplo, em 1090 e 1300  $cm^{-1}$ , que por vezes são ofuscados em outras linhas.

Já os espectros excitados pela linha vermelha (633 nm) mostram o pico típico do diamante sobreposto a outras bandas. Os espectros obtidos empregando laser de 514 ou 488 nm mostram o pico típico do diamante, mesmo existindo forte luminescência. As hibridizações  $sp^3$  tem maior secção de choque para estas linhas de comprimento de onda menor. Mesmo assim, as hibridizações  $sp^2$  possuem secção de choque de até 50 vezes para a ocorrência do fenômeno do que para as hibridizações  $sp^3$  [137].

A posição do pico típico do diamante centrado em 1332  $cm^{-1}$  não é deslocada com as diferentes energias de excitação, entretanto, a sua intensidade é aumentada quando se utiliza energias maiores (menores comprimento de onda), como reportado por H. Kuzmany *et al.* (2004) [138]. Contudo, a dispersão da banda G (1500-1600  $cm^{-1}$ ) é notável, por se constituir de carbono amorfo.

O comportamento físico do pico G para o grafite é radicalmente diferente daquele para os carbonos amorfos. Mesmo que acidentalmente tais substâncias tenham a mesma posição em algum tipo de energia de excitação, o pico da grafite não dispersa quando esta varia, o mesmo ocorre com o diamante. Entretanto, o pico da grafite nanocristalina dispersa suavemente quando a energia de excitação está fixada, devido à atividade dos fônons confinados [110,115,139].

O pico G dispersa somente se for constituído de carbono amorfo (maior nível de desordem da grafite cristalina), pois há maior gama de configurações de diferentes bandas

proibidas e de diferentes modos fônons. Em materiais como a grafite nanocristalina constituídos apenas de anéis  $sp^2$ , a banda G satura até  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ [140].

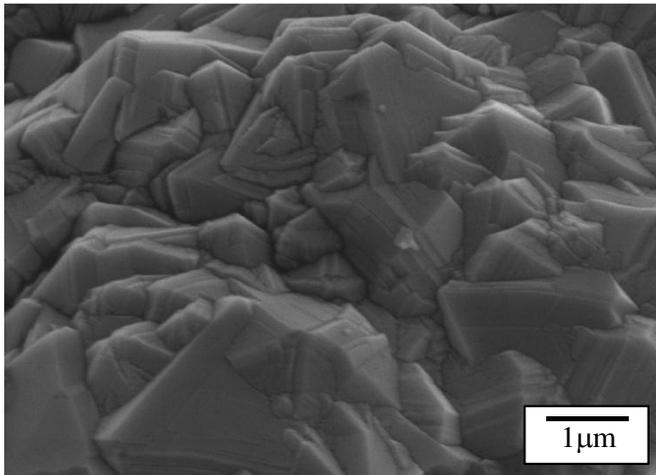
Mesmo que a espectroscopia Raman seja uma ferramenta muito poderosa para caracterização de materiais diamantíferos, fazem-se necessárias outras técnicas complementares para uma caracterização detalhada das amostras. A microscopia eletrônica de varredura (SEM) é uma destas técnicas e os resultados obtidos a partir dela serão discutidos a seguir.

#### **3.1.1.4. Estudo morfológico geral**

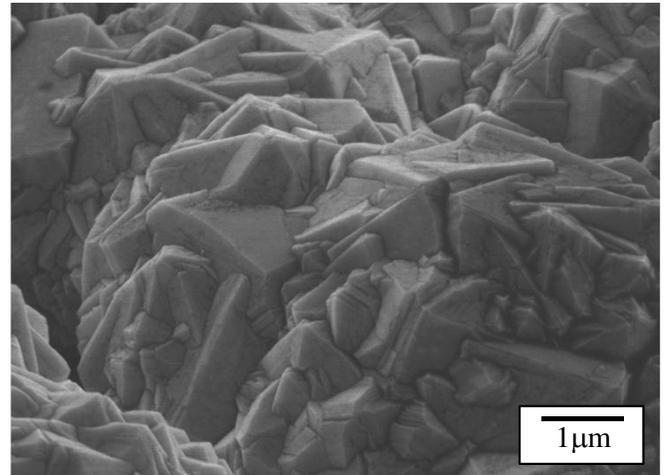
Com a técnica SEM foi possível acompanhar as etapas de nucleação; identificar trincas e delaminações, inclusive nanométricas na estrutura do crescimento do filme (colunar ou de re-nucleação); revelar defeitos; estudar a uniformidade e homogeneidade dos filmes, bem como o efeito do estresse sob a morfologia dos grãos de diamante e, não menos importante, averiguar a reprodutibilidade do processo.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram registradas ao longo de toda extensão dos filmes, longitudinal e radialmente, após diferentes estágios da deposição dos filmes. Na Figura 3.7 são apresentadas imagens da morfologia típica de filmes de diamantes CVD microcristalinos sobre diferentes substratos. As imagens revelam que foram encontrados grãos majoritariamente piramidais com face triangular  $\langle 111 \rangle$  e com arestas que variam de 1 a  $60 \mu\text{m}$ .

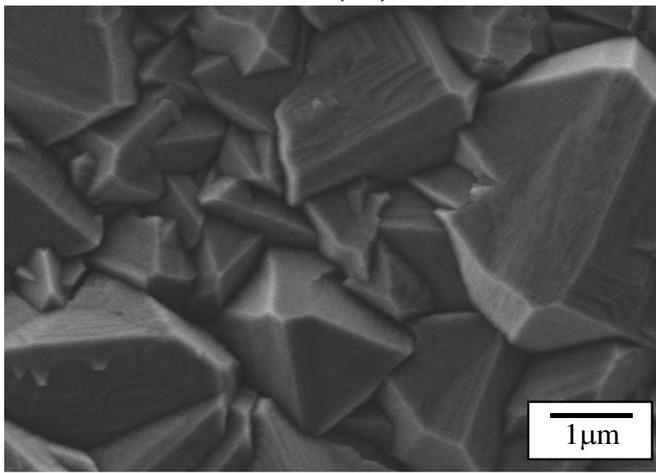
A diferença entre o tamanho médio dos grãos decorre de pequenas diferenças entre os parâmetros experimentais de crescimento e a influência do substrato. Os causadores dessas diferenças podem ser o percentual de vapores precursores no fluxo total de entrada no reator, a rede cristalina do material do substrato e a distância entre os filamentos e o substrato.



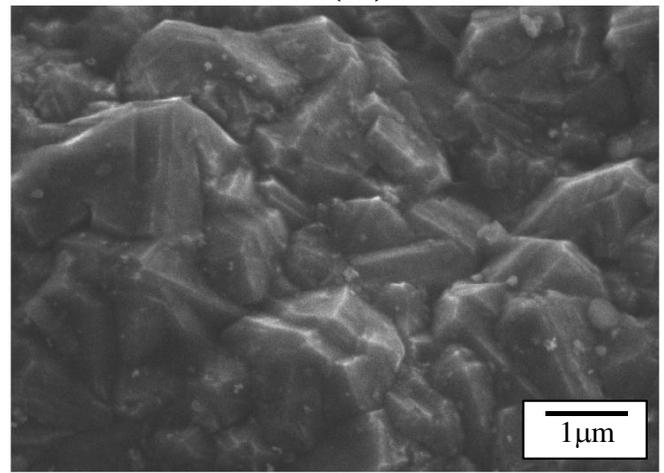
(A)



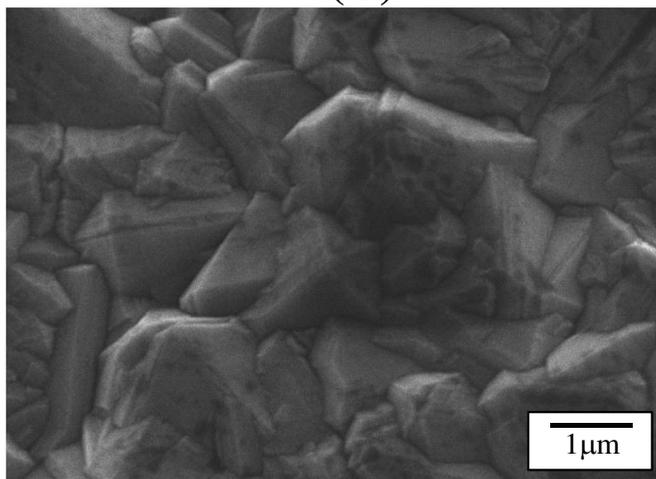
(B)



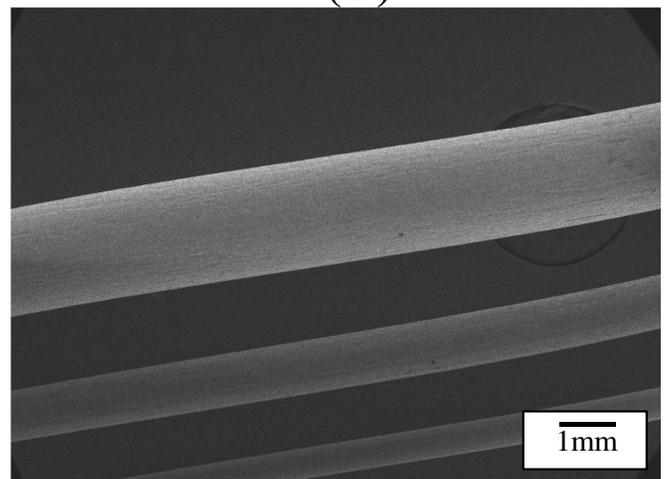
(C)



(D)



(E)



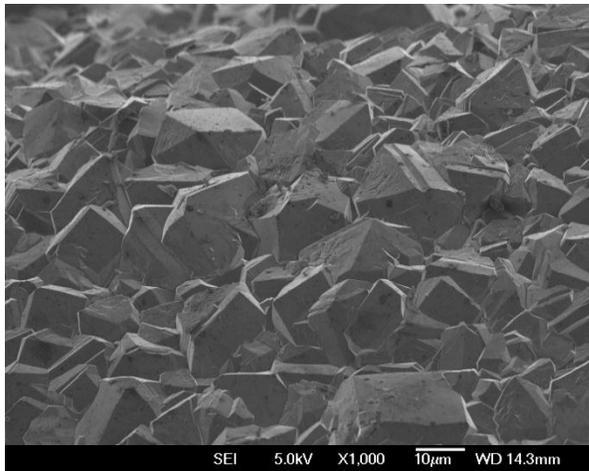
(F)

**Figura 3.7:** Micro-morfologias típicas de filme de diamantes microcristalinos como depositados sobre substratos de diferentes materiais (A) titânio, (B) quartzo, (C) silício, (D) molibdênio, (E) nióbio e (F) tungstênio.

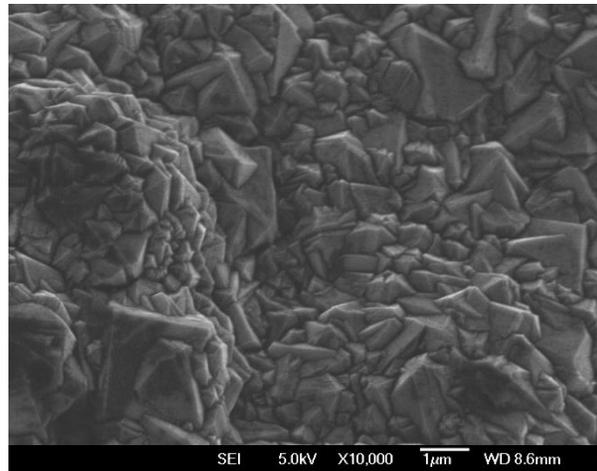
Os testes evidenciaram que há uma condição ótima para deposição de diamante microcristalino, conforme descrito nos procedimentos experimentais do Capítulo II. O estudo demonstrou, ainda, que a temperatura e composição dos gases precursores são determinantes na formação dos grãos de diamante. Crescimentos com temperaturas inferiores à considerada ótima e a inserção muito elevada de vapores da solução alcoólica boretada privilegia a formação de grãos ligeiramente menores, até a perda do facetamento. A diminuição da temperatura e o aumento da concentração de precursores promovem um forte processo de re-nucleação e privilegiam a hibridização  $sp^2$  do carbono.

Na Figura 3.8 é apresentado o efeito da diminuição da temperatura e do aumento da concentração de precursores gasosos na morfologia dos diamantes CVD. Com concentrações entre 5 e 10% do fluxo total de vapor de etanol e com potência dos filamentos por volta de 610 W, o crescimento colunar (diamante microcristalino) foi observado nas Figs. 3.8 (A) e (B). O processo de re-nucleação (nanodiamante) foi identificado (Figs. 3.8 (C) e (D)) quando as concentrações foram de até 15 % da solução de entrada de etanol, com potência dos filamentos entre 550 e 480 W. Concentrações superiores a 20 % do fluxo total de vapor de etanol e potência dos filamentos inferior a 480 W resultaram em nanoestruturas de carbono e deposições de DLC, como pode ser visualizado nas Figs. 3.8 (E) e (F).

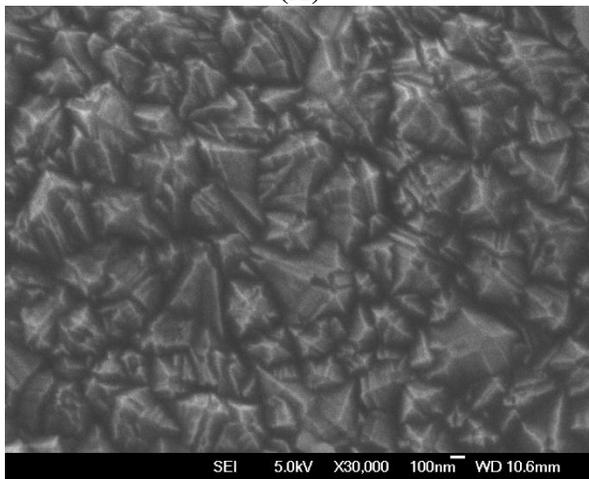
As imagens por SEM da superfície dos filmes foram importantes para se conhecer o formato, o tamanho dos grãos de diamante que constituem um determinado filme policristalino, a presença de possíveis trincas, camada intermediária e estruturas de crescimento. Na Figura 3.9 são apresentadas imagens que evidenciam (A) a presença de trincas na superfície do filme e (B) a estrutura colunar de crescimento.



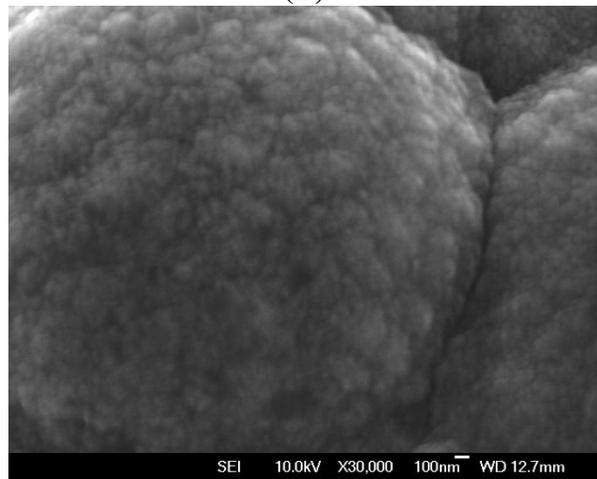
(A)



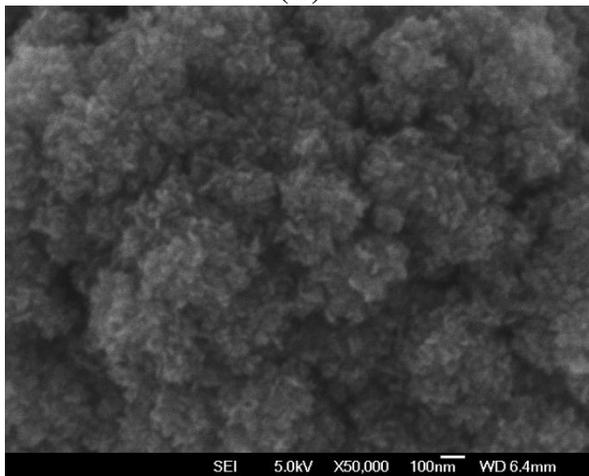
(B)



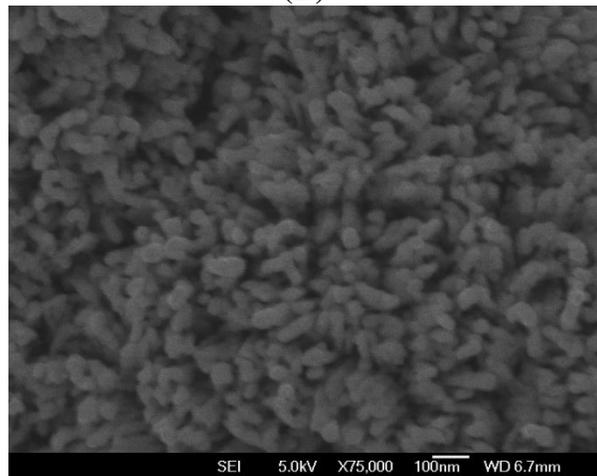
(C)



(D)

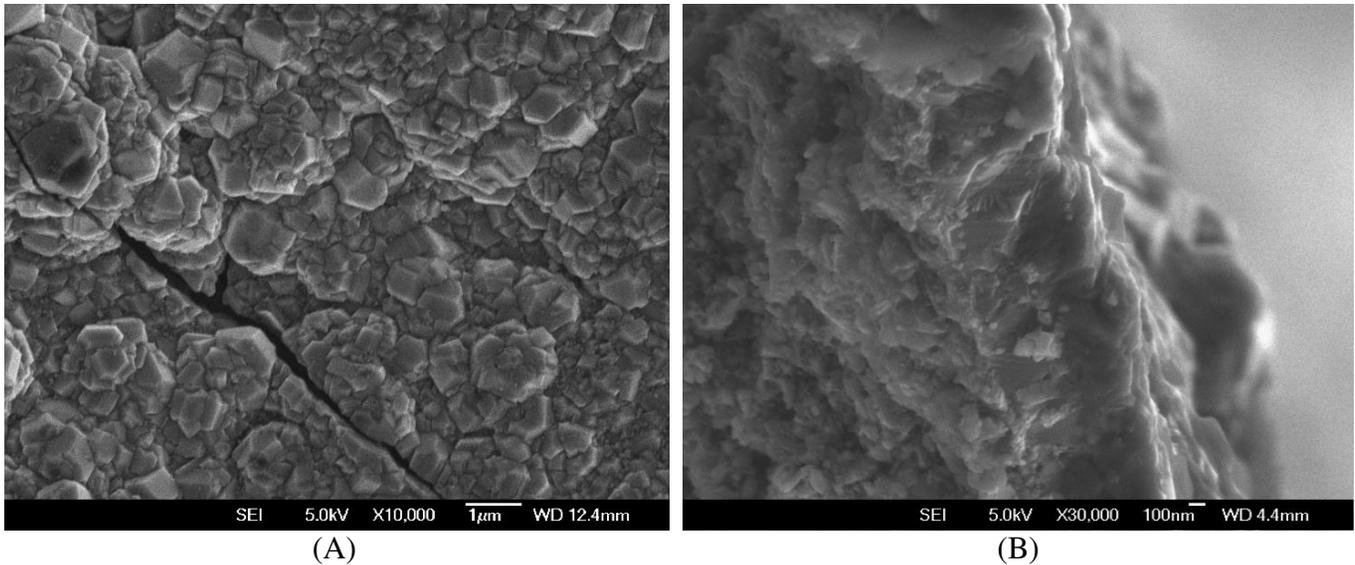


(E)



(F)

**Figura 3.8:** Efeito da diminuição da temperatura e aumento da concentração de precursores na morfologia das amostras. A potência dos filamentos variou de 610-400 W e a concentração de 5-20 % do fluxo total de entrada sendo solução alcoólica borexada. As micro-morfologias são apresentadas em diferentes ampliações (1000-75000×).



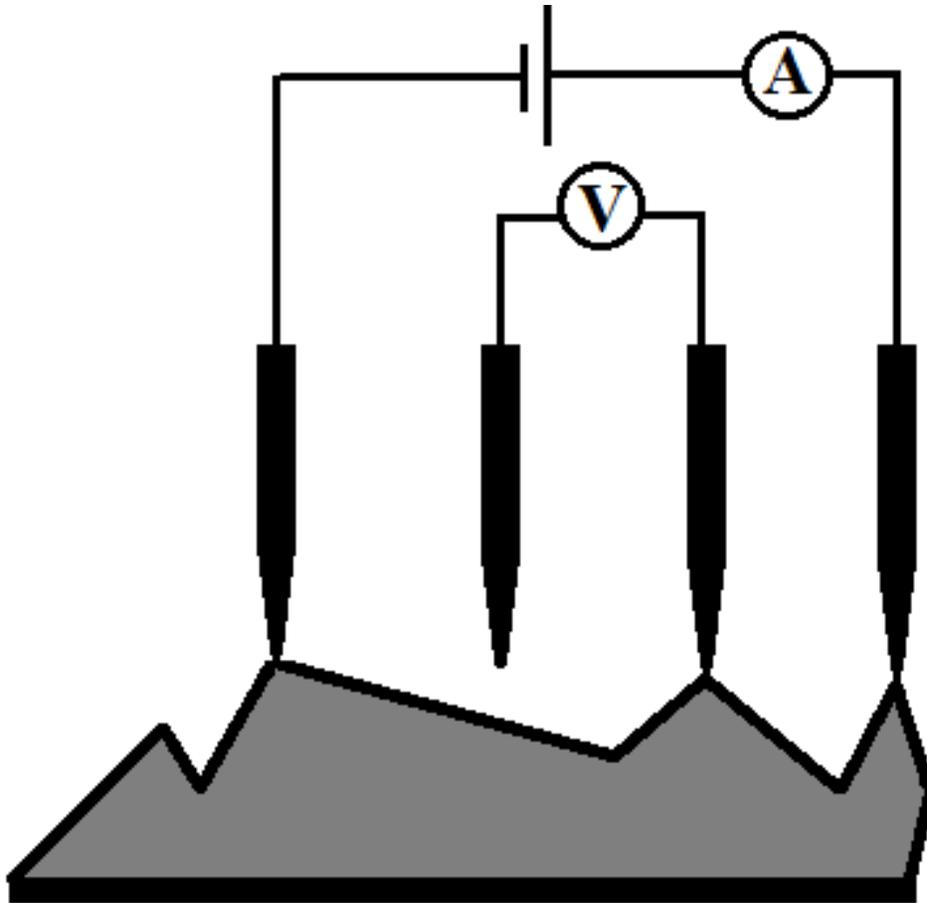
**Figura 3.9:** Morfologia típica de filmes de diamante com (A) trincas e (B) de estrutura colunar e camada intermediária.

Desta forma, a microscopia eletrônica de varredura foi um imprescindível instrumento para as análises morfológicas, uma vez que possibilitou verificar a homogeneidade longitudinal e radial, a aderência ou não entre as partes, a presença de trincas, e a rugosidade, por vezes da mesma ordem de grandeza que a rugosidade da superfície do substrato.

### 3.1.1.5. Análise de condutividade elétrica

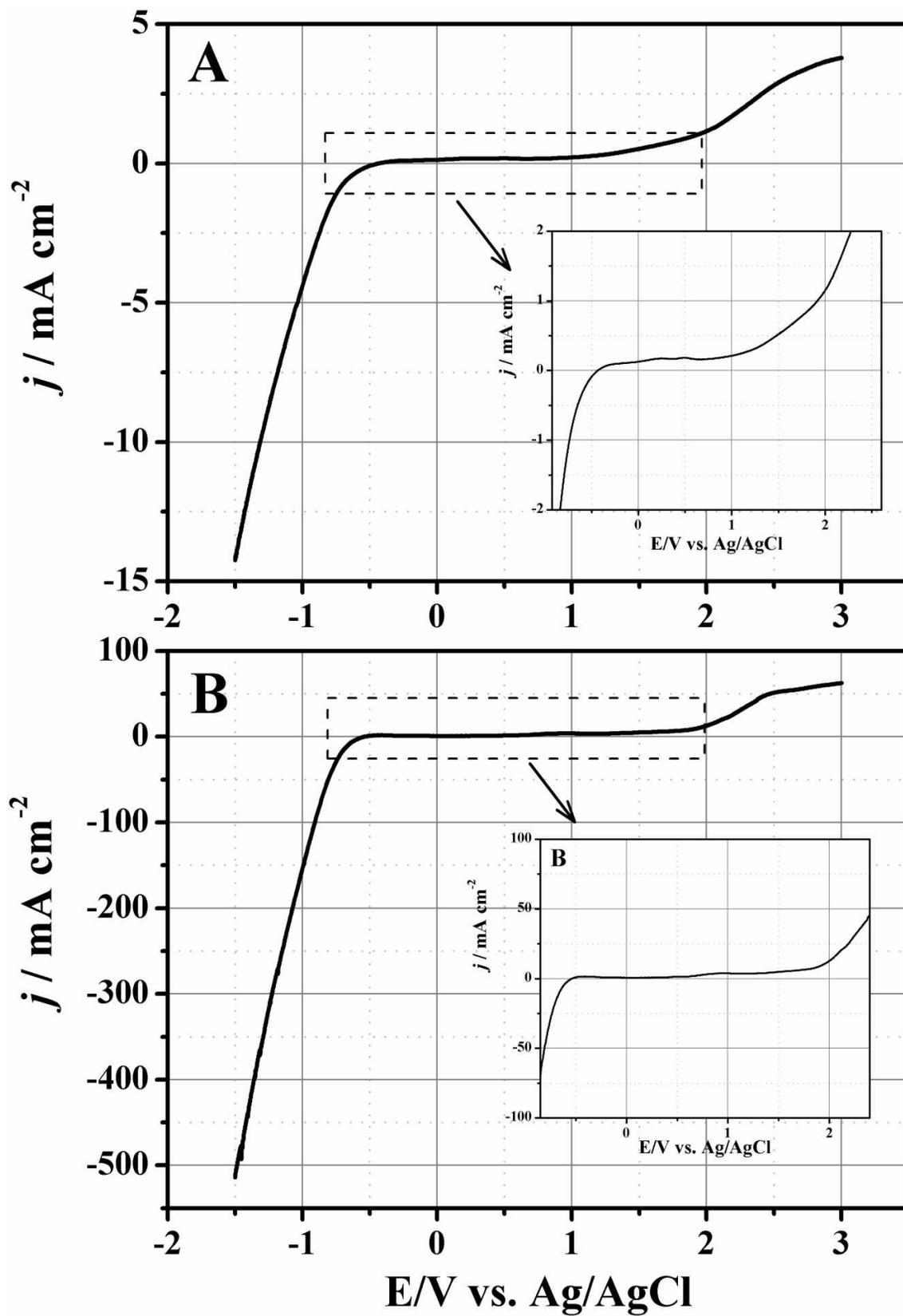
As medidas de resistividade elétrica à temperatura ambiente nos materiais diamantíferos foram realizadas utilizando sistema de 4 Pontas de Prova. As resistividades ( $\rho$ ) das amostras variaram de  $4,5 \times 10^{-6}$  a  $8 \times 10^{-2} \Omega \text{ m}$ , onde um dos extremos é comparável a bons condutores como o ouro ( $2 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ ) e cobre ( $6 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ ). Apesar dos aparentes bons resultados, as medidas através da técnica de 4 Pontas não são plenamente confiáveis. Durante as análises, não é possível garantir que todas as 4 pontas estejam em bom contato simultâneo com a superfície do filme policristalino CVD. A Figura 3.10 representa esquematicamente o método de 4 Pontas aplicado aos filmes de diamante. Em contrapartida, os valores obtidos são indicadores semi-quantitativos importantes, possibilitando visualização geral da resistividade das amostras. Ensaio

eletroquímicos utilizando potenciostato e eletrodos de referência corroboram com o estudo ajudando melhor caracterizar os eletrodos de diamante.



**Figura 3.10:** Representação esquemática do método de 4 Pontas aplicado na medida de resistividade de filmes policristalinos de diamante CVD, evidenciando possível distorção no resultado da medida.

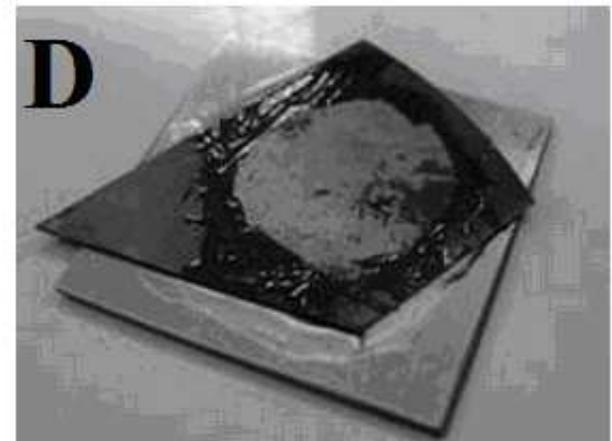
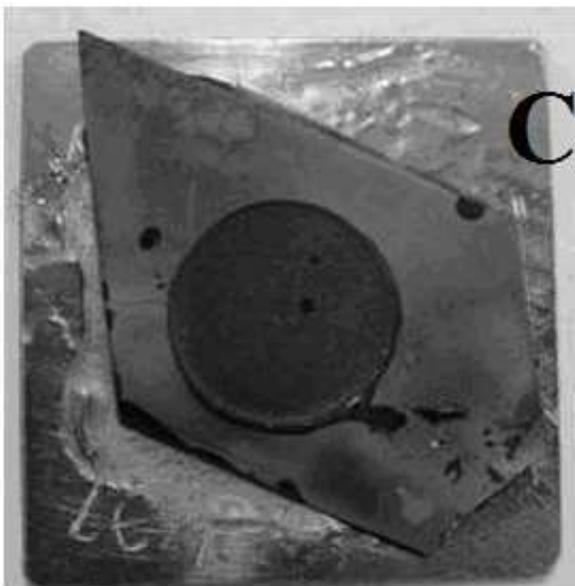
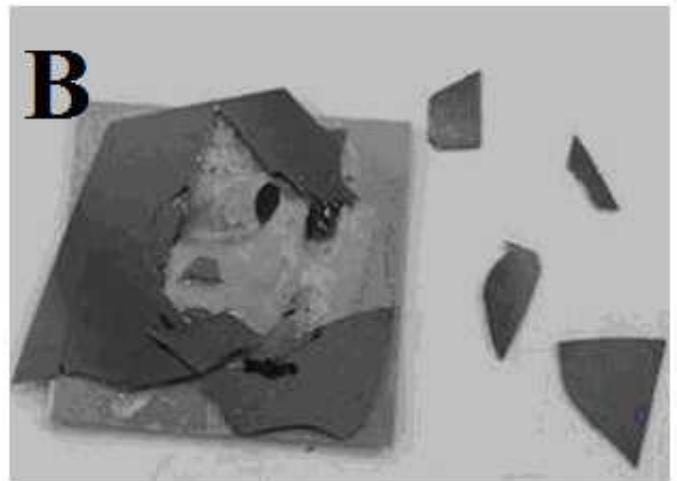
Na Figura 3.11 é apresentada a janela de potencial típica do eletrodo de nióbio revestido com diamante dopado com boro (Nb/BDD). Nos eletrodos de diamante cilíndricos, em geral, a reação de desprendimento de hidrogênio começa em  $-1,5$  V e a de oxigênio em  $2,5$  V utilizando eletrodo de referência Ag/AgCl em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% v/v. Esta janela de potencial do eletrodo de diamante cilíndrico é comparável aos melhores resultados apresentados na literatura, sendo inclusive muito superior a qualquer outro eletrodo não diamantífero que se conhece até o momento.



**Figura 3.11:** Janela de potencial típica dos eletrodos cilíndricos de diamante dopados com boro preparados sobre substrato de (A) silício e (B) nióbio

### 3.1.1.6. Análise de aderência, dureza, rigidez e do módulo de elasticidade

A aderência do filme de diamante coalescido sobre o substrato durante aplicação eletroquímica é crucial para a integridade do eletrodo. A aderência dos filmes de diamante aos substratos de silício foi testada em ensaios de tensão (*pull-off test*) segundo a norma ASTM D-4541 [131].



**120 psi**

**Figura 3.12:** Imagens dos eletrodos de diamante submetidos a ensaios de aderência pelo método *pull-off*. Em (A) eletrodo fixo e colado no aparelho, (B) o substrato de silício não suportou a tensão e despedaçou sem que o filme fosse arrancado, (C) a cola *epoxi* não suportou e se soltou sem que o filme fosse arrancado e (D) o filme se soltou do substrato quando 120 psi foram aplicados.

Os eletrodos de diamante depositados sobre placas finas de silício foram preparados em condições similares as do processo típico para os eletrodos cilíndricos. Os ensaios foram feitos com a fixação da placa de silício no aparelho e com a colagem do diamante em um parafuso de  $1,5 \text{ cm}^2$ . O parafuso foi puxado, simultaneamente medindo-se a tensão, e detectando-se ou não o desprendimento do filme. Na Figura 3.12 (A-D) pode ser identificado o exemplo de: (A) montagem - eletrodo fixado e colado no aparelho, (B) caso típico em que o substrato despedaçou sem que o filme fosse arrancado, (C) padrão apresentado quando a cola *epoxi* se soltou sem que o filme fosse arrancado; e (D) imagem demonstra casos em que o filme se soltou do substrato. Estes testes foram realizados com doze eletrodos, e apenas dois tiveram os filmes arrancados tipicamente com tensão por unidade de área  $\sim 120 \text{ psi}$ . Nos demais, ou o substrato despedaçou, ou a cola epóxi não foi forte o suficiente e rompeu-se antes da remoção do filme da superfície do substrato.

Testes de aderência qualitativos foram realizados utilizando fitas adesivas, lixas, jato de água, jato de areia e riscagem com pontas. As fitas adesivas com alto poder de adesão ( $960 \pm 48 \text{ g}$ ) foram pressionadas contra os filmes de diamante e depois puxadas. A aderência do filme ao substrato mostrou-se sempre maior do que a aderência da fita ao filme, por isso, o teste não foi capaz de arrancar filmes de 90 % dos eletrodos.

Lixas de malha grossa (100 grãos por  $\text{cm}^2$ ) e de malha fina (1200 grãos por  $\text{cm}^2$ ) foram utilizadas para friccionar os filmes de diamante que encapsulavam os tarugos e os tubos. Inicialmente foram realizadas fricções manuais, que apesar de provocarem estragos, não foram capazes de remover os filmes.

Testes mais agressivos foram realizados fixando amostras em um mandril de furadeira. Foram utilizadas velocidades de 1300 e 2600 rotações por minuto pressionando suavemente as lixas de malhas finas e grossas sobre os substratos encapsulados. Nestes testes, os filmes se

soltaram parcialmente. Houve regiões dos filmes que não foram arrancadas mesmo depois de 5 minutos de fricção.

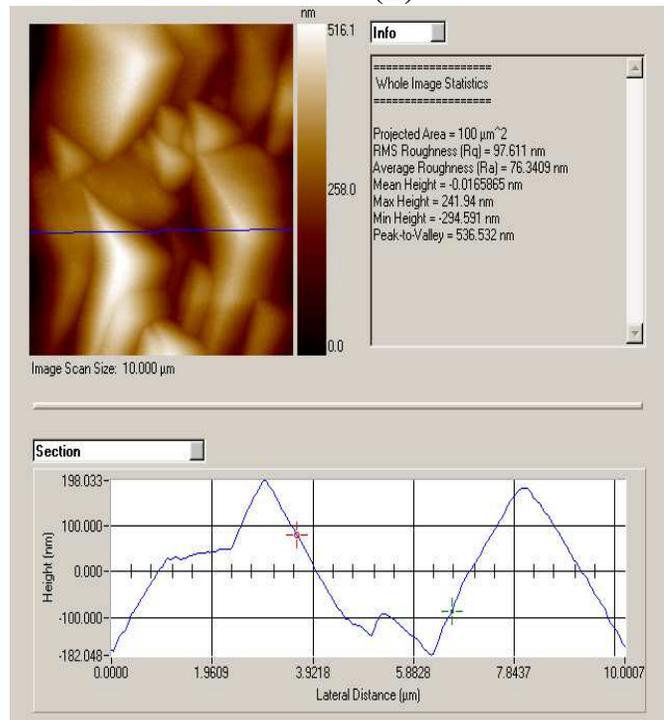
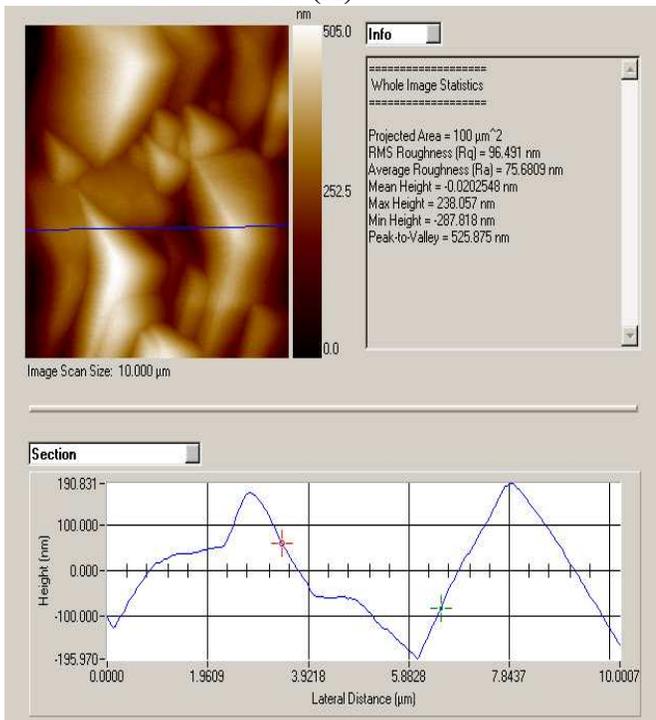
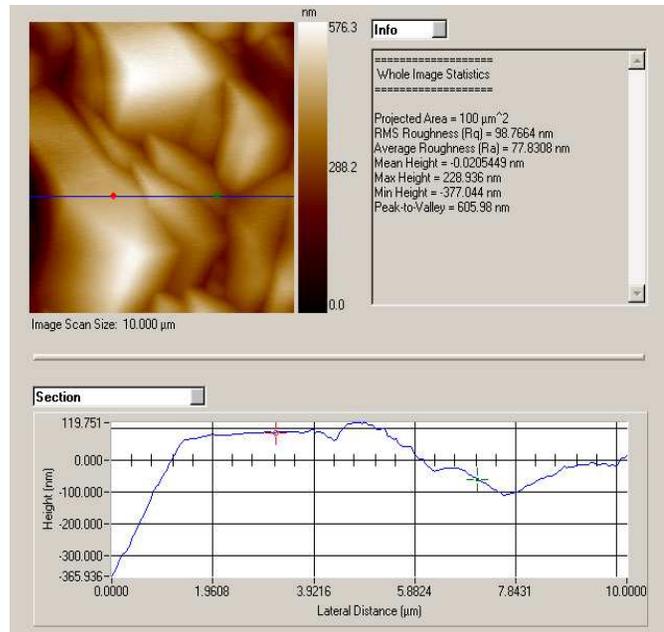
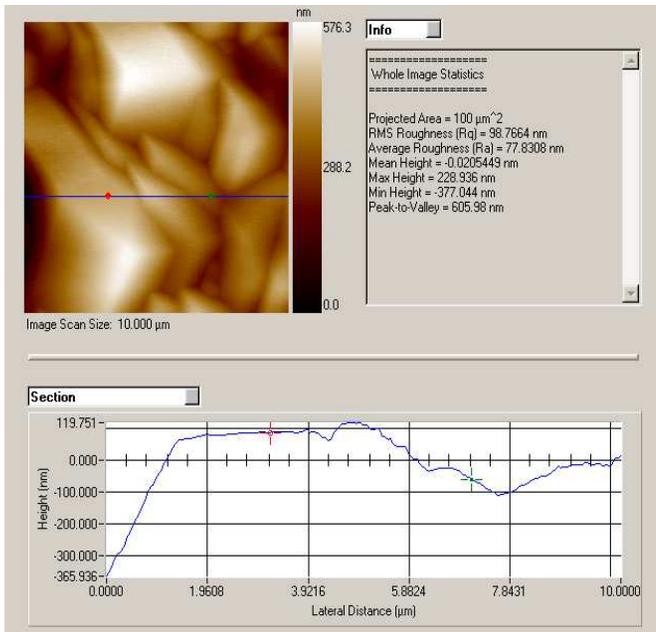
Um par de amostras foi atingido por jato de água de raio de 0,5 cm e fluxo de  $40 \text{ L min}^{-1}$  durante 10 minutos, e ambas não apresentaram trincas ou delaminações nos filmes de diamante. Testes mais severos foram feitos com jatos de areia que atingiram as amostras com 120 psi. Parte dos filmes foi arrancada imediatamente, outras partes demoram até alguns minutos para serem removidas por completo. O jateamento com grãos de aço mostrou-se extremamente destrutivo, levando em alguns casos a destruição do substrato.

As amostras anteriormente testadas foram também riscadas manualmente com pinças e fios de 560 micra de tungstênio. Nos casos em que o filme já estava delaminado, arrancar mais partes foi relativamente fácil; em contrapartida, os que se mantiveram íntegros continuaram resistentes, sendo extremamente difícil criar pequenos defeitos. Testes complementares de aderência podem ser obtidos por nanoindentação.

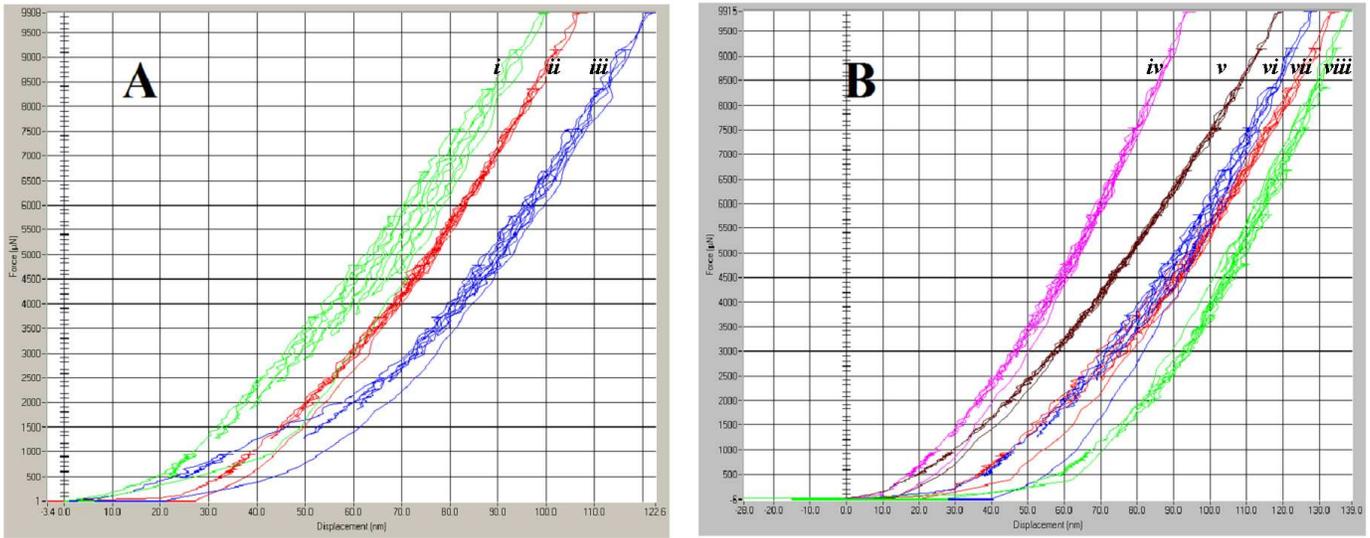
Nanoindentações foram realizadas na superfície dos filmes para verificar aderência, rigidez, dureza e módulo de elasticidade. Por conta da rugosidade das amostras, utilizou-se um microscópio de força atômica (AFM) eletrônico para localizar regiões de topografia menos acidentada. Essas amostras de diamante microcristalino apresentaram rugosidade por volta de 98 nm RMS (do inglês, *Root Mean Square*). Essa rugosidade é da mesma ordem de grandeza da rugosidade da superfície do substrato.

Na Figura 3.13 (A-D) são apresentadas as imagens das superfícies antes e após a indentação, os dados relativos à análise e um gráfico da altura/espessura do filme pelo seu comprimento lateral. Os gráficos mostram a visão da secção de corte lateral das morfologias analisadas. Com um indentador de diamante com ponta piramidal de área conhecida aplicou-se carga e descarga de até 10 mN perpendicularmente aos grãos de diamante nos pontos marcados

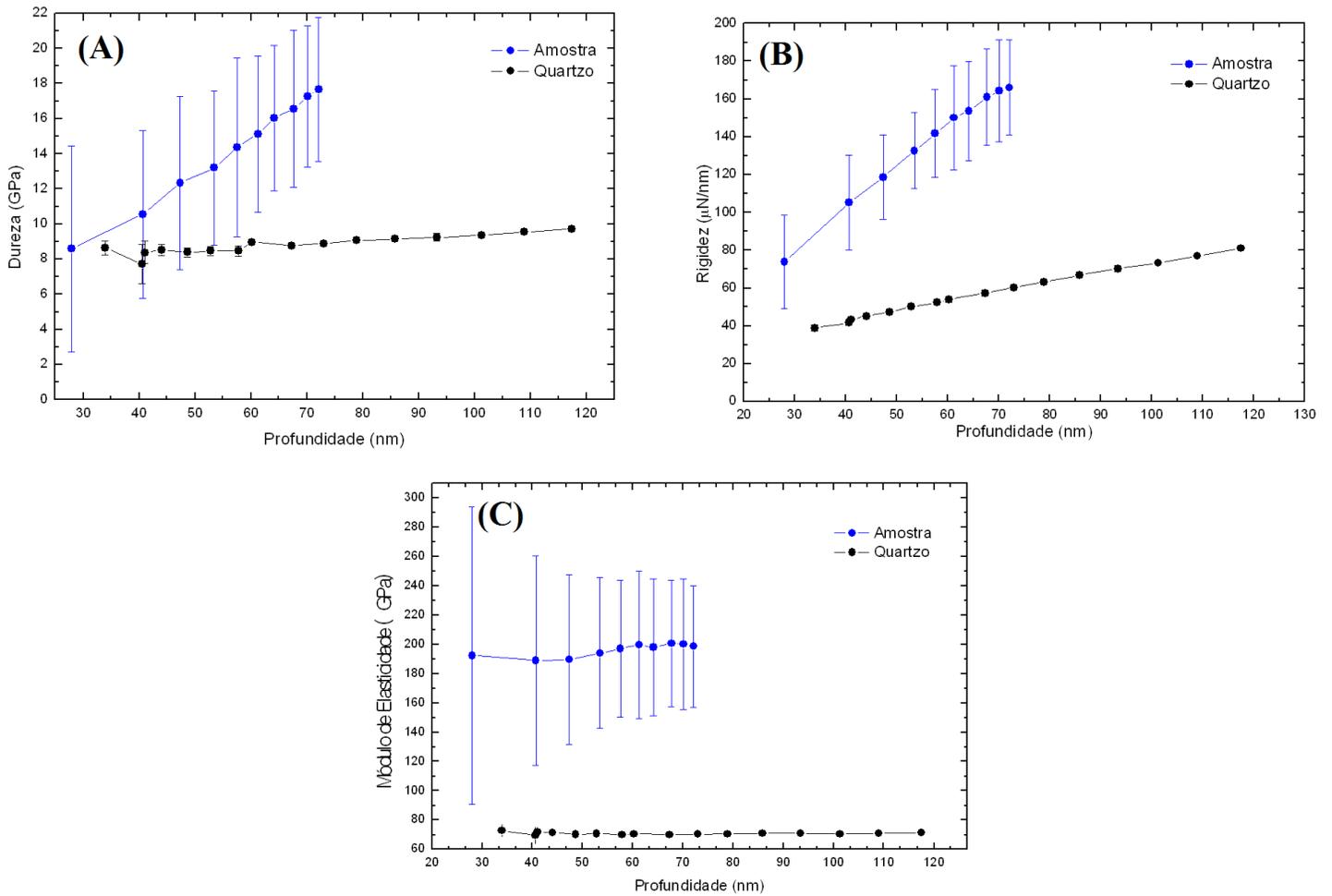
por (+). De acordo com as figuras, verifica-se que não houve danos nos grãos de diamante após a indentação.



**Figura 3.13:** Dados de imagens obtidas por AFM da indentação sendo: (A) e (C) antes da indentação; e (B) e (D) após da indentação. Em cada quadro encontram-se imagens da morfologia dos filmes microcristalinos, a estatística das imagens e um gráfico da altura do filme pelo seu comprimento lateral.



**Figura 3.14:** Curvas de carga e de descarga de força em relação ao deslocamento da superfície de oito amostras diferentes sendo 3 em (A) e 5 em (B)



**Figura 3.15:** Gráficos da (A) dureza, (B) rigidez e (C) módulo de elasticidade em relação a profundidade

Foram indentedos 30 pontos distintos e deles traçadas curvas de carga-deslocamento. Foram escolhidas 8 curvas e apresentadas na Figura 3.14 (A-B). Nota-se que na maioria dos casos a carga e a descarga de força estão praticamente sobre a mesma linha. As oscilações mais significativas são justificadas por possíveis escorregamentos da ponta do indentador no grão de diamante, o que certamente pertence ao erro da medida. Pelas curvas é possível calcular a rigidez mecânica, a dureza e o módulo de elasticidade como descrito na literatura [141].

A Figura 3.15 apresenta os gráficos da Dureza (A), da Rigidez (B) e do Módulo de Elasticidade em função da profundidade (C) e pode-se afirmar que a Dureza do diamante preparado foi de 22 GPa, a Rigidez 190  $\mu\text{N}/\text{nm}$  e o Módulo de Elasticidade de 300 GPa.

Das caracterizações dos filmes de diamantes observou-se que eles se assemelham aos diamante naturais, no que se refere que as propriedades mecânicas como as apresentadas na Figura 3.15. Houve aprimoramento da aderência dos filmes de diamante, por conta do aumento da rugosidade da superfície do substrato e da utilização do óleo de mamona. A dopagem com boro foi altamente benéfica para preparação de eletrodos de diamante semicondutores. Os substratos que se destacaram foram de nióbio e silício (tipo-p). As peculiaridades de cada eletrodo são apresentadas a seguir.

### **3.2. Particularidades das deposições sobre cada material de substrato**

O estudo das particularidades de cada material de substrato é de suma importância para concluir qual é o melhor para suportar o crescimento de filmes diamantíferos para a aplicação eletroquímica. Os substratos utilizados apresentaram pureza comercial e não foram submetidos a tratamento para purificação. Também é importante ressaltar que um dos objetivos deste trabalho foi obtenção de filme de diamante aderente ao substrato sem a utilização de camadas intermediárias preparadas por evaporação, implantação iônica ou *sputtering*. De maneira geral a

aderência do diamante ao substrato foi melhorada em todos os casos comparando com os primeiros revestimentos realizados.

A seguir, materiais testados para desempenhar tal tarefa serão apresentados, bem como os resultados das diferentes análises. O objetivo é encontrar os melhores substratos para filmes diamantíferos CVD, com a finalidade de serem empregados na degradação de compostos orgânicos persistentes.

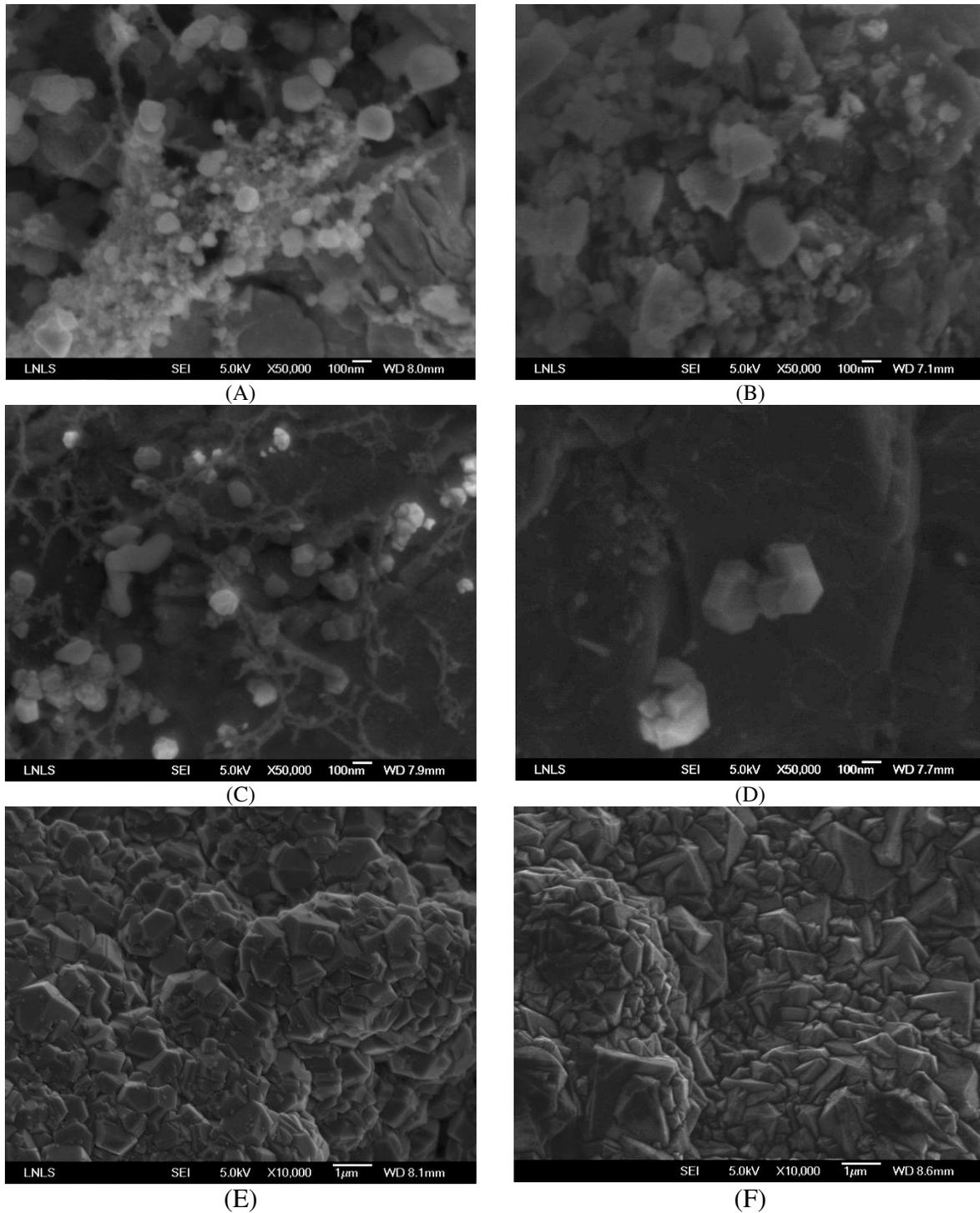
### **3.2.1. Nióbio (Nb)**

De todos os substratos testados para deposição de filmes BDD para fins eletroquímicos, o nióbio ganhou destaque devido às suas propriedades que são favoráveis para a formação do diamante e também devido à forte ligação química entre o filme e o substrato. Neste trabalho foram explorados revestimentos de tarugos de nióbio de 110 mm de comprimento e de diâmetro de 6 a 20 mm.

Os testes revelaram que a deposição e o crescimento do diamante sobre o metal é peculiar, pois os grãos de diamante são formados sobre o Nb em poucos minutos e a aderência entre as partes, depois do filme formado e coalescido, é alta. Carbetos de nióbio é um refratário extremamente resistente a corrosão e favorece a formação rápida de diamante. A taxa média de crescimento obtida também surpreendeu positivamente, pois alcançou valores próximos de  $\sim 3 \mu\text{m.h}^{-1}$ , isto é, pelo menos 2 vezes maior do que sobre o Si, sob mesmas condições de deposição.

O nióbio (Nb) é um metal de transição, tem alta temperatura de fusão (2750 K), o coeficiente de dilatação térmica é similar ao do silício, a condutividade térmica de  $0,53 \text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , a dureza é de 6 Mohs, a entalpia é baixa para formação de carbetos, a ligação com o carbono é forte (579 kJ/mol), e a rede cristalina é cúbica centrada no corpo. Tais propriedades chamaram a

atenção para o metal e um estudo sistemático da deposição do diamante sobre o nióbio foi conduzido.



**Figura 3.16:** Imagens SEM das morfologias típicas dos diamantes e nanoestruturas de carbono depositados sobre nióbio. Foram realizadas pirólises de (A) óleo de mamona e (B) óleo de mamona com pó de diamante HPHT. Observa-se formação de grãos de diamante em (C) e seus crescimentos em (D). Filmes de diamante coalescidos em (E) e (F).

Placas de Nb de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  jateadas e limpas em banho ultra-sônico com acetona receberam uma gota de óleo de mamona e foram inseridas no reator HFCVD para pirólise do óleo em atmosfera de hidrogênio. Foram estudados diferentes temperaturas de pirólise do óleo, tempo para elevação da temperatura, tempo de deposição, crescimento e o efeito de sucessivas pirólises.

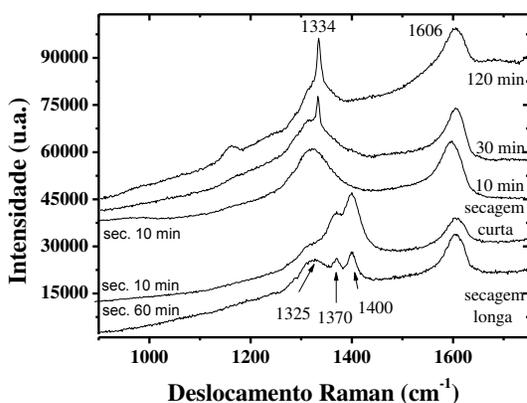
Na Figura 3.16 (A-F) são apresentadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de nióbio após pirólise. As escalas, as ampliações, a distância de trabalho e o potencial de excitação utilizados para obtenção da imagem estão especificados em cada uma delas. Em (A) observa-se a formação de nanoestruturas de carbono quando a temperatura de um substrato de Nb, com uma gota de óleo de mamona, foi elevada gradativamente por 10 min até  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura medida nas costas do substrato utilizando uma vareta de termopar).

Em (B), uma gota de óleo de mamona contendo 1 mg de pó de diamante misturado foi despejada sobre o substrato de nióbio e o mesmo procedimento de pirólise descrito em (A) foi conduzido. Na Figura 3.16 (B) observam-se nanoestruturas envolvendo o pó de diamante. Este pó foi preparado por detonação de monocristal de diamante HPHT pela *General Electric*<sup>®</sup>.

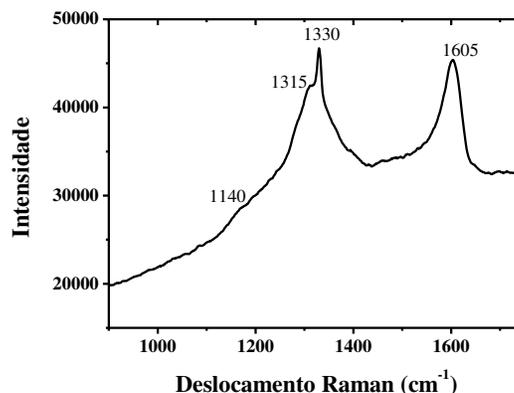
Em (C,D) também repete-se o processo de pirólise descrito em (A), contudo mantêm-se por 10-30 min a temperatura do substrato constante ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$  nas costas do substrato) em atmosfera rica em Hidrogênio (1 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2$ ). Em (C) observam-se grãos de diamante surgindo entre as nanoestruturas de carbono após 10 min de patamar de temperatura, e em (D) o patamar de temperatura foi de 30 min. Na imagem é possível verificar o crescimento típico dos grãos de diamante. Observa-se o aumento de 5 vezes do tamanho típico dos grãos em 20 min e praticamente o desaparecimento das nanoestruturas. Acredita-se que elas foram fontes de carbono para o crescimento dos grãos de diamante quando o hidrogênio atômico as decompuseram.

Nas imagens da Figura 3.16 (E) e (F) são apresentados filmes de diamante coalescidos típicos sobre o nióbio. Em (E) é apresentada a morfologia típica de um filme com grãos de

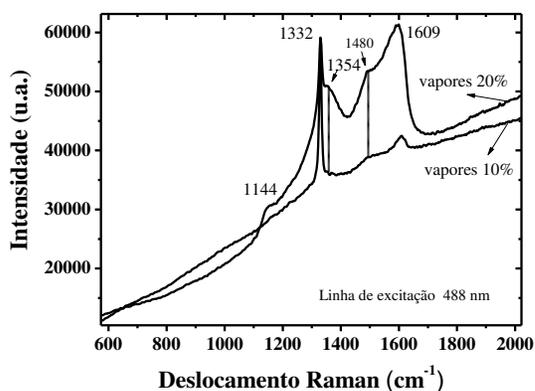
tamanho médio  $\sim 1 \mu\text{m}$  e facetamento majoritariamente  $\langle 100 \rangle$ , cúbico. A morfologia típica de um filme com grãos piramidais de tamanho médio  $\sim 1 \mu\text{m}$  e facetamento majoritariamente  $\langle 111 \rangle$ , octaédrico, é apresentada em (F).



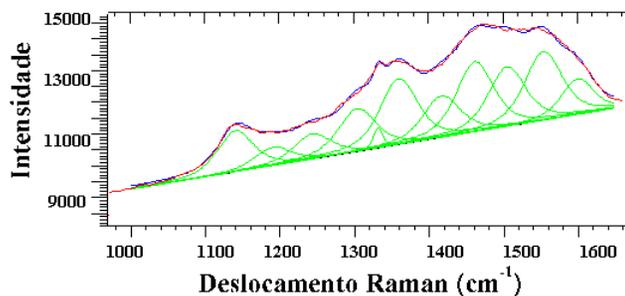
(A)



(B)



(C)



(D)

Curve Name	Centre	Width	Height	% Gaussian
Curve 1	1140	57.2614	2588.75	50
Curve 2	1243.26	60	1572.22	50
Curve 3	1331.76	15	1277.21	50
Curve 4	1359.72	60	4164.02	50
Curve 5	1462.17	59.6705	4428.21	50
Curve 6	1554.02	60	4345.91	50
Curve 7	1303.59	60	2709.62	50
Curve 9	1505.23	60	3756.87	50
Curve 10	1417.4	60	2594.83	50
Curve 11	1190	57.184	1156.03	50
Curve 12	1600	51.0533	2261.89	50

**Figura 3.17:** Espectros Raman típicos de diamantes e nanoestruturas sobre substrato de Nióbio. Os espectros foram tomados com lente de 20 $\times$  enquadrando uma região das amostras de 1mm<sup>2</sup>: (A) efeito de pirólises do óleo de mamona sobre nióbio; (B) pirólise do óleo de mamona com pó de diamante; (C) efeito do aumento da concentração de precursores na formação do filme; (D) desdobramento do espectro Raman de nanodiamantes em picos componentes.

Os testes demonstraram que com temperaturas ligeiramente inferiores a do crescimento sob parâmetros ótimos é factível desenvolver filme com grãos de facetas  $\langle 111 \rangle$ . Para temperaturas ligeiramente mais altas das utilizadas no crescimento otimizado, o tamanho dos

grãos <100> aumenta, mas a taxa de crescimento médio é menor. Os filmes foram depositados utilizando os parâmetros experimentais descrito no Capítulo II. Utilizou-se 10% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH em H<sub>2</sub> e 610-580 W de potência nos filamentos para revestimento dos tarugos.

Na Figura 3.17 (A-D) são apresentados espectros Raman típicos da deposição de diamantes e nanoestruturas sobre substrato de nióbio. Os comprimentos de onda das linhas de lasers, utilizadas para excitação das amostras ao efeito Raman, estão especificados em cada quadro. Os espectros foram tomados com lente de 20× enquadrando região heterogênea das amostras (~1 mm<sup>2</sup>).

Na Figura 3.17 (A) são apresentados espectros do efeito da pirólise de uma gota de óleo de mamona puro sobre substrato de nióbio. O processo de pirólise consistiu basicamente de se elevar a temperatura do substrato engordurado com uma gota de óleo gradativamente em atmosfera de hidrogênio. Estudou-se o efeito da elevação da temperatura até 800 °C sistematicamente de 5 a 60 min. Após a pirólise, a temperatura foi mantida constante de 10 min a 12 h e depois o eletrodo foi desaquecido até temperatura ambiente.

Nos espectros, é possível observar que as nanoestruturas, formadas somente da pirólise, são ricas em hibridizações sp<sup>2</sup>. Destacam-se picos centrados em 1365 e 1398 cm<sup>-1</sup>, conhecidos na literatura [110,113,115,140] por banda D e tipo-D, respectivamente. A banda centrada em 1600 cm<sup>-1</sup> revela a presença de grafite nanocristalina. Apesar de, por vezes, o carbono amorfo também ser identificado pela banda centrada em 1600 cm<sup>-1</sup>, a confirmação da grafite nanocristalina é possível pela excitação das amostras com outra linha de laser e a comparação entre os espectros. A grafite não dispersa, ou seja, a posição, na qual sua banda ou pico está centrada, não muda. [140].

Uma banda centrada em 1325 cm<sup>-1</sup> está presente no espectro tomado apenas da pirolisação rápida (10 min). Não há consenso sobre a origem da banda, todavia, a origem do pico é atribuída

às hibridizações  $sp^3$ . Paul May *et al.* (2008) [124] reportam que possivelmente o pico seja relativo ao diamante lonsdaleite ou hexagonal. S. Praver *et al.* (2000) [142] chamam a atenção para as nanopartículas de diamante isoladas, pois estas podem apresentar pico Raman de 1332 a 1315  $cm^{-1}$ . Ternyak *et al.* (2005) [105] reportam pico de diamante centrado em  $\sim 1325 cm^{-1}$ , sob forte estresse de compressão. Provavelmente, este último não seja o caso das formações por pirólise, pois se observam a mesma banda em filmes coalescidos e não coalescidos.

A manutenção de patamares de temperatura de 10 a 120 min mostrou o desaparecimento das bandas D e tipo-D (1365 e 1398  $cm^{-1}$ , respectivamente) e a formação da banda centrada em 1325  $cm^{-1}$ . Após 30 min, o pico típico do diamante centrado em 1332  $cm^{-1}$  passou a ser detectado. Com a amostra aquecida mais lentamente (1h) foi possível formar nanoestruturas diversas cujo espectro Raman mostra a coexistência dos picos e bandas centrados em 1325, 1365, 1398 e 1600  $cm^{-1}$ , com enaltecimento da banda em 1325  $cm^{-1}$  quando comparado com o aquecimento mais rápido (10 min).

Na Figura 3.17 (B) é apresentado o espectro típico da superfície do nióbio que teve óleo de mamona com pó de diamante aquecido até 600 °C (medidos na costa do substrato). O espectro foi obtido utilizando a linha vermelha ( $\lambda=633 nm$ ), com o qual foi possível observar componentes de nanoestruturas (1140 e 1470  $cm^{-1}$ ), da banda-D (1350-1370  $cm^{-1}$ ) e banda-G (1606). A conclusão obtida é que o pico do diamante é intenso, estrito (largura média a meia altura, 14  $cm^{-1}$ ) e centrado em 1330  $cm^{-1}$ . Destaca-se, ao lado esquerdo do pico típico do diamante, um ombro centrado em 1315  $cm^{-1}$ .

Na Figura 3.17 (C) é apresentado o efeito típico do aumento da concentração de vapores de 10 para 20 % do vol. total na deposição de filmes de diamante CVD. Os crescimentos foram conduzidos com a potência dos filamentos mantida constante em 600 W por 12 h para o

revestimento de tarugos de nióbio jateados, limpos e engraxados com óleo de mamona misturado com 1g de pó de diamante.

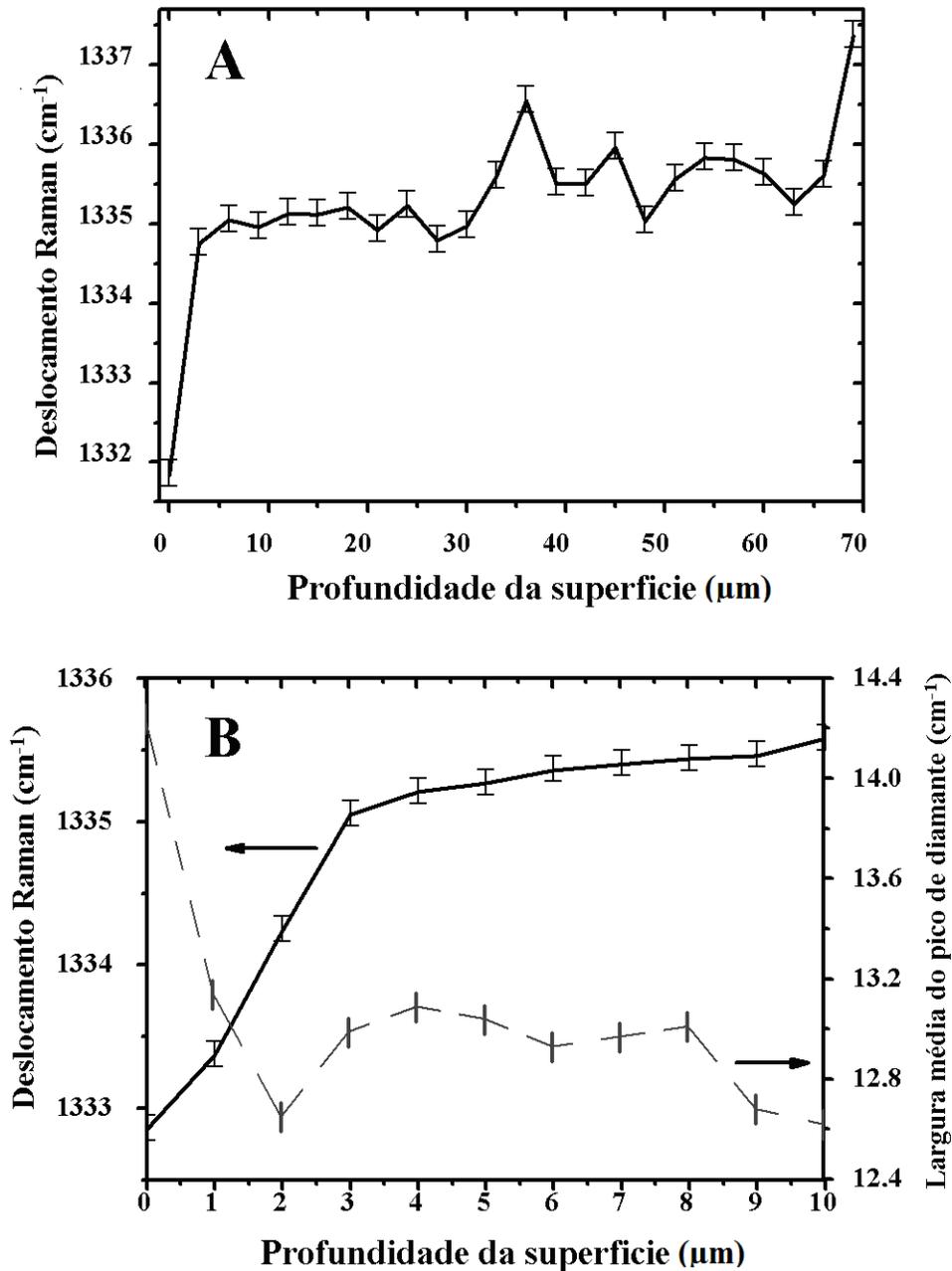
Comparando os espectros, ficou evidente que o filme crescido com volume menor de vapor de álcool apresenta melhor qualidade diamantífera (rico em hibridizações  $sp^3$ ). Destaca-se principalmente o pico estreito ( $10\text{ cm}^{-1}$ ), intenso e centrado em  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Crescimentos realizados com concentração de vapores próxima a 20 % do vol. total apresentam mais hibridizações  $sp^2$ , quando comparado com filme crescido com 10 %. Bandas centradas em  $1144$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao *trans*-poliacetileno evidenciando a fase nano. Bandas D ( $1354\text{cm}^{-1}$ ) e G ( $1609\text{ cm}^{-1}$ ) são mais pronunciadas com o aumento da concentração de precursores.

Na Figura 3.17 (D) é apresentado um espectro típico de filme de nanodiamantes depositado sobre nióbio. O desdobramento do espectro em picos componentes foi realizado para melhor entendimento. Os ajustes matemáticos como *e.g.* largura dos picos são fundamentados nos princípios físicos. O software *Wire*<sup>®</sup> foi utilizado empregando contribuições Gaussianas e Lorentzianas, 50 % cada. Desta forma, ficou mais evidente a contribuição das bandas e picos centrados em  $1140, 1190, 1243, 1303, 1331, 1359, 1417, 1462, 1505, 1554, 1555$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Como primeira aproximação, larguras e posições de alguns picos são definidos com margem para ajustes matemáticos. Em (D), além do espectro Raman, observa-se uma tabela com as larguras, posições e alturas dos picos e bandas componentes.

### **3.2.1.1. Estudo do estresse residual mecânico em filmes de diamante**

O comportamento do estresse no diamante sobre as placas e tarugos é similar. Foram tomados espectros Raman em profundidade nos filmes de diamante depositados sobre tarugos e placas de nióbio. Na Figura 3.18 (A,B) é apresentada a análise em série típica de um filme de diamante microcristalino depositado sobre tarugos de nióbio por 20 h. A posição do pico típico

do diamante depende da profundidade na qual o espectro é tomado. Em (A) é possível ter uma visão geral, uma vez que os espectros são tomados a cada 3  $\mu\text{m}$ . O maior deslocamento do pico Raman (maior estresse) é encontrado na interface diamante/substrato e o estresse de compressão é distribuído ao longo do filme, sendo amenizado na superfície.



**Figura 3.18:** O comportamento do estresse nos filmes de diamante depositados sobre nióbio: (A) da superfície a interface e (B) do estreitamento do pico e detalhamento inicial. Espectros Raman foram tomados de filme de diamantes microcristalinos.

Considerando as inúmeras medidas realizadas, pode-se afirmar que os filmes mais espessos apresentam menor estresse residual na sua superfície quando comparado com os mais finos. Em (B) observa-se, além do suave estreitamento do pico típico do diamante com a profundidade, que o passo de 1  $\mu\text{m}$  a cada espectro tomado elucida melhor a distribuição do estresse desde a superfície.

### **Literatura acerca da deposição de diamante CVD sobre nióbio**

Apesar da deposição de diamante estar sendo explorada por empresas que confeccionam eletrodos de diamante, que são utilizados em pesquisas científicas diversas, muito pouco interesse há da comunidade científica em desenvolver trabalhos sobre a deposição de diamante sobre nióbio. Pelo menos muito poucos trabalhos foram reportados na literatura. As principais contribuições são sumariamente apresentadas a seguir.

No trabalho intitulado *Properties of Diamond Electrodes for Wastewater Treatment* Matthias Fryda *et al.* (1999) [44] desenvolveram eletrodos de diamante sobre substrato de até 50×60  $\text{cm}^2$  e aplicaram estes eletrodos em ensaios eletroquímicos. Diversos materiais foram utilizados como substrato, entre eles estão: nióbio, silício, grafite, tântalo, titânio, molibdênio, tungstênio e zircônio. Não há um detalhamento dos procedimentos experimentais utilizados para deposição do diamante para cada substrato específico e nem mesmo há a apresentação das caracterizações de todos os materiais diamantíferos e da caracterização dos eletrodos preparados.

*Fracture-free release of CVD diamond* [143] é, segundo melhor conhecimento, o trabalho precursor da deposição de diamante sobre nióbio. O diferencial do artigo de Kosky *et al.* (1996) é a utilização de uma camada intermediária de *e.g.* nióbio para reduzir o estresse residual nos filmes de diamante, o que é promissor para o revestimento de grandes áreas. Os autores discutem

a deposição direta de diamante e a presença de trincas nos filmes de diamante por conta do estresse residual mecânico.

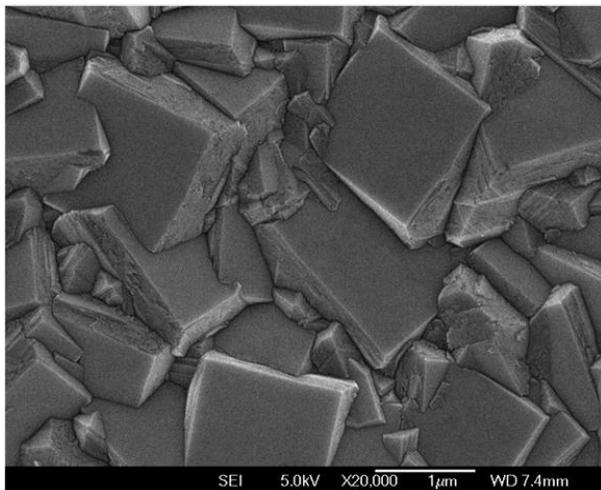
K. Juttner e D. Becker (2007) em *Characterization of boron-doped diamond electrodes by electrochemical impedance spectroscopy* [144] e *Influence of surface inhomogeneities of boron doped CVD-diamond electrodes on reversible charge transfer reactions* [145] estudaram eletroquimicamente eletrodos de diamante desenvolvidos sobre discos de nióbio de 0.5 cm<sup>2</sup> de área. Foram feitos estudos de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Eles observaram uma baixa atividade eletroquímica dos eletrodos de diamante dopados com boro.

A reação de nióbio com o diamante é discutida em *Reaction of niobium with diamond films* [146]. O grupo de pesquisa da IBM (1991) estudou a deposição do nióbio sobre o diamante CVD preparado sobre silício. Observou-se a formação de carbetos de nióbio como camada intermediária entre os materiais, onde Nb<sub>2</sub>C formou-se a 700 °C e NbC a 900 °C.

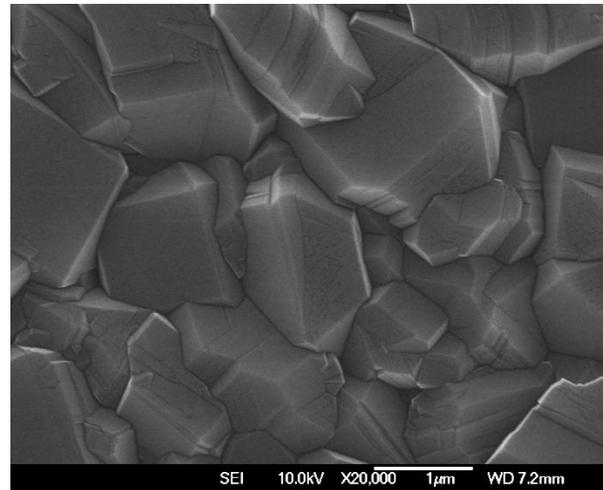
Dentre os resultados apresentados na literatura e os obtidos neste trabalho, fica uma certeza: o nióbio deve ser melhor explorado para deposição de diamantes CVD. Eletrodos com diferentes especificidades podem ser desenvolvidos

### **3.2.2. Silício (Si)**

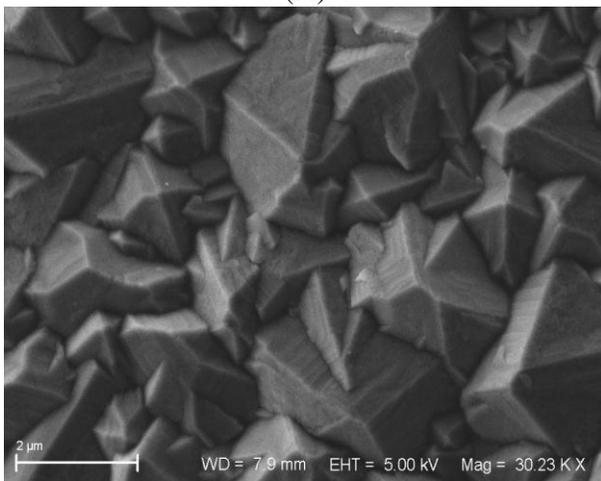
O silício tem sido o material mais explorado para deposição de filmes diamantíferos [61] por conta de suas propriedades tais como: alta temperatura de fusão (1687 K), alta condutividade térmica 148 W/mK, dureza 9 Mohs, semicondutividade se dopado, baixa entalpia para formação de carbetos, forte ligação com carbono e rede cristalina cúbica de faces centradas [147-155]. Essas características fazem do semimetal um material extremamente compatível com o diamante CVD e, sendo ele amplamente aplicado na microeletrônica e o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, então ele torna-o bastante atrativo para os estudos desta tese.



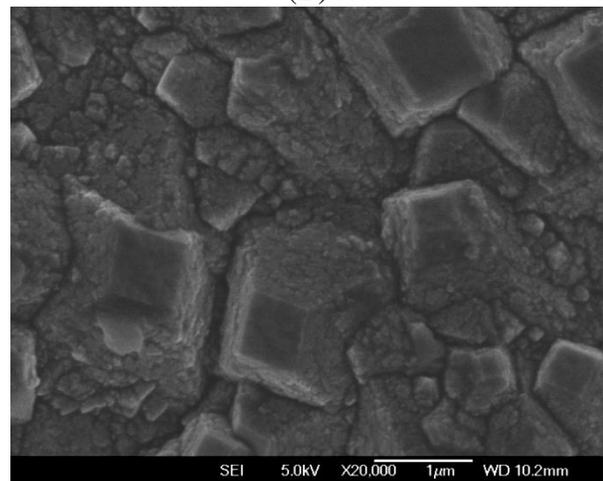
(A)



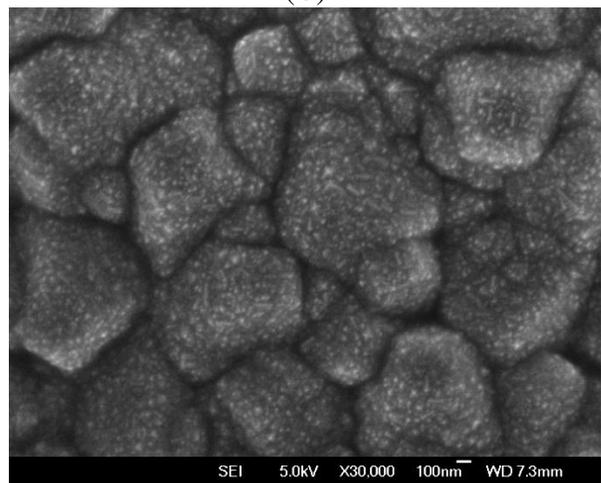
(B)



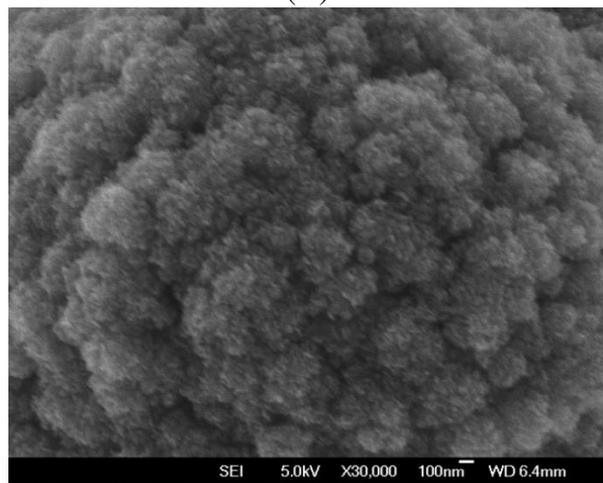
(C)



(D)



(E)



(F)

**Figura 3.19:** Efeitos da variação de temperatura e concentração de de precursores sobre a morfologia dos filmes de diamante CVD depositados sobre tarugos de silício. A temperatura de deposição foi maior em (A) e menor em (F). A concentração de precursores foi 20 % em (F) e 10 % em (A).

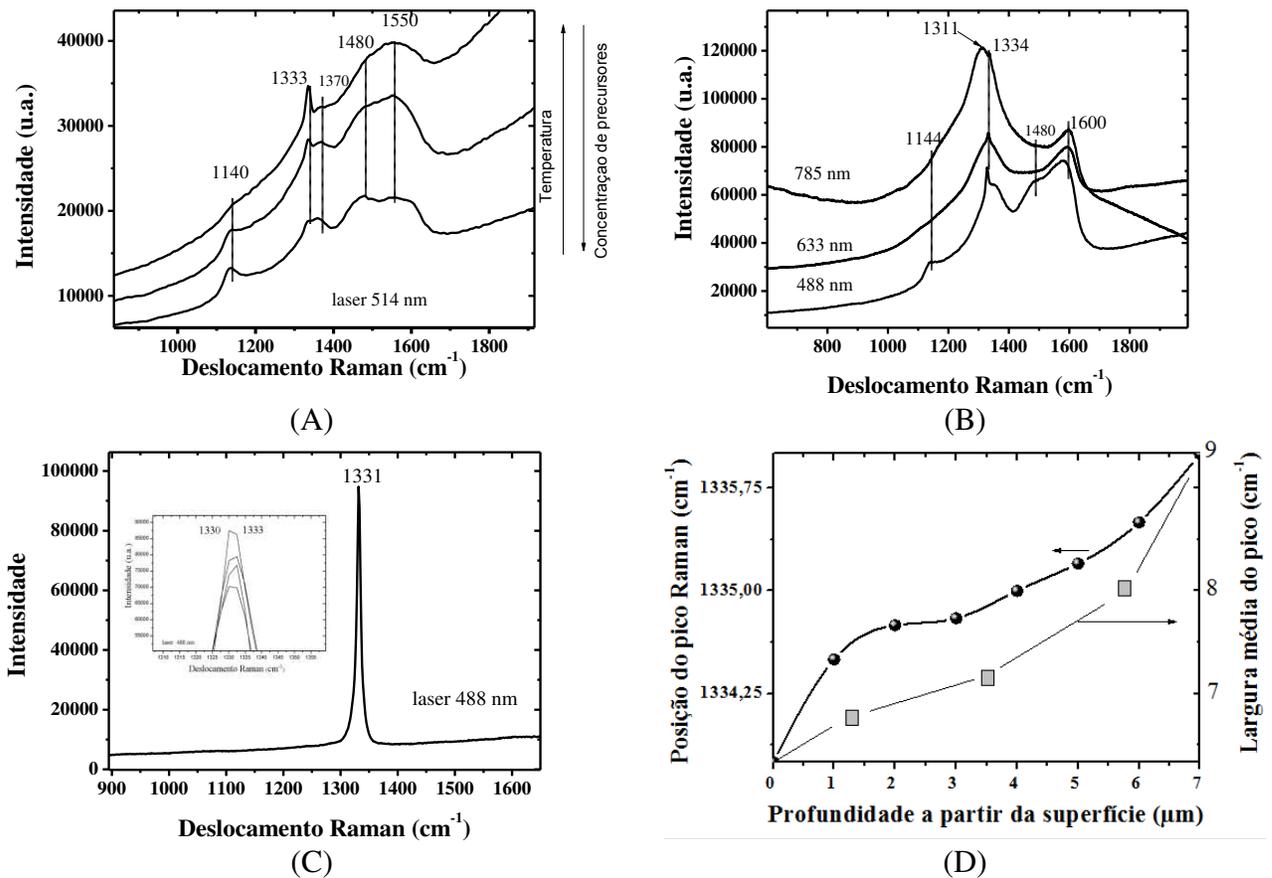
Neste trabalho foram depositados filmes de diamante microcristalinos, nanocristalinos, tipo couve-flor e DLC sobre substratos cilíndricos de silício (tipo-p). Um estudo sistemático sobre os efeitos da temperatura e da concentração de precursores foi conduzido sobre tarugos de silício policristalinos de 6 mm de diâmetro e 110 mm de comprimento. O encapsulamento do substrato mostrou-se geralmente eficiente, pois a aderência entre as partes é bastante intensa.

A Figura 3.19 (A-F) apresenta os efeitos da variação de temperatura e da composição gasosa nas morfologias típicas dos filmes de diamante policristalinos. De (A) a (F) apresentam-se crescimentos feitos com potência dos filamentos e concentração de precursores constantes. Na Figura 3.19, a maior temperatura e a menor concentração de carbono empregada foi em (A) e foi-se diminuindo a temperatura e aumentando a concentração de precursores até (F).

Em (A-D) são apresentados diamantes microcristalinos de tamanho médio  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Em (A,B) destacam-se grãos com facetamento preferencialmente  $\langle 100 \rangle$ , estrutura cúbica, e em (C) grãos piramidais de facetamento  $\langle 111 \rangle$ , estrutura octaédrica. Tanto (D) como (E) são uma zona de transição entre micro e nanodiamantes. Os grãos piramidais com facetamento preferencialmente  $\langle 100 \rangle$  estão perdendo os contornos em (D) e são mais raros do que em (A,B). Em (E) diamantes nanocristalinos cresceram formando aglomerados piramidais de faces  $\langle 111 \rangle$ , já em (F) nanodiamantes não facetados tipo couve-flor estão em evidência.

Do estudo, conclui-se que para temperaturas ligeiramente inferiores a do crescimento ótimo, a superfície torna-se mais áspera com o desenvolvimento de facetas  $\langle 111 \rangle$ . Para temperaturas ligeiramente mais altas do que as do crescimento ótimo, o tamanho dos grãos  $\langle 100 \rangle$  aumenta, mas temperaturas muito mais altas do que a considerada ótima, privilegia-se a deposição de DLC. Esses dados estão em consonância com a literatura [147]. Diminuindo a temperatura e aumentando a concentração de precursores observou-se a diminuição do tamanho dos grãos até a perda do facetamento.

Na Figura 3.20 (A-D) são apresentadas análises de micro-espectroscopia Raman das amostras preparadas. Em (A) é apresentado o efeito típico da variação da temperatura e da concentração de gases na deposição de filmes diamantíferos. Espectros Raman foram obtidos através de excitação 514 nm. Nota-se que com o aumento da temperatura e a diminuição da concentração de precursores, privilegia-se a hibridização  $sp^3$  do carbono. A diminuição da temperatura e o aumento da concentração de precursores acarretam desde a diminuição do tamanho do grão de diamante, até a perda do facetamento (hibridizações  $sp^2$ ).



**Figura 3.20:** Espectro Raman dos filmes de diamante depositados sobre silício. Avalia-se em: (A) os efeitos da temperatura e concentração de precursores sobre a hibridização do carbono em diferentes amostras; (B) a diferente excitação Raman, utilizando diferentes linhas de laser sobre mesma região de uma única amostra de nanodiamante; (C) estresse pontuais ao longo do comprimento de um único filme e (D) o comportamento típico do estresse nos filmes de diamante com a profundidade, desde a superfície até a interface.

Filmes crescidos com até 10 % do volume total sendo vapor da solução alcoólica borexada e potência dos filamentos próximas a 610 W, são microcristalinos e ricos em hibridizações  $sp^3$ . No espectro Raman observa-se um pico estreito ( $7\text{ cm}^{-1}$ ), intenso e centrado em  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Filmes de nanodiamantes sem facetamento bem definido apresentam consideravelmente mais hibridizações  $sp^2$ , que os filmes microcristalinos. Os nanodiamantes foram depositados com até 20% da concentração gasosa da solução alcoólica borexada e potência dos filamentos em torno de 480 W. No espectro Raman observam-se diversos picos e bandas centrados ao redor de  $1140\text{ cm}^{-1}$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$  (fase nano e indicativo de *trans*-poliacetileno),  $1332\text{ cm}^{-1}$  (diamante),  $1370\text{ cm}^{-1}$  (banda D) e  $1550\text{ cm}^{-1}$  (banda G) [110-115].

Na Figura 3.20 (B) é apresentada a caracterização Raman de uma amostra de filme de diamante nanocristalino depositado sobre silício. Foram utilizadas três diferentes linhas de lasers sobre a mesma região da amostra. Observa-se que diferentes energias de excitação (comprimento de onda do laser) promovem diferentes excitações na amostra. A linha mais próxima do ultravioleta (488 nm) é mais sensível às hibridizações  $sp^3$ , enquanto, as mais próximas do infravermelho (633 e 785 nm) são mais sensíveis às  $sp^2$ . Em especial a linha de 785 nm é bastante sensível à essa banda centrada em  $\sim 1315\text{ cm}^{-1}$  [124]. Não há consenso sobre a origem do pico, mas acredita-se ser de hibridizações  $sp^3$ . Observa-se a dispersão da banda centrada em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de carbono amorfo na amostra.

Foram conduzidos mapeamentos das superfícies de filmes de diamantes depositados sobre silício. Na Figura 3.20 (C) é apresentado o espectro típico de diamante microcristalino obtido pela linha de excitação laser de comprimento 488 nm. Nota-se pico estreito ( $11\text{ cm}^{-1}$ ), intenso e centrado em  $\sim 1331\text{ cm}^{-1}$ . Observaram-se pequenas oscilações na posição do pico típico do diamante ( $1330\text{-}1333\text{ cm}^{-1}$ ). Essas pequenas variações demonstraram zonas pontuais de estresses intrínseco ( $1330\text{ cm}^{-1}$ ) e extrínseco ( $1333\text{ cm}^{-1}$ ). A presença de estresse intrínseco (tensão) pode

estar relacionado com o desprendimento do filme naquela região ou apenas com um defeito/imperfeição local. Análises em série tomando espectros em profundidade ajudaram a elucidar a distribuição do estresse de compressão nos filmes de diamante sobre silício.

Na Figura 3.20 (D) é apresentado o comportamento do estresse no filme de diamante microcristalino sobre Si. Inúmeras medidas foram realizadas para obter valores estatísticos confiáveis. Os resultados mostraram que o estresse no diamante crescido sobre o Si é definitivamente menor do que sobre o Nb, apesar de apresentarem distribuições semelhantes ao longo do filme. Contudo, a diferença intrigante entre eles é que no silício, a largura média do pico típico do diamante ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) aumenta com a profundidade, enquanto com o nióbio diminui.

#### **Literatura acerca da deposição de diamante CVD sobre silício**

O desenvolvimento de novos materiais para microeletrônica tem sido um grande motivador para as pesquisas. Isso se traduz em novas técnicas para revestimentos rápidos, junções p-n e aplicações diversas. O silício tem sido bastante explorado em trabalhos envolvendo a deposição e aplicação de diamante CVD. A literatura é rica. Os trabalhos mais citados e os mais relevantes para a temática presente são apresentados a seguir.

M. C. Granger et al. (2000) [244] apresentaram um trabalho sobre os comportamento eletroquímicos padrões de eletrodos de diamantes policristalinos dopado de alta qualidade comparando eletrodos que o grupo do Dr G. Swain preparou com os produzidos pela marinha dos Estados Unidos da América.

M. Frenklach et al. (1989) reportaram em *Induced nucleation of diamond powder* [148] e *Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase* [149] a formação de grãos de diamante sobre substrato de silício facilitando a nucleação inicial do cristal. Heteroátomos foram adicionados na atmosfera gasosa do reator CVD. Silano ou diborano foram adicionados à mistura

de acetileno em hidrogênio ou argônio. O fenômeno da nucleação induzida, demonstrada no trabalho, oferece um meio para produção controlada de diamantes e materiais a base de carbono.

Os efeitos da polarização do substrato de silício foi inicialmente testado por X. Jiang *et al.* (1994) [150] em *Nucleation and initial growth phase of diamond thin films on (100) silicon*. Os resultados mostraram que a técnica é eficiente para acelerar o processo de deposição do diamante. Cristais foram identificados quase que instantaneamente junto com a formação de carvão de silício.

*Cyclic voltammetry measurements on boron- and nitrogen-doped diamond layers* [151] e *Application of N- and B-doped CVD diamond layers for cyclic voltammetry measurements* [152] são estudos clássicos das propriedades eletroquímicas superiores dos diamantes CVD dopados com boro e nitrogênio. A larga janela de potencial (até 7 V), a densidade de corrente baixa e as estabilidades químicas e físicas foram estudadas.

Daibing Luo *et al.* (2009) em *Fabrication and electrochemical behaviour of vertically aligned boron-doped diamond nanorod forest electrodes* [153] apresentaram um método de fabricação de nanofios de diamante dopados com boro depositados sobre placas de silício. Este tipo de eletrodo plano exibe excelente desempenho eletroquímico devido à sua grande área ativa.

O trabalho *Electrochemical performance of diamond-like carbon thin films* [154] reportado por E. Liu e H.W. Kwek (2008) descreve o comportamento do DLC como material para aplicação eletroquímica. Os filmes de DLC depositados por método CVD ativado por descarga em arco apresentaram alta impedância, alta resistência à polarização e inércia química, demonstrando que o revestimento é resistente a ambientes ácidos agressivos.

Trabalhos tratam de aprimoramentos das respostas eletroquímicas dos eletrodos de diamantes. Tais aprimoramentos podem ser realizados por aquecimento, ação de agentes químicos como *e.g.* ácido sulfúrico, e polarização catódica. Como exemplo Hugo B. Suffredini *et*

al. (2004) em *Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment* [155] apresentam resultados dos efeitos da polarização dos anodos de diamante na resposta eletroquímica em estudos de voltametria cíclica. Os autores observaram a resposta de sistemas reversíveis ferri-ferro ( $K_4Fe(CN)_6$ ).

A deposição do diamante sobre o silício tem sido explorada por grupos de pesquisa de todo mundo e resultados muito promissores já foram reportados. Em consonância, este trabalho averiguou que o silício é um excelente material de substrato para preparação de eletrodos de diamante cilíndricos.

### **3.2.3. Liga de titânio grau V (Ti6Al4V)**

Filmes de diamante dopados foram depositados sobre substratos tubulares de liga de titânio grau 5 (Ti6Al4V) com comprimento de 110 mm e diâmetro de 1 a 20 mm. A referida liga é composta por 6% de alumínio e 4% vanádio e de titânio para o balanço. A partir dos testes preliminares foi possível observar que a deposição do diamante sobre a liga deveria ocorrer com temperatura inferior a 600 °C, utilizando a distância entre os filamentos e o substrato maior do que a usual (5 mm). Nessas configurações, os filmes de diamante mostraram-se bastante aderentes e com excelente condutividade elétrica. Diversas técnicas foram empregadas durante o crescimento, tais como: camadas intermediárias e múltiplas camadas de diamantes microcristalinos, nanocristalinos e não facetados, DLC e nanoestruturas de carbono. Mais detalhes sobre os arranjos experimentais podem ser encontrados no Capítulo II.

Os principais motivos para a escolha desse substrato são: (i) a deposição sobre substrato metálico diminui a impedância para os portadores de carga elétrica no conjunto substrato/diamante, e ainda facilita a realização de contatos elétricos; (ii) possível passivação eletroquímica do substrato de titânio, o que seria útil, caso o filme de diamante trincasse ou

descascasse durante as degradações eletroquímicas; e *(iii)* a aderência do diamante sobre tubo de Ti puro mostrou-se inicialmente bastante baixa, em decorrência da baixa ou não formação de carbetos na superfície do tubo.

O diamante CVD possui, de maneira geral, maior dificuldade para crescer diretamente sobre os tubos de Ti6Al4V do que sobre o Nb e o Si. Enquanto a taxa média de crescimento do diamante sobre o silício esteve próxima a  $1,5 \mu\text{m.h}^{-1}$ , sobre a liga de titânio esta não ultrapassou  $0,5 \mu\text{m.h}^{-1}$ . Como a liga contém alumínio que evapora a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  impedindo a formação de carbetos, foi necessário fazer uma camada intermediária de carbono para impedir a evaporação do alumínio e também a difusão dos elementos (C, H e O) pela superfície e para dentro do substrato tubular.

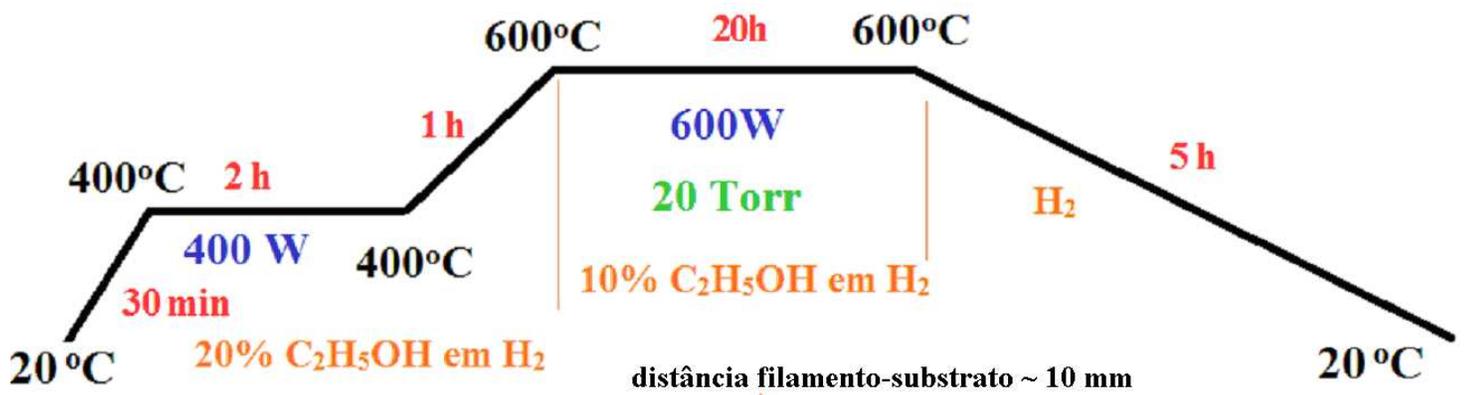
A forte difusão que ocorre na temperatura de deposição do diamante altera as propriedades do titânio [157-166]. Desta forma, a camada intermediária mostrou-se fundamental para preservá-lo, porém com o empecilho de ser um processo lento, visto que a sua deposição requer uma reconstrução da superfície. Com o objetivo de acelerá-la, o óleo de mamona foi testado com algum sucesso. A pirólise do óleo promoveu o crescimento de nanoestruturas a base de carbono, nanogrãos de diamante hexagonal e DLC, favorecendo a nucleação inicial.

A nucleação inicial do diamante sobre o titânio é lenta devido à baixa formação de carbetos de titânio (TiC) na superfície da liga. A difusão de átomos de carbono para o interior do substrato é uma reação competitiva à formação desses carbetos e, subsequentemente, do diamante. Somente após essa camada de carbetos estar suficientemente espessa para impedir a difusão do carbono para o interior do substrato, é que o diamante começa a formar núcleos ativos.

A questão problemática está na diferença entre o coeficiente de dilatação térmico do filme e do substrato e a baixa formação de carbetos na superfície do titânio, fator que cria muito

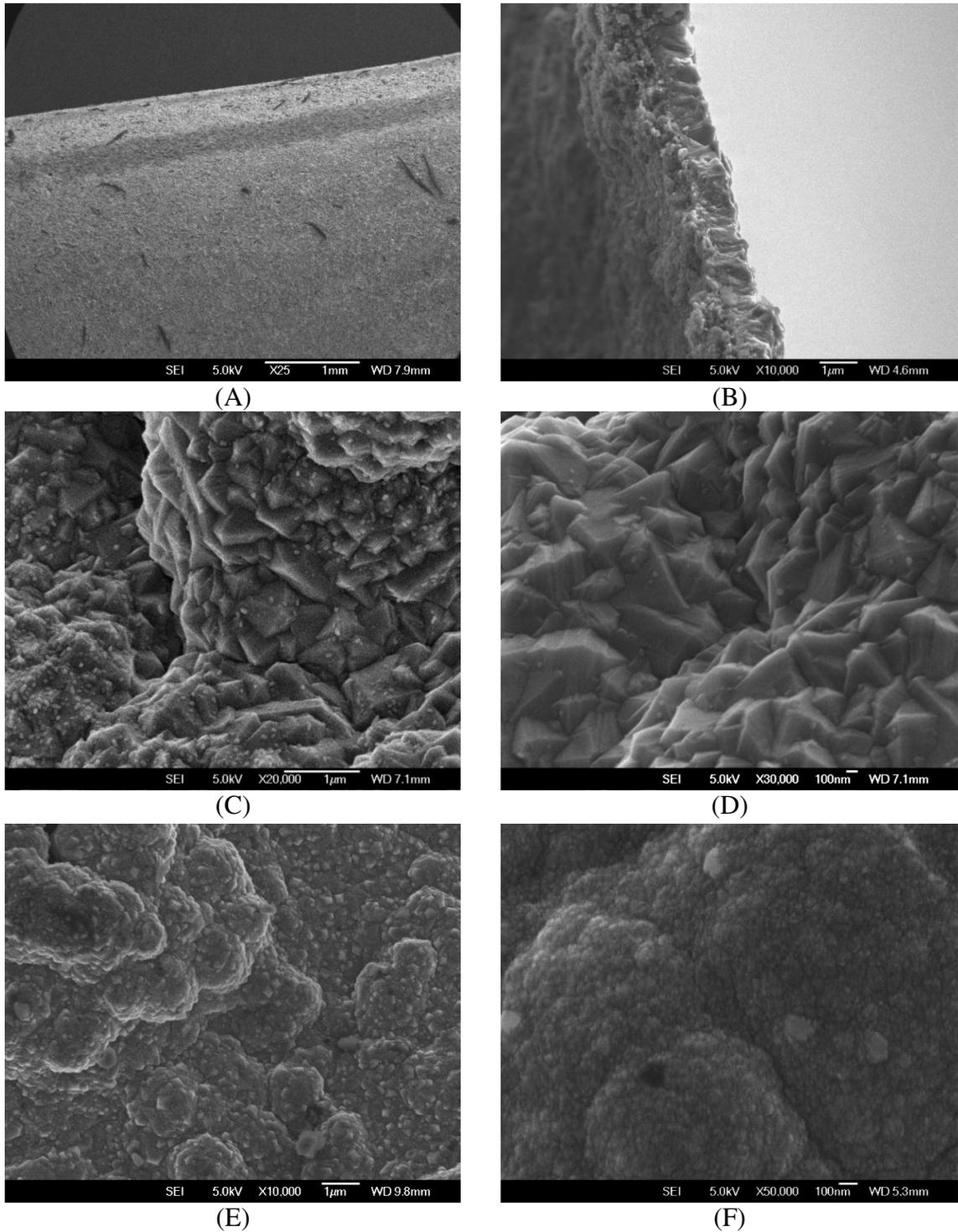
estresse de compressão (até 10 GPa) e baixa interação química, respectivamente. Inúmeros filmes delaminaram durante o processo de resfriamento do eletrodo para temperatura ambiente.

O aumento da rugosidade da superfície e a utilização do óleo de mamona com pó de diamante novamente atuaram favorecendo a formação de carbetos e sítios ativos. Ambas as técnicas colaboraram com a interação entre as partes (Ti6Al4V/ Diamante), além de aumentar a nucleação inicial. Ainda mais, o resfriamento lento (2-5h) do eletrodo certamente favoreceu o equilíbrio termo-mecânico dos filmes.



**Figura 3.21:** Representação esquemática dos parâmetros experimentais para deposição de diamante sobre liga de titânio grau V.

Neste sentido, a Figura 3.21 apresenta esquematicamente as rampas de temperaturas utilizadas em um crescimento padrão de diamante sobre substrato dessa liga de titânio. Novamente, mais detalhes sobre os arranjos experimentais podem ser encontrados na secção Procedimento Experimental, Camada Intermediária, Capítulo II. Maiores distâncias entre filamento e substrato, 10 mm, e maiores tempo de deposição, 24 h, são necessários para uma deposição adequada para aplicação dos eletrodos produzidos para eletroquímica.



**Figura 3.22:** Imagens obtidas utilizando microscópio eletrônica de varredura de superfície de filmes depositados sobre tubos de titânio grau V com ênfase em: (A) visão superficial do tubo; (B) seção de corte; (C,D) diamante microcristalino; (E) morfologia de transição; e (F) nanodiamante

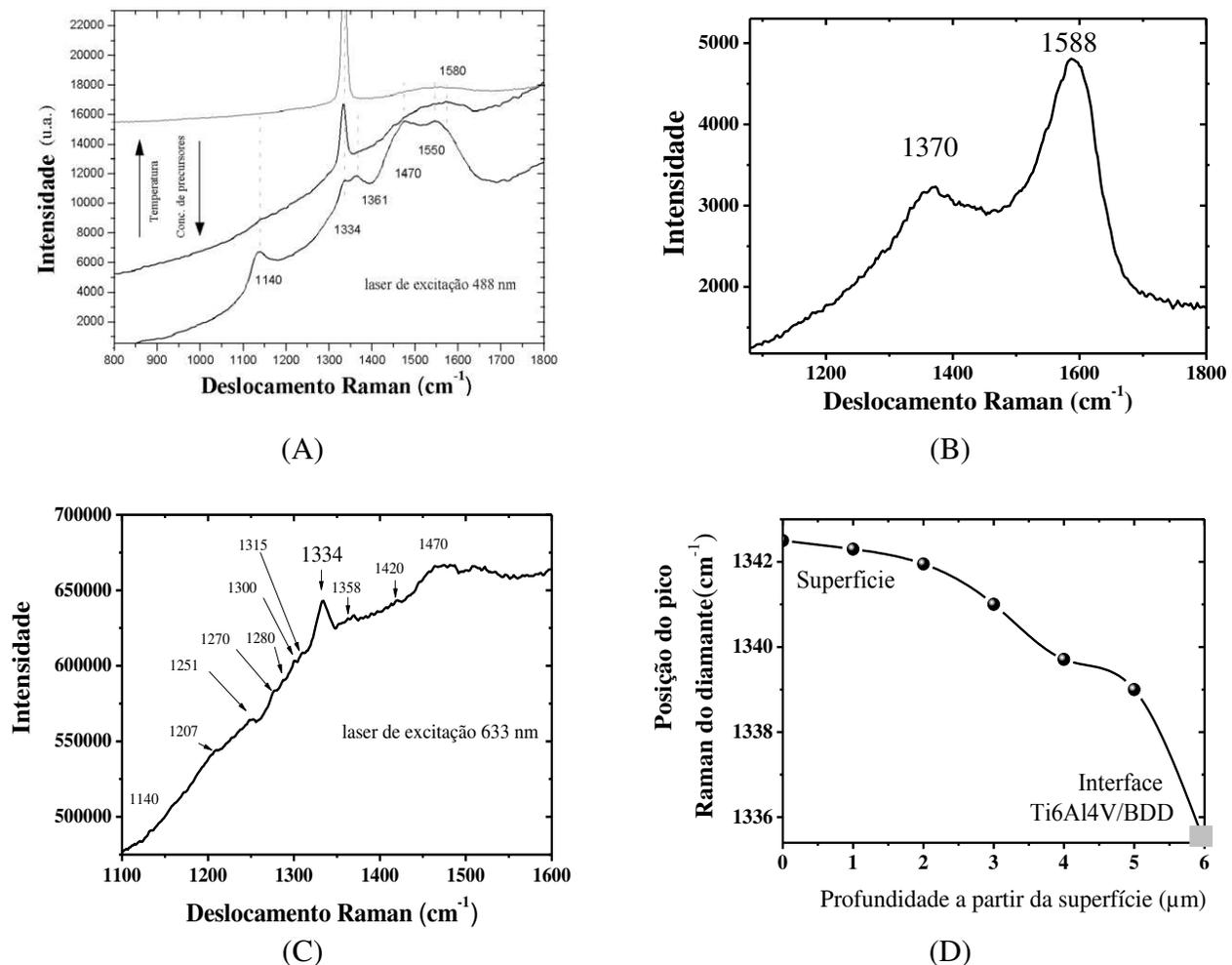
Na Figura 3.22 são observadas imagens típicas obtidas com microscópio eletrônico de varredura da superfície de filmes de micro e nanodiamantes crescidos sobre tubos de titânio. A ampliação e a escala podem ser conferidas na barra inferior de todas as imagens. A caracterização por microscopia, além de ser útil para estudos morfológicos, ainda é uma importante ferramenta para verificação da coalescência, de trincas e de descascamentos dos filmes. Na Figura 3.22 (A-F) são apresentadas: (A) visão aérea do tubo; (B) seção de corte do filme; (C,D) diamante microcristalino; (E) morfologia de transição; e (F) nanodiamante.

A Figura 3.22 (A) apresenta a superfície do revestimento do substrato de titânio de 6 mm de diâmetro com ampliação de 25 vezes. Essa visão salienta a homogeneidade dos filmes finos de diamante. Em (B), uma região que sofreu descascamento durante o resfriamento do eletrodo é ampliada em 10 mil vezes. Na imagem é possível observar o crescimento colunar do filme de diamante microcristalino e a formação da camada intermediária entre o filme e o substrato.

As imagens (C,D) na Figura 3.22 revelam grãos majoritariamente piramidais com face triangular  $\langle 111 \rangle$  e com arestas tipicamente menores do que 1 micrôn. Na superfície fica nítida a formação de novos núcleos, que participam de um constante processo de re-nucleação. Não se obtiveram grãos de diamante consideravelmente maiores do que 1  $\mu\text{m}$  sobre substrato de titânio. A Figura 3.22 (E) apresenta uma zona de transição entre nanodiamante facetado e nanodiamante tipo couve-flor. Grãos piramidais com facetamento  $\langle 100 \rangle$  e cantos abaulados podem ser visualizados, bem como formas grafíticas e carbono amorfo.

A morfologia típica de nanodiamante depositado sobre titânio é evidenciada na Figura 3.22 (F). É possível visualizar uma superfície granular lisa, sem cristalitos muito bem facetados. Eletrodos com tais nanodiamantes foram os mais frequentemente preparados devido às temperaturas aplicadas nesses crescimentos e à distância entre os substratos e os filamentos.

A caracterização Raman minuciosa dos filmes de diamante depositados sobre a liga de titânio é apresentada na Figura 3.23. Em cada quadro está especificada a linha de excitação laser utilizada para identificação das formações do carbono. Em (A) é apresentado o efeito da variação da temperatura e da concentração de precursores na hibridização do carbono. A linha de excitação utilizada é a azul (488 nm). As bandas e os picos centrados são acompanhados em 1140 ( $sp^2$ ), 1334 ( $sp^3$ ), 1361 ( $sp^2$ ), 1470 ( $sp^2$ ), 1550 ( $sp^2$ ), 1580 ( $sp^2$ )  $cm^{-1}$ .



**Figura 3.23:** Espectros Raman típico de filmes depositados sobre liga de titânio grau V, enfatizando: (A) efeito da variação de temperatura e concentração de precursores; (B) camada intermediária de DLC; (C) desdobramento do espectro em picos componentes; (D) variação do estresse local a partir da superfície.

Os testes possibilitaram observar que o crescimento realizado com temperaturas mais elevadas (600 W) e com concentração de precursores mais baixa (10 %) privilegia a hibridização

$sp^3$  do carbono. Em contrapartida, a diminuição da temperatura e o aumento da concentração de carbono privilegiam a hibridização  $sp^2$ . Todos os testes foram executados dentro dos limites estipulados nos Parâmetros Experimentais do Capítulo II (600-400 W e 0,1-20 %  $C_2H_5OH/H_2$ ).

Na Figura 3.23 (B) é apresentado o espectro típico de DLC, assim como depositado sobre substrato de liga de titânio. A linha de excitação utilizada para obtenção do espectro foi de 514 nm. Picos intensos e centrados em 1370 e 1588  $cm^{-1}$  são destaque na faixa coberta pelo espectro de 1100 a 1800  $cm^{-1}$ . Os picos correspondem respectivamente à banda D (Desordem) e da banda G (Grafite). Ambas as bandas são relacionadas à hibridização  $sp^2$  do carbono.

A banda D (grafite desordenado) é atribuída à simetria  $A_{1g}$ , enquanto a banda G corresponde ao modo de estiramento C-C de simetria  $E_{2g}$  nos materiais tipo grafite [110,113,115,140]. A intensidade relativa dos picos ( $I_D / I_G$ ) pode ser útil para avaliações semiquantitativas de hibridizações tipo  $sp^3$  presentes no ponto em que o espectro foi tomado. Quando o valor dessa razão é pequeno ou tende a zero, significa que existe um conteúdo elevado de hibridizações  $sp^3$ . Caso a razão tenda a zero, pode-se afirmar que até 50% do conteúdo é de hibridizações  $sp^3$  [156]. No espectro da Figura 3.23 (B), a razão entre as intensidades  $I_D$  e  $I_G$  é de 0,6; o que revela predominância de hibridizações tipo  $sp^3$ .

O espectro típico de filme de diamante microcristalino depositado sobre a liga é evidenciado na Figura 3.23 (C). O filme foi preparado sobre uma camada intermediária proveniente de pirólises sucessivas de óleo de mamona. A deposição de diamante microcristalino foi realizada com a potência dos filamentos constante em 500 W e com 15 % do volume total sendo de vapor de etanol. A linha vermelha (633 nm) foi utilizada para excitação do efeito Raman, que evidencia hibridizações  $sp^2$ . Foram observados picos e bandas centradas em 1140, 1207, 1251, 1270, 1280, 1300, 1315, 1334, 1358, 1420, 1470, 1515 e 1550  $cm^{-1}$ .

Foram conduzidos mapeamentos das superfícies das amostras. Notou-se um pico estreito ( $11 \text{ cm}^{-1}$ ), intenso e centrado entre  $1327\text{-}1342 \text{ cm}^{-1}$ . Essas grandes oscilações na posição do pico Raman típico para o diamante são ocasionadas por zonas pontuais de estresses intrínseco ( $1327 \text{ cm}^{-1}$ ) e extrínseco ( $1342 \text{ cm}^{-1}$ ). Após os estudos mencionados, cogita-se que a presença de estresse intrínseco (tensão) pode estar relacionada com o desprendimento do filme naquela região ou apenas com um defeito/imperfeição local. Filmes aderentes geralmente apresentam grandes estresses locais, assim como nos casos já mencionados. Intrigantemente, quando analisados em profundidade, esses filmes não apresentam o mesmo comportamento dos depositados sobre o substrato de Nb e Si.

Na Figura 3.20 (D) há um gráfico típico da distribuição do estresse ao longo da espessura do filme de diamante de  $6 \mu\text{m}$  de espessura sobre titânio. Enquanto, os eletrodos Si/BDD e os Nb/BDD são constituídos de filmes de diamante, que apresentam menor estresse na superfície e maior estresse na interface com o substrato, o mesmo não acontece com o Ti6Al4V/BDD. Observa-se maior estresse na superfície do diamante e um relaxamento ao longo do filme até a interface com o substrato.

#### **Literatura sobre deposição de diamante CVD sobre Ti6Al4V**

As ligas de titânio são muito aplicadas nas áreas médica, química e aeroespacial devido à sua incomum resistência a corrosão, grande elasticidade e baixa densidade. No entanto, sua fadiga sob cargas e descarga e a fragilização sob baixas temperaturas são prejudiciais para inúmeras aplicações na engenharia. Na literatura é comum encontrar trabalhos tratando a deposição de diamante sobre ligas de titânio que almeja aprimorar suas propriedades tribológicas, sanando os problemas de fadiga e fragilização [157-166]. Heuristicamente, a deposição de diamante sobre titânio e suas ligas funciona bem em temperaturas menores do que as usuais ( $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ), por volta de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os substratos têm a rugosidade da superfície aumentada

majoritariamente por ranhuras causadas por pó de diamante e os filmes depositados possuem excelente qualidade, mas são sujeitos a forte estresse de compressão. A seguir são descritos os diferenciais dos trabalhos mais relevantes sobre deposição de diamante sobre titânio e suas ligas.

Barros *et al.* (2001) [157-159] nos três trabalhos intitulados: *Influence of diamond characteristics on the tribological behaviour of metals against diamond-coated Ti6Al4V alloy*; *Two-step process for improved diamond deposition on titanium alloys at moderate temperature* e *Tribological performance of diamond-coated Ti6Al4V alloy with respect to diamond characteristics*, apresentaram a deposição de diamante sobre a liga de titânio utilizando uma camada intermediária de carbono. Essa camada foi quimicamente depositada ajustando os parâmetros do reator CVD. Assim como neste trabalho, maior concentração de carbono e menor temperatura são utilizadas nas horas iniciais de deposição.

*Quantitative measurement of residual biaxial estresse by Raman-spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical-vapor-deposition* é um trabalho de Ager *et al.* (1993) [160] que trata a respeito da deposição de diamante CVD sobre substratos de titânio e do estresse residual destes com espectroscopia Raman. Segundo o estudo, o estresse mostrou-se acima de 17 GP, diminuindo bruscamente quando o filme delaminava, fato que evidencia que sua origem é térmica, ou seja, de compressão. Picos Raman para o diamante estiveram próximos a  $1342\text{ cm}^{-1}$ .

Diniz *et al.* (2004) em *Micro-Raman spectroscopy for estresse analysis on large area diamond/Ti6Al4V electrodes* [161] analisaram o estresse residual nos filmes de diamantes depositados sobre placas perfuradas ou não de ligas de titânio de  $12\text{ cm}^2$ . O gradiente de temperatura depende do formato do substrato (placas perfuradas) e também por conta da maior quantidade de hibridizações  $sp^2$  do carbono. O aumento da área útil nas placas perfuradas foi de até 30%, quando comparadas às não perfuradas.

Sooda *et al.* (1992) em *The effect of carbon ion implantation on the nucleation of diamond on Ti6Al4V alloy* [162] prepararam filmes de diamante sobre substratos de titânio utilizando camada intermediária de íons de carbono implantados. Diamantes de excelente qualidade foram depositados, em contra partida, o estresse interno foi tão alto que os filmes quase sempre soltavam partes. Quanto maior a concentração de carbono implantada, menor foi a taxa de crescimento observada no intervalo que trabalharam.

Beck *et al.* (1999) no artigo intitulado *Boron doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry* [163], apresentaram contribuições da aplicação de diamante depositados em múltiplas camadas sobre titânio.

Em *Adhesion of diamond coatings on cemented carbides* [164], Nesladek *et al.* (1995) é mostrada a deposição de uma camada intermediária de Ti sobre WC-Co. Uma justificativa plausível para que o diamante depositado permanecesse aderente sobre a camada intermediária de Ti, seria o revestimento apenas parcial da superfície do substrato com titânio deixando distintas camadas de materiais, que dilatam em diferentes proporções e quantidades.

*Investigation of diamond coatings on titanium substrates for electrochemical applications* [165] de Gerger *et al.* (2004) trás, por sua vez, a aplicação de eletrodos de diamante preparados sobre titânio. Apesar da excelente condutividade elétrica, os diamantes não possuíam boa aderência. Os autores apresentaram uma relação entre o percentual de boro nos filmes e a sua aderência. O estudo mostra ainda, que a maior inserção do vapor do trietilboro favorece a hibridação  $sp^2$  do carbono, o que propicia maior aderência ao filme. Na verdade, com a maior inserção de boro, mais carbono também é inserido, considerando que a fonte de boro é  $(B(C_2H_5)_3)$ .

Groogler *et al.* (1998) em *Tribological optimization of CVD diamond coated Ti6Al4V* [166] reportam uma das primeiras deposições de diamante sobre a liga de titânio. Após lixar e

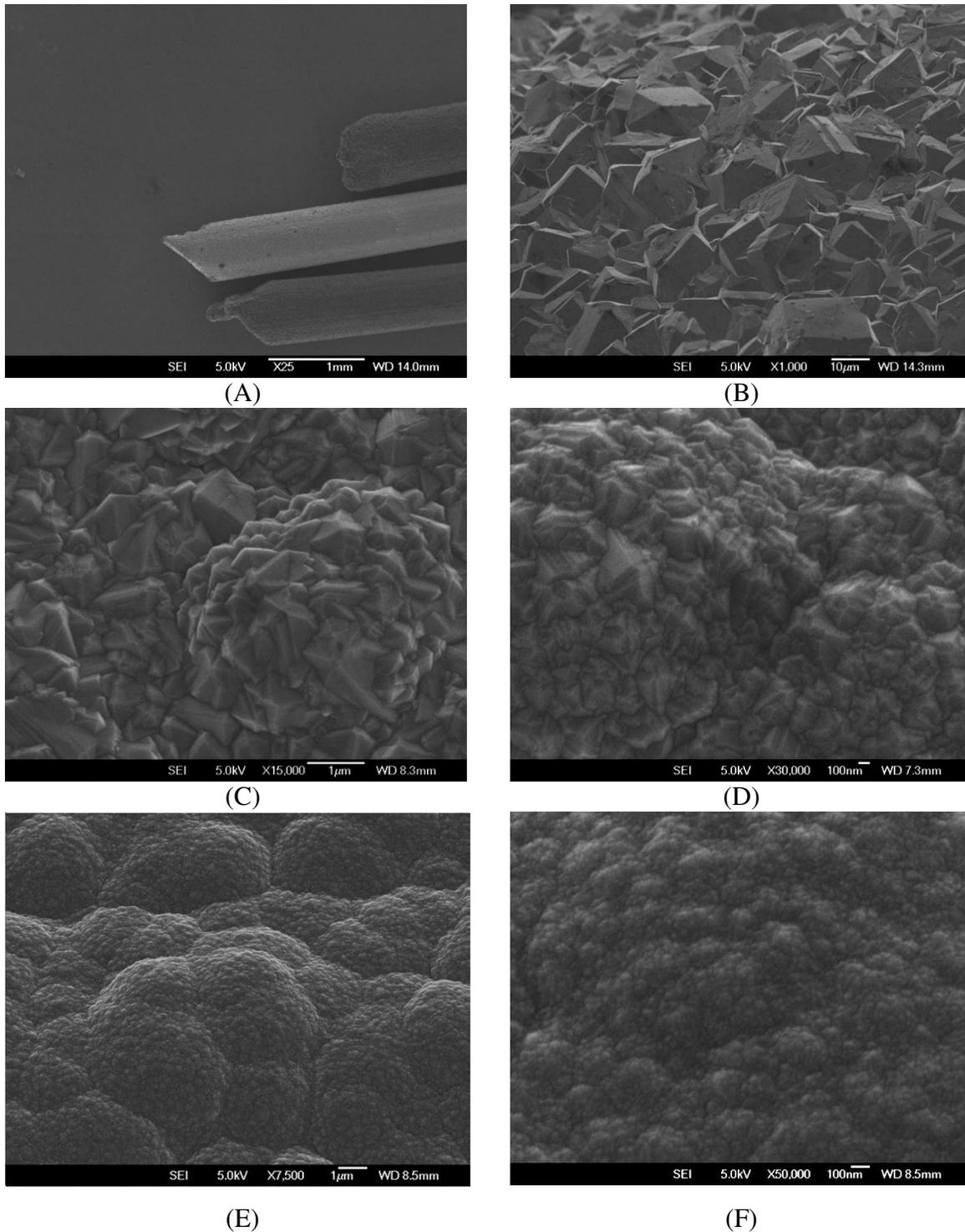
semear com pó de diamante, o substrato foi mantido em 800 °C com 4% da taxa de fluxo constituído de metano. Os autores afirmam que o efeito do polimento foi unicamente mecânico.

No presente trabalho foi possível fazer a deposição direta dos diamantes CVD de excelente qualidade sobre o substrato de titânio cilíndricos de até 65 cm<sup>2</sup>. Todavia, além da taxa média de crescimento ser muito baixa, 0,5 μm h<sup>-1</sup>, os filmes muitas vezes descascavam ou trincavam. O aumento da rugosidade da superfície novamente foi muito importante para melhorar a aderência entre filme e substrato, assim como a utilização o óleo de mamona anteriormente mencionado. Os eletrodos de Ti6Al4V/BDD foram aplicados em testes eletroquímicos apresentaram resposta interessante mesmo que não tenham suportado longos períodos de degradações eletroquímicas. Estes resultados são promissores ainda que preliminares, pois observou-se considerável aumento da aderência do filme e da área de deposição sem a necessidade de uma camada intermediária obtida por implantação iônica de outro metal, por exemplo.

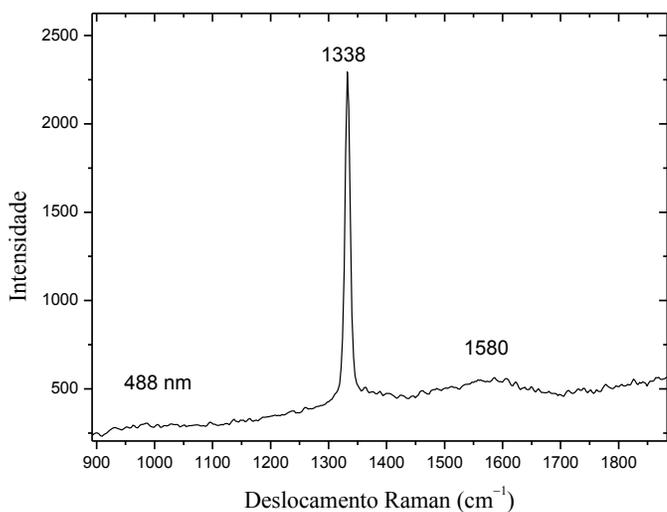
### **3.2.4. Tungstênio (W)**

Filmes diamantíferos foram depositados sobre substrato de tungstênio de 0,56 a 10 mm de diâmetro e 110 mm de comprimento. A Figura 3.24 (A-D) mostra as morfologias típicas dos filmes de diamante, assim como depositados sobre fios e tarugos de tungstênio. As escalas, ampliações, distância de trabalho e potencial de excitação utilizados para a captação da imagem estão especificados em cada quadro. Em (A), são apresentadas imagens de três pontas de fios de tungstênio de 0,56 mm de diâmetro encapsuladas com diamante microcristalinos. Filmes de diamante com grãos piramidais, facetamento triangular majoritariamente <111> e tamanho médio aproximado (B) 20 μm, (C) 1 μm e (D) 300 nm são mostrados. Em (E) e (F) são destacadas as

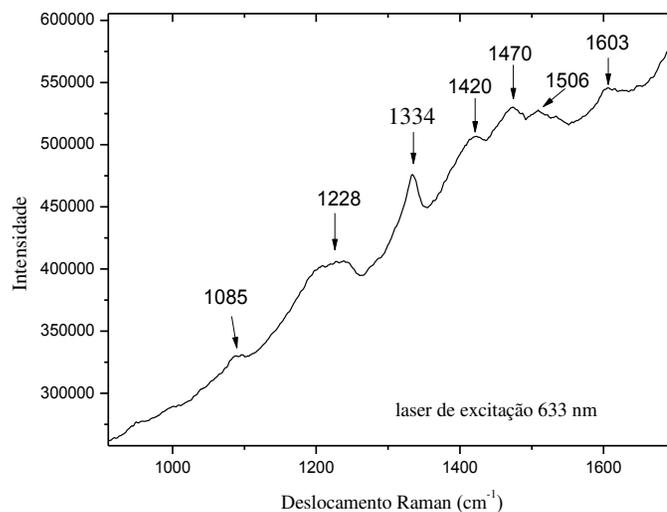
imagens de nanodiamantes do tipo couve-flor. Tratam-se de superfícies lisas e de cristaltos sem facetamento bem definidos.



**Figura 3.24:** Morfologias típicas de diamantes (A-C) microcristalinos, (D) nanocristalinos e (E,F) tipo couve-flor depositados sobre fios e tarugos de tungstênio.



(A)



(B)

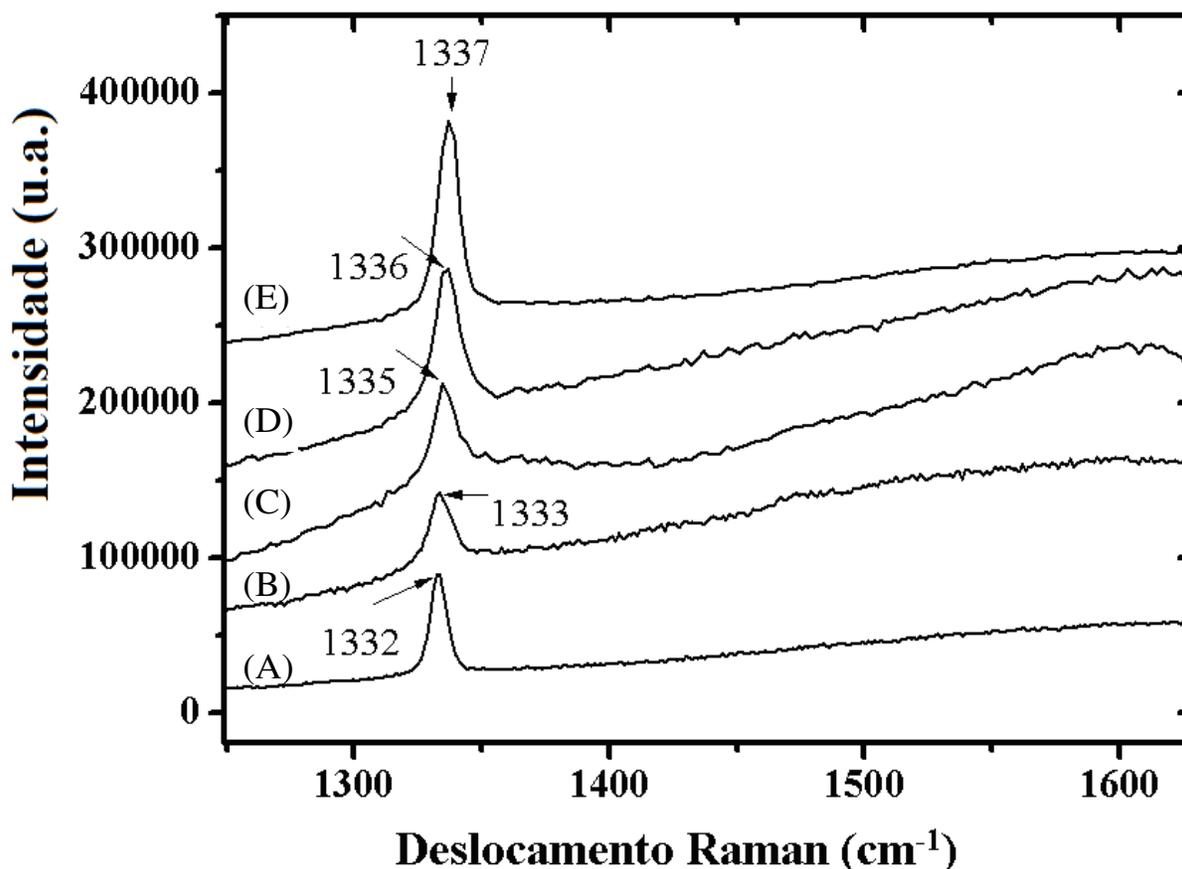
**Figura 3.25:** Espectro Raman típico de diamantes (A) microcristalinos e (B) nanocristalinos excitados pela linha azul (488 nm) e linha vermelha (633 nm), respectivamente

A Figura 3.25 evidencia espectros Raman típicos de diamantes (A) microcristalinos e (B) nanocristalinos depositados sobre tungstênio. Diferentes lasers para excitação foram utilizados (A)  $\lambda=488$  nm e (B)  $\lambda=633$  nm. Nos espectros, os picos típicos do diamante ( $1332$   $\text{cm}^{-1}$ ) estão deslocados por conta da ação do estresse de compressão de até 5 GPa. Vide modelos e cálculos na referência [167]. Na Figura 3.25 (A) é apresentada uma amostra típica de filme microcristalino rica em hibridizações  $\text{sp}^3$ . Tal filme é de boa qualidade diamantífera, considerando a diferença na secção de choque do carbono amorfo, grafite e diamante. No espectro destaca-se o pico intenso, estreito ( $11$   $\text{cm}^{-1}$ ) e centrado em  $1338$   $\text{cm}^{-1}$ , enfatizando o estresse de compressão.

Na Figura 3.25 (B) destacam-se as bandas centradas em 1085, 1228, 1420, 1470, 1506 e 1603  $\text{cm}^{-1}$ . A banda dominante do carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), atribuída ao estiramento simétrico do grupo planar, ocorre em 1085 e 1087  $\text{cm}^{-1}$  [168]. As bandas em 1228, 1506 e 1603  $\text{cm}^{-1}$  são típicas de carbono amorfo e grafite [169]. As bandas centradas em 1420 e 1470  $\text{cm}^{-1}$ , quando juntas, evidenciam a presença de diamante ultra-nanocristalino [170].

### Considerações gerais acerca da deposição sobre fios e tarugos de tungstênio

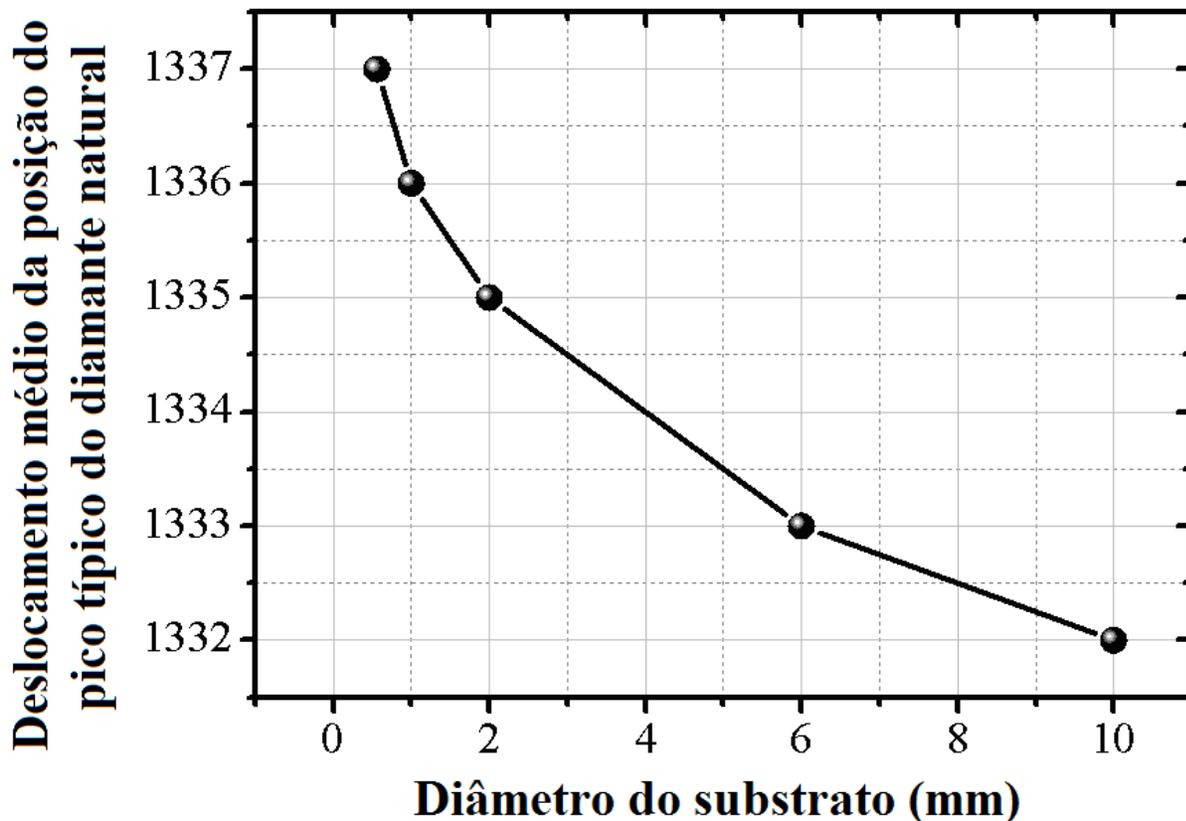
O tungstênio é um metal que apresenta alta temperatura de fusão (3695 K), boa condutividade térmica ( $1,73 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), estrutura cristalina de corpo centrado, coeficiente de expansão térmica próximo ao silício ( $4,5 \mu\text{m m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), dureza 7,5 Mohs e facilidade para a formação de carbetos em sua superfície. Por este motivo é que o tungstênio e suas ligas têm sido amplamente explorados [170,171]. Neste trabalho, foram depositados diamantes sobre diferentes diâmetros de fios e tarugos de tungstênio de pureza 98%.



**Figura 3.26:** Espectros Raman de amostras de diamante microcristalinos preparadas sobre fios e tarugos de tungstênio de diferentes diâmetros onde: (A) 10 mm, (B) 6 mm, (C) 2 mm, (D) 1 mm, (E) 0.56 mm.

A aderência entre filmes de excelente qualidade diamantífera (ricos em hibridizações  $sp^3$ ), e este tungstênio é forte, principalmente quando os substratos têm a rugosidade da superfície

aumentada e quando se utiliza óleo de mamona para elevar a nucleação inicial e fortalecer interação química. Quando diamante é depositado sobre tungstênio podem se formar óxido -  $W_2C$  e WC – sendo o diamante CVD bastante aderente ao último, que é obtido em temperatura maiores (*i.e.* 920 °C).



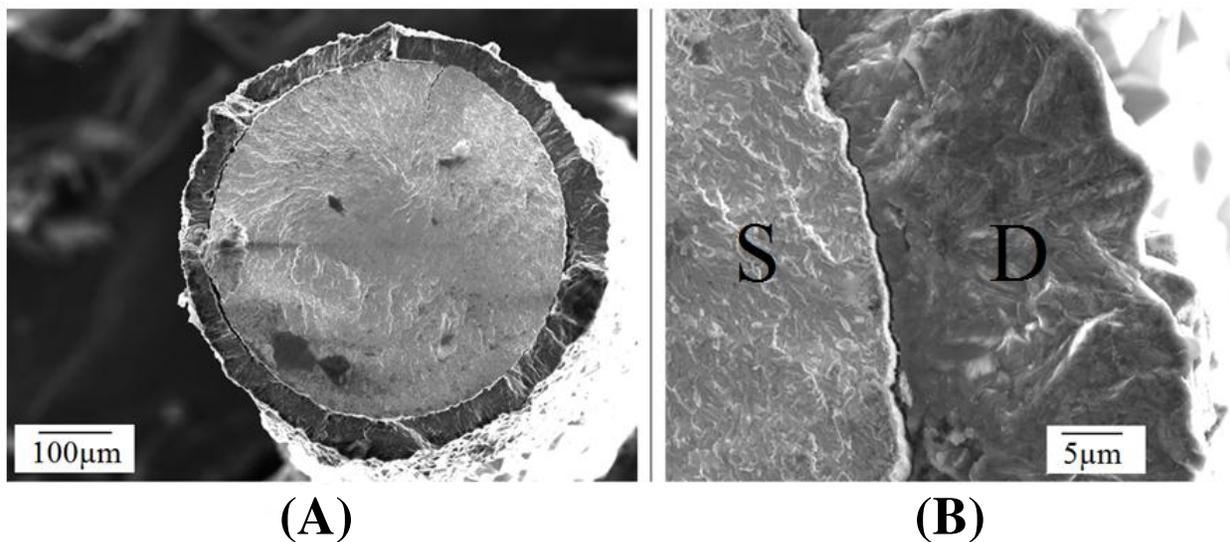
**Figura 3.27:** Variação da posição do pico típico do diamante em relação ao diâmetro do eletrodo

Outro dado interessante é a dependência do estresse com o diâmetro do substrato, a espessura do filme e da aderência entre as partes. O estudo variando o diâmetro dos tarugos de tungstênio foi realizado para verificar os efeitos do estresse nos filmes de diamantes que os revestiam.

Na Figura 3.26 espectros Raman são apresentados de amostras de diamante microcristalinos preparadas sobre fios e tarugos de tungstênio de diferentes diâmetros com aproximadamente mesma espessura e depositadas sob condições similares. Os diâmetros dos

substratos estão especificados pelas letras e correspondem: (A) 10 mm, (B) 6 mm, (C) 2 mm, (D) 1 mm, (E) 0.56 mm. A variação da posição do pico típico do diamante é apresentada em função do diâmetro do eletrodo na Figura 3.27.

Os resultados, apresentados na Figura 3.26 e na Figura 3.27, mostraram que o estresse residual sob filmes crescidos em condições similares nos tarugos, decrescem com o aumento do diâmetro do cilindro. Observou-se que o estresse residual é menor em filmes de diamante crescido sobre substratos de diâmetros maiores, do que aqueles crescidos em diâmetros menores. Tal fenômeno físico é justificado pelo fato de cada pequena parte do substrato ser mais semelhante a uma região plana nos substratos de diâmetros maiores.



**Figura 3.28:** Micrografia de amostras crescidas sobre fio de tungstênio de 560 micra com ampliação de (Aa) 300x, e (B) 5000x; enfatizando caso em que o substrato e o filme estão parcialmente sem ligação.

A secção de corte de um eletrodo de diamante preparado com fio tungstênio de 0,56 mm de diâmetro é destacada abaixo na Figura 3.28. Apesar de encapsular sem apresentar evidências de trincas ou descascamentos, o filme de diamante muitas vezes solta-se do substrato. Baranauskas *et al.* (2002) [172-174] já haviam observado a ocorrência do fato.

Quando a superfície do substrato é mapeada radial e longitudinalmente tomando os espectros Raman, observa-se que o desvio da posição do pico típico para o diamante depende

também da aderência. No caso de filme auto-sustentável, o estresse de compressão é aliviado, uma vez que o substrato não está presente [105].

### **Literatura sobre diamante depositado sobre tungstênio e sua aplicação como eletrodo**

A deposição de diamante tem sido explorada sobre fios de tungstênio por conta da compatibilidade entre os materiais como já mencionado. Microeletrodos tem sido desenvolvidos depositando diamante dopado sobre tungstênio para aplicação em eletroanálises e em sistemas biológicos. Os trabalhos mais vezes relevantes da área são apresentados a seguir.

*Sonoelectrochemistry at tungsten-supported boron-doped CVD diamond electrodes* [171] reportado por John S. Foord e Richard G. Compton *et al.* (1999) apresentam estudo de transferência de elétrons através da redução de peróxido de hidrogênio e o efeito que causa na sensibilidade da resposta eletroquímica do eletrodo de diamante dopado preparado sobre fio de tungstênio. Os autores relataram que a re-imersão do eletrodo no plasma de hidrogênio do reator CVD renova as propriedades da superfície dos eletrodos.

Teófilo *et al.* (2007) [173] prepararam eletrodos de diamante sobre fios de tungstênio e empregaram os em ensaios voltamétricos. Eles observaram melhor resposta eletroquímica utilizando eletrodo altamente dopado com pouca fase gráfica.

John B. Cooper *et al.* (1998) em *Fabrication of Boron-Doped CVD Diamond Microelectrodes* [175] desenvolveram microeletrodos de diamante sobre fios de tungstênio depositando um único monocristal ou um filme policristalino sobre a ponta do substrato.

Tubos de diamante auto-sustentáveis foram reportados por diversos grupos de pesquisa [172-174,176]. A técnica para preparação destes tubos é o revestimento de fios com diamante CVD. Os filmes devem ser espessos para que o substrato possa ser removido. Em exemplo de execução, Baranauskas *et al.* (2002) em [172,174] fizeram uso da técnica. Em trabalho subsequente, Baranauskas *et al.* (2010) [177] mostraram a aplicação deste tubos em fêmur de

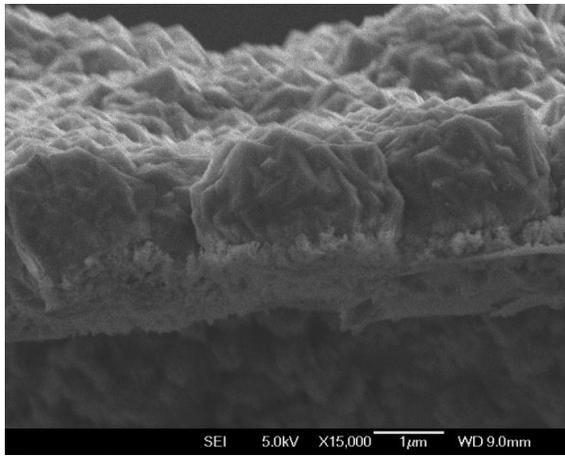
ratos da linha *Wister*, analisando a osteo-integração de tubos de diamante microcristalino e nanocristalino. Os resultados obtidos neste trabalho estão em sintonia com os apresentados na literatura, no que se refere à preparação de eletrodos de diamante.

Filmes bem aderentes a substratos de tungstênio foram preparados sobre fios e tarugos do material ( $0,5 < \phi < 10$  mm), entretanto os filmes se soltaram durante os testes eletroquímicos. Pelo melhor conhecimento, não foi encontrado nenhum trabalho na literatura que aplicou eletrodos de diamante preparados sobre tungstênio em degradações eletroquímicas, talvez por conta dos insucessos observados.

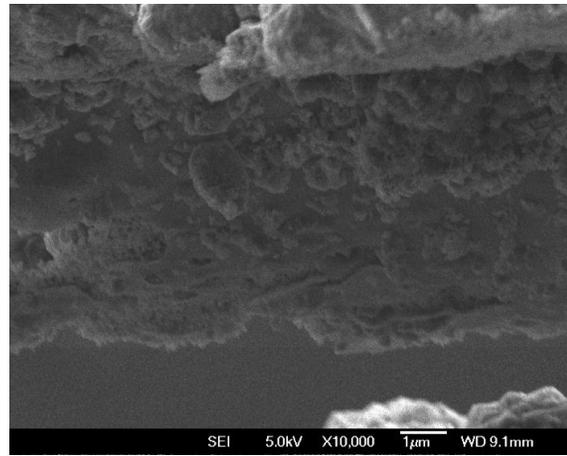
### **3.2.5. Molibdênio (Mo)**

O molibdênio é um metal de transição com propriedades favoráveis à deposição de diamante CVD. O material possui alta temperatura de fusão 2896 K, coeficiente de dilatação térmica semelhante ao do silício ( $4,8 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), boa condutividade térmica ( $1,38 \text{ W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), apresenta forte energia de ligação com o carbono e entalpia de ligação semelhante a do silício-carbono, formando facilmente carbetos em sua superfície. Quando se deposita filme de diamante encapsulando tarugos de molibdênio, entretanto, o que quase sempre se observa é uma fraca aderência entre as partes.

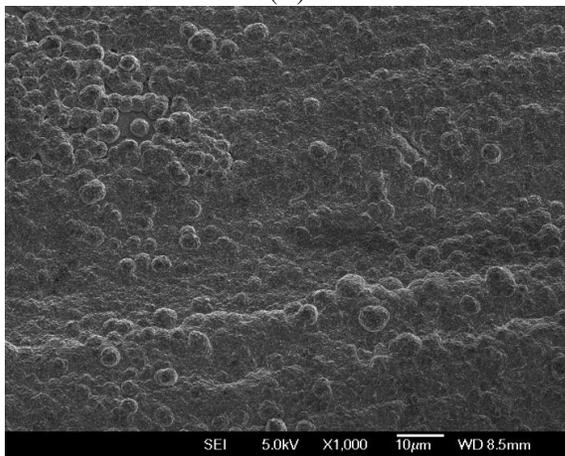
Técnicas de pré-tratamento, camada intermediária e múltiplas camadas foram empregadas para aprimorar a aderência entre o substrato e diamante microcristalinos, nanocristalinos e o tipo-carbono (DLC). A distância utilizada entre o filamento e o substrato foi de 10 a 15 mm, maior que a usual (5 mm), e os demais parâmetros experimentais descritos no Capítulo II foram mantidos. Tarugos de 1 a 10 mm de diâmetros e comprimento de 110 mm foram estudados.



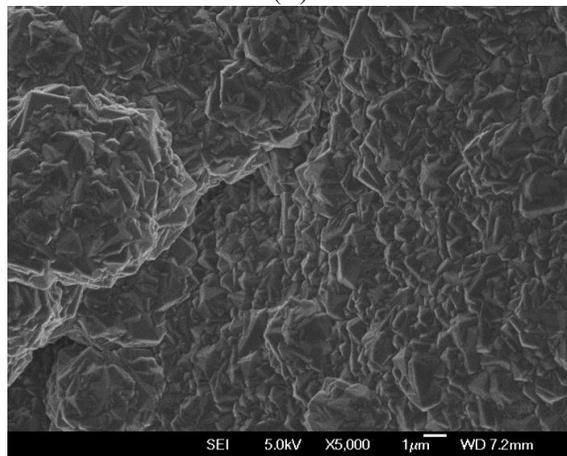
(A)



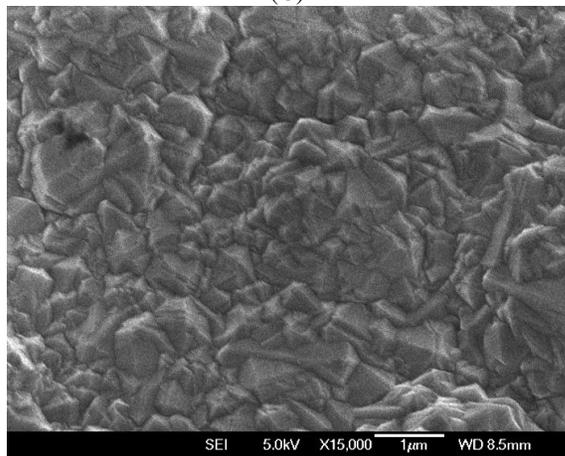
(B)



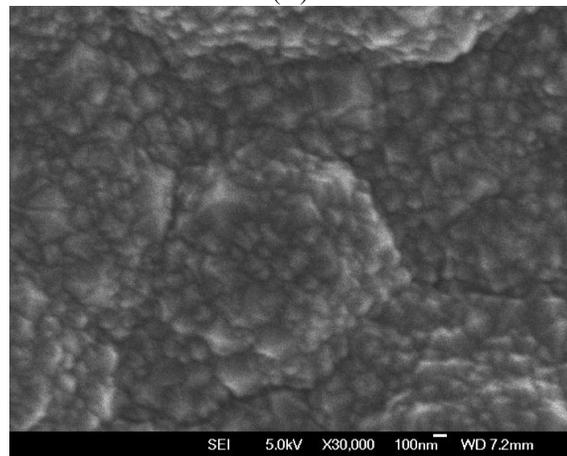
(C)



(D)



(E)

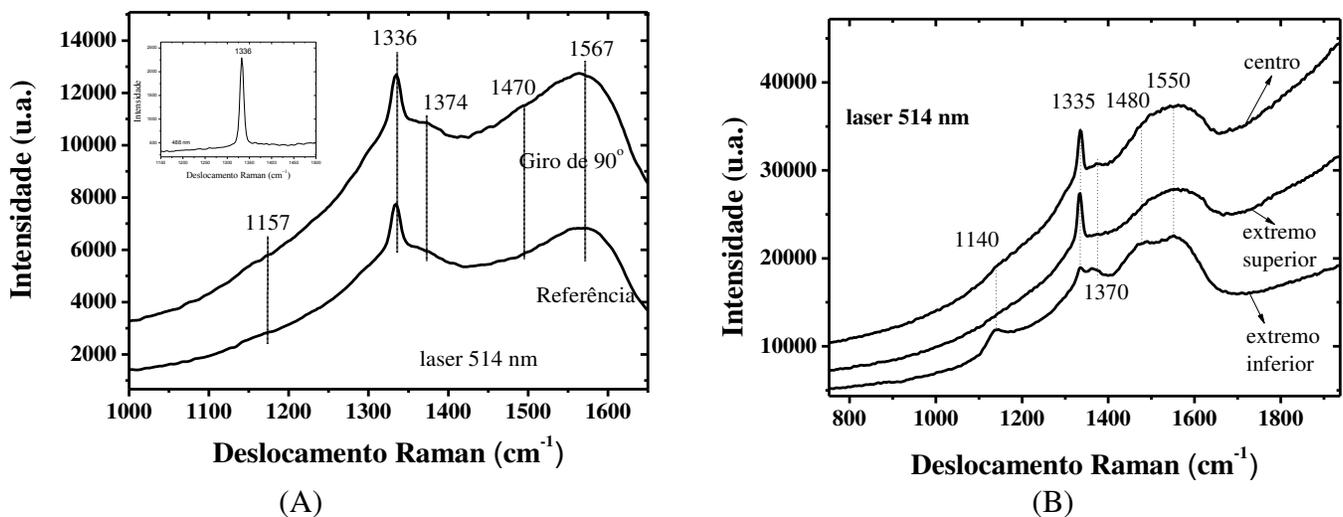


(F)

**Figura 3.29:** Imagens típicas de filmes com grãos piramidais de diamante e facetamento triangular  $\langle 111 \rangle$  assim como depositado. As imagens de microscopia revelam detalhes da morfologia (A,B) de filme que delaminou, frente e verso; (C) na rugosidade e aglomeração do diamante; (D,E) de diamantes microcristalinos e (F) de diamantes nanocristalinos.

A Figura 3.29 (A-E) apresenta morfologias típicas de filmes de diamante de grãos piramidais de facetamento triangular <111>, assim como depositados no reator CVD. As escalas, as ampliações, a distância de trabalho e o potencial de excitação utilizados estão especificados em cada imagem. Em (A,B) é evidenciado um filme de espessura ~ 1,5  $\mu\text{m}$  de diamante microcristalino crescido sobre camada intermediária de DLC. Mesmo assim, observaram-se regiões delaminadas como a da imagem na Figura 3.29 (B). Nesta região, há o predomínio de DLC e nanopartículas de carbono, como confirmado por espectroscopia Raman.

Em (C) é evidenciada a morfologia da superfície de um filme de diamante microcristalino crescido sobre substrato de molibdênio lixado na direção longitudinal ao tarugo. Observa-se que os grãos de diamante formam aglomerados semi-esféricos durante o crescimento, os quais acompanham as ranhuras do substrato. Diamantes com grãos de tamanho médio de ~ 1  $\mu\text{m}$  (D,E) e 200 nm (F) são observados sobre os substratos jateados e engordurados com óleo de mamona.



**Figura 3.30:** Efeito do giro do substrato na homogeneidade dos filmes de diamante depositados sobre Molibdênio. Espectros Raman típicos das amostras diamantífera utilizando laser 514 nm tomados: (A) radialmente e (B) longitudinalmente.

Definitivamente a deposição direta de filme diamante aderente sobre o substrato de molibdênio não foi possível. Os filmes descascaram mesmo com jateamento com granalhas de

ferro, utilização do óleo de mamona, aplicação de camadas intermediárias e maior distância entre substrato e filamento quente. Surpreendentemente, alguns filmes ficaram mais aderentes quando o giro do substrato foi interrompido. Alternou-se 30 min de giro e 30 min de interrupção. A melhora na aderência acarretou na piora na uniformidade do filme.

Na Figura 3.30 (A,B) é apresentado o efeito da interrupção do giro do substrato durante o crescimento do diamante. A linha verde (514 nm) foi utilizada para promover o efeito Raman em amostra crescida por 12 horas. Os espectros indicam maior presença de hibridizações  $sp^2$  nas amostras quando comparadas às que tiveram o substrato girando durante todo o crescimento. Vide no quadro inserido, a esquerda do espectro da Figura 3.30 (A) que é típico de diamante microcristalino de alta qualidade depositado sobre molibdênio. Quanto mais puros os diamantes preparados mais propícios ao descascamento estavam.

Em (A) são apresentados dois espectros de uma região do centro do filme de diamante. Os espectros Raman foram tomados radialmente, adotando uma referência e executando giro de  $90^\circ$ . No espectro, a banda centrada em  $1357\text{ cm}^{-1}$  fica mais saliente com o giro. Destacam-se nos espectros os picos estreitos ( $11\text{ cm}^{-1}$ ) e intensos centrados em  $1336\text{ cm}^{-1}$  e uma banda centrada em  $1567\text{ cm}^{-1}$ , revelando assim, bom diamante na presença de estresse de compressão e uma pequena concentração de hibridizações  $sp^2$ .

Na Figura 3.30 (B) são apresentados três espectros Raman tomados de diferentes posições da superfície de um filme. Foram selecionados para análise dois pontos dos extremos dos filmes, sendo um da região superior, outro da inferior e um terceiro do centro. Tipicamente, observou-se um aumento gradativo das hibridizações  $sp^2$  ao longo do filme desde a extremidade superior até a inferior.

A partir da análise morfológica verificam-se grãos de tamanho maior no extremo superior e uma diminuição gradativa do tamanho dos grãos de diamante ao longo do filme. Esse fenômeno

pode ser justificado pela distribuição de temperatura do substrato e pela inserção dos gases que privilegia maior renovação de precursores sob a extremidade superior.

### **Literatura sobre diamante depositado sobre molibdênio e sua aplicação como eletrodo**

O revestimento de molibdênio com diamante CVD tem sido reportado por grupos de pesquisa importantes e uma constatação recorrente é a baixa aderência do filme de diamante ao substrato. Abaixo são apresentados exemplos de trabalhos que tratam de técnicas de aprimoramento de aderência e aplicação de eletrodos Mo/BDD.

Trava-Airoldi *et al.* (2001) em *Very adherent CVD diamond film on modified molybdenum surface* [178] reportam que a modificação da superfície do molibdênio com sub-implantação de íons de nitrogênio aprimora a aderência dos filmes de diamante sobre o metal, criando uma camada intermediária que evita a difusão de carbono durante o crescimento do diamante e também melhora a densidade de ligações químicas entre os átomos da interface e de carbono desde o início da formação do diamante. Placas de molibdênio de 1 cm<sup>2</sup> de área foram revestidas com diamante CVD e 20 a 50 keV foram aplicados para sub-implantação nestes experimentos.

R. Ramesham *et al.* (199) em *Differential pulse voltammetry of toxic metal ions at the boron-doped CVD diamond electrode* [179] prepararam eletrodos sobre molibdênio de sobre-potencial -0,8 V até + 0,4 V vs. SHE. Foi utilizada voltametria de pulso diferencial e voltametria de pulso diferencial reverso em várias soluções de eletrólitos como técnica para detecção dos metais. Eletrodos de diamante foram utilizados para detecção de íons metálicos pesados e tóxicos em soluções aquosas.

Neste presente trabalho a deposição direta de diamante sobre molibdênio polido quase sempre se mostrou de baixa aderência independente da espessura do filme. Os filmes de diamante descascaram durante o resfriamento do reator. O aumento da rugosidade da superfície do

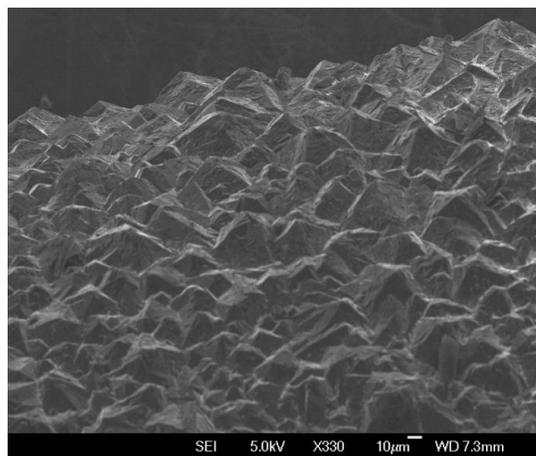
substrato por jateamento e a utilização de óleo de mamona para aumentar a nucleação inicial mostraram-se técnicas que aprimoraram a aderência. Todavia, a aplicação dos eletrodos Mo/BDD em degradações eletroquímicas acarretaram no desprendimento do filme de diamante do substrato. O diferencial deste trabalho frente os apresentados na literatura é a deposição direta de diamantes, não utilizando camada intermediária sub-implantada ou tratamento da superfície com lasers.

### 3.2.6. Quartzo (SiO<sub>2</sub>)

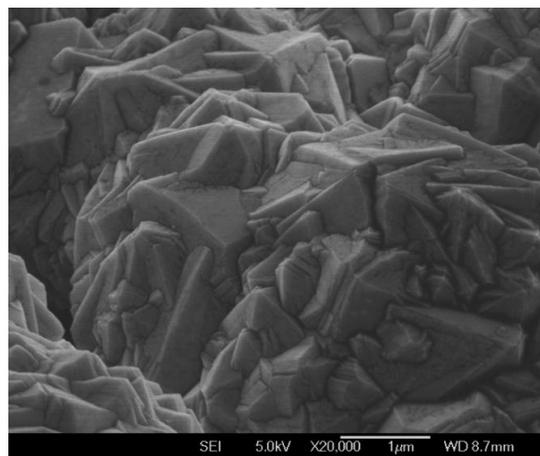
A alta temperatura de fusão (1830 °C), o baixo coeficiente de dilatação térmico (0,7-1,4  $\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) a temperatura ambiente e a formação de carbetos na sua superfície fazem do SiO<sub>2</sub> um material bastante atraente para deposição e crescimento de diamante CVD [180-186].

Por conta principalmente dessas características, o quartzo possibilitou a deposição de diamante dopado de alta qualidade. Contudo, trincas e delaminações dos filmes foram recorrentes durante o resfriamento do reator CVD a temperatura ambiente. Segundo Zhang *et al.* (1996) [180], defendem que o oxigênio presente no quartzo não favorece a formação de camada intermediária ligante. Em nossos trabalhos foram decorrente as delaminações do diamante depositado sobre substrato liso. O aumento da rugosidade da superfície do substrato e a utilização de óleo de mamona na preparação do filme colaboraram com o aumento da nucleação inicial do diamante e da aderência física e química entre diamante e quartzo.

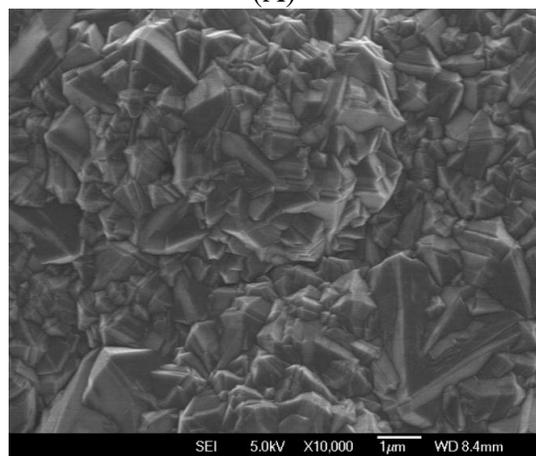
A taxa média de crescimento de filmes ricos em hibridizações sp<sup>3</sup> (C-C) esteve por volta de 1,5  $\mu\text{m h}^{-1}$ , isto é, 20 % maior do que a taxa usualmente reportada na literatura [180-185], o que significa alguma contribuição. Todavia, este valor é apenas metade da taxa típica de crescimento sobre nióbio (~3  $\mu\text{m h}^{-1}$ ), em condições similares de deposição.



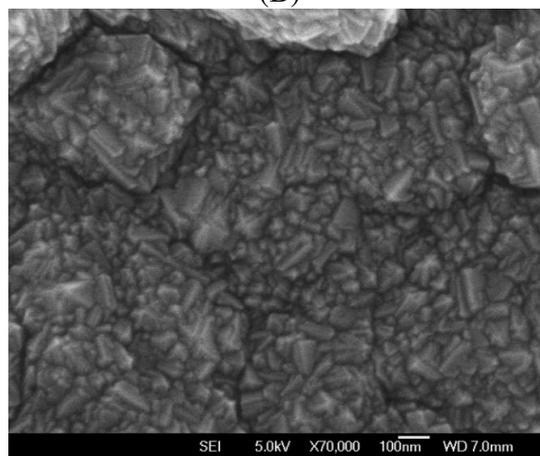
(A)



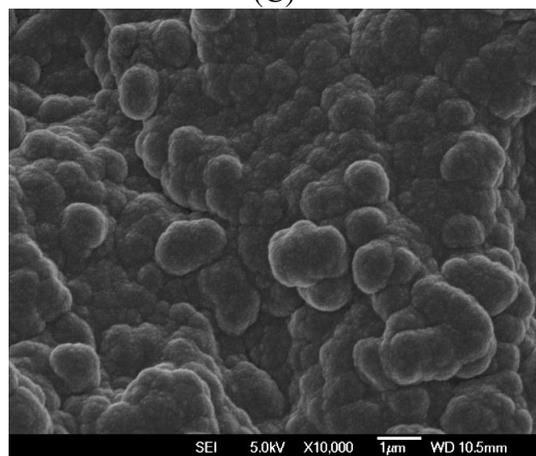
(B)



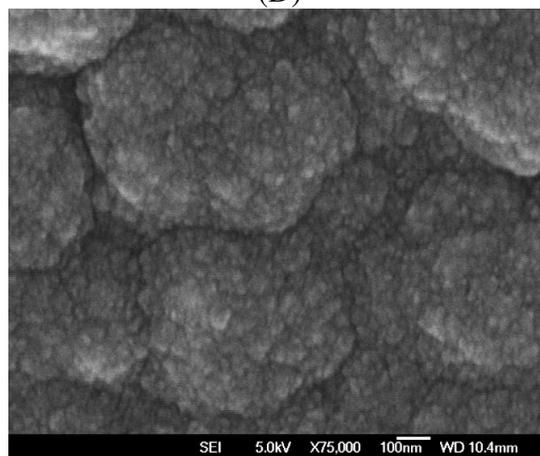
(C)



(D)



(E)



(F)

**Figura 3.31:** Imagens típicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura de filmes de: (A-C) diamante microcristalinos; (D) diamante nanocristalino facetado; e (E-F) nanodiamante sem cristálitos bem definidos tipo couve-flor

Filmes de DLC, nanodiamantes e diamante microcristalinos foram depositados principalmente sobre tubos de quartzo com 6 mm de diâmetro, 110 mm de comprimento e 1 mm de espessura. Substratos de 2 mm de diâmetro também foram revestidos, porém, abandonados devido a sua fragilidade mecânica. Os parâmetros experimentais empregados podem ser encontrados em detalhes no Capítulo II, na seção “Procedimentos Experimentais”.

As morfologias típicas dessas deposições e dos crescimentos são apresentadas na Figura 3.31 (A-F). As ampliações, as escalas, a distância de trabalho e a tensão de excitação utilizados podem ser verificadas nas bases de cada imagem. Filmes de diamantes microcristalinos e nanocristalinos são apresentados nas Figuras.

Nas micrografias (A-D) da Figura 3.31 encontram-se majoritariamente grãos piramidais com face triangular  $\langle 111 \rangle$  (octaédrica) e com arestas que variam de 5 nm a 60  $\mu\text{m}$ . A diferença entre o tamanho médio dos grãos tem relação direta com os parâmetros experimentais que combinam a distância entre substrato e filamentos, a potência e temperatura dos filamentos, o fluxo de precursores e o tempo de deposição, entre outros.

Nas amostras apresentadas na Figura 3.31 (A-F) apenas a concentração de precursores e a potência aplicada aos filamentos foi variada dentro de um limite: 1-20 % d vol. total e 610-400 W, respectivamente. Nestas condições, notou-se que quanto menor o percentual de precursores, maior o tamanho médio dos grãos, e que quanto maior a potência dos filamentos, maior o tamanho médio dos grãos.

Em (A) é mostrado o tamanho médio dos grãos  $\sim 60 \mu\text{m}$  e em (B,C) 1  $\mu\text{m}$ . A diferença entre os crescimentos em (A), (B) e (C) foi a concentração de precursores que variou de 1 a 10 % do volume total sendo vapor de etanol com boro, uma vez que a potência dos filamentos esteve fixa em 600 W.

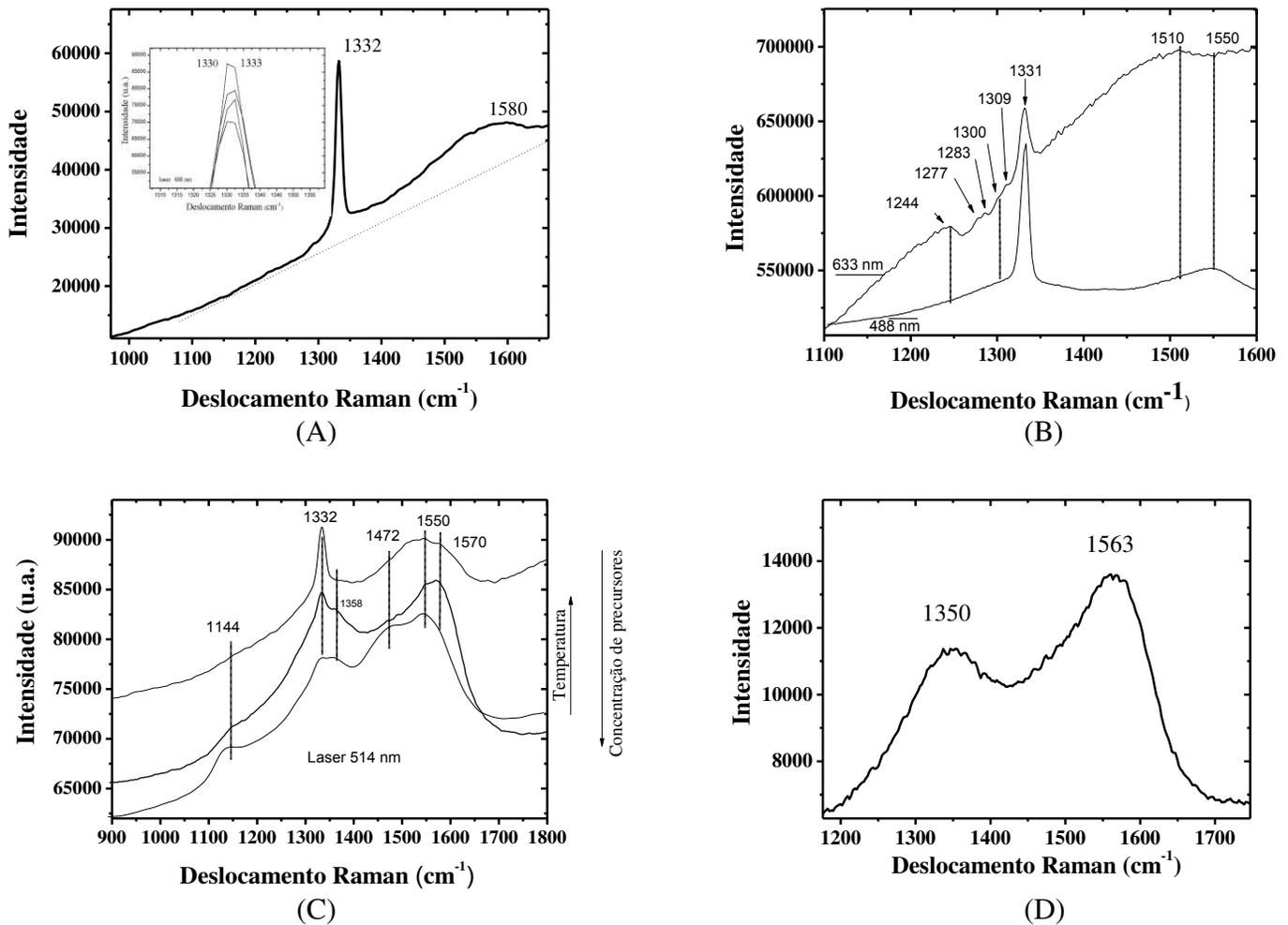
Na Figura 3.31 (D) encontram-se cristais típicos de diamantes nanocristalinos com tamanho entre 5 e 300 nm. A amostra foi preparada com 15% do fluxo total de vapor de etanol com boro e potência de 520 W. Trata-se de um crescimento que privilegia a re-nucleação.

Durante o teste descrito foi possível observar que os cristais de diamante não crescem indefinidamente, pois quando um novo núcleo se forma, o crescimento do cristal antecessor é inibido. Normalmente a saturação de precursores de carbono na deposição induz preferencialmente à re-nucleação ao invés de crescimento colunar do diamante como os das Figuras 3.31 (A-C).

Filmes de nanodiamantes não facetados, tais como apresentados na Figura 3.31 (E-F), são produzidos com a potência dos filamentos constante em 480 W e com concentrações de precursores próximas de 20 % do fluxo total. Os filmes em questão são conhecidos como nanodiamantes tipo couve-flor, isto é, possuem a superfície lisa constituída de aglomerados semi-esféricos de nanoestruturas de carbono sem facetamento bem definido.

Na Figura 3.32 (A-D) são apresentados espectros Raman típicos das amostras preparadas utilizando substrato de quartzo. A posição dos picos, das bandas e o comprimento de onda da linha de excitação laser são especificados em cada espectro. A intensidade da energia de excitação dos lasers foi no máximo 6 mW (por volta de 1% da energia do laser) para se certificar que as amostras não fossem queimadas durante as análise, uma vez que se deseja uma caracterização não destrutiva.

Em (A) é apresentado um espectro típico de diamante microcristalino crescido sobre quartzo. Apesar da homogeneidade das amostras, as varreduras radiais e longitudinais mostraram pequenas tensões distribuídas ao longo da extensão dos filmes. Picos Raman estiveram centrados desde 1330 até 1334  $\text{cm}^{-1}$ . O corpo de espectro tipicamente não muda se for utilizada a mesma linha de laser, realçando a homogeneidade das amostras.



**Figura 3.32:** Espectros Raman típicos de filmes diamantíferos depositados sobre substratos de quartzo. Foram estudados (A) o estresse ao longo da superfície; (B) excitações por diferentes linhas de laser; (C) efeito da variação da temperatura e concentração dos precursores na hibridização do Carbono e na morfologia; e (D) camada intermediária de DLC.

Em espectros como os da Figura 3.32 (A) destacam-se os picos intensos e estreitos ( $10 \text{ cm}^{-1}$ , largura a meia altura) centrado ao redor de  $1332 \text{ cm}^{-1}$ . Deslocamentos de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionados com o estresse residual sobre o filme. O deslocamento para cima na posição do pico típico de diamante é originado por estresse de compressão e o deslocamento para baixo por tensão.

A presença de rachaduras alivia o estresse de compressão (extrínseco/termomecânico), evidenciando os efeitos de tensão do estresse intrínseco, como já mencionado em secções

anteriores. Quando os filmes delaminam, o espalhamento Raman do filme solto apresenta pico centrado por volta de  $1327\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ , haja vista que o estresse de compressão é relaxado.

As amostras foram caracterizadas utilizando diversas linhas de laser. Observa-se que as diferentes linhas de excitação promovem espalhamentos ligeiramente distintos e, conseqüentemente, espectros diferentes. Os espectros foram tomados ao longo de toda extensão dos tubos para verificar e, demonstrar ou não, a aparente uniformidade longitudinal e radial dos filmes. A banda centrada em  $1600\text{ cm}^{-1}$  confirma a presença de grafite, que provavelmente encontra-se entre os grãos de diamante e na interface.

Notam-se maiores concentrações destas hibridizações do carbono nas extremidades dos tubos devido à menor temperatura. A secção de choque das hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$  para esse tipo de excitação pode ser 50 vezes maior para as formas grafíticas, então é possível afirmar o predomínio do diamante nas amostras frente à grafite.

Na Figura 3.32 (B) são apresentados os espectros típicos das amostras por duas linhas de laser, 488 e 633 nm, sendo notável a diferença de sensibilidade das hibridizações do carbono entre as mesmas. Enquanto a linha azul (488 nm) excita mais as hibridizações  $sp^3$  ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ), a linha vermelha (633 nm) excita mais as  $sp^2$ , revelando ou ressaltando bandas centradas ao redor de 1244, 1277, 1283, 1300, 1309, 1350, 1365, 1420, 1470, 1510 e  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Mais detalhes da origem destes picos podem ser encontrados em [61,110-115,121,124,140,142]

Na Figura 3.32 (C) é apresentada a varredura típica da superfície tomando espectros Raman em um filme de diamante microcristalino preparado com 10 a 15 % do vol total sendo vapor de precursores e 600 W nos filamentos. As amostras são tipicamente uniformes ao longo de toda sua extensão. Nos extremos, os metais que dão sustentação mecânica ao substrato também trocam calor naquela região, conseqüentemente, as temperaturas menores favorecem as

hibridizações  $sp^2$ . Observa-se maior destaque aos picos e bandas centrados em 1144, 1358 e 1470  $cm^{-1}$ .

Na Figura 3.32 (D) é apresentado um espectro de DLC típico crescido sobre substrato de quartzo. A linha de excitação utilizada para obtenção do espectro foi de 488 nm. Picos intensos e centrados em 1350 e 1563  $cm^{-1}$  são destaques na faixa de 1100 a 1800  $cm^{-1}$  coberta pelo espectro. Os picos correspondem à banda D (Desordem) e à banda G (Grafite), respectivamente. Ambas as bandas são relacionadas à hibridização  $sp^2$  do carbono.

A banda D (grafite desordenado) é atribuída à simetria  $A_{1g}$ , enquanto a banda G corresponde ao modo de estiramento C-C de simetria  $E_{2g}$  nos materiais tipo grafite [110-115,140,142]. A intensidade relativa dos picos ( $I_D / I_G$ ) pode ser útil para avaliações semiquantitativas de hibridizações tipo  $sp^3$  presentes no ponto em que o espectro foi tomado. Quando o valor da dessa razão é pequeno ou tende a zero, significa um conteúdo elevado de hibridizações  $sp^3$ . Caso a razão tenda a zero, pode-se afirmar que até 50% do conteúdo é constituído por hibridizações  $sp^3$ . O espectro da Figura 3.32 (D) mostra a razão entre as intensidades  $I_D$  e  $I_G$  é de 0,8; o que revela predominância de hibridizações tipo  $sp^3$ .

### **Considerações sobre a deposição sobre tubos de quartzo**

O principal problema dos eletrodos de diamante preparados sobre substratos de quartzo foi, certamente, a elevada impedância elétrica, já que o  $SiO_2$  é um excelente isolante elétrico. Nos eletrodos, o contato elétrico foi idealizado sobre a superfície do diamante, porém, sabendo que o contato elétrico sobre o diamante não era uma tarefa trivial. K. Das *et al.* (1992) em *A review of the electrical characteristics of metal contacts on diamond* [181] relatam a dificuldade de se realizar contato elétrico de baixa resistividade sobre cristais semicondutores. A técnica comumente empregada é a deposição de metais como titânio, tântalo, e molibdênio com uma película protetora de ouro. Combinando a implantação de íons de boro em uma concentração

elevada na superfície e uma metalização Ti/Au posterior podem-se obter contatos elétricos da ordem de  $10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ .

Acreditando-se que o contato elétrico tenha sido realizado de maneira adequada como apresentado em [181], a mobilidade de portadores ocorreria entre os grãos de diamante ao longo da extensão do filme. A resistência elétrica é, nesse caso, proporcional ao comprimento do eletrodo e inversamente proporcional à espessura do filme. O eletrodo diamante/quartzo mostrou-se, portanto, extremamente resistivo à passagem de corrente, inviabilizando a sua utilização.

A resistividade típica dos eletrodos diamante/quartzo aproximou-se de  $\rho=8 \times 10^{-2} \Omega \text{ m}$ . O processo de inserção de impurezas foi o mesmo para filmes que demonstraram excelente condutividade em outros substratos. Suspeitou-se da existência de trincas, mesmo que imperceptíveis em ampliação de até 100 mil vezes. Um microscópio de emissão de campo foi utilizado para averiguar a existência de tais defeitos. Muitas vezes foram encontradas delaminações e fissuras, mas nem sempre, apesar do eletrodo possuir indícios.

Visando impedir ou minimizar possíveis falhas nos filmes diamantíferos crescidos sobre quartzo, algumas técnicas foram utilizadas, tais como: camada intermediária, múltiplas camadas, aumento da rugosidade da superfície dos substratos, utilização de óleos e resfriamento extremamente lento do reator. As técnicas diminuíram delaminações e fissuras visíveis com microscópio de emissão de campo, no entanto, muito provavelmente não as tenham eliminado. De maneira de geral, pode-se afirmar que o trabalho colaborou apenas para o aprimoramento da aderência dos filmes diamantíferos sobre quartzo.

Esperava-se inicialmente que o filme de diamante ficasse extremamente aderente ao substrato, pois o coeficiente de dilatação térmico do quartzo é o mais próximo ao do diamante, dentre os materiais que foram utilizados como substrato. Todavia, essa expectativa não se confirmou. Verificou-se que durante a diminuição da temperatura dos eletrodos a temperatura

ambiente, por mais devagar que isso ocorresse, que o diamante sempre contraia-se mais que o substrato de quartzo, conseqüentemente, trincando-se.

**Referências mais relevante sobre a deposição e crescimento de diamante sobre quartzo.**

A deposição de diamante sobre o quartzo foi encorajada principalmente pela aplicação do conjunto diamante/quartzo em dispositivos optoeletrônicos e sensores para eletroanálise. Tal utilização vasta do conjunto diamante/quartzo deve-se ao fato deste possuir transmitância de até 95% de Raio-X até infravermelho longínquo, inércia química, estabilidade anódica e apresentar ainda semicondutividade do tipo-p ou do tipo-n.

Quanto ao modo de preparação dos diamantes, de maneira geral, os substratos foram arranhados com pó de diamante antes da deposição. Diamantes microcristalinos e nanocristalinos de excelente qualidade foram depositados sobre placas de quartzo  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . Na maioria dos testes, o pico Raman é centrado acima do seu valor característico  $1332 \text{ cm}^{-1}$ , o que representa maior estresse de compressão nos filmes e aponta aderência. O conjunto diamante/quartzo mostrou-se amplamente transparente. Segue breve descrição dos trabalhos mais citados pela comunidade científica.

Prawer *et al.* (1991) [182] correlacionaram perfeição cristalina e pureza para diamantes depositados sobre quartzo. Eles posicionaram o substrato paralelo a linha de fluxo em reator de plasma, mostrando a dificuldade existente na deposição de filmes uniformes, especialmente em largas áreas. A qualidade do filme é extremamente dependente da posição de análise. Rachaduras foram observadas nos filmes, que foram crescidos em substratos riscados com pó de diamante.

Yang *et al.* (2002) [183] cresceram grãos de diamante menores que 70 nm apenas com hidrogênio e metano sobre placas pequenas  $1,5 \times 2 \text{ cm}^2$ . A taxa de crescimento apresentada foi muito baixa, próxima de  $0,25 \text{ } \mu\text{m.h}^{-1}$ . A dureza média esteve entre 61-95 GPa. Maiores concentrações de metano, até 4%, foram utilizadas descolando o pico Raman para até  $1359 \text{ cm}^{-1}$ .

Tsugawa *et al.* (2006) [184] cresceram nanodiamante de 5 a 20nm sobre largas áreas de substratos quartzo e borossilicato 30x30 cm<sup>2</sup>. Os autores utilizaram ainda, reator de plasma e microondas com baixa temperatura (100 °C) e pressão 100 Pa. O resultado mostrou que o pico Raman esteve centrado em 1333 cm<sup>-1</sup>. No entanto, no trabalho não foi discutida a presença de trincas, o que necessariamente não as exclui.

Sheng You *et al.* (2008) [185] obtiveram nanodiamantes facetados de re-nucleação com concentração de precursores de 8 a 20% de metano no fluxo total. A taxa de crescimento esteve por volta de 1 micron por hora. As transparências dos filmes ficaram entre 50 e 80%.

Chakrabarti *et al.* (1998) [186] foram um dos pioneiros na deposição de nanodiamantes sobre quartzo. Os autores produziram grão de diamante de 130 a 700nm com pico Raman centrado em 1337 cm<sup>-1</sup> utilizando 25% de cânfora no fluxo total em hidrogênio. Devido à inovação e aos resultados, este trabalho, até o momento, é mais citado na área.

Ternyak *et al.* (2005) [105] desenvolveram um método de implantação de Ti na superfície do quartzo que aumentou consideravelmente a nucleação inicial do filme de diamante. Os pesquisadores misturam pó de diamante com pó de Ti para fazer o processo de semeadura. O pico Raman para o diamante ficou centrado em 1332 cm<sup>-1</sup> devido ao descascamento do filme. Desta forma, o estresse de compressão foi aliviado, restando apenas o de tensão. A taxa de crescimento esteve próxima de 1 μm h<sup>-1</sup>.

O estudo desta vasta literatura sobre a deposição de diamante sobre o quartzo em dispositivos opto-eletrônicos e sensores para eletroanálise foi crucial para considerá-lo um ótimo candidato a substrato adequado também para a eletroquímica. Contudo, os testes apresentados neste trabalho elucidaram que o conjunto diamante/quartzo não é bem sucedido para o objetivo aqui proposto utilizando as ferramentas até então conhecidas.

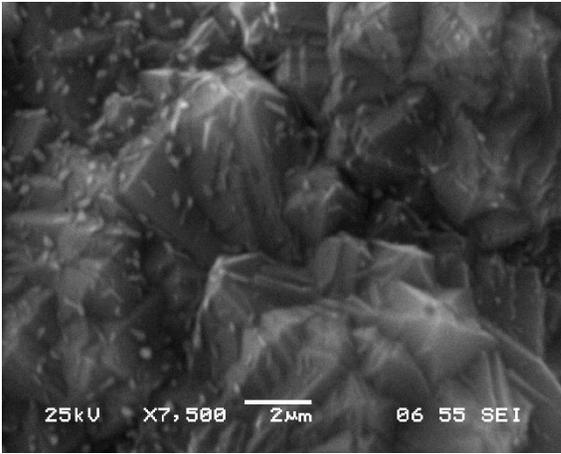
### 3.2.7. Aço Inox (AISI 316)

Filmes de diamante micro e nanocristalinos foram depositados sobre substratos tubulares de aço inox (AISI 316) de 6 mm de diâmetro e 110 mm de comprimento. Os resultados alcançados com tais experimentos possibilitam afirmar que os substratos de aço inox não são apropriados para a aderência direta dos filmes de diamante CVD. Tanto o aumento da rugosidade através de jateamento com grãos de areia, como o uso de óleo de mamona, não fizeram diferenças significativas na melhoria da aderência.

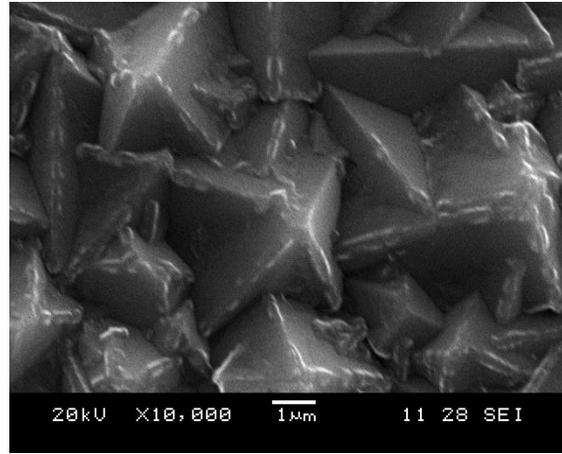
Filmes de 1 a 100  $\mu\text{m}$  de espessura foram depositados na tentativa de se obter algum aprimoramento da aderência do filme, entretanto, os esforços não levaram ao êxito. Incontáveis experimentos foram realizados, nos quais se observou a formação de uma camada intermediária, que pode ser considerada uma reconstrução da superfície para receber a deposição do diamante. Essa camada impediu a difusão dos elementos para dentro dos substratos, possibilitando o crescimento do diamante, como no caso já mencionado da liga de titânio.

Os diamantes depositados cresceram relativamente bem sobre esses substratos de aço inox. Contudo, durante o resfriamento do reator e, conseqüentemente do eletrodo, os filmes diamantíferos simplesmente delaminaram quase que por completo, inviabilizando a aplicação alvo deste trabalho: a aplicação eletroquímica.

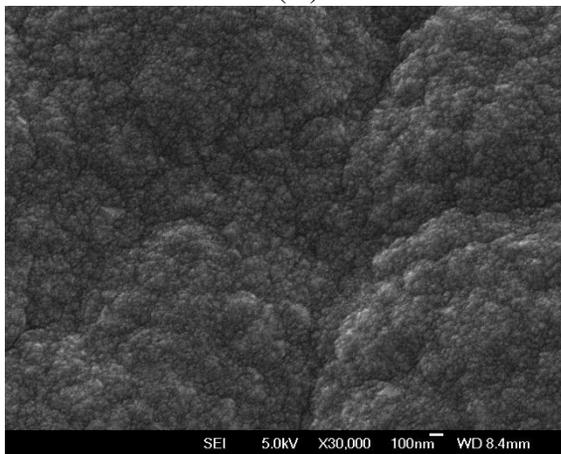
A caracterização dos filmes foi realizada com a finalidade de se entender melhor a problemática e quiçá solucioná-la. As morfologias dos filmes auto-sustentáveis foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura e as imagens são apresentadas na Figura 3.33 (A-F). A ampliação, a escala, a distância de trabalho e a tensão utilizada para acelerar os elétrons secundários estão especificadas em cada imagem.



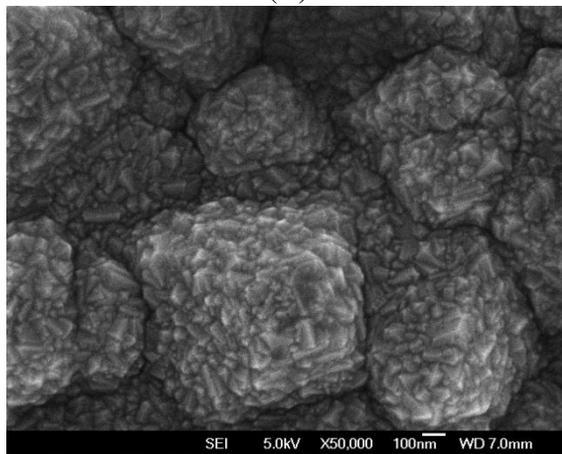
(A)



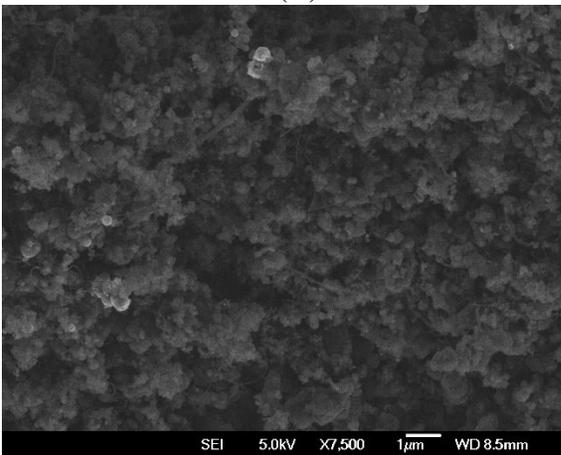
(B)



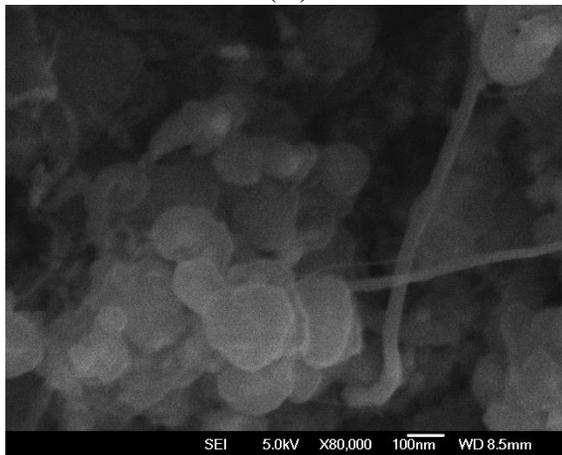
(C)



(D)



(E)

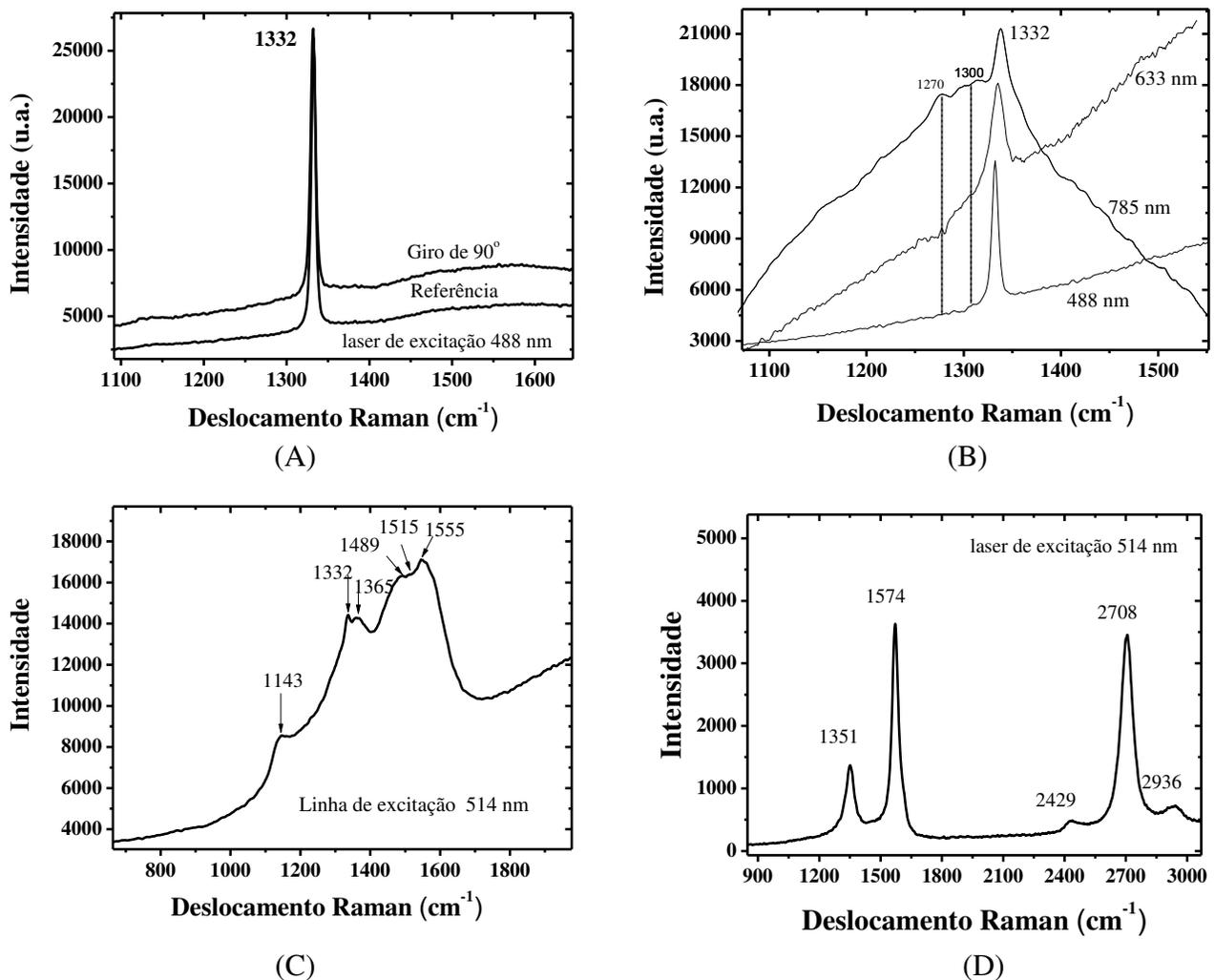


(F)

**Figura 3.33:** Morfologias típicas de crescimentos sobre substrato de aço inox. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de: (A) e (B) diamante microcristalino, (C) nanodiamante tipo-couve-flor, (D) nanodiamante facetado e (E) e (F) reconstrução da superfície com a deposição de nanoestruturas a base e carbono.

Nas imagens (A) e (B) são apresentados diamantes microcristalinos típicos com grãos piramidais de tamanho médio  $\sim 10 \mu\text{m}$  e facetamento triangular  $\langle 111 \rangle$ , octaédrico. É possível verificar a presença de novos núcleos em formação. Tais núcleos, a base de carbono, dariam origem a novos grãos de diamantes.

As morfologias dos nanodiamantes são apresentadas nas imagens (C) e (D), onde a primeira trata-se de nanodiamantes tipo couve-flor e a segunda de nanodiamantes facetado com grãos piramidais e com facetamento triangular  $\langle 111 \rangle$  de tamanho médio de 100 nm.



**Figura 3.34:** Espectros Raman típicos de filmes de diamante auto-sustentável depositados sobre aço inox, enfatizando: (A) homogeneidade radial; (B) diferença de excitação das diferentes linhas de lasers; (C) desdobramento do espectro em picos componentes; e (D) nanoestruturas (nanotubos, nanofibras, grafite cristalina, grafenos e fullerenos)

Nas micrografias (E) e (F) são focados os detalhes da reconstrução da superfície do AISI 316. As imagens foram tomadas das áreas côncavas dos filmes auto-sustentáveis. Nanoestruturas estão em evidência, principalmente em (F), cuja ampliação de 80 mil vezes facilita a visualização de possíveis nanotubos, nanofibras e nanopartículas de carbono.

Na Figura 3.34 (A-D) são apresentados espectros Raman dos filmes de diamante microcristalinos, nanocristalinos auto-sustentáveis utilizando diferentes comprimentos de onda de laser. Em cada espectro está designado o laser utilizado. Em (A) é apresentado o espectro Raman tomado radialmente. A semelhança entre os espectros da referência e daquele tomado com giro de 90° realça a homogeneidade dos filmes com excelente qualidade diamantífera. Nos espectros destacam-se picos estreitos (7-8 cm<sup>-1</sup>), intensos e centrados em 1332 cm<sup>-1</sup>. A posição do pico revela o alívio do estresse de compressão.

A Figura 3.34 (B) revela três espectros tomados da mesma região de uma amostra de diamante microcristalino octaédrico, utilizando diferentes linhas de laser (488, 633 e 785 nm). Nota-se através da imagem que o espectro tomado com laser infra-vermelho promove uma maior excitação das hibridizações sp<sup>2</sup> revelando bandas como as centradas em 1270, 1300 e 1320 cm<sup>-1</sup>, que praticamente não aparecem em outras linhas de lasers.

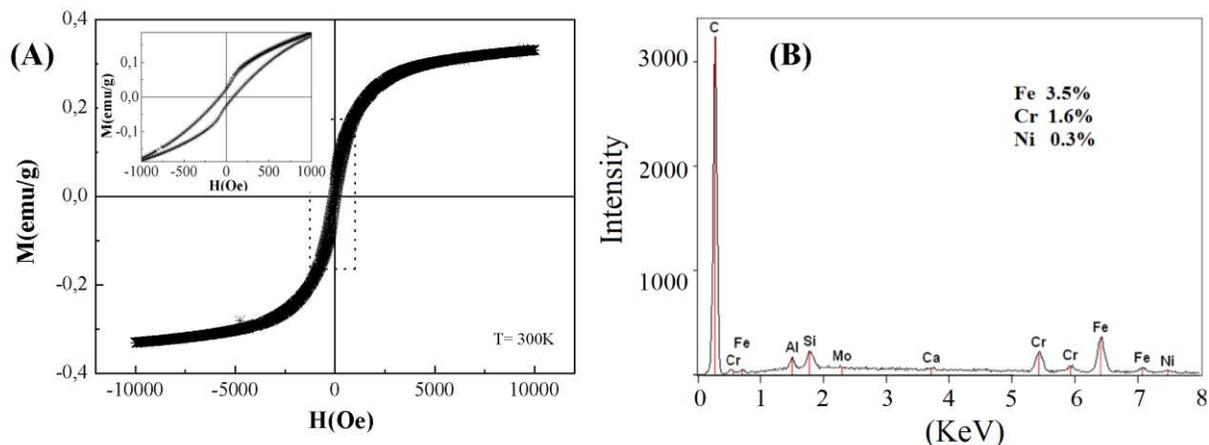
O típico espectro de filme de nanodiamantes depositado sobre nióbio é evidenciado na Figura 3.34 (C). O espectro apresentado na Figura 3.34 (D) corresponde a Figura 3.33 (e,f). A primeira ordem do espectro está contida na faixa de 1100 a 1800 cm<sup>-1</sup> e a segunda ordem de 2500 a 3200 cm<sup>-1</sup>. No espectro destacam-se os picos intensos em 1351 e 1574 cm<sup>-1</sup>, que correspondem às bandas D e G; segunda ordem 2708 cm<sup>-1</sup> (2×D), 2936 cm<sup>-1</sup> (D+G) e 2429 cm<sup>-1</sup> ressonância e desordem da banda D [187].

O diamante naturalmente não tem propriedades magnéticas. Todavia, quando se aproximou um ímã do filme de diamante auto-sustentável crescido sobre o substrato de aço inox,

observou-se forte atração entre as partes (diamante/imã). Então, as amostras foram submetidas a estudos de magnetização em campo de até 5 T a temperatura ambiente (~300 K). Na Figura 3.35 (A) é apresentada a curva de magnetização típica das amostras. A origem do magnetismo é proveniente do elemento ferro. As curvas de magnetização para diamantes microcristalinos e para nanocristalinos mostraram-se semelhantes.

A análise semi-quantitativa da composição química das amostras foi realizada utilizando um espectroscópio de energia dispersiva (EDS) com um detector Si (Li), energia de resolução de 126 eV, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Elementos ferromagnéticos como Fe, Cr e Ni destacaram-se nos espectros, além do C, evidentemente, já que constitui a parte predominante do filme.

Na Figura 3.35 (B) é possível observar o espectro EDS típico das amostras. Junto ao espectro é apresentada a composição das amostras. As medidas EDS evidenciam a concentração de dopantes ferromagnéticos das amostras, na qual o carbono é o balanço. Os valores de concentração dos dopantes mostram-se muito semelhantes quando a medida é tomada pela face do diamante ou pela face de nanoestruturas. Pelas análises realizadas, acredita-se que houve difusão de elementos do substrato para o filme de diamante em formação.



**Figura 3.35:** Propriedades magnéticas de diamante microcristalinos e nanocristalinos auto-sustentáveis depositados e crescidos sobre aço inox. Em (A) a curva de magnetização típica das amostras e em (B) o espectro identificando elementos presentes nas amostras.

**Tabela 1:** Concentração de dopantes ferromagnéticos relativos às amostras auto-sustentáveis via medidas EDS

Elementos Ferromagnéticos	Concentração (%)
Fe	3.7
Cr	1.57
Ni	0.31

O diamante micro e nanocristalinos são transparentes ao Raio-X do sistema EDS. Antes das análises, amostras foram banhadas em ácido sulfúrico 10 % do volume durante 24 h e depois limpas em água pura para eliminar elementos e impurezas da superfície. Amostras de diamante microcristalinos e nanocristalinos apresentaram concentrações de elementos ferromagnéticos semelhantes.

#### **Literatura mais relevante sobre a deposição e crescimento de diamante sobre inox AISI 316**

A deposição direta de diamante sobre aço inox é lenta e acaba por resultar no descascamento do diamante caso haja formação de um filme revestindo o substrato. Técnicas de deposição de camada intermediária e materiais diamantíferos têm sido apresentadas na literatura e a síntese dos trabalhos mais relevantes é descrita a seguir.

J. Lankford *et al.* (1993) em *Adherence of diamondlike carbon coatings on total joint substrate materials* [188] apresentam um técnica de implantação de íons de nitrogênio utilizando 20 a 50 keV para deposição de diamante tipo-carbono (DLC) sobre polímeros, aço inox e cerâmicas para aplicação em próteses ortopédicas. Energias como aquelas levam a rupturas das ligações entre C-H liberando hidrogênio na forma gasosa, deixando para trás um resíduo carbonáceo, o que origina o carbono amorfo ou o DLC. A. Jones *et al.* (1992) utilizou técnica similar para deposição de filmes DLC empregando atmosfera rica em hidrogênio e estudou o estresse nos filmes [189].

O trabalho intitulado *Engineered Interfaces for Adherent Diamond Coatings on Large Thermal-Expansion Coefficient Mismatched Substrates* [190] de Rajiv K. Singh *et al.* (1996) faz uso de laser em técnica de múltiplos pulsos em nano-segundos com densidade de energia perto do limiar de ablação do material. A técnica é utilizada para criar uma morfologia de micro-rugosidade sobre o material denominado substrato. A micro-rugosidade das estruturas depende da periodicidade e dos parâmetros de entrada do laser de indução. Sítios ativos são formados ao longo de toda extensão da superfície do substrato e sua distribuição não é homogênea. Os filmes de diamante são depositados posteriormente sobre essas micro-rugosidades e testes de ranhuras e indentação não foram capazes de removê-los.

*A new interlayer approach for CVD diamond coating of steel substrates* [191] é um trabalho importante de F. J. G. Silva *et al.* (2004). Os autores propõem o revestimento dos substratos de aço inox com múltiplas camadas de Ni, Cu e Ti por método industrial de galvanoplastia e *sputtering*. Depois da preparação das camadas intermediárias o filme de diamante é depositado com espessura de 5 – 130 nm, ou seja, bastante espesso. Não foram feitos testes de aderência além dos visuais por SEM.

Devido à diferença acentuada entre os coeficientes de dilatação térmica (AISI 316=16  $\mu\text{m m}^{-1}\text{K}^{-1}$  e diamante=1  $\mu\text{m m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , a temperatura ambiente) e a baixa interação química entre o substrato e o filme, as técnicas para o aumento de rugosidade da superfície do substrato, aumento da nucleação inicial (por óleo de mamona ou óleo de molikote<sup>®</sup>) e técnicas de múltiplas camadas e camada intermediária, mostraram-se ineficientes para preparação de filmes de diamante aderente sobre substrato de aço inox, mesmo quando realizado resfriamento lento (5h).

Tanto o crescimento de filmes ultra-finos, como filmes de espessura milimétrica mostraram-se não aderentes, assim como reportado pela literatura [192-196]. Considera-se o

único resultado positivo do conjunto diamante/ aço inox AISI 316, a difusão dos elementos ferromagnéticos do substrato para o filme diamantífero, no entanto, a não aderência mostrou-se o limitante para usá-lo como eletrodo para aplicações eletroquímicas.



# Capítulo 4



## 4. Degradação Eletroquímica

O capítulo quatro é o ápice do presente trabalho apresentando os resultados experimentais e as discussões acerca das degradações eletroquímicas obtidas utilizando os eletrodos cilíndricos de diamante desenvolvidos.

### 4.1. Contextualização

Nas últimas duas décadas, o processo eletroquímico de tratamento de rejeitos aquoso empregando anodos de diamante dopados com boro (BDD) tem atraído fortemente a atenção da comunidade científica. A eletrodegradação, essencialmente, tem sido amplamente estudada pela oxidação de compostos reconhecidamente recalcitrantes, devido principalmente à sua eficiência no tratamento de esgoto, de efluentes e da água potável [1,3,12,13-50].

O sucesso da eletrodegradação de compostos orgânicos complexos persistentes deve-se à sua capacidade de promover oxidações eletroquímicas direta e indiretamente na superfície destes eletrodos. Na eletrólise direta, poluentes são oxidados após absorção na superfície do anodo, com ou sem o envolvimento de qualquer substância além do elétron que é um “reagente limpo” [197]. Eletrólise indireta envolve a formação de intermediários que são produzidos pela evolução de oxigênio tais como radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ , que são gerados na superfície do eletrodo como subprodutos da eletrólise da água [197]. Oxidantes fracos *i.e.*  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ ,  $\text{ClO}^-$  e  $\text{Cl}_2$  também podem ser eletrogerados pela oxidação do eletrólito empregado [197].

Apesar de a eletrodegradação garantir oxidações indiretas dos compostos, a eficiência do processo de degradação da solução depende, entretanto, fortemente também de outros fatores como: a natureza e concentração inicial dos poluentes, densidade de corrente empregada, temperatura, pH e concentração e composição do eletrólito de suporte [198-201]. Todas estas variáveis influenciam no processo, resultando na variação de parâmetros mensuráveis, como a

absorbância, ou por meio de Demanda Química de Oxigênio (COD, do inglês *Chemical Oxygen Demand*) e Carbono Orgânico Total (TOC, do inglês *Total Organic Carbon*), e, conseqüentemente, na eficiência energética da degradação [198,200]. Os principais parâmetros são discutidos a seguir.

### **Natureza do composto orgânico**

Nos últimos anos, considerável número de trabalhos tem apresentado a detecção de uma nova classe de poluentes em águas, onde se destacam fármacos, desengraxantes e corantes industriais, nano-partículas de carbono, hormônios e pesticidas. A preocupação pública e científica aumentou por conta do potencial de impacto destes agentes químicos sobre a saúde humana, mesmo que em concentrações traço. Cada um destes grupos de compostos orgânicos apresenta sua particularidade, sendo as mais importantes para este trabalho brevemente descritas a seguir.

### **Fármacos**

Entre os contaminantes emergentes no meio ambiente, os fármacos têm chamado cada vez mais a atenção pública por conta de seu potencial em causar efeitos indesejáveis no meio ambiente e na saúde humana. Algumas dezenas de trabalhos [202-225] reportam análises da composição de água em rios, lagos e mananciais presentes em países mais desenvolvidos, mostrando resultados alarmantes. Compostos com atividades farmacológicas foram detectados, com concentração na ordem de  $\text{mg L}^{-1}$  em amostras de ambos, efluentes e águas superficiais [5-7], de países que têm praticamente todo efluente e esgoto tratados antes do despejo. Essa situação é bem diferente da brasileira, na qual somente 27,3% do esgoto produzido pela população é tratado e apenas 50,4% das pessoas têm acesso ao serviço de coleta [226].

Assim, este trabalho tem como objetivo depositar filmes de BDD sobre substratos cilíndricos para serem usados como anodos em eletrólise de soluções de águas residuais simuladas com grupo de antiinflamatórios não esteróides com forte potencial analgésico e outro grupo de antibióticos usados no tratamento de infecções bacterianas. O tratamento eletroquímico das soluções poluídas foi realizado empregando os eletrodos cilíndricos BDD desenvolvidos. Os fármacos escolhidos foram Ibuprofeno, diclofenaco, nimesulida (antiinflamatórios), cloreto de clortetraciclina e cloreto de oxitetraciclina (antibióticos), que possuem anéis aromáticos em suas moléculas e são considerados de difícil degradação pelos tratamentos convencionais.

### **Nanotubos e nanopartículas de carbono**

Nanotubos e nanopartículas de carbono tornaram-se populares nos últimos anos, tendo centenas de toneladas preparadas para desenvolvimento de pesquisas em diversos campos. Ademais, quantidades imensuráveis de nanoestruturas são produzidas indiretamente por conta das atividades humanas *e.g.* subprodutos da combustão.

Apesar destes novos materiais não apresentarem citotoxicidade considerável, como apresentado por Rodrigues *et al.* (2012) [227] e Jifeng *et al.* (2011) [228], não se sabe ao certo o efeito da interação destas nanoestruturas com seres vivos. A capacidade de penetração destes materiais em sementes de plantas e células animais é enorme, como constatado por K. Mariya *et al.* (2009) [229].

Por conta da necessidade de melhor tratamento, principalmente no descarte destes novos materiais, o presente trabalho apresenta degradação de soluções com nanotubos de carbono empregando os eletrodos cilíndricos BDD desenvolvidos. O monitoramento mostrou que a degradação destes nanomateriais é bastante difícil, entretanto possível. Os nanomateriais foram preparados segundo o protocolo apresentado por Baranauskas *et al.* (2010) [230].

## **Corantes industriais**

Águas residuais de indústrias têxteis contêm altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos e corantes. Estas últimas substâncias contribuem significativamente para a poluição de recursos hídricos, por dificultarem a penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas espécies e; além de recalcitrantes, tem elevado potencial cancerígeno ou carcinogênico [231]. Segundo Coughlin *et al.* (2003), [232] cerca de 4% da produção de corantes orgânicos, decorrente dos processos de síntese e aplicação, se perde para o meio ambiente.

Por conta dessa preocupação real, neste trabalho foi escolhido um corante específico bastante utilizado em indústrias têxteis: Ácido Azul 40. Foi simulada solução de efluente com o corante e sais; e depois degradada, empregando a célula eletroquímica com anodo Ti6AL4V/BDD cilíndrico para seu tratamento eletroquímico.

## **Desengraxantes**

Os detergentes são excelentes desengraxantes por apresentarem estruturas moleculares com partes polares e apolares (substâncias anfifílicas), permitindo sua acumulação em interfaces de líquidos. Por conta disso, os detergentes são os surfactantes mais interessantes para mistura de líquidos não miscíveis devido à suas moléculas possuírem uma parte hidrófila e uma parte lipófila (que é hidrófoba). Estes compostos são amplamente utilizados ao redor do mundo na emulsificação de gorduras, graxas ou outras matérias orgânicas. Na sua composição encontram-se grupos fenólicos, corantes, álcoois, dispersantes e alcalinizantes que, além de tóxicos, têm potencial carcinogênico.

Neste trabalho foi preparada e degradada uma solução altamente concentrada com detergente industrial da marca Spartan<sup>®</sup>, que é bastante utilizado como desengraxante, por

exemplo, na limpeza de fábricas e peças automotivas. A concentração inicial do referido desengraxante foi de  $60 \text{ g L}^{-1}$  para testar a capacidade de oxidação de solução altamente concentrada empregando o eletrodo BDD cilíndrico desenvolvido.

Além da natureza dos compostos orgânicos outros fatores influenciam na eficiência da degradação eletroquímica como a concentração inicial, pH inicial e sua a variação.

### **Efeito da concentração inicial dos poluentes e pH da solução**

A concentração inicial dos compostos orgânicos poluentes que se deseja tratar nas águas influencia na variação do pH durante as degradações eletroquímicas, na densidade de corrente aplicada e, por conseguinte, na eficiência do processo [200]. O nível de acidez, medido pelo fator pH, durante a degradação, é um parâmetro importante, pois pode alterar a eficiência da remoção dos compostos persistentes, dependendo da natureza do composto a ser oxidado [198]. A variação do pH será determinada pelos intermediários formados durante a degradação de determinado composto [233].

Além da importância do pH mostrada por Skoumal *et al.* (2008) [234] e Choi *et al.* (2010) [198], Vendenyapina *et al.* (2010) [235] e Círiaco *et al.* (2008) [233] verificaram que existe uma relação entre a concentração inicial do composto e a densidade de corrente necessária para degradá-lo. Dos trabalhos, só é consenso que a oxidação de uma solução com concentração inicial elevada consome mais energia do que aquela com concentração inicial mais baixa, isto considerando mesma concentração final para ambas. Sendo assim, concentrações maiores de compostos requerem a manutenção da densidade de corrente constante por um período maior, o que faz com que as baixas concentrações iniciais sejam usualmente preferíveis por consumirem menos energia. O cálculo do consumo energético utilizado no tratamento eletroquímico é apresentado a seguir.

## Consumo energético

O cálculo do consumo energético por litro de solução tratada pelo processo eletroquímico pode ser realizado considerando a relação intuitiva abaixo:

$$\text{Consumo Energético por Litro (kWh/L)} = \text{Potência (kW)} \times \text{Tempo (h)} / \text{Volume (L)}$$

O custo da energia elétrica utilizada para o tratamento eletroquímico é proporcional ao consumo energético:

$$\text{Custo do Tratamento por Litro (R$/L)} = \text{Consumo Energético por Litro (kWh/L)} \times \text{valor do kWh}$$

Como pode ser observado das equações, o consumo energético do tratamento eletroquímico está diretamente relacionado à densidade de corrente aplicada durante a degradação.

## Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente aplicada no tratamento eletroquímico da solução é determinante no consumo energético por litro (kWh/L), na carga específica ( $\text{Ah L}^{-1}$ ) utilizada, no tempo de degradação e na queda da COD. É necessário equacionar a intensidade de densidade de corrente aplicada em relação ao tempo de degradação da solução para avaliar o consumo energético da degradação.

Panizza *et al.* (2005) [236] desenvolveram um modelo definindo o que chamaram de densidade de corrente limite ( $I_{\text{lim}}$ ). A formulação do modelo foi baseada na estimativa de uma densidade de corrente limite relacionada com os valores do COD, como apresentado na equação abaixo:

$$I_{\text{lim}} = 4Fk_m \text{ COD} ,$$

sendo  $I_{lim}$  a densidade de corrente limite ( $A m^{-2}$ ) em determinado tempo  $t$ , 4 o número de elétrons trocados por mol de  $O_2$ ,  $F$  a constante de Faraday ( $96\ 487\ C\ mol^{-1}$ ),  $k_m$  a média do coeficiente de transporte de massa em célula eletroquímica ( $m\ s^{-1}$ ) e COD ( $mol\ O_2\ m^{-3}$ ) em um determinado tempo  $t$ . Dependendo da densidade de corrente aplicada ( $I_{apl}$ ) e da densidade de corrente limite, que decresce ao longo da degradação, dois regimes de operação durante a degradação podem ser identificados:

-  $I_{apl} < I_{lim}$ , a eletrólise está sob controle da corrente com 100% de eficiência instantânea de corrente e queda linear do COD com o tempo.

-  $I_{apl} > I_{lim}$ , a eletrólise está sob controle do transporte de massa resultando em reações secundárias (evolução de  $O_2$ ), queda exponencial da COD com o tempo e queda na eficiência instantânea de corrente. Ver as expressões na Tabela 4.1

<b>Tabela 4.1:</b> Descrição do equacionamento do COD e ICE durante a oxidação empregando anodo BDD		
	Eficiência instantânea de corrente ICE (-)	Demanda Química de Oxigênio COD ( $mol\ O_2\ m^{-3}$ )
$I_{apl} < I_{lim}$	ICE = 1	$COD(t) = COD^0 \left( 1 - \frac{\alpha A k_m}{V_R} t \right)$
$I_{apl} > I_{lim}$	$ICE = \exp \left( -\frac{A k_m}{V_R} t + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)$	$COD(t) = \alpha COD^0 \exp \left( -\frac{A k_m}{V_R} t + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)$

$COD^0$ : demanda química de oxigênio inicial ( $mol\ O_2\ m^{-3}$ );  $V_R$ : volume do recipiente ( $m^3$ );  $k_m$ : coeficiente de transporte de massa ( $m\ s^{-1}$ );  $A$ : área do eletrodo ( $m^2$ );  $\alpha = I_{apl}/I_{lim}$  no tempo inicial [236].

Em outras palavras, o gráfico de COD versus carga específica, ou tempo, pode ser útil para avaliar o custo-benefício da densidade de corrente empregada. A variação da demanda química de oxigênio com o tempo, no gráfico COD  $\times$  tempo, ajuda a avaliar a eficiência do processo. Se a remoção do COD é linear com o tempo, então o processo tem 100 % de eficiência instantânea de corrente, ou seja, toda energia aplicada para geração de corrente é convertida na degradação dos compostos orgânicos presentes na solução eletrolisada. Se a densidade de corrente é superior ao limite, a eletrólise é controlada pelo transporte de massa, resultando em um

decréscimo na eficiência instantânea de corrente, devido às reações secundárias (evolução de oxigênio) e a remoção da COD é exponencial com o tempo, ou seja a degradação é mais rápida.

Cañizares *et al.* (2004) [199] discutem a relação entre a demanda química de oxigênio COD e a ICE, empregando a expressão clássica da eletroquímica que segue:

$$\text{ICE} = \frac{[\text{COD}_{t+\Delta t} - \text{COD}_t]FV}{8I\Delta t},$$

sendo  $\text{COD}_{t+\Delta t}$  e  $\text{COD}_t$  são as demandas químicas de oxigênio (em g de  $\text{O}_2$  por  $\text{dm}^3$ ) ao longo do tempo (t em segundo). I é a intensidade da corrente (A), F a constante de Faraday ( $\text{C mol}^{-1}$ ) e V o volume da solução (L) e 8 é um fator de consistência dimensional.

A remoção exponencial da COD implica em degradação mais rápida, todavia com gasto energético maior. O compromisso de balancear o consumo energético e o tempo para se obter a remoção dos compostos deve ser feito com o objetivo de alcançar a melhor relação custo-benefício.

Parte da energia dissipada é na forma de calor e aumenta a temperatura da solução tratada. Cañizares *et al.* (2004) [199] e Choi *et al.* (2010) [198] mostraram que o aumento da temperatura da solução a ser tratada facilita ligeiramente a degradação dos compostos orgânicos presentes. As implicações do aumento da temperatura na eficiência do processo serão discutidas a seguir.

### **Efeito da temperatura**

Temperaturas mais elevadas podem ser benéficas para diminuição da COD durante o tratamento eletroquímico como mostrado por Cañizares *et al.* (2004) [199] e comprovado por Choi *et al.* (2010) [199]. O aumento da temperatura favorece tanto a taxa de oxidação de orgânico com peroxidodissulfato (efeito positivo) como também a decomposição do peroxidodissulfato (efeito negativo). A sobressaliência do processo dependerá da composição do

poluente orgânico. Para a maioria dos poluentes já estudados, o aumento da temperatura é favorável para economizar tanto energia quanto tempo, pois o transporte de massa da solução é melhorado, facilitando a remoção da carga orgânica.

Pelo melhor conhecimento, não tem sido feito equacionamento da influência da temperatura na COD durante degradação. As referências [198,199,237,239,240] mostraram que as condições de temperatura desempenham papel mais importante em condições de temperaturas relativamente mais baixas ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ), onde as remoções foram mais eficientes a  $55^\circ\text{C}$  do que a  $5^\circ\text{C}$  e a eficiência do processo de degradação foi apenas ligeiramente melhor quando comparada as degradações a  $55^\circ\text{C}$  e a  $25^\circ\text{C}$ .

Para se estabelecer as condições ideais de temperatura, é necessário avaliar (i) a energia gasta para aquecimento e (ii) a economizada na degradação da solução a temperatura mais elevada. A melhor relação custo-benefício implica em avaliar o aumento do coeficiente de transporte de massa, que é benéfico para degradação mais rápida e o custo embutido no aquecimento da solução. A temperatura mais empregada em degradações eletroquímicas na literatura é a ambiente. Além da temperatura, a concentração dos eletrólitos deve ser considerada para avaliação do consumo energético das eletrodegradações.

### **Efeito da concentração dos eletrólitos**

A concentração do eletrólito não influencia na remoção de carga orgânica da solução durante a degradação, mas somente no consumo energético final. Fundamentalmente, maiores concentrações de eletrólito melhoram a condutividade da solução, necessitando de menor diferença de potencial para se atingir determinada densidade de corrente, o que reduz o consumo energético da degradação. Contudo, a adição de eletrólito na solução causa a salinização da solução (problema ambiental) e também eleva o custo da degradação (custo do eletrólito).

Por conta disso, é essencial balancear o custo do eletrólito e o impacto ambiental por seu emprego. A concentração considerada ótima na literatura é de  $5 \text{ g L}^{-1}$  [236,237,240] e os sais mais adicionados em soluções para aumentar a condutividade da água são:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$  [199,236,237,240]. Além da contribuição para menor consumo energético, com a oxidação destes eletrólitos formam-se oxidantes como o cloro, peróxido-dissulfato e dimetilsulfatos entre outros, com potencial suficiente para colaborar com a eletrodegradação, como já mencionado anteriormente.

### **Efeito do tratamento da superfície do eletrodo**

Os eletrodos como preparados têm suas superfícies terminadas com hidrogênio, propiciando-lhes características hidrofóbicas. Essa terminação tem sido alterada principalmente pelas técnicas de tratamento com ataque químico por plasma ou ácidos e polarização anódica ou catódica. O emprego destas técnicas implica na modificação da terminação da superfície de eletrodos BDD.

Kondo *et al.* (2006) [241,242] modificaram a superfície de eletrodos BDD em plasmas utilizando diversos gases e obtiveram resultados interessantes de molhabilidade e condutividade sem a deterioração da janela de potencial e baixa densidade de corrente características.

Martin *et al.* (1999) [243] modificaram a terminação da superfície do eletrodo BDD para terminação com oxigênio empregando tratamento anódico e assim evoluindo oxigênio. Os eletrodos terminados com oxigênio mostraram comportamento hidrofílico, bastante atraentes para emprego em degradações eletroquímicas.

Swain *et al.* (2000) [244] apresentaram uma solução combinando ácidos para remoção de grafite da superfície dos eletrodos BDD e outra que re-hidrogena a superfície. A presença de grafite nestes eletrodos pode resultar no aumento da carga orgânica durante as eletrodegradações.

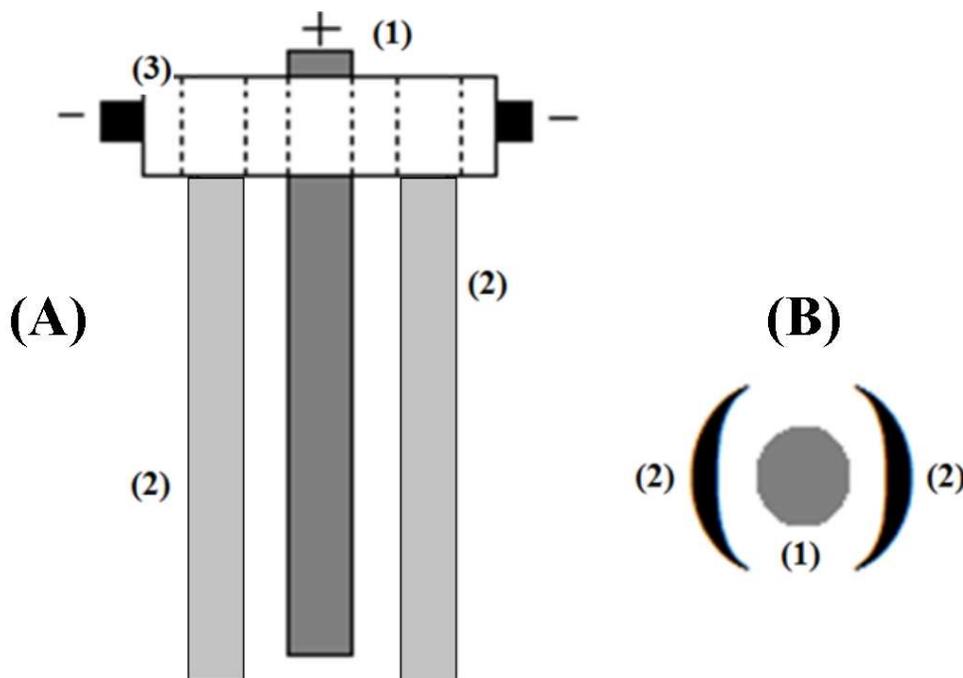
Considerando todos os apontes acima mencionado; foram desenvolvidos reatores e células eletroquímicas, e definidos parâmetros experimentais para execução de ensaios eletroquímicos eficientes na purificação de soluções simuladas de poluentes orgânicos persistentes, utilizando eletrodos cilíndricos BDD desenvolvidos.

## 4.2. Experimental

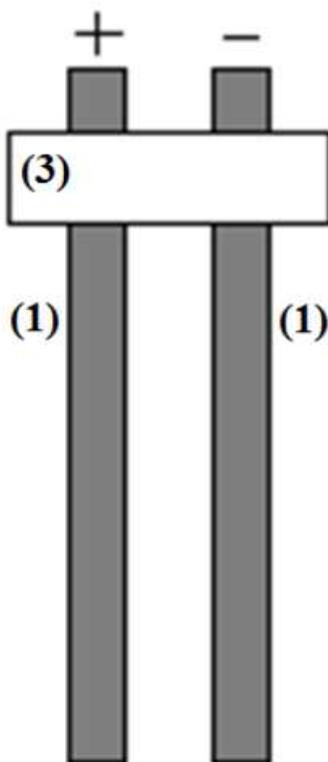
### 4.2.1. Reatores e células eletroquímicas

#### 4.2.1.1. Reatores em batelada

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em batelada ou em sistema de recirculação, ambos em escala laboratorial. Nos ensaios em batelada, a solução a ser tratada foi colocada em béquer de 1 litro e a convecção da solução foi favorecida usando uma barra magnética. Os experimentos foram conduzidos empregando eletrodos cilíndricos revestimentos com diamante dopado com boro.



**Figure 4.1:** Montagem I: Representação esquemática do reator eletroquímico aplicado em ensaio tipo-batelada utilizando os eletrodos de diamante cilíndricos, onde os números representam: (1) anodo de diamante; (2) catodo de placas côncavo-convexas de aço inox e (3) suporte de náilon. A montagem (a) é apresentada em (b) com giro de 90°, tendo os eletrodos perpendiculares à folha do texto.



**Figure 4.2:** Montagem II: Representação esquemática de reator eletroquímico aplicado em ensaio tipo-batelada utilizando os eletrodos de diamante cilíndricos, onde os números representam: (1) anodo e catodo de diamante e (3) suporte de náilon.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 são representadas esquematicamente duas montagens de reatores eletroquímicos desenvolvidos para aplicação dos eletrodos BDD cilíndricos em eletrodegradação em regime de batelada.

Montagem I: Na Fig 4.1 (A) um eletrodo cilíndrico BDD é utilizado como anodo e duas placas côncavo-convexas de aço inox AISI-304 são utilizadas como catodo. Esta montagem (A) também é apresentada com giro de 90° em (B), tendo os eletrodos posicionados perpendicularmente à folha do texto. Montagem II (Fig 4.2): Dois eletrodos BDD preparados sob condições similares são utilizados como anodo e catodo.

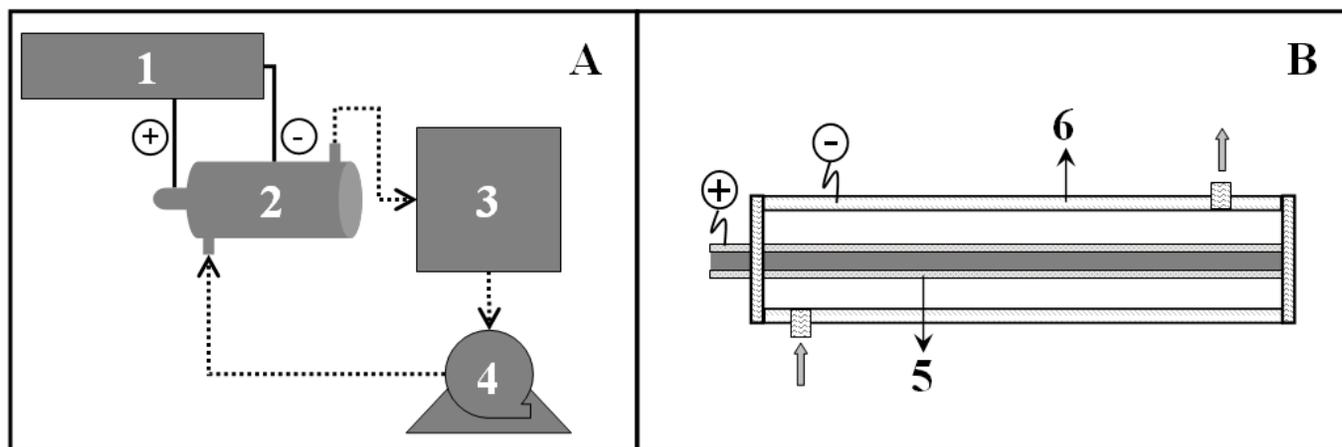
Nas montagens destes reatores são utilizados eletrodos cilíndricos de diamante, placas côncavo-convexas de aço inox e suporte de náilon, indicados por números de 1 a 3, respectivamente, nas Figura 4.1 e 4.2. A designação de pólos positivos (+) e negativos (-) permite

identificar a posição do anodo frente ao catodo. O anodo é polarizado com carga positiva e o catodo com carga negativa em sistema de corrente contínua. A distância típica mantida entre os eletrodos foi de 5 mm.

Essas montagens foram elaboradas por conta da praticidade de se observar o comportamento dos eletrodos BDD em ensaios eletroquímicos. Os eletrodos que suportaram os testes iniciais foram aplicados na célula eletroquímica.

#### 4.2.1.2. Célula eletroquímica com recirculação

A célula eletroquímica foi desenvolvida utilizando os eletrodos cilíndricos de diamante dopados dentro de cilindro de aço inox. Na Figura 4.3 são apresentados os esquemas de: (A) sistema de recirculação para eletrodegradação de compostos orgânicos e inorgânicos, onde tem-se: (1) fonte de corrente; (2) célula eletroquímica; (3) reservatório contendo a solução aquosa a ser tratada; (4) bomba hidráulica. A ampliação da célula eletroquímica com eletrodo de diamante e do cilindro de aço inox é apresentada em (B). Detalhes dos componentes para vedação hidráulica podem ser encontrados na patente de Baranauskas *et al.* (2011) [52].



**Figure 4.3:** (A) Esquema do sistema com recirculação para eletrodegradação de compostos orgânicos e inorgânicos. 1. Fonte de corrente; 2. célula eletroquímica; 3. reservatório contendo a solução aquosa a ser tratada; 4. bomba hidráulica. (B) Ampliação da célula eletroquímica. 5. revestimento de diamante (anodo); 6. cilindro de aço inox (catodo).

Uma fonte de tensão estabilizada DC foi empregada para fornecer energia elétrica para realização da eletrólise. O contato elétrico foi feito por agarras do tipo “jacaré”. A área ativa dos eletrodos foi de 10 a 75 cm<sup>2</sup>. A distância entre anodo e catodo esteve por volta de 5 mm. A densidade de corrente aplicada foi de 5-30 mA cm<sup>-2</sup>.

#### **4.2.2. Reagentes**

Os reagentes, de grau analítico, foram adquiridos da Sigma<sup>TM</sup>, o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> da Synth<sup>TM</sup> e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> da Merck<sup>®</sup>. Os nanotubos de carbono foram preparados como apresentado por Baranauskas *et al.* (2011) [230]. O detergente industrial IC 115 foi adquirido de Spartan<sup>®</sup>. Todas as soluções foram preparadas com água ultra-pura de um sistema de purificação Mili Q<sup>TM</sup> (> 18 MΩ cm). As soluções foram preparadas com concentrações na faixa 50-60000 mg L<sup>-1</sup> e 5 g L<sup>-1</sup> de um eletrólito de suporte, como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os detalhes específicos de cada preparação estão apresentados junto com o resultado da respectiva degradação.

#### **4.2.3. Monitoramento global**

Um sistema de recirculação da solução foi montado para acompanhar, em tempo real, periódica e sistematicamente a absorvância durante a degradação. Também alíquotas de 1 a 10 mL das soluções foram recolhidas em intervalos determinados para análise de COD e TOC. A determinação da COD foi realizada usando o método descrito por Jun li *et al.* (2009) [245]; e a de TOC, usando o analisador TOC-VCS da Shimadzu. O tempo máximo de monitoramento foi de 24 h.

### 4.3 Resultados e Discussão

Os resultados obtidos de eletrodegradação empregando os eletrodos cilíndricos BDD desenvolvidos estão apresentados a seguir, separados por solução tratada. De maneira geral, os eletrodos foram empregados assim como crescidos (terminação com  $H_2$ ), todavia, durante as degradações a polarização anódica com evolução de oxigênio transformou sua superfície irreversivelmente em hidrofílica (terminação com  $O_2$ ). Reações envolvendo simples transferência de elétrons ocorreram na superfície do eletrodo BDD, contudo reações mais complexas somente foram possíveis sob condições de simultânea evolução de oxigênio, que levou a degradação não seletiva.

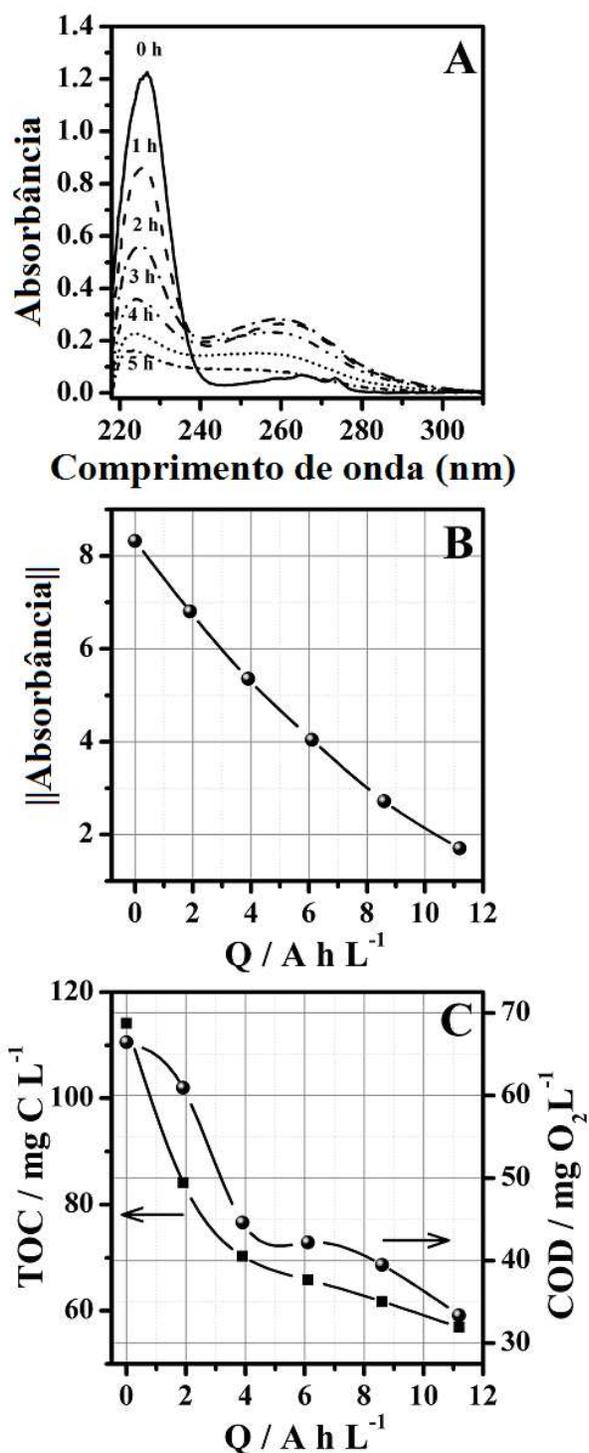
#### 4.3.1. Degradação eletroquímica de ibuprofeno usando anodo cilíndrico Nb/BDD

O ibuprofeno ( $C_{13}H_{18}O_2$ ) é um fármaco de grande utilização pela população mundial, por ser um antiinflamatório não esteróide, com forte poder analgésico e antipirético. Receitado para seres humanos em doses de 200 a 3200 mg por dia, o fármaco é indicado para o alívio sintomático da cefaleia, dor dentária, mialgia (dor muscular), dismenorreia (moléstias da menstruação), febre, dor pós-cirúrgica e artrites reumatóides e gotosos.

Excretado pelas fezes e urina humanos, o ibuprofeno e seus metabólitos podem ser encontrados em concentrações de  $mg L^{-1}$  em ambientes aquáticos. Esta droga é reconhecida como interferente endócrino nos seres humanos e pode promover, ocasionalmente, dor de cabeça, dor de estômago e vômitos. Pode produzir diversas gastropatias, entre as quais úlcera do estômago e duodeno. Aumenta as concentrações plasmáticas de lítio, digoxina e metotrexato. O medicamento pode, ainda, interferir no efeito dos diuréticos e de anti-hipertensores.

Neste trabalho foi preparada uma solução simulada do fármaco de 250 mL sendo de  $50 mg L^{-1}$  de Ibuprofeno em água deionizada e  $5 g L^{-1}$  de  $Na_2SO_4$ . Um eletrodo de 10 mm de

diâmetro e 120 mm de comprimento de Nb/BDD foi utilizado como anodo, aplicando 5 V para obtenção de  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  em um reator como da Figura 4.1.



**Figura 4.4:** Resultados de eletrodegradação de Ibuprofeno em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  empregando eletrodo de Nb/BDD (A) espectros UV/Vis obtidos durante reação; (B) Norma Euclidiana do espectro versus carga específica; (C) análise TOC e COD em relação à carga específica.

A Figura 4.4 (A-C) apresenta os espectros UV/Vis obtidos durante o processo de degradação, tendo sido usados os eletrodos BDD cilíndricos. Estes resultados estão de acordo com Ciríaco *et al.* (2009) [233] que também observaram o aumento da absorbância na faixa de 240 a 300 nm no início do processo. A diminuição da norma da absorbância foi de 80 % como apresentado na Figura 4.4 B, indicando excelente resultado. A norma Euclidiana é representada por  $\| \text{Absorbância} \| = \sqrt{\mathbf{x}'\mathbf{x}}$ , onde  $\mathbf{x}$  é um espectro definido. De acordo com a Figura 4.4 C os resultados de remoção monitorada de carga orgânica usando TOC e COD foi por volta de 55 %. Estes resultados foram obtidos depois de 11,3 A h L<sup>-1</sup>, alcançando eficiência energética de 72 kWh m<sup>-3</sup>.

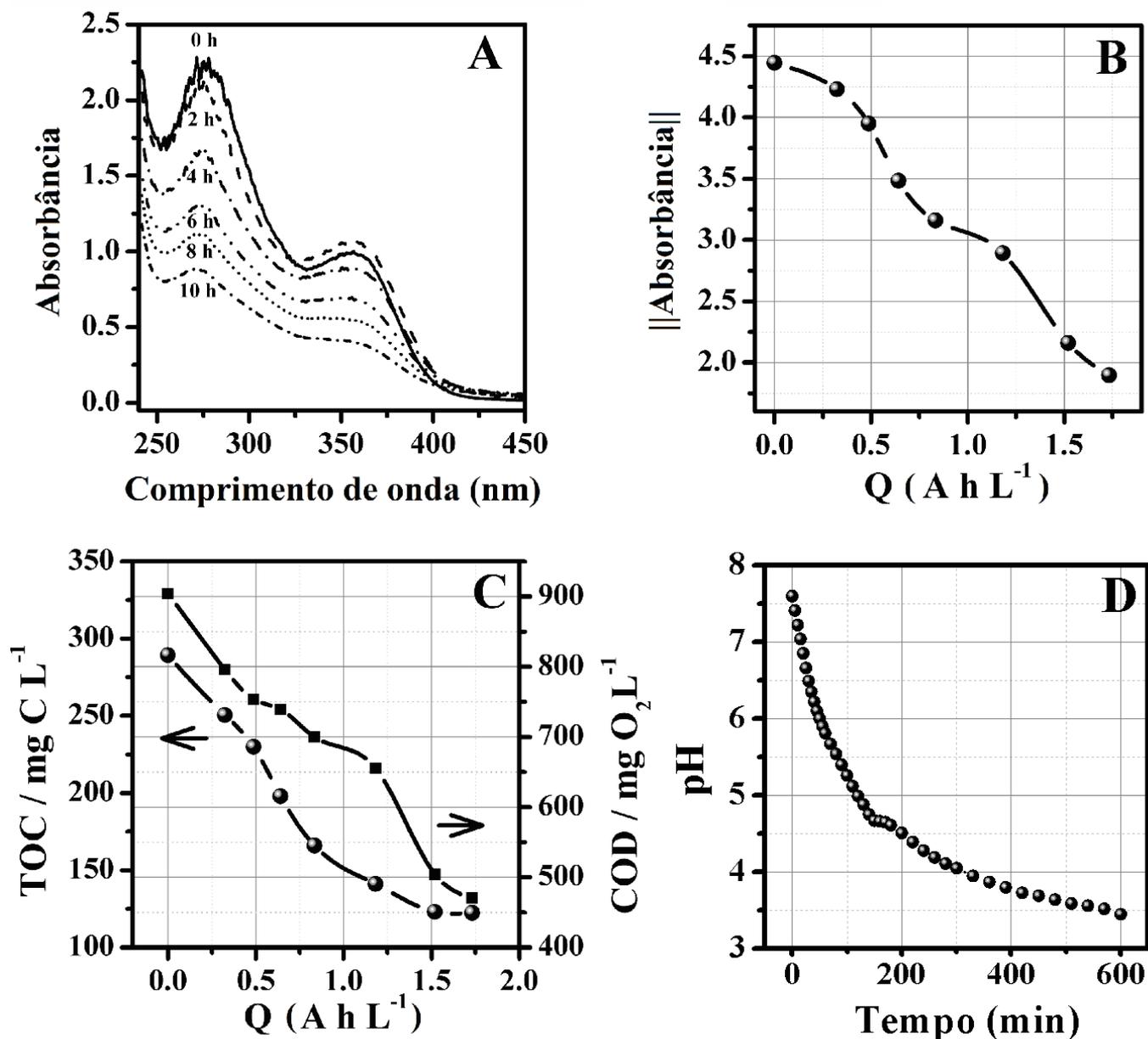
Skoumal *et al.* (2009) [234] e Ciríaco *et al.* (2009) [233] apresentaram resultados de degradação de ibuprofeno em soluções simuladas. Skoumal *et al.* (2009) obtiveram os melhores resultados de remoção do fármaco. Eles apresentaram mineralização de 92% do composto empregando processos oxidativos combinados (fotoeletro-Fenton com eletrodo BDD). Segundo os autores o ibuprofeno é um composto de difícil degradação devido à formação de metabólicos de difícil oxidação, que diminuem a eficiência do processo. Ciríaco *et al.* (2009) obtiveram remoção de 60% da COD usando BDD e aplicando 20 mA cm<sup>-2</sup>.

Os resultados obtidos são considerados satisfatórios por serem semelhantes àqueles apresentados na literatura através dos consagrados eletrodos BDD preparados sobre placas.

#### **4.3.2. Degradação eletroquímica de mistura de tetraciclina e diclofenaco usando anodo cilíndrico Si/BDD**

Foi preparada uma mistura de fármacos contendo cloreto de clortetraciclina a 186,67 mg L<sup>-1</sup>, cloreto de oxitetraciclina a 186,67 mg L<sup>-1</sup> e diclofenaco de sódio a 186,67 mg L<sup>-1</sup>, totalizando em 560,00 mg L<sup>-1</sup> a concentração total de fármacos, e, como eletrólito de suporte, foi

adicionado sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a  $5 \text{ g L}^{-1}$ . À solução foi também acrescentado hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) para favorecer a diluição dos fármacos, presentes em alta concentração, resultando em um pH igual a 7,60.



**Figure 4.5:** Resultados de eletrodegradação de mistura de cloro-tetraciclina, oxi-tetraciclina e diclofenaco em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  usando eletrodo de Si/BDD (A) espectros de UV/Vis obtidos ao longo da degradação; (B) Norma Euclidiana dos espectros versus carga específica; (C) TOC e COD análises e (D) variação do pH ao longo das degradações.

As tetraciclina e diclofenaco são vastamente utilizados pela população mundial e tem sido observadas em rios e lagos em concentrações de algumas  $\text{mg L}^{-1}$  [5-7]. As tetraciclina são um grupo de antibióticos usados no tratamento das infecções bacterianas. Diclofenaco é um anti-inflamatório não esteróide, com forte poder analgésico e antipirético, assim como o ibuprofeno.

A Figura 4.5 (A-D) apresenta os resultados da eletrodegradação da mistura de fármacos usando anodo de Si/BDD (diâmetro = 6 mm, área =  $9,42 \text{ cm}^2$ ). A corrente aplicada foi de 77 mA e a tensão de 30 V ( $\sim 8,2 \text{ mA cm}^{-2}$ ). A Figura 4.5 A apresenta os espectros de UV/Vis obtidos durante o processo. Todos os compostos e os seus subprodutos apresentaram absorvância de 240 até 400 nm. Nessa faixa do espectro encontram-se fortes ligações químicas evidenciando a dificuldade de se quebrar tais ligações. A absorção das tetraciclina puras em água foi caracterizada majoritariamente por bandas centradas em 276 e 358 nm, que continuaram ao longo da degradação. O espectro do diclofenaco, que tem pico máximo em 274 nm, não tem contribuição significativa no espectro, em concordância com trabalho de Zhang *et al.* (2009) [246] e Vedenyapina *et al.* (2011) [235]. Os picos em 276 e 358 nm decrescem por conta da eletrólise, o que também está em concordância com trabalho de Zhang *et al.* [246] e Rossi *et al.* [247]. Conforme mostrado na Figura 4.5B, a diminuição da absorvância observada foi cerca de 60%, que é aceitável.

A remoção da mistura de fármacos foi monitorada por TOC e COD e são apresentadas na Figura 4.5 C. Remoção de 58% e 48%, respectivamente, foi observada por TOC e COD depois de  $1,7 \text{ A h L}^{-1}$  na superfície do Si/BDD, alcançando eficiência energética de  $5,76 \text{ kWh m}^{-3}$ . Os valores obtidos indicam resultado satisfatório.

Em decorrência da degradação da mistura em água foi observada a mudança de pH como apresentado na Figura 4.5 D. O pH inicial era 7.6 e o final foi 3.4. Essa variação ocorreu por conta da liberação de radicais hidroxila, formando de  $H^+$  e sub-produtos ácidos.

Na literatura, as remoções da oxitretaciclina e tetraciclina foram estudadas também em vários outros trabalhos usando eletrodos de  $RuO_2$  e  $Ti/RuO_2-IrO_2$  por [246,247], mas sem a apresentação do resultado da remoção de matéria orgânica. Contudo, os resultados de Rossi *et al.* (2009) apresentaram a minimização da concentração do antibiótico empregando bactérias *Staphylococcus aureus*.

Ainda, a respeito do diclofenaco, Ciríaco *et al.* (2011) [248] oxidaram as moléculas empregando anodo de  $Ti/SnO_2-Sb_2O_4$ . Aplicando  $20\text{ mA cm}^{-2}$ , depois de 24 h houve remoção de 73% , por TOC. Também Zhao *et al.* (2009) [249] monitoraram a degradação do diclofenaco utilizando eletrodo de Si/BDD e, acompanhando os intermediários, encontraram 72% de remoção das moléculas do diclofenaco depois de 4h. Entretanto, não foram apresentadas as remoções por TOC e COD.

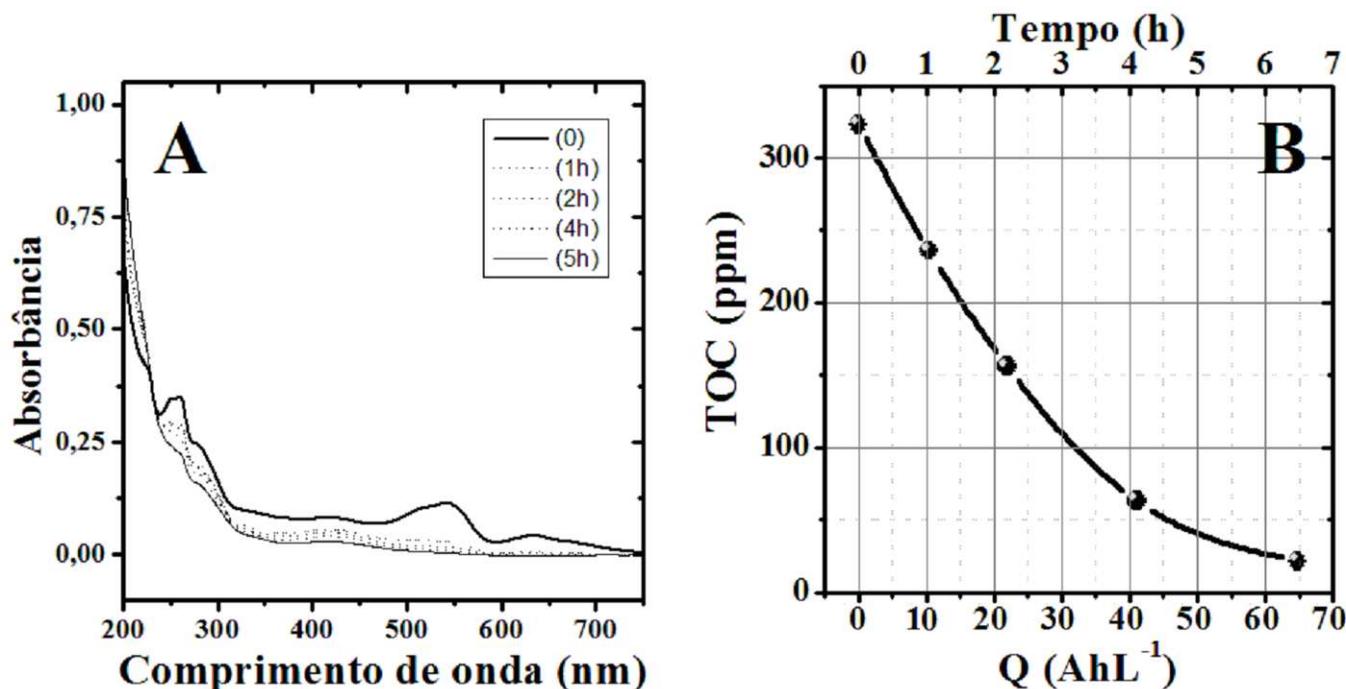
Os resultados obtidos mostram, portanto, eficiência significativa na remoção da referida mistura. Os resultados também concordam com os encontrados na literatura, levando a considerar que o formato escolhido para os eletrodos é adequado, apresentando alta eficiência no processo eletroquímico.

### **4.3.3. Degradação eletroquímica de corante ácido azul 40 usando anodo de Ti6Al4V/BDD**

Os corantes são amplamente utilizados para coloração de papeis, plásticos, fibras naturais e artificiais nos processos industriais como apresentado por Munner *et al.* (1996) [250]. Efluentes industriais contêm uma variedade destas substâncias que não são biodegradáveis. Os tratamentos

convencionais dos efluentes contendo estes compostos atentam apenas ao descoloramento, que fundamentalmente ocorre da quebra simples da molécula do composto. No caso do ácido azul 40, essa quebra ocorre na ligação C-N como reportado em [251], todavia não há garantia da eliminação de sua toxicidade.

Neste trabalho uma solução simulada foi preparada misturando água com corante ácido azul 40 e eletrólito ( $320 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido azul 40 e  $5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Um eletrodo de  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V/BDD}$  encapsulado na célula eletroquímica foi empregado para eletrodegradação. O eletrodo foi preparado por 24 h (espessura do filme =  $12 \text{ }\mu\text{m}$ ) e com  $10 \text{ cm}^2$  de área útil.  $10 \text{ V}$  (CC) foram aplicados para manter a densidade de corrente em  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  durante degradação por 6,5 horas. A Figura 4.6 (A,B) apresenta os resultados da eletrodegradação.



**Figura 4.6:** Resultados de eletrodegradação de ácido azul 40 em  $\text{K}_2\text{SO}_4$  empregando eletrodo de Ti/BDD na célula eletroquímica cilíndrica. (A) espectros de absorção no UV/Vis e (B) análise de TOC em função da carga específica e do tempo de degradação.

Os espectros de UV/Vis (Fig 4 A) são semelhantes aos apresentados por Munner *et al.* (1996) [250], todavia com vantagem da maior eficiência da degradação. Depois de 1 hora a

solução azul ficou semi-transparente e completando 3h ela estava transparente. Na Figura 4.6 B observa-se o decaimento do TOC. O regime de degradação nas 3 primeiras horas foi definido pelo controle de corrente com eficiência de 100%. Nas últimas horas o controle foi pelo transporte de massa. Depois de 6,5 h a remoção da carga orgânica alcançou 95 %, a carga utilizada por litro 65 Ah L<sup>-1</sup> e o consumo energético 65 kWh m<sup>-3</sup>.

Munner *et al.* (1996) apresentaram depois de 21 h remoção de 67 % do corante e perda da absorção depois de 12 h, demonstrando que o corante foto-oxidou durante a degradação. Akar *et al.* (2007) [251] demonstraram a toxicidade deste corante avaliando sua bioadsorção pelos cones *Thuja orientalis*. Os resultados indicaram que a bioadsorção foi espontânea e exotérmica. Os autores também relacionam a presença do corante em água a patologias como câncer, mutações gênicas, alergias e intoxicação.

Os resultados obtidos foram satisfatórios, pois para mineralização de 300 mg L<sup>-1</sup> de ácido azul 40, o consumo energético e a carga específica foram baixos, indicando que os eletrodos de Ti6Al4V/BDD são muito promissores para utilização em eletroquímica. Todavia, foram testados dezenas de eletrodos e somente este apresentou resultados esperados.

#### **4.3.4. Nanotubos de carbono**

Neste trabalho são apresentados resultados preliminares de redução de carga orgânica de solução simulada contendo nanotubos de carbono. As soluções foram preparadas diluindo nanotubos em água. Todavia, os nanotubos de carbono preparados segundo Baranauskas *et al.* [230] não são solúveis diretamente em água, por isso foram dissolvidos em álcool etílico e solução tampão de fosfato (PBS) antes de serem misturados com água. As soluções contendo os nanomateriais foram empregadas em ensaios eletroquímicos e os resultados preliminares da diminuição da carga orgânica destas soluções são apresentados a seguir.

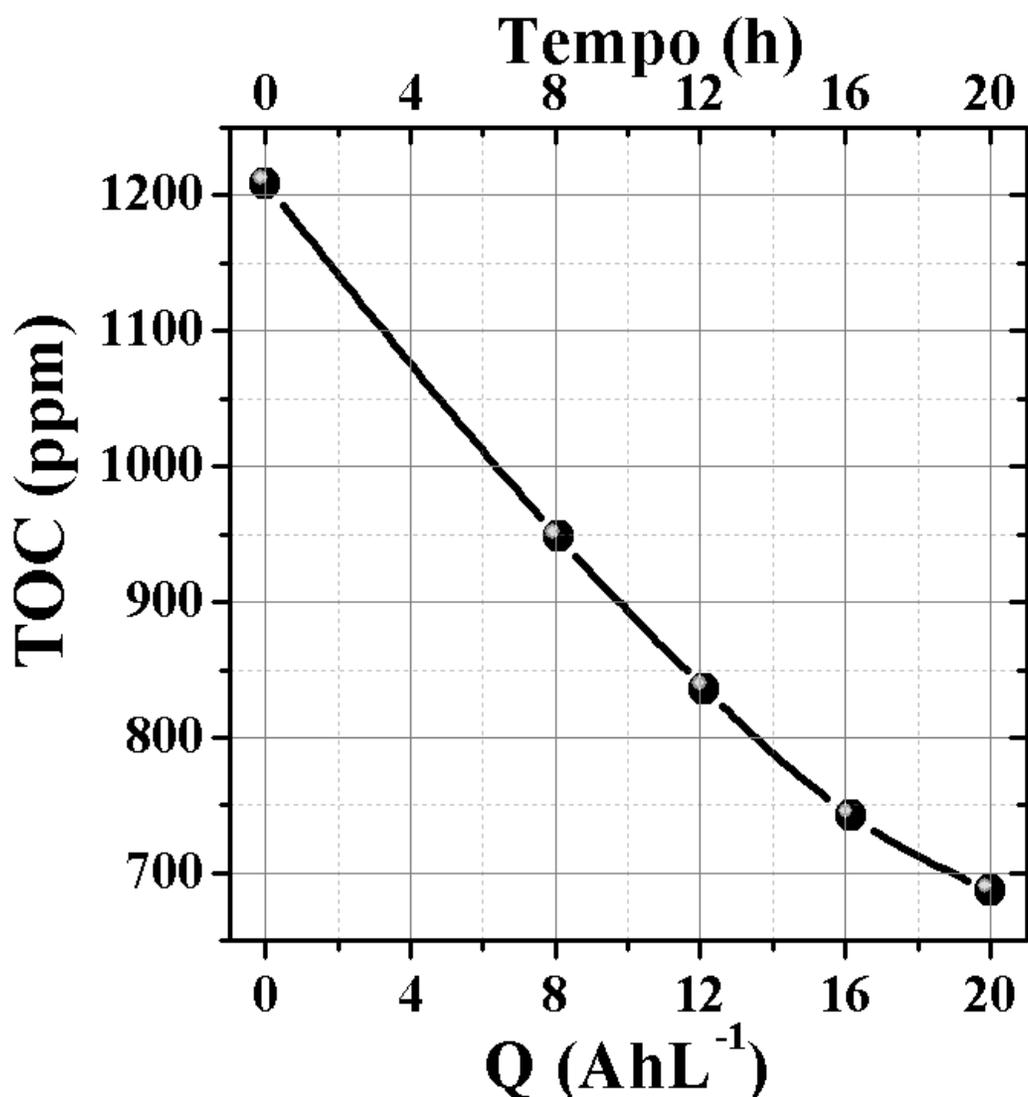
### **Diluindo nanotubos de carbono em álcool e depois em água**

Essa solução simulada foi preparada diluindo 1 mg de nanotubos de carbono em 25 mL de álcool etílico, que depois foram misturados com 75 mL de água. A solução foi filtrada utilizando filtro de papel, visando remover aglomerados de nanotubos. Não foi preciso utilizar eletrólito, pois a solução apresentou boa condutividade elétrica. Dois eletrodos Si/BDD (100 mm comprimento e 6 mm de diâmetro) preparados durante 100 h por processo CVD (espessura do filme de diamante de 150  $\mu\text{m}$ ) e com 12  $\text{cm}^2$  de área útil foram empregados para degradação da solução. Foram necessários 35-40 V (C.C.) para manter a densidade de corrente em 10  $\text{mA cm}^{-2}$ .

Foi realizada análise TOC e a concentração inicial medida da solução simulada foi de 10735 ppm de carbono orgânico e, depois de 24h de atuação dos eletrodos, a carga orgânica foi de 1743 ppm. Diminuição de 84 % da carga orgânica da solução e consumo energético de 115  $\text{kWh m}^{-3}$ . O experimento não foi conduzido até a incineração de toda carga orgânica devido aos nanotubos de carbono adsorver na superfície do eletrodo Si/BDD, inutilizando-o. Não foi possível concluir se a queda da carga orgânica nas análises TOC foi devido à degradação dos nanotubos ou do álcool, ou mesmo da adsorção dos nanotubos a superfície do eletrodo. Por isso, foi preparada uma nova solução diluindo os nanotubos em solução tampão de fosfato (PBS).

### **Solução simulada diluindo nanotubos de carbono em PBS e depois em água**

1 mg de nanotubos de carbono foi misturado com 100 mL de PBS (composto inorgânico e condutor) e depois a solução foi filtrada para remover os aglomerados maiores. Devido à elevada condutividade do PBS, não foi preciso adicionar sais à solução. Dois eletrodos de Si/BDD (área = 12  $\text{cm}^2$  e espessura do filme BDD = 90  $\mu\text{m}$ ) foram empregados para realizar essa degradação durante 20 h utilizando 40 V (C.C.) para manter a densidade de corrente em 10  $\text{mA cm}^{-2}$ , totalizando ~ 96  $\text{kWh m}^{-3}$ . A Figura 4.7 apresenta o resultado da degradação da mistura.

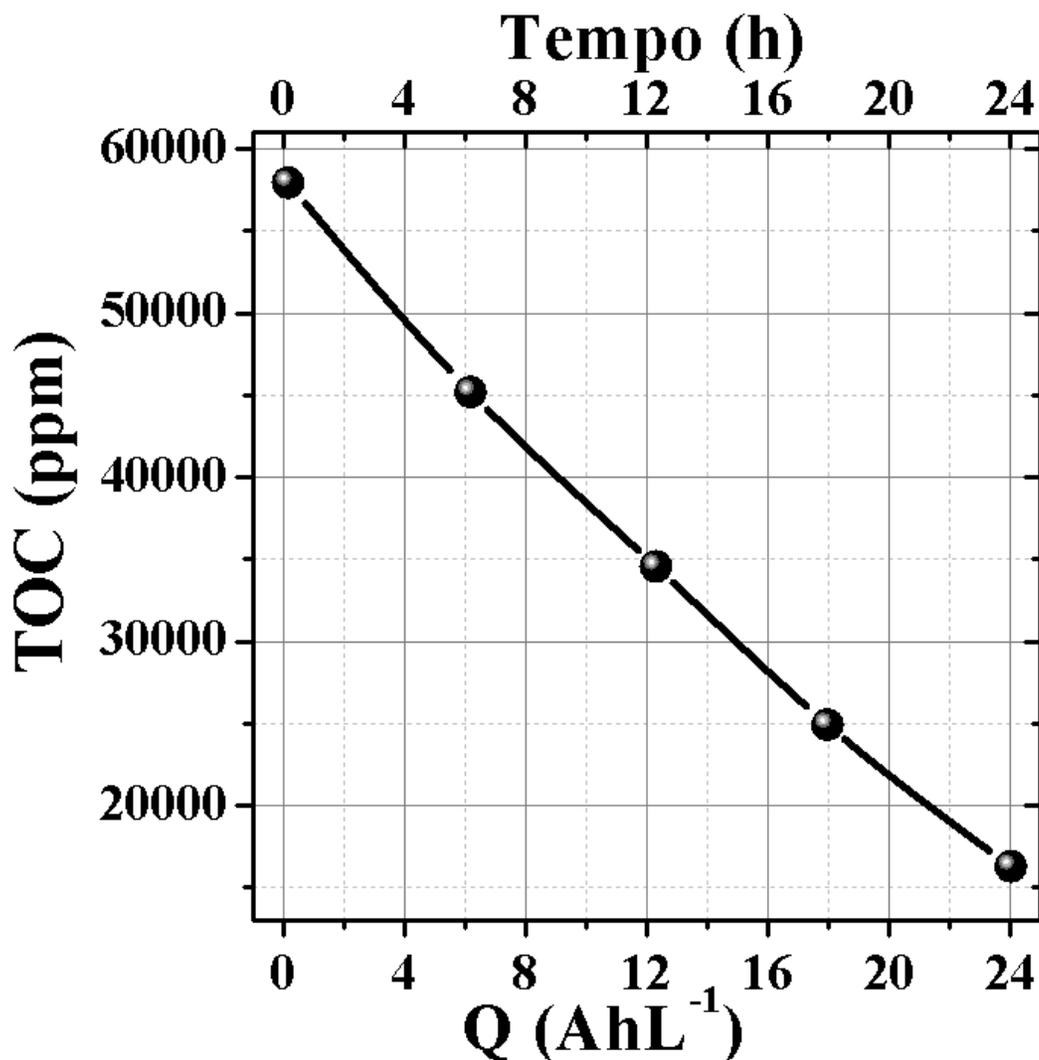


**Figura 4.7:** Resultado de análise de TOC de solução de nanotubos de carbono diluído em PBS e degradada por eletrodo Si/BDD.

A quantidade de carbono orgânico inicial de 1215 ppm foi diminuída para 683 ppm depois de 20h, totalizando redução de 44 %, consumindo 96 kWh L<sup>-1</sup> e carga por litro de 20 Ah L<sup>-1</sup>. Durante as primeiras 14 h o decaimento do TOC foi linear, representando regime com controle de corrente, ou seja, 100% de toda a energia gasta foi direcionada para degradação. Não há relatos na literatura que tratam da degradação de nanotubos de carbono, que permitam fazer comparações. Estes resultados mostram a novidade do trabalho, porém estudos devem ser melhor explorados.

#### 4.3.5. Degradação eletroquímica de detergente industrial em água corrente usando eletrodos Si/BDD

Uma solução simulada de água e detergente industrial super-concentrada com 50 mL de detergente industrial e 50 mL de água foi preparada para testes de degradação eletroquímica utilizando eletrodo de Si/BDD. A solução mostrou-se condutora e dispensou a utilização de sais.



**Figura 4.8:** Resultado de análise de TOC de solução de detergente industrial altamente concentrada, degradada por eletrodo Si/BDD.

Dois eletrodos Si/BDD (espessura do filme = 60  $\mu\text{m}$  e área = 12  $\text{cm}^2$ ) foram empregados como na Figura 4.7. Diferença de potencial de 30 V (C.C.) foi necessária para manter a densidade

de corrente em  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , durante 24 h de degradação. A Figura 4.8 apresenta a análise TOC em função da carga específica e do tempo, em horas.

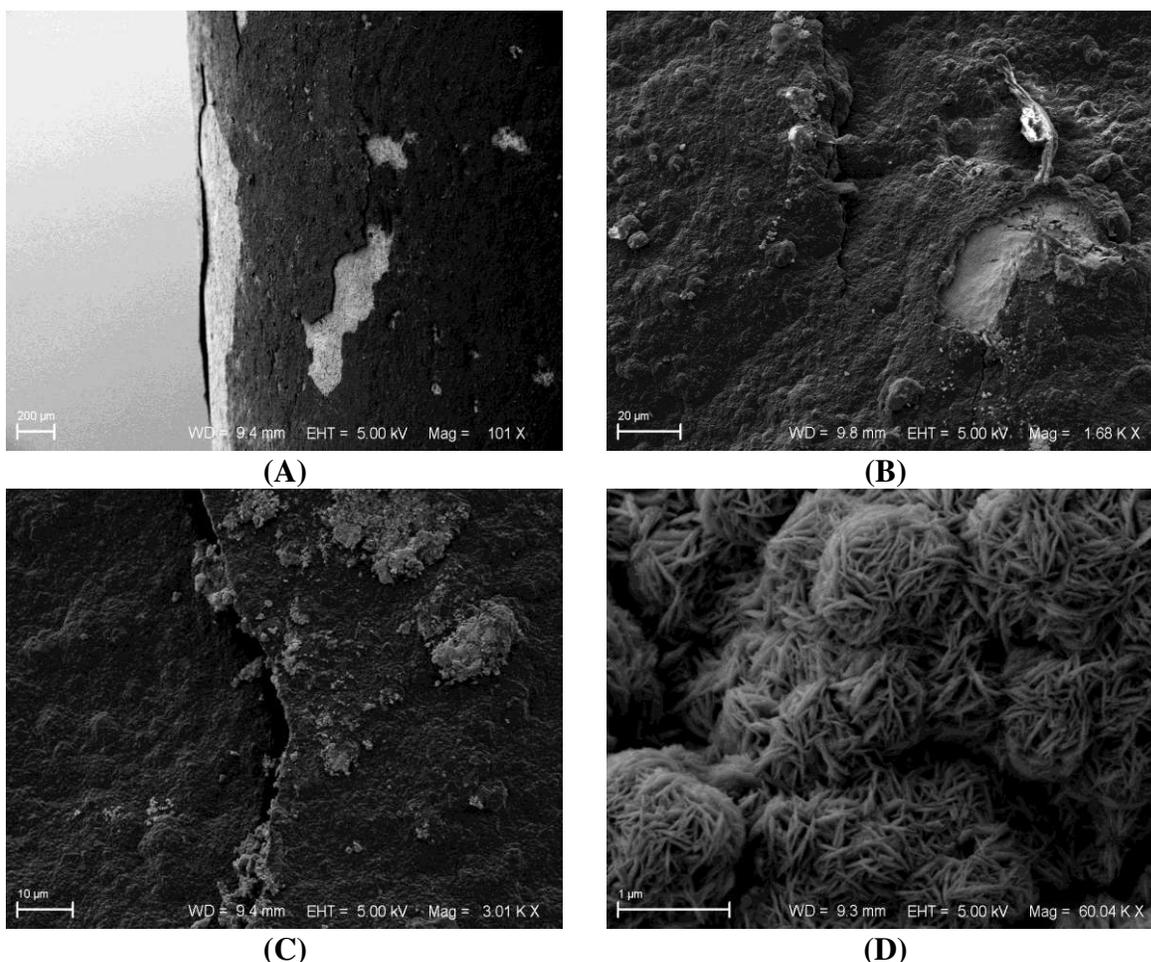
O decaimento do TOC foi praticamente linear, mostrando que a degradação foi realizada com controle da corrente (100 % de corrente). Os resultados mostraram-se plenamente satisfatórios com remoção de 72 %, carga por litro de  $24 \text{ Ah L}^{-1}$  e consumo de  $\sim 29 \text{ kWh m}^{-3}$ .

#### **4.4. Dificuldades na execução deste projeto: *Havia pedras no meio do caminho...***

As dificuldades no decorrer deste trabalho tiveram diversas origens e foram encaradas como desafios. Em primeiro lugar, foi necessário desenvolver procedimentos de tratamento dos substratos. Também alguns aperfeiçoamentos para manter os filamentos esticados, independentemente da temperatura e da sua dilatação térmica. E, durante o crescimento, no reator de deposição química a partir da fase vapor, assistido por filamentos quentes, descobrir a melhor evolução dos parâmetros envolvidos no crescimento, a ser empregada. Sempre visando o objetivo de garantir a ausência de trincas, ou baixa dopagem, ou má aderência dos filmes aos substratos, baixa eficiência e não estabilidade eletroquímica dos filmes BDD. Esta última foi a mais recorrente. Os primeiros eletrodos produzidos apresentaram vida útil curta em testes eletroquímicos, uma vez que depois de no máximo 60 h os filmes de diamante se soltavam ou os compostos orgânicos da solução adsorviam na superfície do BDD. A Figura 4.9 apresenta microscopia da superfície de eletrodos de Si/BDD que tiveram (A-C) filme trincado, delaminado e com composto orgânico adsorvido e (D) eletro-síntese na superfície durante degradação de mistura de fármacos.

O aumento da rugosidade da superfície dos substratos e o resfriamento bastante lento do eletrodo colaboraram na preparação de filme fisicamente bem aderente. Incontáveis experimentos foram realizados para a compreensão e aprimoramento do processo de aderência. Mesmo assim,

boa aderência dos filmes é apenas parte dos requisitos para preparação de um eletrodo para eletroquímica. A impedância elétrica é uma questão delicada. Diversos tipos de dopantes e processos de dopagens foram empregados. Inclusive diferentes materiais e dimensões de substratos foram testados na tentativa de aprimorar a condutividade dos filmes BDD através da condutividade do substrato.



**Figure 4.9:** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de eletrodos Si/BDD cilíndricos que falharam após emprego em tratamento em eletroquímico: (A-C) filme BDD trincado, delaminado e com composto orgânico adsorvido e (D) eletro-síntese na superfície durante degradação de mistura de fármacos.

Substrato de quartzo foi o primeiro a ser testado por conta de intenção inicial de se desenvolver células BDD para foto-eletro degradação. Contudo, os eletrodos  $\text{SiO}_2/\text{BDD}$  sempre mostraram-se muito resistivos (30 k até 900M $\Omega$ ). A causa para impedância tão elevada

provavelmente é o comportamento isolante do SiO<sub>2</sub>. Considerando isto, substratos metálicos passaram a ser mais estudados, em detrimento do quartzo.

Os substratos metálicos foram escolhidos por facilitarem a condutividade dos portadores de carga como referido no Capítulo II. Todavia, a questão da aderência é mais delicada nos substratos metálicos do que no quartzo, que dilata e contrai como o diamante. Os coeficientes de dilatação térmica do SiO<sub>2</sub> e diamante são próximos de  $1,1 \cdot \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ , já dos metais como aço  $16 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$  e do titânio  $8,6 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ , apresentam coeficiente bem distintos.

Foram desenvolvidas técnica de tratamento da superfície dos substratos e montados diversos modelos de experimentos, aplicando técnica de múltiplas camadas e pré-tratamento com partículas metálicas e agentes químicos na superfície. Todavia os filmes sempre descascavam ou durante o resfriamento do reator ou ensaios eletroquímicos. Por outro lado, os resíduos dos filmes de diamante que revestia o aço inox apresentaram comportamento magnético, resultado não esperado. As cascas sofreram atração intensa pelo imã e o diamante natural não possui propriedades magnéticas. Uma justificativa razoável para o fenômeno é que elementos paramagnéticos como o ferro, cromo e níquel sofreram difusão do substrato e incorporaram-se nos filmes de diamante, como confirmado e já mostrado no Capítulo III desta tese.

Baranauskas et al. (2010) solicitaram pedido de invenção [253] de filmes micro e nanocristalinos de diamante semicondutores e com propriedades magnéticas. Tais materiais possuem aplicação no setor de componentes eletrônicos, mais especificamente na área de spintrônica como, por exemplo, unidades de disco rígido, transistores, memória magnética de acesso aleatório, entre outros, possibilitando uma melhora no armazenamento de dados e cálculos computacionais simultaneamente. Os resultados obtidos são, sem dúvida, promissores em várias linhas de pesquisa. Contudo, a construção de células eletroquímicas com anodos de diamante cilíndricos precisava ser aperfeiçoada.

Depois de extensiva busca na literatura por um substrato para substituir o aço inox, o titânio pareceu uma opção relevante, por conta de ele suportar bem a deposição do diamante, ser barato, de fácil acesso no mercado nacional e coeficiente de dilatação mais próximo do diamante do que o aço. Motivado pelo trabalho de Corat et al. (2004) [161] foram escolhidos tubos de titânio de grau 5 (Ti6Al4V) para os testes iniciais com o metal. Essa liga de titânio possui alumínio e vanádio. Acima de 600 °C a liga está em regime de mudança de fase. Manter o diamante aderente depois do resfriamento é tarefa praticamente impossível e crescer diamante de boa qualidade bem abaixo desta temperatura também. Fundamentalmente, a taxa de crescimento do filme é bastante baixa, pois uma reconstrução da superfície precisa ocorrer para que o diamante possa crescer sobre. Somente depois de aproximadamente dez horas no reator o filme começa apresentar grãos bem facetados.

No titânio foram empregados os legados dos crescimentos anteriores como aumento da rugosidade, emprego de óleos, múltiplas camadas, filamentos mais distantes do substrato etc. Filmes foram crescidos por 10 horas a temperaturas inferiores a 600 °C e depois elevou-se a temperatura por até 100 horas, dependendo de cada experiência. Houve a esperança de que filmes mais espessos seriam mais resistentes mecanicamente a trincas e rachaduras. De maneira geral, os filmes ficariam bem aderentes e pouco resistivos. A aparência visual e no microscópio, dos eletrodos, foi satisfatória. Posteriormente, esses eletrodos foram aplicados em ensaios eletroquímicos, contudo a vida útil foi curta. Foram repetidos todos os passos de Fryda *et al.* [44,254,255] que reportam eletrodos planos de titânio e nióbio revestidos com diamante CVD que tiveram vida útil superior a 850 h em meio ácido, mas não foi possível repetir a durabilidade que os autores reportaram.

A maioria dos eletrodos de Ti6Al4V/BDD acabaram descascando ao longo dos ensaios eletroquímicos. De alguma forma o substrato passou a ficar exposto à solução que se desejava

tratar por processo eletroquímico, ou por que havia trincas microscópicas nos anodos ou por que pequenas torções, ocorridas durante a vedação das células tenham causado estragos nos filmes.

Outros substratos foram estudados e os parâmetros de crescimento de diamante estabelecidos nos experimentos anteriores foram extremamente úteis. O controle do crescimento pela potência dos filamentos mostrou a vantagem de não ser necessário considerar a capacidade térmica de cada substrato. Independente do material e dimensões do substrato, se os parâmetros de crescimento de diamante são adequados, então bons filmes são obtidos.

Os substratos de W, Mo, Si e Nb foram testados neste último ano e apresentaram potencial para aplicações em eletroquímica com destaque para o Nb e Si. Inúmeros eletrodos foram preparados e a maior dificuldade encontrada foi quanto ao tempo de vida útil dos eletrodos. Este problema é fortemente determinado pela manutenção da aderência do filme ao substrato ao longo das eletrodegradações.

Finalizando, os eletrodos BDD foram desenvolvidos sobre cilíndricos de diversos materiais que podem ser classificados na seguinte ordem de qualidade de eletrodo e facilidade de produção: Nb=Si>Ti6Al4V>W>Mo>SiO<sub>2</sub>>AISI316. Áreas de até 75 cm<sup>2</sup> foram revestidas com filme BDD e mostraram-se promissoras para produção do diamante cilíndrico em escala industrial.

#### **4.5. Trabalhos futuros**

A pesquisa tem dimensões infinitas, por ser mutante, transforma-se ao longo de sua concretização como trabalho. Vira inovação, transforma-se em tecnologia. No caso desta aqui, diversos novos estudos poderiam ser ainda conduzidos para o melhor entendimento do funcionamento dos eletrodos, dos compostos degradados e seus intermediários etc. É sugerida uma série de estudos, em caráter de trabalhos futuros, a quem se interessar.

**Tabela 4.2: Sugestão de trabalhos futuros**

<b>Estudo</b>	<b>Proposta</b>
<b>I</b>	*Obter filmes BDD bem aderentes sobre substratos cilíndricos para fins eletroquímicos *Conseguir uma aderência eletroquímica adequada para longos tempos de degradações eletroquímicas
<b>II</b>	*Revestir com diamante CVD dopado com boro tubos de diferentes diâmetros e materiais *Montar células eletroquímicas, as quais mantêm a distância entre anodo e catodo constante *Fazer degradações com pelo menos três tipos de células e comparar suas eficiências.
<b>III</b>	*Escolher um diâmetro de substrato, no qual seja produzido um excelente eletrodo. *Crescer filme de diamante microcristalino semiconductor sobre esse substrato. *Crescer filme de diamante nanocristalino semiconductor sobre esse substrato. *Montar alguns tipos de célula eletroquímica variando a distância entre anodo e catodo. *Fazer degradações com pelo menos três tipos de células e comparar suas eficiências
<b>IV</b>	*Estudar a influência da espessura dos filmes sobre os anodos na eficiência energética da degradação pela célula. *Utilizar os resultados de distâncias encontrados nos estudos anteriores.
<b>V</b>	*Comparar eficiência energética de células com um ou três anodos idênticos. *Usar parâmetros de montagem otimizados nos estudos anteriores.
<b>VI</b>	*Realizar degradações com fluxos diferentes (turbulentos, laminares) *Verificar, se houver, diferenças entre as degradações sobre diferentes situações de fluxo. *Montar modelo físico.
<b>VII</b>	*Estudo da influência da dopagem (quantidade de boro) quanto a eficiência de degradação
<b>VIII</b>	*Estudar compostos ainda não degradados e seus intermediários.



# Capítulo 5



## 5. Considerações finais

Foram desenvolvidos eletrodos cilíndricos de diamante dopados com boro (BDD) de até 75 cm<sup>2</sup> de área para aplicação em eletrodegradação de compostos orgânicos em água. A resposta eletroquímica destes eletrodos mostrou-se dependente da condutividade elétrica dos filmes de diamante CVD, da aderência do diamante ao substrato e do material do substrato, no qual o eletrodo foi preparado. As melhores performances foram obtidas com eletrodos preparados sobre substratos de Nb=Si>Ti6Al4V>W>Mo>SiO<sub>2</sub>>AISI316. A caracterização destes eletrodos foi conduzida em termos de suas propriedades físicas e eletroquímicas utilizando microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e de energia dispersiva de Raio-X, voltametria, nanoindentação, quatro pontas de prova e ensaios de aderência. As oxidações de diversos micropoluentes emergentes em água, utilizando os eletrodos desenvolvidos, foram monitoradas por absorvância na região do UV/Vis, demanda química de oxigênio (COD) e carbono orgânico total (TOC). Os resultados obtidos foram plenamente satisfatórios quando comparado com os melhores resultados já apresentados na literatura, utilizando eletrodos de diamante convencionais. Adicionalmente, os eletrodos cilíndricos desenvolvidos apresentaram vantagens no manuseio, manipulação e realização de contato elétrico frente aos eletrodos convencionais.



## Referências bibliográficas

- [1] R. P. Schwarzenbach, B. I. Escher, K. Fenner, T. B. Hofstetter, C. A. Johnson, U. von Gunten, Bernhard Wehrli, **The challenge of micropollutants in aquatic systems**, *Science*, 313 (2006) 1072-1077
- [2] W. F. Jardim, S. G. Moraes, M. M. K. Takiyama, **Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO<sub>2</sub>: Toxicity of intermediates**, *Wat. Res.*, 31 (1997) 1728-1732
- [3] S. Yoshihara, M. Murugananthan, **Decomposition of various endocrine-disrupting chemicals at boron-doped diamond electrode**, *Electroch. Acta*, 54 (2009) 2031–2038
- [4] G. Ghiselli, W. F. Jardim, **Interferentes endócrinos no ambiente**, *Quím. Nova*, 30 (2007) 695-706
- [5] M. D. Camacho-Munoz, J. L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, **Presence of pharmaceutically active compounds in Donana Park (Spain) main watersheds**, *J. Haz. Mat.*, 177 (2010) 1159-1162
- [6] D. M. Bila, M. Dezotti, **Fármacos no meio ambiente**, *Quim. Nova*, 26 (2003) 523-530
- [7] D. W. Kolpin, E. T. Furlong, M. T. Meyer, E. M. Thurman, S. D. Zaugg, L. B. Barber, H. T. Buxton, **Pharmaceuticals, hormones, and others organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance**. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 1202-1211
- [8] V. J. Harwood, J. Whitlock, V. Withington, **Classification of antibiotic resistance patterns of indicator bacteria by discriminant analysis: Use in predicting the source of fecal contamination in subtropical waters**, *Appl Environ microbiol.*, 66 (2000) 3698-3704
- [9] A. Godfree, J. Farrell, **Processes for managing pathogens**, *J. Environ. Qual.*, 34 (2005) 105-113
- [10] A. I. Rafael, A. Almeida, I. Parreira, **An in vivo study on the effects of hexavalent chromium contaminated drinking water on rat livers**, *Metal Ions Biol. Med.*, 9 (2006) 315-318
- [11] I. Troster, M. Fryda, D. Herrmann, L. Schafer, W. Hanni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, M. Stadelmann, **Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem (R) electrodes**. *Diam. Relat. Mat.*, 11 (2002) 640-645
- [12] R. F. Teófilo, **Métodos Quimiométricos em Estudos Eletroquímicos de Fenóis sobre Filmes de Diamante Dopado com Boro**, *Tese de doutorado*, Unicamp, (2007)
- [13] G. H. Chen, **Electrochemical technologies in wastewater treatment**, *Sep. Purif. Technol.*, 38 (2004) 11-41
- [14] C. A. Martinez-Huitle, E. Brillas, **Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review**, *Appl Catal. B-Environ.*, 87 (2009) 105-145
- [15] K. Ayoub, E. D. van Hullebusch, M. Cassir, A. Bermond, **Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review**, *J. Hazard. Mater.*, 178 (2010) 10-28
- [16] Z. Xiuping, N. Jinren, W. Junjun, P. Chen, **Scale-up of B-doped diamond anode system for electrochemical oxidation of phenol simulated wastewater in batch mode**, *Electroch. Acta*, 56 (2011) 9439-9447
- [17] Y. J. Feng, X. Y. Li, **Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution**, *Wat. Res.*, 37 (2003) 2399-2407

- [18] C. Comninellis, **Electrochemical treatment of waste-water containing phenol**, *Proc. Saf. Environ. Prot.*, 70 (1992) 219-224
- [19] W. Yaqiong, W. Peng, S. Hongxia, **Effects of RuO<sub>2</sub> contents on characteristics of Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>+PbO<sub>2</sub> electrodes**, *Rare Metal Mat. Eng.*, 36 (2007) 424-427
- [20] K. Desheng, L. Wenhua, F. Yuanyuan, **Advances and some problems in electrocatalysis of dsa electrodes**, *Prog. Chem.*, 21 (2009) 1107-1117
- [21] S. Onofrio, G. Chiara, G. Alessandro, **Oxidation of organics in water in microfluidic electrochemical reactors: Theoretical model and experiments**, *Electroch. Acta*, 58 (2011) 463-473
- [22] P. Elisabetta, M. Daniele, **Anodic oxidation of a simulated effluent containing Reactive Blue 19 on a boron-doped diamond electrode**, *J. Chem. Eng.*, 174 (2011) 612-618
- [23] F. Zacharias, B. Christina, V. Danae, **BDD anodic oxidation as tertiary wastewater treatment for the removal of emerging micro-pollutants, pathogens and organic matter**, *J. Chem. Techn. Biotechnol.*, 86, (2011) 1233-1236
- [24] J. M. Aquino, G. F. Pereira, R. C. Rocha-Filho, *et al.* **Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or beta-PbO<sub>2</sub> as anode**, *J. Hazard. Mater.*, 192 (2011) 1275-1282
- [25] M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, C. Comninellis, **Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes**, *J. Electroanal. Chem.*, 507 (2001) 206-214
- [26] J. F. Zhi, R. H. Tian, **Electrochemistry of diamond thin film**, *Prog. Chem.* 17 (2005) 55-63
- [27] J. H. T. Luong, K. B. Male, J. D. Glennon, **Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications**, *Analyst.*, 134 (2009) 1965-1979
- [28] E. Brillas, I. Sires, C. Arias, P. L. Cabot, F. Centellas, R. M. Rodriguez, J. A. Garrido, **Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode**, *Chemosphere*, 58 (2005) 399-406
- [29] L. Guo, G. Chen, **Method for making a highly stable diamond film on a substrate**. US7,833,581 B2.
- [30] R. Bertazzoli, M. Spitzer, **Processo eletroquímico de oxidação de compostos orgânicos utilizando um reator composto de um anodo de diamante**, BRPI0502246-0
- [31] T. Kurosu, J. P. Kanagawa, **Electrochemical treating method and apparatus** US6375827
- [32] M. Gattrell, T. Guena, B. MacDougall, **High volumetric efficiency electrochemical cell design for treatment of low concentrations of contaminants in low conductivity water**, US7232507
- [33] M. Barry, **A high volumetric efficiency electrochemical cell design fortreatment of low concentrations of contaminants in low conductivity water**, CA2439744
- [34] G. D. Zappi, N. L. Weinberg, **Electrolytic apparatus and methods for purification of aqueous solutions**, US6315886
- [35] N. L. Weinberg, G. D. Zappi, **Electrolytic apparatus, methods for purification of aqueous solutions and synthesis of chemicals**, CA2355346
- [36] C. K. Hu, P. P. Hu, P. P. Hu, **Electrolytic wastewater treatment apparatus**, US6554977
- [37] F. Tsuneto, N. Yoshinori, S. Masao, T. Hozumi, W, Shuheii, **Method of decomposing organic compound in liquid to be treated**, EP1369384
- [38] M. Iida, Y. Nishiki, T. Shimamune, S. Ogata, M. Tanaka, S. Wakita, S. Takahashi, **Electrode for electrolysis and electrolytic cell using the electrode**, US5900127
- [39] C. J. John, C. C. Stewart, L. S. Nelson, **Method of electrolysis employing a doped diamond anode to oxidize solutes in wastewater**, US5399247

- [40] C. J. John, C. C. Stewart, L. S. Nelson, **Electrolysis of wastewater with a doped diamond anode**, EP0659691
- [41] T. Kurosu, S. Wakita, M. Nara, S. Nakamatsu, Y. Nishiki, **Electrochemical treating method and apparatus**, US6375827
- [42] J. W. Glesener, P. M. Natishan, W. E. O'Grady, A. A. Morrish, B. R. Stoner, P. L. Hagans, **Fabrication of a high surface area boron-doped diamond coated metal mesh for electrochemical applications**, US6267866
- [43] M. Hosonuma, M. Nara, M. Uno, Y. Nishiki, T. Furuta, T. Kurosu, O. Fukunaga, T. Tojo, **Diamond electrode for electrolysis**, US7217347
- [44] M. Fryda, D. Herrmann, L. Schafer, C. P. Klages, A. Perret, W. Haenni, C. Comininellis, D. Gandini, **Properties of diamond electrodes for wastewater treatment**, *New Diam. Front. Carbon Technol.*, 9 (1999) 229-240
- [45] V. G. Ralchenko, A. A. Smolin, V.I. Konov, K.F. Sergeichev, I.A. Sychov, I.I. Vlasov, V.V. Migulin, S.V. Voronina, A.V. Khomich, **Large-area diamond deposition by microwave plasma**, *Diam. Relat. Mat.*, 6 (1997) 417-421
- [46] N.G. Glumac, D.G. Goodwin, **Large-area diamond film growth in a low-pressure flame**, *Mat. Lett.*, 18 (1993) 119-122
- [47] A.K. Dua, V.C. George, D.D. Pruthi, P. Raj, **Large area diamond deposition in HFCVD technique employing convective flow of gases**, *Solid Stat. Commun.*, 86 (1993) 39-41
- [48] F. X. Lu, W. Z. Tang, T. B. Huang, J. M. Liu, J. H. Song, W. X. Yu, Y. M. Tong, **Large area high quality diamond film deposition by high power DC arc plasma jet operating at gas recycling mode**, *Diam Relat. Mat.*, 10 (2001) 1551-1558
- [49] A.V. Diniz, N.G. Ferreira, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, **Efficiency study of perforated diamond electrodes for organic compounds oxidation process**, *Diam Relat. Mat.*, 12, (2003) 577-582
- [50] G. Kovách, H. Csorbai, G. Dobos, A. Karacs, G. Petó, **Formation and Characterization of Electric Contacts on CVD Diamond Films Prepared by Ion Implantation**, *Mat. Science Forum*, 123 (2005) 473-474
- [51] H. G. Zanin, V. Baranauskas, H. J. Ceragioli, F. T. Degasperi, A. C. Peterlevitz, P. Raggio, J. Tsukada, **Apparatus for hot-filament chemical vapor deposition of uniform and homogeneous diamond films on tubular or conical substrates, comprises electric power source, temperature gauge, valve, pressure gauge and suction pump gas**, WO2011060519-A1
- [52] H. G. Zanin, V. Baranauskas, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, R. F. Teófilo, L. T. Kubota, **Cylindrical electrochemical cell with doped coaxial diamond anode produced by deposition of diamond-bearing films on mechanically resistant cylindrical substrates, for use in aqueous solution purification processes**, WO/2011/066632
- [53] J. P. Dismukes, K. E. Spear, **Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology**, *Wiley N. Y.*, 193 (1994)
- [54] J. E. Shigley, C. M. Breeding, A. H. T. Shen **An updated chart on the characteristics of HPHT-grown synthetic diamonds**, *Gems Gemol.*, 40 (2004) 303-313
- [55] L. Xiao-Bing, J. Xiao-Peng, Z. Zhuang-Fei, **Shape-controlled synthesis of diamond crystal by epitaxial growth under high pressure and high temperature conditions**, *Chin. Phys. B*, 20 (2011)
- [56] A. B. Muchnikov, A. L. Vikharev, A. M. Gorbachev, **Comparative study of homoepitaxial single crystal diamond growth at continuous and pulsed mode of MPACVD reactor operation**, *Diam. Relat. Mat.*, 20 (2011) 1225-1228

- [57] S. N. Polyakov, V. N. Denisov, N. V. Kuzmin, **Characterization of top-quality type IIa synthetic diamonds for new X-ray optics**, *Diam. Relat. Mat.*, 20 (2011) 726-728
- [58] C. Changle, C. Qiangwang, **Recent development in diamond synthesis**, *Int. J. Mod. Phys. B*, 22 (2008) 309-326
- [59] R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, **Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications**, *J. Phys. Cond. Matter*, 21 (2009)
- [60] H. Ken, N. Milos, **Fundamentals and Applications of CVD Diamond**. *Phys. St. Solid. A Appl. Mat. Science*, 208 (2011) 2003-2004
- [61] P.W. May, **Diamond Thin Films: A 21st Century Material**, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 358 (2000) 473-495.
- [62] S. Matsumoto *et al.*, **Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas**, *J. Mater. Science*, 17 (1982) 3106-3112
- [63] J. P. Goss, R. Jones, M. I. Heggie, **Theory of hydrogen in diamond**, *Phys Rev. B*, 65 (2002)
- [64] M. N. R. Ashfold, P. W. May, C. A. Rego, **Thin-film diamond by chemical-vapor-deposition methods**, *Chem. Soc. Rev.* 23 (1994) 21-30
- [65] H. M. Liu, D. S. Dandy, **Studies on nucleation process in diamond cvd - an overview of recent developments**, *Diam. Relat. Mat.*, 4 (1995) 1173-1188
- [66] Q. J. Chen, J. Yang, Z. D. Lin, **Synthesis of oriented textured diamond films on silicon via hot-filament chemical-vapor-deposition**, *Appl. Phys. Lett.*, 67, (1995) 1853-1855
- [67] J. C. Arnault, L. Demuynck, C. Speisser, **Mechanisms of CVD diamond nucleation and growth on mechanically scratched Si(100) surfaces**, *J. European Phys B*, 11 (1999) 327-343
- [68] A. P. Malshe, R. A. Beera, A. A. Khanolkar, **Initial results of a novel pre-deposition seeding technique for achieving an ultra-high nucleation density for CVD diamond growth**, *Diam. Relat. Mat.*, 6 (1997) 430-434
- [69] Y. Mokuno, A. Chayahara, H. Yamada, **Synthesis of large single crystal diamond plates by high rate homoepitaxial growth using microwave plasma CVD and lift-off process**, *Diam. Relat. Mat.*, 17 (2008) 415-418
- [70] R. Haubner, W. Kalss, **Diamond deposition on hardmetal substrates - Comparison of substrate pre-treatments and industrial applications**, *Int. J. Refract. Met. & Hard Mater.*, 28 (2010) 475-483
- [71] M. Amaral, F. Almeida, A. J. S. Fernandes, F. M. Costa, F. J. Oliveira, R. F. Silva, **The role of surface activation prior to seeding on CVD diamond adhesion**, *Surf. & Coat. Technol.*, 204 (2010) 3585-3591
- [72] D. S. Li, D. W. Zuo, W. Z. Lu, **Polycrystalline columnar diamond film deposited on spherical substrate by DC arc plasma CVD**, *Surf. Eng.*, 373 (2008) 134-137
- [73] J. E. Butler, A. V. Sumant, **The CVD of nanodiamond materials**, *Chem. Vap. Dep.* 14 (2008) 145-160
- [74] D. K. Reinhard, T. A. Grotjohn, M. Becker, *et al.*, **Fabrication and properties of ultranano, nano, and microcrystalline diamond membranes and sheets**, *J. Vac Science & Technol B*. 22 (2004) 2811-2817
- [75] S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. Birrell, *et al.*, **Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films**, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 1441-1443
- [76] X. Xiao, J. Birrell, J. E. Gerbi, *et al.*, **Low temperature growth of ultrananocrystalline diamond**, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 2232-2239

- [77] P. K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin, **Towards a general concept of diamond chemical vapor-deposition**, *Diam. Relat. Mat.*, 1 (1991) 1-12
- [78] S. D. Shin, N. M. Hwang, D. Y. Kim, **High rate of diamond deposition through graphite etching in a hot filament CVD reactor**, *Diam. Relat. Mat.*, 11 (2002) 1337-1343
- [79] G. Wulff, G. Z. Kristallogr. "**Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflöß der Krystallflächen**", *Mineral*, 34 (1901) 449–530
- [80] H. Okushi, **High quality homoepitaxial CVD diamond for electronic devices**, *Diam. Relat. Mat.*, 10 (2001) 281-288
- [81] S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, *et al.*, **Ultraviolet emission from a diamond pn junction**, *Science*, 292 (2001) 1899-1901
- [82] R. Kalish, A. Reznik, C. Uzan-Saguy, *et al.* **Is sulfur a donor in diamond?**, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 757-759
- [83] Z. Teukam, J. Chevallier, C. Saguy, *et al.*, **Shallow donors with high n-type electrical conductivity in homoepitaxial deuterated boron-doped diamond layers**, *Nature Mat.* 2 (2003) 482-486
- [84] T. H. Borst, O. Weis, **Electrical characterization of homoepitaxial diamond films doped with b, p, li and na during crystal-growth**, *Diam. Relat. Mat.*, 4 (1995) 948-953
- [85] R. Kalish **Doping of diamond**, *Carbon*, 37 (1999) 781-785
- [86] M. A. S. Pinto, **Contribuições ao desenvolvimento de filmes de diamante microcristalino dopados com enxofre**, *Dissertação de Mestrado*, Unicamp, (2008)
- [87] G. M. Swain, R. Ramesham, **The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes**, *Anal. Chem.*, 65 (1993) 345-351
- [88] K. Hiromitsu, M. Toshiharu, Y. Satoshi, *et al.*, **N-type diamond growth by phosphorus doping on (001)-oriented surface**, *J. Appl. Phys. D*, 40 (2007) 6189-6200
- [89] K. Satoshi, S. Mariko, **n-type doping of diamond**, *Phys. Stat. Solid A* 203 (2006) 3358-3366
- [90] B. Shivakumar, C. Earl Joe, L. Dmitri, *et al.*, **Junction like behavior in polycrystalline diamond films**, *Mat Science Eng B*, 177 (2012) 54-60
- [91] M. A. Pinault-Thaury, T. Tillocher, N. Habka, *et al.* **n-Type CVD diamond: Epitaxy and doping**, *Mat. Science Eng B*, 176 (2011) 1401-1408
- [92] M. C. Granger, J. S. Xu, J. W. Strojek, *et al.*, **Polycrystalline diamond electrodes: basic properties and applications as amperometric detectors in flow injection analysis and liquid chromatography**, *Anal. Chim. Acta*, 397 (1999) 145-161
- [93] A. Deneuville, E. Gheeraert, **Quality, doping, electronic and electrochemical applications of diamond**, *Vide-Science Tech et Appl*, 300 (2001) 427
- [94] X. Hu, **Preparation method of n-type nano-diamond film for use in e.g. semiconductor device, involves performing vacuum-annealing process on the film poured with ion to obtain the n-type nano-diamond film** CN101717913-A
- [95] T. Teraji, S. Koizumi, H. Kanda, **Ohmic contacts for phosphorus-doped n-type diamond**, *Phys. Stat. Sol. A*, 181 (2000) 129-139
- [96] J. C. Angus, Y. V. Pleskov, S. C. Eaton, **Electrochemistry of diamond**, *Thin-Film Diam*, 77 (2004) 97-119
- [97] J. S. Foord, K. Eaton, W. Hao, *et al.*, **Interaction between co-deposited metals during stripping voltammetry at boron-doped diamond electrodes**, *Phys. Chem.* 7 (2005) 2787-2792
- [98] J. S. Foord, W. Hao, K. Eaton, **Detection of heavy metals in multianalyte solutions using diamond electrodes**, *Phys. Stat. Sol. A*, 202 (2005) 2116-2121
- [99] N.F. Mott, E.A. Davis, **Electronic Processes in Non-Crystalline Materials**, Clarendon Press, Oxford, (1997)

- [100] A. T. Collins, **The optical and electronic-properties of semiconducting diamond**, *Phil. Royal Soc.*, 342 (1993) 233-244
- [101] A. M. Rodrigues, **Analysis of the current-transport mechanism across a CVD diamond/silicon interface**, *Appl. Surf. Science*, 253 (2007) 5992-5999
- [102] K. G. Girija, C. A. Betty, **Modeling of current transport in hot filament CVD diamond films**, *Diam. Relat. Mat.*, 13 (2004) 1812-1815
- [103] T. Kunio, O. Hideyo, **Hall mobility and scattering mechanism of holes in boron-doped homoepitaxial chemical vapor deposition diamond thin films**, *Jap. J. Appl Phys.* 45 (2006) 8571-8577
- [104] P. W. May, M. N. R. Ashfold, Yu. A. Mankelevich, **Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size**, *J. Appl. Phys.* 101 (2007)
- [105] O. Ternyak, R. Akhvediani, A. Hoffman, **Study on diamond films with ultra high nucleation density deposited onto alumina, sapphire and quartz**, *Diam. Relat. Mat.*, 14 (2004) 323-327
- [106] H. B. Suffredini, V. A. Pedrosa, L. Codognoto, *et al.*, **Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment**, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4021-4026
- [107] P. Karolina, M. Jana, B. Jiri, **Boron-doped diamond film electrodes-new tool for voltammetric determination of organic substances**, *Critical Ver. Anal. Chem.*, 39 (2009) 148-172
- [108] M. Fryda, T. Matthee **Diamond electrode and process for producing it**, US20090169815
- [109] Y. V. Pleskov, Y. E. Evstefeeva, M. D. Krotova, P. Y. Lim, H. C. Shih, V. P. Varnin, I. G. Teremetskaya, I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, **Synthetic diamond electrodes: The effect of surface microroughness on the electrochemical properties of CVD diamond thin films on titanium**, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005) 857-864
- [110] A. C. Ferrari, J. Robertson, **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 14095-14107
- [111] D. S. Knight, W. B. White, **Characterization of diamond films by raman-spectroscopy**, *J. Mat Res.*, 4 (1989) 385-393
- [112] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, *et al.*, **Raman-scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin-films**, *J. Vac. Science & Tech.*, 6 (1988) 1783-1787
- [113] A. C. Ferrari, J. Robertson, **Origin of the 1150-cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond**, *Phys. Rev. B*, 63 (2001)
- [114] S. A. Solin, A. K. Ramdas, **Raman spectrum of diamond**, *Phys. Rev. B*, 1 (1970)
- [115] A. C. Ferrari **Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects**, *Solid Stat. Commun.*, 143 (2007) 47-57
- [116] Y. Min-Sheng, H. Franklin, J. Yeau-Ren, H. Shih-Ming, **Low temperature growth of highly transparent nanocrystalline diamond films on quartz glass by hot filament chemical vapor deposition**, *Diam. Relat. Mat.*, 18 (2009) 155-159
- [117] S. T. Lee, Z. D. Lin, X. Jiang, **CVD diamond films: nucleation and growth**, *Mat. Science & Eng. R-Rep.*, 25 (1999) 123-154
- [118] L. L. Melo, J. R. Moro, R. M. Castro, *et al.* **A comparative study of diamond growth on tungsten wires by using methane and graphite as the carbon source** *Surf. & Coat. Technol.* 201 (2007) 7382-7386

- [119] H. Zanin, **Desenvolvimento de um reator para o crescimento de filmes diamantíferos tubulares**. *Dissertação de mestrado*, Unicamp, (2008)
- [120] T. Kawato, K. Kondo, **Effects of oxygen on cvd diamond synthesis**, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987)1429-1432
- [121] H. O. Pierson, **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes -properties, processing and applications**, Noyes Publications: New Jersey, (1993)
- [122] A. P. Malshe, B. S. Park, W. D. Brown, H. A. Naseem, **A review of techniques for polishing and planarizing chemically vapor-deposited (CVD) diamond films and substrates**, *Diam. Relat. Mat.*, 8 (1999) 1198–1213
- [123] J. Asmussen, D. R. Reinhard. **Diamond films handbook**, *Mat. Science*, (2002)
- [124] P. W. May, J. A. Smith, K. N. Rosser, **785 nm Raman spectroscopy of CVD diamond films**, *Diam. Relat. Mat.*, 17 (2008) 199-203
- [125] D Zuo, X. F. Li, M. Wang, L. Li, W. Z. Lu, **Adhesion improvement of CVD diamond film by introducing an electro-deposited interlayer**, *J. Mater. Process. Technol.*, 138 (2003) 455–457
- [126] G. Su, L.S. Wen, H. M. Cheng, *Mater. Sci. Technol.*, 12 (1998) 22
- [127] H. Liu, D. S. Dandy, **Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments**, *Diam. Relat. Mat.*, 4 (1995) 1173-1188
- [128] Z. P. Lu, J. Heberlein, E. Pfender, Process study of thermal plasma chemical vapor deposition of diamond, part I: Substrate material, temperature, and methane concentration, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 12 (1992) 35-53
- [129] F. Sun, J. Feng, D. Li, **Bonding of CVD diamond thick films using an Ag–Cu–Ti brazing alloy**, *J. Mater. Process. Technol.*, 115 (2001) 333–337
- [130] Gogotsi, Kailer, and Nickel, **Pressure-induced phase transformations in diamond**, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 1299-1305
- [131] **09e1 Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers**
- [132] J. Muller, F. Antoni, E. Fogarassy, *et al.*, **HFCVD diamond nucleation and growth on DLC carbon films obtained by laser ablation**, *Fullere Carbon Based Mat.* 68 (1998) 565-568
- [133] A. A. Ogwu, R. W. Lambertson, P. D. Maguire, *et al.* **The effect of the substrate bias on the Raman spectra and thermal stability of diamond-like carbon (DLC) and silicon-modified DLC films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD)**, *J. Phys. Appl. D*, 32 (1999) 981-987
- [134] A. A. Voevodin, S. D. Walck, J. S. Zabinski, **Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads**, *Wear*, 203 (1997) 516-527
- [135] C. Dumkum, D. M. Grant, I. R. McColl, **A multilayer approach to high adhesion diamond-like carbon coatings on titanium**, *Diam. Relat. Mat.*, 6 (1997) 802-806
- [136] V. F. Dorfman, B. N. Pypkin, **Amorphous solid systems - diamond-like carbon, carbides, films and multilayerstructures**, *Surf & Coat. Technol.*, 48 (1991) 193-198
- [137] D. Zhou, D. M. Gruen, L. C. Qin, T. G. McCauley, A. R. Krauss, **Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> microwave plasmas**, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 1981
- [138] H. Kuzmany *et al.*, **The mystery of the 1140 cm<sup>-1</sup> Raman line in nanocrystalline diamond films**, *Carbon* 42 (2004) 911–917
- [139] G. Kresse, J. Furthmuller, J. Hafner, **Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite**, *Europhys. Lett.*, 32 (1995) 729-734

- [140] A. C. Ferrari, **Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy**, 11 (2002) 1053–1061
- [141] W. C. Oliver, G. M. Pharr, **An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments**, *J. Mat. Res.*, 7 (1992) 1564-1583
- [142] S. Praver, K. W. Nugent, D. N. Jamieson, J. O. Orwa, L. A. Bursill, J. L. Peng, **The Raman spectrum of nanocrystalline diamond**, *Chem. Phys. Lett.*, 332 (2000) 93-97
- [143] P. G. Kosky, T. R. Anthony, **Fracture-free release of CVD diamond**, *Diam. Relat. Mat.*, 5 (1996) 1313-1317
- [144] K. Jüttner, D. Becker, **Characterization of boron-doped diamond electrodes by electrochemical impedance spectroscopy**, *J. Appl Electrochem.*, 37 (2007) 27-32
- [145] D. Becker, K. Jüttner, **Influence of surface inhomogeneities of boron doped CVD-diamond electrodes on reversible charge-transfer reactions**, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 959-967
- [146] C. R. Guarnieri, F. M. Dheurle, J. J. Cuomo, S. J. Whitehair, **Reaction of niobium with diamond films**, *Appl. Surf. Science*, 53 (1991) 115-119
- [147] C. Wild, P. Koidl, W. Mullerseberr, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn, **Chemical-vapor-deposition and characterization of smooth (100)-faceted diamond films**, *Diam. Relat. Mat.*, 2 (1993) 158-168
- [148] M. Frenklach, W. Howard, D. Huang, J. Yuan, K. E. Spear, R. Koba, **Induced nucleation of diamond powder**, *Appl. Phys. Lett.*, 59 (1991) 546-548
- [149] M. Frenklach, R. Kematich, D. Huang, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps, R. Koba, **Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas-phase**, *J. Appl. Phys.*, 66 (1989) 395-399
- [150] X. Jiang, K. Schiffmann, C. P. Klages, **Nucleation and initial growth-phase of diamond thin-films on (100)-silicon**, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 8402-8410
- [151] I. Gerger, R. Haubner, **Cyclic voltammetry measurements on boron- and nitrogen-doped diamond layers**, *Diam. Relat. Mat.*, 14 (2005) 369-374
- [152] R. Torz-Piotrowska, A. Wrzyszczyński, K. Paprocki, et al., **Application of N- and B-doped CVD diamond layers for cyclic voltammetry measurements**, *Optical Mat.*, 31 (2009) 1870-1872
- [153] L. Daibing, Z. Jinfang, **Fabrication and electrochemical behaviour of vertically aligned boron-doped diamond nanorod forelectrodes**, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 1093-1096
- [154] E. Liu, H. W. Kwek, **Electrochemical performance of diamond-like carbon thin films**, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 5201-5205
- [155] H. B. Suffredini, V. A. Pedrosa, L. Codognoto, S. A. S. Machado, R. C. Rocha, L. A. Avaca, **Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment**, *Electrochem. Acta*, 49 (2004) 4021-4026
- [156] J. Tsukada, **Deposição de estruturas carboníferas por processo eletroquímico através de solução orgânica em temperatura ambiente**, *Tese de Doutorado*, Unicamp, (2009)
- [157] M. I. De Barros, L. Vandenbulcke, J. J. Blechet, **Influence of diamond characteristics on the tribological behaviour of metals against diamond-coated Ti-6Al-4V alloy**, *Wear*, 249 (2001) 68-78
- [158] L. Vandenbulcke, D. Rats, M. I. De Barros, R. Benoit, R. Erre, P. Andreatza, **Two-step process for improved diamond deposition on titanium alloys at moderate temperature**, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 501-503

- [159] M. I. De Barros, L. Vandenbulcke, J. Fontaine, G. Farges, M. Vayer, R. Erre **Tribological performance of diamond-coated Ti-6Al-4V alloy with respect to diamond characteristics**, *Surf. Coat. Technol.*, 127 (2000) 193–202
- [160] J. W. Ager, M. D. Drory, **Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition**, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 2601–2607
- [161] A. V. Diniz, N. G. Ferreira, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, **Micro-Raman spectroscopy for stress analysis on large area diamond/Ti6Al4V electrodes**, *Diam. Relat. Mat.*, 13, (2004) 526–532
- [162] D. K. Sood, W.R. Drawl, R. Messier, **The effect of carbon ion implantation on the nucleation of diamond on Ti-6Al-4V alloy**, *Surf. Coat. Technol.*, 51 (1992) 307–312
- [163] F. Beck, W. Kaiser, H. Krohn, **Boron doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry**, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 4691-4695
- [164] M. Nesládek, K. Vandierendonck, C. Quaeys, M. Kerkhofs, L. M. Stals, **Adhesion of diamond coatings on cemented carbides**, *Thin Solid Films*, 270 (1995) 184–188
- [165] I. Gerger, R. Haubner, H. Kronberger, G. Faflek, **Investigation of diamond coatings on titanium substrates for electrochemical applications**, *Diam. Relat. Mat.*, 13 2004, Pages 1062–1069
- [166] T. Grögler, A. Franz, D. Klaffke, S. M. Rosiwal, R. F. Singer, **Tribological optimization of CVD diamond coated Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V**, *Diam. Relat. Mat.*, 7 (1998) 1342–1347
- [167] F. Ahmed, K. Baryerlein, S. M. Rosiwal, M. Goken, K. Durst, **Stress evolution and cracking of crystalline diamond thin films on ductile titanium substrate: Analyses by micro-Raman spectroscopy and analytical modeling**, *Acta Materialia*, 59 (2011) 5422-5433
- [168] P. H. Gillet, C. Biemann, B. Reynard, P. F. McMillan, **Raman spectroscopic studies of carbonates. Part I: high-pressure and high-temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite, aragonite**, *Phys. Chem. Miner.*, 20 (1993)1–18
- [169] Z. Sun, J. R. Shi, B. K. Tay, S. P. Lau, **UV Raman characteristics of nanocrystalline diamond films with different grain size**, *Diam. Relat. Mat.*, 9 (2000) 1979 -1989
- [170] M. Amaral, A. G. Dias, P. S. Gomes, M. A. Lopes, R. F. Silva, J. D. Santos, M. H. Fernandes, **Nanocrystalline diamond: In vitro biocompatibility assessment by MG63 and human bone marrow cells cultures**. *J. Biomed. Mat. Res.*, 87 (2008) 91–99
- [171] C. H. Goeting, J. S. Foord, F. Marken, *et al.*, **Sonoelectrochemistry at tungsten-supported boron-doped CVD diamond electrodes**, *Diam. Relat. Mat.*, 8 (1999) 824-829
- [172] V. Baranauskas, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, **Fabrication of tubes of diamond with micrometric diameters and their characterization**, *Thin Solid Films*, 420 (2002) 151-154
- [173] R. F. Teófilo, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, L. M da Silva, F. S. Damos, M. M. C. Ferreira, V. Baranauskas, L. T. Kubota. **Improvement of the electrochemical properties of “as-grown” boron-doped polycrystalline diamond electrodes deposited on tungsten wires using ethanol**, *J. Solid State Electrochem.*, 11 (2007) 1449-1457
- [174] V. Baranauskas, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, **Development of tubes of microcrystalline diamond and diamond-like carbon**, *Thin Solid Films*, 398 (2001) 250-254
- [175] J. B. Cooper, S. Pang, S. Albin, J. Zheng, R. M. Johnson, **Fabrication of boron-doped CVD diamond microelectrodes**, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 464–467
- [176] P. W. May, C. A. Rego, R. M. Thomas, *et al.* **CVD diamond wires and tubes**, *Diam. Relat. Mat.*, 3 (1994) 810-813

- [177] A. A. Rodrigues, V. Baranauskas, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, W. D. Belangero, **In vivo preliminary evaluation of bone-microcrystalline and bone-nanocrystalline diamond interfaces**, *Diam. Relat. Mat.*, 19 (2010) 1300-1306
- [178] V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, L. V. Santos, *et al.*, **Very adherent CVD diamond film on modified molybdenum surface**, *Diam. Relat. Mat.*, 11 (2002) 532-535
- [179] R. Ramesham, **Differential pulse voltammetry of toxic metal ions at the boron-doped CVD diamond electrode**, *J. Mat. Science*, 34 (1999) 1439-1445
- [180] Y. F. Zhang, L. P. Xie, Z. H. Zhou, J. W. Sun, S. T. Lee, **Characteristics of diamond crystals deposited on quartz substrates by chemical vapor deposition**, *J. Crystal Growth*, 169 (1996) 722-726
- [181] K. Das, V. Venkatesan, K. Miyata, *et al.*, **A review of the electrical characteristics of metal contacts on diamond**, *Thin Solid Films*, 212 (1992) 19-24
- [182] S. Praver, A. Hoffman, S. A. Stuart, R. Manory, P. Weiser, C. S. Lim, J. M. Long, F. Ninio, **Correlation between crystalline perfection and film purity for chemically vapor-deposited diamond thin-films grown on fused quartz substrates**, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991) 6625-6631
- [183] W. B. Yang, F. X. Lu, Z. X. Cao, **Growth of nanocrystalline diamond protective coatings on quartz glass**, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 10068-10073
- [184] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, Y. Koga, **Large-area and low-temperature nanodiamond coating by microwave plasma chemical vapor deposition**, 16 (2006) 337-346
- [185] M. S. You, F. C. N. Hong, Y. R. Jeng, S. M. Huang, **Low temperature growth of highly transparent nanocrystalline diamond films on quartz glass by hot filament chemical vapor deposition**, *Diam. Relat. Mat.*, 18 (2009) 155-159
- [186] K. Chakrabarti, R. Chakrabarti, K. K. Chattopadhyay, S. Chaudhuri, A. K. Pal, **Nano-diamond films produced from CVD of camphor**, *Diam. Relat. Mat.*, 7 (1998) 845-852
- [187] H. B. Zhang, G. D. Lin, Z. H. Zhou, X. Dong, **Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H<sub>2</sub>-adsorbing system**, *Carbon*, 40 (2002) 2429
- [188] J. Lankford, C. R. Blanchard, C. M. Agrawal *et al.* **Adherence of diamond-like carbon coatings on total joint substrate materials, nuclear instruments & methods in physics research section b-beam interactions with materials and atoms**, 80 (1993) 1441-1445
- [189] A. M. Jones, C. J. Bedell, G. Dearnaley, C. Johnston, **Stress and microstructure of diamond-like carbon from ion-beam decomposition of hydrocarbon precursors**, *Diam. Relat. Mat.*, 1 (1992) 416-442
- [190] R. K. Singh, D. R. Gilbert, J. FitzGerald, S. Harkness, D. G. Lee, **Engineered interfaces for adherent diamond coatings on large thermal-expansion coefficient mismatched substrates**, *Science*, 272 (1996) 396-398
- [191] F. J. G. Silva, A. J. S. Fernandes, F. M. Costa, A. P. M. Baptista, E. Pereira, **A new interlayer approach for CVD diamond coating of steel substrates**, *Diam. Relat. Mat.*, 13 (2004) 828-833
- [192] C. F. M. Borges, E. Pfender, J. Heberlein, **Influence of nitrated and carbonitrated interlayers on enhanced nucleation of diamond on stainless steel 304**, *Diam. Relat. Mat.*, 10 (2001) 1983-1990
- [193] J. Narayan, V. P. Godbole, G. Matera, R. K. Singh, **Enhancement of nucleation and adhesion of diamond films on copper, stainless-steel, and silicon substrates**, *J. Appl. Phys.*, 71 (1992) 966-971

- [194] M. Grischke, K. Bewilogua, K. Trojan, H. Dimigen, **Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like-carbon-based coatings**, *J. Mater. Process. Technol.*, 115 (2001) 333-337
- [195] Z. H. Xie, R. Singh, A. Bendavid, P. J. Martin, P. R. Munroe, M. Hoffman, **Contact damage evolution in a diamond-like carbon (DLC) coating on a stainless steel substrate**, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 3196-3201
- [196] N. Yoshino, Y. Shibuya, K. Naoi, T. Nanya, **Deposition of a diamond-like carbon-film on a stainless-steel substrate - studies of intermediate layers**, *Surf. Coat. Technol.*, 47 (1991) 84-88
- [197] M. Panizza, G. Cerisola, **Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants**, *Chem. Rev.*, 109 (2009) 6541-6569
- [198] J. Y. Choi, Y.-J. Lee, J. Shin, *et al.*, **Anodic oxidation of 1,4-dioxane on boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment**, *J. Haz. Mat.*, 179 (2010) 762-768
- [199] P. Canizares, J. Lobato, R. Paz, M. A. Rodrigo, C. Saez, **Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes**, *Water Res.*, 39 (2005) 2687-2703
- [200] J. Iniesta, P. A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, C. Cominellis, **Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode**, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 3573-3578
- [201] M. A. Rodrigo, P. Canizares, *et al.* **Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters**, *Electrochim. Acta*, 55 (2009) 16-21
- [202] M. D. Camacho-Muñoz, J. L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, **Presence of pharmaceutically active compounds in Doñana Park (Spain) main watersheds**, *J. Hazard. Mater.*, 177 (2010) 1159-1162
- [203] M. S. Díaz-Cruz, D. Barceló, **LC-MS2 trace analysis of antimicrobials in water, sediment and soil**, *Trends Anal. Chem.*, 24 (2005) 645-657
- [204] M. Gros, M. Petrovic, D. Barceló, **Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters**, *Talanta*, 70 (2006) 678-690
- [205] M. Petrovic, M. Gros, D. Barceló, **Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry**, *J. Chromatogr. A*, 1124 (2006) 1-2
- [206] J. C. Van De Steene, W. E. Lambert, **Validation of a solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometric method for the determination of nine basic pharmaceuticals in wastewater and surface water samples**, *J. Chromatogr. A*, 1182 (2008) 153-160
- [207] J. L. Santos, I. Aparicio, M. Callejón, E. Alonso, **Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain)**, *J. Hazard. Mater.*, 164 (2009), pp. 1509-1516
- [208] T. Ternes, M. Bonerz, T. Schmidt, **Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry**, *J. Chromatogr. A*, 938 (2001) 175-185
- [209] N. Lindqvist, T. Tuhkanen, L. Kronberg, **Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters**, *Water Res.*, 39 (2005) 2219-2228
- [210] A. Tauxe-Wuersch, L.F. De Alencastro, D. Grandjean, J. Tarradellas, **Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment**, *Water Res.*, 39 (2005) 1761-1772

- [211] T. Heberer, **Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data**, *Toxicol. Lett.*, 131 (2002)5–17
- [212] J. D. Cahill, E. Furlong, M. R. Burkhardt, D. Kolpin, L. G. Anderson, **Determination of pharmaceutical compounds in surface-and ground-water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry**, *J. Chromatogr. A*, 1041 (2004) 171–180
- [213] W.W. Buchberger, **Novel analytical procedures for screening of drug residues in water, waste water, sediment and sludge**, *Anal. Chim. Acta*, 593 (2007) 129–139
- [214] K. Fent, A. A. Weston, D. Caminada, **Ecotoxicology of human pharmaceuticals**, *Aquat. Toxicol.*, 76 (2006) 122–159
- [215] B. Halling-Horensen, S. N. Nielsen, F. Ingerslev, H. C. H. Lutzhoft, S. E. Jorgensen, **Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review**, *Chemosphere*, 36 (1998) 357–393
- [216] I. Riba, T. A. DelValls, J. M. Forja, A. Gómez-Parra, **Evaluating the heavy metal contamination in sediment from the Guadalquivir estuary after the Aznalcóllar mining spill (SW Spain): A multivariate analysis approach**, *Environ. Monit. Assess.*, 77 (2002) 191–207
- [217] J. O. Grimalt, M. Ferrer, E. MacPherson, **The mine tailing accident in Aznalcollar**, *Sci. Total Environ.*, 242 (1999) 3–11
- [218] L. M. Hernández, B. Gómara, M. Fernández, B. Jiménez, M. J. González, R. Baos, F. Hiraldo, M. Ferrer, V. Benito, A. Suñer, V. Devesa, O. Muñoz, R. Montoro, **Accumulation of heavy metals and As in wetland birds in the area around Doñana National Park affected by the Aznalcollar toxic spill**, *Sci. Total Environ.*, 242 (1999) 293–308
- [219] M. Manzano, F. Borja, C. Montes, **Metodología de tipificación hidrológica de los humedales españoles con vistas a su valoración funcional y a su gestión. Aplicación a los humedales de Doñana**, *Boletín Geológico y Minero*, 113 (2002) 313–330
- [220] A. Garralón, P. Gómez, M. Turrero, M. Sánchez, A. M. Melón, **The geochemical aspects of toxic waters retained in the Entremuros area (Spain)**, *Sci. Total Environ.*, 242 (1999) 27–40
- [221] E. López-Pamo, D. Baretino, C. Antón-Pacheco, G. Ortiz, J. C. Arránz, J. C. Gumiel, B. Martínez-Pledel, M. Aparício, O. Montouto, **The extent of the Aznalcóllar pyretic sludge spill and its effects on soils**, *Sci. Total Environ.*, 242 (1999) 57–88
- [222] D. Camacho-Muñoz, J. Martín, J. L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, **An affordable method for the simultaneous determination of the most studied pharmaceutical compounds as wastewater and surface water pollutants**, *J. Sep. Sci.*, 32 (2009) 3064–3073
- [223] S. Zorita, L. Martensson, L. Mathiasson, **Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden**, *Sci. Total Environ.*, 407 (2009) 2760–2770
- [224] F. Comeau, C. Surette, G. L. Brun, R. Losier, **The occurrence of acidic drugs and caffeine in sewage effluents and receiving waters from three coastal watersheds in Atlantic Canada**, *Sci. Total Environ.*, 396 (2008) 132–146
- [225] B. G. Katz, D. W. Griffin, J. H. Davis, **Groundwater quality impacts from the land application of treated municipal wastewater in a large karstic spring basin: chemical and microbiological indicators**, *Sci. Total Environ.*, 407 (2009) 2872–2886
- [226] <http://www.pnud.org.br/saneamento/reportagens/index.php?id01=216&lay=san> Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD), São Paulo, 31/03/2004
- [227] A. A. Rodrigues, N. A. Batista, V. P. Bavaresco, V. Baranauskas, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, A. R. Santos, W. D. Belangero, **Polyvinyl alcohol associated with carbon nanotube**

- scaffolds for osteogenic differentiation of rat bonemesenchymal stem cells, *Carbon*, 50 (2012) 450-459
- [228] J. F. Yuan, H. C. Gao, J. J. Sui, W. N. Chen, C. B. Ching, **Cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes on human hepatoma HepG2 cells: An iTRAQ-coupled 2DLC-MS/MS proteome analysis**, *Toxicol. in Vitro*, 25 (2011) 1820-1827
- [229] K. Mariya, D. Enkeleda, M. Meena, *et al.*, **Carbon nanotubes are able to penetrate plant seed coat and dramatically affect seed germination and plant growth**, *ACS Nano*, 3 (2009) 3221-3227
- [230] V. Baranauskas, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, H. Zanin, **Nanotubos e nanofibras de carbono, processo de fabricação e uso dos mesmos**, (2010) PI1005774-9
- [231] B. C. B. Salgado, M. I. C. Nogueira, K. A. Rodrigues, G. M. M. S. Sampaio, Hugo L. B. Buarque, R. S. Araújo, **Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**, *Eng. Sanit. Ambient.*, 14 (2009) 1-8
- [232] M. F. Coughlin, B. K. Kinkle, P. L. Bishop, **High performance degradation of azo dye Acid Orange 7 and sulfanilic acid in a laboratory scale reactor after seeding with cultured bacterial strains**. *Water Res.*, 37 (2003) 2757-2763
- [233] L. Ciríaco, C. Anjo, J. Correia, M. J. Pacheco, A. Lopes, **Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes**, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1464-1472
- [234] M. Skoumal, R. M. Rodriguez, P. L. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido, C. Arias, E. Brillas, **Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes**, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 2077-2085
- [235] M. D Vendenyapina, E. D. Strel'tsova, N. A. Davshan, A. A. Vedenyapin, **Study of the eletrochemical degradation of diclofenac on a boron-doped diamond electrode by UV spectroscopy**, *Ru. J. Appl. Chem.*, 84 (2011) 204-207
- [236] M. Panizza, G. Cerisola, **Application of diamond electrodes to electrochemical processes**, *Electrochim. Acta*, 51 (2005) 191-199
- [237] P. Canizares, M. Arcis, C. Saez, M. A. Rodrigo, **Electrochemical synthesis of ferrate using boron doped diamond anodes**, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 2286-2290
- [238] C. A. Martinez-Huitle, S. Ferro, **Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes**, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 1324-1340
- [239] C. D. Adams, P. A. Scanlan, N. D. Secrist, **Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen-peroxide and ozone**, *Environ. Science & Technol.*, 28 (1994) 1812-1818
- [240] Z. M. Shen, D. Wu, J. Yang, *et al.* **Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater**, *J. Hazard. Mater.*, 131 (2006) 90-97
- [241] T. Kondo, H. Ito, K. Kusakabe, K. Ohkawa, Y. Einaga, A. Fujishima, T. Kawaia, **Plasma etching treatment for surface modification of boron-doped diamond electrodes**, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 3841-3848
- [242] T. Kondo, K. Honda, D. A. Tryk, *et al.*, **Covalent modification of single-crystal diamond electrode surfaces**, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) 18-23
- [243] H. B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A. B. Anderson, J. C. Angus, **Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes**, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 133-135
- [244] M. C. Granger, M. Witek, J. S. Xu, J. Wang, M. Hupert, A. Hanks, M. D. Koppang, J. E. Butler, G. Lucazeau, M. Mermoux, J. W. Strojek, G. M. Swain, **Standard electrochemical**

- behavior of high-quality, boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes**, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 3793-3804
- [245] Jun li, Ta Tao *et al.* **A spectrophotometric method for determination of chemical oxygen demand using home-made reagents**, *Desalination*, 239 (2009)139-145.
- [246] T. Zhang, M. Zhang, X. Zhang, H. H. Fang, **Tetracycline Resistance Genes and Tetracycline Resistant Lactose-Fermenting Enterobacteriaceae in Activated Sludge of Sewage Treatment Plants**, *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009) 3455–3460
- [247] A. Rossi, V. A. Alves, L. A. Da Silva, M. A. Oliveira, D. O. S. Assis, F. A. Santos, R. R. S. De Miranda, **Electrooxidation and inhibition of the antibacterial activity of oxytetracycline hydrochloride using a RuO<sub>2</sub> electrode**, *J. Appl. Electrochem.*,39 (2009) 329–337
- [248] L. Ciríaco, D. Santos, M. J. Pacheco, A. Lopes, **Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode**, *J. Appl. Electrochem.*, 41 (2011) 577-587
- [249] X. Zhao, Y. Hou, H. Liu, Z. Qiang, J. Qu, **Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism**, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 4172–4179
- [250] M. Muneer, R. Philip, S. Das, **Photocatalytic degradation of waste water pollutants. titanium dioxidemediated oxidation of a textile dye, acid blue 40**, *Res. Chem. Interm.*, 23 (1997) 233-246
- [251] P. B. Moraes, R. R. Pelegrino, R. Bertazzoli, **Degradation of acid blue 40 dye solution and dye house wastewater from textile industry by photo-assisted electrochemical process**, *J. Environ. Sci. Health A Tox Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 14 (2007) 2131-2138
- [252] T. Akara, A. S. Ozcan, S. Tunalı, A. Ozcan, **Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of Thuja orientalis: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters**, *Bioresource Technol.*,99 (2008) 3057–3065
- [253] H. Zanin, A. C. Peterlevitz, H. J. Ceragioli, V. Baranauskas, **Filmes diamatíferos magnéticos e processo de crescimento dos mesmos por deposição química de vapores**, 2010, Protocolo 0181000035808
- [254] M. Fryda, T. Matthee, **Diamond electrode is formed by sand blasting, non-oxidative etching using concentrated phosphoric acid and diamond layer formation** EP2072641-A1, US2009169815-A1, JP2009149988-A
- [255] W. Haenni, P. Rychen, M. Fryda, *et al.* **Industrial applications of diamond electrodes**, *Thin-Film Diam II Book*, 77 (2004) 149-196