



Estudo do Processo de Descontaminação de Nanopartículas de Diamante CVD Obtidas por Moagem de Alta Energia

CORREIA, F. R. ^{1,2}, WACHESK, C. C. ³, VASCONCELOS, G. ⁴, CORAT, E. J. ⁵,
TRAVA-AIROLDI, V. J. ⁵

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Bolsista de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

²Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, SP, Brasil
Aluna de Doutorado do curso de Engenharia e Ciência dos Materiais - PPGECEM.

³Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, SP, Brasil

⁴Instituto de Estudos Avançados, São José dos Campos, SP, Brasil

⁵Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Professor Doutor e Pesquisador do Centro de Tecnologias Espaciais - CTE
rebecafalcaocorreia@gmail.com

Resumo. *No presente trabalho utiliza-se o processo de moagem de alta energia para obtenção de nanopartículas de diamante CVD com elevado nível de pureza, para aplicações espaciais. A moagem de alta energia apresenta diversas vantagens, como a possibilidade de obtenção de uma grande quantidade de material, entretanto, o processo resulta em altos índices de contaminação. Logo, o principal objetivo desse trabalho é reduzir de forma significativa os contaminantes resultantes do processo de moagem. Após o processamento do material em um moinho do tipo planetário, com velocidade de rotação de 400 rpm, foi realizado um ataque químico em uma solução de ácido nítrico (com concentração de 65%) e fluorídrico (com concentração de 40%) por 25 horas e 30 minutos em banho de ultrassom. O material resultante foi então caracterizado por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), indicando a redução significativa dos contaminantes.*

Palavras-chave: Nanopartículas; Diamante CVD; Moagem.

1. Introdução

Nanopartículas de diamante apresentam propriedades singulares que permitem aplicações em diversas áreas e importantes propriedades, como ótimo desempenho mecânico, elevada biocompatibilidade e propriedades óticas e eletrônicas originárias de dopantes [NUNN et al., 2017].



A obtenção de nanopartículas pode ser realizada por três processos distintos: físicos, químicos e mecânicos. Existindo, assim, diversos métodos para a obtenção de nanopartículas de diamante, como ablação a laser, moagem de alta energia por alta pressão e alta temperatura de diamante monocristalino, CVD (plasma-assisted chemical vapor deposition), irradiação de íons de grafite, cavitação ultrassônica e etc. [DANILENKO; SHENDEROVA, 2012].

A moagem de alta energia trata-se de uma técnica do tipo *top-down*, na qual a formação das nanopartículas ocorre pela remoção de material de um *bulk*. Nessa técnica o material na fase sólida é fragmentado pela ação de forças de impacto e cisalhamento, resultantes do contato das esferas de moagem com o material processado [SURYANARAYANA, 2001]. Diversos parâmetros do processo influenciam nas características das nanopartículas obtidas, como, por exemplo, velocidade de rotação do moinho, nível de preenchimento do jarro, tempo de moagem, tamanho e quantidade de corpos moedores, material do jarro e das esferas de moagem, dentre outros [SURYANARAYANA, 2001].

BOUDOU et al. (2009) realizou o processamento de pó de diamante para obtenção de nanopartículas utilizando o processo de moagem de alta energia e obteve um tamanho de partícula inferior ou igual a 10nm. Entretanto, o material obtido apresentava contaminantes provenientes do processo de moagem, sendo necessário, portanto, realizar um processo químico para limpeza do pó após a moagem.

O principal objetivo desse trabalho é realizar o processo de moagem de alta energia do diamante CVD e submeter o material processado a um ataque químico com ácidos fluorídrico e nítrico, para assim, reduzir de forma significativa os contaminantes presentes. Para trabalhos futuros o material final, que será obtido na forma de uma solução coloidal, será, então, incorporado no filme de DLC (Diamond-like carbon). Combinando, assim, as propriedades de dureza, baixo rugosidade, coeficiente de fricção e bicompatibilidade de ambos os materiais, DLC e nanopartículas de diamante CVD, ampliando as aplicações em dispositivos espaciais e biomédicos.

2. Metodologia

Foi utilizado um moinho do tipo planetário, modelo PM 100 CM, fabricante RETSCM, com jarro e esferas de moagem de WC-Co, para obter nanopartículas de diamante CVD (figura 1).



Figura 1. Moinho planetário.



Os parâmetros do processo de moagem influenciam de forma significativa nos resultados alcançados. Foi realizada, então, uma moagem em meio líquido, utilizando 20 mL de água DI, com 5 esferas de moagem de WC-Co de diâmetro de 30 mm, com uma velocidade de rotação do moinho de 400 rpm e tempo de moagem de 45 minutos (figura 2).



Figura 2. Jarro do moinho com as esferas de moagem e o material processado em seu interior

Durante o processo de moagem de alta energia, devido a elevada dureza do diamante em relação ao material das esferas e do jarro, ocorre a obtenção de elevado percentual de contaminantes. Como o jarro e as esferas de moagem são de WC-Co, obteve-se esses contaminantes misturados com as nanopartículas de diamante. Diante disso, foi necessário realizar um processo de descontaminação das amostras. Foi utilizada, então, uma solução com ácido nítrico (com concentração de 65%) e fluorídrico (com concentração de 40%). Foi preparada a solução de ácido nítrico e fluorídrico (2:1 v/v) com volume de 32 ml. A mistura dos ácidos foi, então, cuidadosamente transferida para o béquer que continha o pó com as partículas de diamante e contaminantes. Em seguida, o recipiente foi colocado no ultrassom por um período de 9 horas e armazenado, posteriormente, em uma dissecadora. O tempo total de ataque foi de 25 horas e 30 minutos.

Iniciou-se então, o processo de separação da solução do ácido das partículas de diamante. Para isso foi colocado 100 mL de água DI na solução obtida e, em seguida, essa foi submetida a uma centrifugação (4000 rpm, 30 min). O sobrenadante obtido foi descartado, e o processo foi repetido novamente variando o volume de água para 50 mL. Foi adicionado, posteriormente, 60 mL de água DI e a solução obtida foi agitada [BOUDOU et. Al, 2009].

Após realizar a diluição do ácido iniciou-se o processo de neutralização da solução. Foi adicionado, então, 3 mL de NH_4OH . O resultado obtido foi submetido a um novo processo de centrifugação (4000 rpm, 30 min) e o sobrenadante foi então armazenado. Foi adicionado, posteriormente, 60 mL de água DI e submeteu-se a solução a uma nova etapa de centrifugação (4000 rpm, 30 min) separando-se, novamente, o sobrenadante, e em seguida tal etapa foi repetida [BOUDOU et. Al, 2009]. O material resultante foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).



3. Resultados e Discussão

Antes de iniciar o processo de moagem realizou-se a caracterização do material a ser processado por Difração de Raios-X (figura 3).

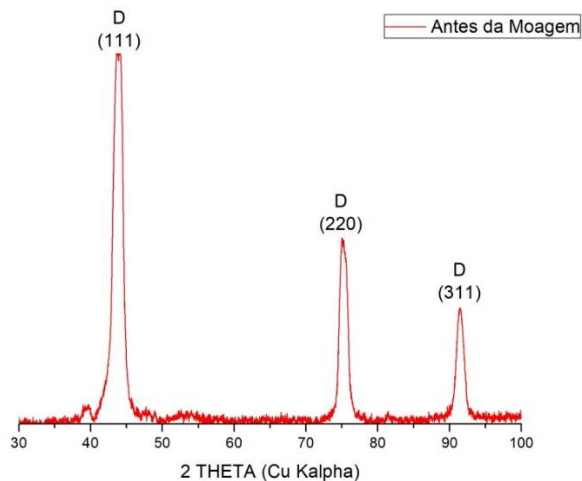


Figura 3. Difratoograma da amostra antes do processo de moagem

Após realizar o processo de moagem de alta energia do diamante CVD por 45 min, foi realizada uma análise do resultado obtido por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e por Difração de Raios-X (figuras 4 e 5, respectivamente), para verificar a presença de contaminantes no material obtido.

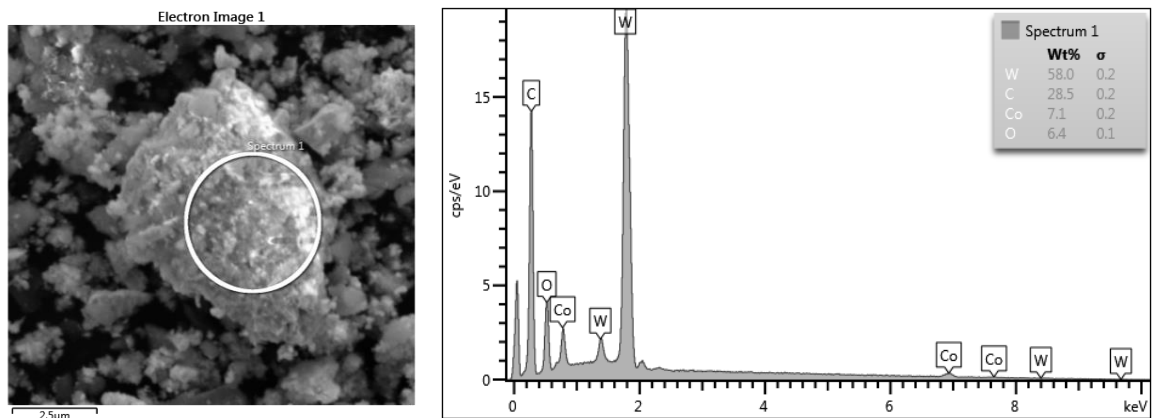


Figura 4. EDS pontual da amostra após o processo de moagem

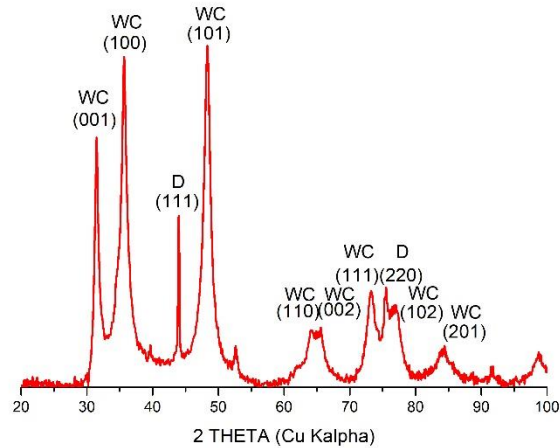


Figura 5. Difratoograma da amostra após o processo de moagem

Observa-se que, como esperado, existe um elevado percentual de contaminantes, tungstênio e cromo, e a presença da fase de carbeto de tungstênio na amostra obtida. Isso ocorre devido à elevada dureza do diamante, que quando em contato com as paredes e esferas do moinho, constituídas de WC-Co, resultada na retirada desse material. Foi realizado, então, um ataque químico com HF e HNO₃ do material após a moagem, para retirada da contaminação resultante do processo e, em seguida, realizou-se a caracterização do produto final (figuras 6 e 7).

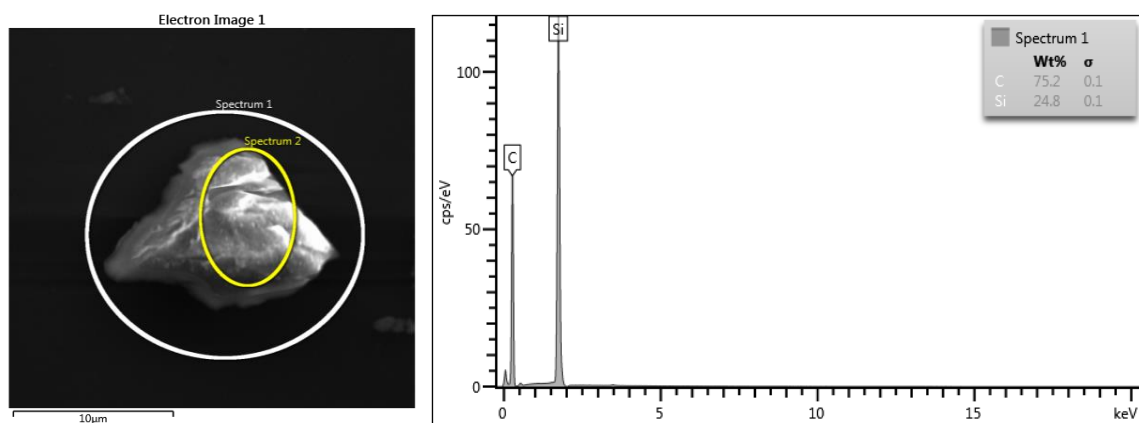


Figura 6. EDS pontual da amostra após ataque químico

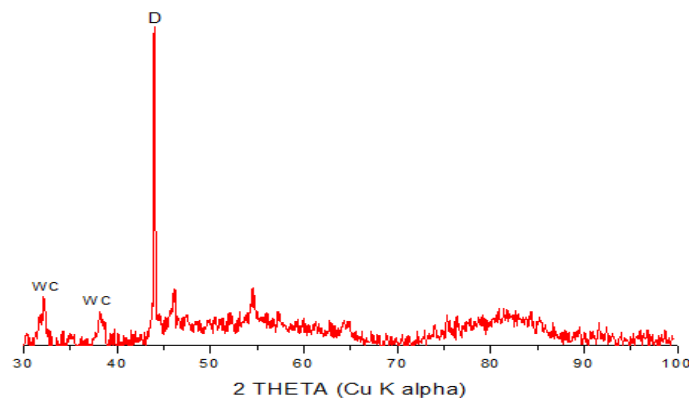


Figura 7. Difratoograma da amostra após ataque químico

É possível identificar na figura 6 a presença apenas de silício, presente no substrato utilizado, e carbono, indicando que o ataque químico foi eficiente para a redução significativa dos contaminantes presentes. A figura 7 apresenta o resultado do DRX realizado sobre um substrato de silício amorfo, podendo-se observar apenas a formação de um único pico característico do diamante, em aproximadamente 43°, isso ocorre devido à pequena quantidade de partículas existentes, que é consequência da perda de material no processo.

4. Conclusão

Pode-se concluir que o objetivo de reduzir de forma significativa os contaminantes provenientes do processo de moagem de alta energia foi alcançado, como pode ser observado nos resultados das análises de DRX e EDS anterior e posterior ao processamento do material no moinho. Por ser um trabalho inédito, isto é, a obtenção de nanopartículas de diamante a partir de um filme auto sustentado de diamante-CVD, este trabalho está ainda em evolução, cujo propósito final é a incorporação destas nanopartículas nos filmes lubrificantes sólidos que estamos desenvolvendo para as plataformas de satélites do INPE.

Agradecimentos: Os autores agradecem à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP,) projeto de doutorado direto número 2017/08899-3, CAPES e CNPq.

Referências

- BOUDOU, J. P. et al. High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds. *Nanotechnology*, v. 20, n. 23, 2009.
- DANILENKO, V.; SHENDEROVA, O. A. *Advances in Synthesis of Nanodiamond Particles*. Second Edi ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2012.
- NUNN, N. et al. Nanodiamond: A high impact nanomaterial. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 21, n. 1, p. 1–9, 2017.



9º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais
15 e 16 de Agosto de 2018

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1–2, p. 1–184, jan. 2001.