

FILMES DE NANODIAMANTES PARA APLICAÇÕES EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS E TECNOLOGIA AEROESPACIAL

Adriana Faria Azevedo* e Neidenêi Gomes Ferreira

Centro de Tecnologia Especiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Av. dos Astronautas, 1758, 12227-010 São José dos Campos - SP

Recebido em 13/10/04; aceito em 20/5/05; publicado na web em 25/11/05

NANODIAMOND FILMS FOR APPLICATIONS IN ELECTROCHEMICAL SYSTEMS AND AERONAUTICS AND SPACE TECHNOLOGY. The goal of this work is to show the use of undoped nanodiamond films as a new material for electrochemical and aerospace applications. Correlation between the applications and physico-chemical features of nano and conventional CVD polycrystalline diamond films are presented. An important and innovative application of these nanodiamonds is organic electrosynthesis, including pharmaceutical and water disinfection products, as well as electroanalytical applications, for example, development of biosensors for detection of glucose, glutamate and dopamine. In aeronautics and space developments, these nanodiamonds could be used as electrodes in rechargeable batteries and in tribological investigations.

Keywords: nanodiamond; electrochemical; aerospace.

INTRODUÇÃO

A eletroquímica do diamante

O comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico dos eletrodos de diamante começou a ser estudados por Pleskov *et al.*¹ em 1987. Desde então, eletrodos de filmes de diamante microcristalinos dopados com boro², nitrogênio³, metais⁴ ou grupos metálicos⁵ têm sido extensivamente utilizados devido ao seu desempenho eletroquímico⁶⁻⁸ ser superior ao de outros materiais, tais como, carbono vítreo, grafite e platina⁹⁻¹¹. Quanto aos materiais utilizados como substrato para deposição dos filmes de diamante e seu uso em aplicações eletroquímicas pode-se destacar o silício, o titânio e suas ligas. Embora com as desvantagens da baixa resistência mecânica, baixa condutividade elétrica e alto custo, o silício tem a vantagem de ser um material semicondutor e possuir coeficiente de dilatação próximo ao do diamante, o que o torna um dos substratos mais utilizados¹²⁻¹⁹. Por outro lado, um substrato que começou a ser visto com interesse pelos pesquisadores para este tipo de aplicação é o titânio²⁰⁻²² e suas ligas²³. Isto porque estes materiais são economicamente viáveis, têm baixa massa específica, são dúcteis e possuem excelente resistência à corrosão em ambientes agressivos, devido à formação espontânea de uma camada passivadora superficial de óxido. Além do titânio e suas ligas, o carbono vítreo também vem sendo recentemente utilizado como substrato nas aplicações eletroquímicas de eletrodos de filmes de diamante^{24,25}. O carbono vítreo, material relativamente novo e desenvolvido em torno de 1960, possui algumas propriedades notáveis, como força elevada, alta resistência ao ataque de substâncias químicas, boa condutividade elétrica e permeabilidade extremamente baixa ao hélio^{26,27}.

A resposta eletroquímica dos eletrodos de diamante depende do nível de dopagem^{28,29}. O diamante em seu estado natural é considerado um semicondutor de banda larga ($E_g = 5,5$ eV) e oferece vantagens para aplicações eletrônicas em condições ambientais extremas, tais como alta temperatura, voltagem e radiação³⁰. Os

filmes de diamante possuem propriedades eletrônicas que vão desde isolante em baixas dopagens, para semicondutor ou até comportamento semimetálico, em altos níveis de dopagem³¹. A dopagem consiste na incorporação de átomos na rede cristalina do diamante e estes podem atuar como receptores (dopagem tipo-p) ou doadores (dopagem tipo-n) de elétrons. A dopagem tipo-p no diamante é relativamente mais fácil de obter e com uma eficiência maior que a dopagem tipo-n³², por ex., devido ao pequeno tamanho do átomo de boro (dopagem tipo-p), ele pode se incorporar na rede cristalina do diamante tanto por substituição, como nos interstícios. As vantagens destes eletrodos incluem alta resistência à corrosão e dureza, grande faixa de potencial de trabalho (-3 a +3 V) para a maioria dos solventes e eletrólitos, alta inércia química e eletroquímica, baixa corrente de fundo, atividade eletroquímica reprodutível sem pré-tratamento e alta condutividade elétrica e térmica^{33,34}. Sendo assim, os filmes de diamante podem ser usados em eletrosíntese³⁵⁻⁴¹, no tratamento de efluentes⁴²⁻⁴⁸, em eletroanálise⁴⁹⁻⁵¹ e em colunas de detecção⁵²⁻⁵⁴.

Alguns experimentos eletroquímicos conduzidos por Swain *et al.*⁵⁵ permitiram verificar que a microestrutura superficial dos filmes de diamante não sofre corrosão em meio de fluoretos ácidos, enquanto que as microestruturas de eletrodos de grafite e carbono vítreo são severamente danificadas.

Outra propriedade eletroquímica interessante desses filmes é a grande faixa de potencial de trabalho para eletrólise em meio aquoso convencional, o que significa que existe um alto sobrepotencial para a evolução do Cl_2 , O_2 e H_2 ⁵⁶. Esta faixa de potencial de trabalho é de aproximadamente 3,0 V e permite o estudo de reações de oxi-redução em potenciais além da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos convencionais, que é em torno de 2,0 V para platina e grafite e em torno de 2,5 V para carbono vítreo. Sendo assim, o eletrodo de diamante permite a investigação de substâncias que possuem potenciais redox muito positivos ou negativos⁵⁷⁻⁶² sem a interferência da eletrólise da água.

Martin *et al.*⁶³ fizeram estudos eletroquímicos em eletrodos de diamante dopados com boro (BDD) observaram que antes da evolução de O_2 há formação de óxidos superficiais sobre o filme de BDD e/ou gasificação de carbono sp^2 . Estas superfícies oxidadas

*e-mail: adriana@las.inpe.br

podem ser obtidas por tratamento anódico, tratamento em plasma com oxigênio, ou simplesmente quando expostas ao ar⁶⁴. As propriedades físicas da superfície terminada por hidrogênio e oxigênio são completamente diferentes, por ex., a primeira exibe uma hidrofobicidade e alta condutividade elétrica, enquanto a superfície oxidada é hidrofílica e tem baixa condutividade elétrica⁶⁴. Além da larga janela de potencial, sistemas redox envolvendo espécies inorgânicas como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{+2/+3}$ e $\text{IrCl}_6^{-2/-3}$ ^{6,65} apresentam cinética quase-reversível na superfície do diamante. Isto significa que os eletrodos de diamante dopados com boro apresentam boa atividade eletroquímica.

Muitos esforços têm sido despendidos com o objetivo de caracterizar a sensibilidade, precisão e estabilidade⁶⁶⁻⁶⁸ dos eletrodos de diamante, visando a detecção eletroquímica de várias substâncias, entre elas, a dopamina⁶⁹, o naftol⁷⁰, os ácidos úrico⁷¹ e ascórbico⁷², as poliaminas⁷³, etc.

Entretanto, além do diamante dopado, outros materiais carbonosos têm sido estudados com vistas à aplicação eletroquímica, tais como, "diamond-like (DLC)"⁷⁴, carbono amorfo⁷⁵ e diamante nanocristalino^{76,77}. Nestes materiais, frações consideráveis de carbono com hibridização sp^2 estão presentes nos contornos de grão, o que auxilia na obtenção de boa condutividade elétrica. Em 1994, Gruen *et al.*⁷⁸ iniciaram um estudo sobre a formação dos filmes nanocristalinos, mas somente a partir de 1999 desenvolveram uma série de aplicações importantes para estes tipos de filmes⁷⁹, principalmente as eletroquímicas. Recentemente, o estudo sobre os nanodiamantes^{80,80-82}, incluindo a formação de filmes ultranancristalinos⁸³⁻⁸⁸ com tamanhos de grãos que variam de 5 a 15 nm, começou a ser mais explorado.

A nanotecnologia e o diamante

A comunidade científica e a população em geral têm sido expostas a uma série de realizações atribuídas a uma nova área: a Nanotecnologia. Nos últimos anos, tanto no exterior quanto no Brasil, as agências de financiamento têm lançado programas visando incentivar tais pesquisas, principalmente porque os estudos mostram que através da nanomanufatura será possível obter materiais e dispositivos com excelente resistência, custo e precisão.

A nanotecnologia consiste na habilidade de manipular a matéria em escala nanométrica, ou seja, uma escala que corresponde a 1 bilionésimo do metro, com o objetivo de criar estruturas com uma organização molecular diferenciada⁸⁹. Além disso, os fenômenos associados às dimensões em que a nanotecnologia atua são totalmente imprevisíveis e sua compreensão pode levar à concepção de materiais com características físicas, químicas, mecânicas e biológicas inéditas.

A nanotecnologia já foi considerada algo fictício ou proveniente da imaginação humana, mas todos os organismos possuem partículas nanométricas de origem biológica extremamente complexas, com funções bem definidas, tais como enzimas que catalisam reações químicas, anticorpos que combatem doenças, etc.

Algumas aplicações relacionadas com a nanotecnologia^{89,90} podem ser divididas nos seguintes tópicos:

- **Fabricação:** modificação molecular (auto-organização, automontagem, auto-replicação e nucleação) permitirá a obtenção de materiais compactos e com menos matéria-prima, envolvendo materiais semicondutores, plásticos, polímeros, cerâmicas, borrachas, metais, materiais isolantes e materiais biológicos.
- **Medicina:** a construção de nanorobôs (macromoléculas que apresentam configurações espaciais que possibilitam movimentos parecidos com os de um robô) capazes de se deslocar no

interior do corpo humano à procura de agentes infecciosos; criação de nanodispositivos que funcionem como kits de reparo de neurônios para pessoas com mal de Parkinson ou doença de Alzheimer, etc.

- **Informática:** será possível fabricar computadores minúsculos, com as dimensões de um cubo de dez microns de lado, mais potentes que os supercomputadores atuais. Além disso, o custo de fabricação será extraordinariamente reduzido.
- **Ecologia:** desenvolvimento de nanopartículas ou nanocatalisadores capazes de remover contaminantes onde não há eficácia de outros processos químicos; uso de resinas magnéticas que têm capacidade de remover metais de um meio aquoso, o que pode ser utilizado no tratamento de efluentes; criação de biossensores para detecção de contaminantes bacterianos em água e alimentos que consigam detectar baixos níveis de toxinas ou proporcionar diagnósticos laboratoriais mais rápidos, etc.
- **Aeroespacial:** a NASA está bastante ativa no domínio da nanotecnologia, principalmente quanto à exploração e colonização do espaço. A nanotecnologia permitirá a fabricação de foguetes, de estações orbitais, etc., mais sólidas, mais confiáveis e a um custo reduzido. O desenvolvimento de armamentos inteligentes, veículos de reconhecimento aéreo e de combate em miniaturas com capacidade de coleta e processamento da informação, etc.

Considerando que, o diamante é o material natural mais duro e mais resistente, com o uso da nanotecnologia será possível expandir e aprimorar suas aplicações e também buscar possíveis aplicações a serem implementadas no nosso país, tais como, biossensores para poluentes ainda não possíveis com a tecnologia vigente e que poderiam levar à detecção de contaminantes bacterianos em água e alimentos⁹¹; próteses de nanodiamante que não precisam ser retiradas como as convencionais, pois são absorvidas pelo organismo⁹²; nanodispositivos eletrônicos, como o caso dos nanotubos de carbono que já estão sendo desenvolvidos e são bem menores do que os atuais baseados no silício⁹³. Isto é, será possível fazer diamantes ou filmes de diamante nas formas e tamanhos variados a um custo reduzido para substituir materiais menos adequados.

Do ponto de vista tecnológico, nos últimos anos têm ocorrido um aumento no volume de investimentos governamentais nacionais e internacionais em nanotecnologia⁹⁴. Com base nos aspectos gerais, exemplos específicos e comentários sobre programas de outros países, acredita-se que entre 2010 a 2015, o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados em nanotecnologia será na ordem de US\$ 1 trilhão^{94,95}.

A Nanotecnologia tem permitido a obtenção de filmes de nanodiamante com propriedades físicas, químicas e biológicas melhoradas para serem aplicados em diversas áreas tecnológicas^{81,82,96,97}. Algumas destas aplicações industriais incluem o uso destes filmes na fabricação de revestimentos duros que possuem baixo coeficiente de fricção e excelentes propriedades de desgaste^{98,99}, dispositivos emissores de elétrons^{96,100} e revestimentos resistentes a impacto¹⁰¹⁻¹⁰³. A nanocristalinidade destes filmes é o resultado de um novo tipo de crescimento e mecanismos de nucleação, que envolvem a inserção do carbono (dímero) nas ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio, resultando em uma taxa de nucleação em torno de $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ⁷⁹.

Os filmes de nanodiamante têm sido obtidos por diferentes técnicas de deposição, tais como, plasma assistido por microondas^{50,80-82,96,104,105}, descarga em baixa pressão¹⁰⁶, plasma induzido a laser¹⁰⁷, filamento quente^{108,109}, por explosão^{110,111} e o sistema Surfatron com^{102,112,113} e sem^{103,114-116} diferença de potencial aplicada entre o plasma e o substrato.

Tipicamente, a mistura gasosa utilizada na obtenção dos filmes de diamante microcristalinos ou nanocristalinos costuma ser hidrogênio e metano^{80,100,101,103,106,114,116}. Entretanto, na obtenção de nanofilmes, alguns autores têm usado outras composições contendo argônio, hidrogênio e metano^{83,99,109} ou hélio, hidrogênio e metano^{50,81,82}. Pelo ajuste da relação entre um gás nobre/hidrogênio na mistura gasosa, uma transição contínua do tamanho dos grãos de micro para nanocristalino pode ser alcançada.

Os estudos sobre a possível fabricação de nanofilmes de diamante, com objetivo de aplicações tribológicas, iniciaram em torno de 1995. A alta taxa de nucleação no crescimento destes nanofilmes conduz a uma superfície uniforme, lisa, com grãos muito finos e que exibem um coeficiente de fricção menor do que os filmes microcristalinos. Zuiker *et al.*⁹⁹ obtiveram filmes com coeficiente de fricção entre 0,04 e 0,06 e rugosidade entre 30-50 nm rms. Continuando as pesquisas nesta área, Chen *et al.*¹⁰¹ conseguiram obter filmes com rugosidade entre 20 e 30 nm rms e, posteriormente, Heiman *et al.*¹⁰⁶ obtiveram filmes com 13 nm de rugosidade e grãos de 3 a 5 nm de diâmetro. Nistor *et al.*¹¹⁷ e Gruen *et al.*⁸³ também obtiveram filmes de nanodiamantes, variando alguns parâmetros de crescimento. Nistor variou as concentrações de metano e obteve filmes com grãos de 10 a 50 nm de diâmetro, enquanto Gruen obteve filmes com grãos entre 3 e 10 nm, variando a concentração de argônio. Esta redução do tamanho dos grãos contribui para uma diminuição do atrito e do desgaste entre as superfícies recobertas por estes nanofilmes.

O grupo de diamantes do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE) também tem investido na pesquisa para obtenção de filmes de nanodiamantes. Nas Figuras 1a,b e 1c,d têm-se as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de nanodiamante crescidos sobre a (a,b) liga Ti6Al4V^{103,114,115} e sobre o (c,d) silício poroso¹⁰⁹, respectivamente.

As micrografias das Figuras 1b e 1d foram obtidas nas mesmas áreas, mas em ampliações maiores em relação às imagens das Figuras 1a e 1c. Para obter os filmes crescidos sobre a liga Ti6Al4V utilizou-se uma mistura gasosa de metano e hidrogênio e a técnica de plasma assistido por microondas, o sistema Surfatron, com aplicação de uma diferença de potencial entre o plasma e o substrato, enquanto os filmes crescidos sobre o silício poroso foram obtidos usando-se a técnica de filamento quente, empregando-se argônio, metano e hidrogênio. O reator de filamento quente utilizado nestes experimentos¹⁰⁹ pertence ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Portugal, cujo responsável é o Prof. R. F. e Silva. Observa-se que, apesar das ampliações diferentes entre as imagens, os grãos de diamante estão em torno de 60 a 100 nm.

Nas Figuras 2a e 2b têm-se os espectros Raman dos filmes de nanodiamantes depositados sobre (a) liga Ti6Al4V e sobre (b) silício poroso, respectivamente. Estes espectros são característicos de nanodiamantes conforme observado por outros autores^{81,82,100,117,118}. Observam-se, em ambos os espectros, os picos em torno de 1150 cm^{-1} , de 1330 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , que correspondem a estruturas nanométricas, micrométricas e de carbono amorfo, respectivamente, que costumam estar presentes entre os contornos dos grãos.

Atualmente, a pesquisa com os nanodiamantes têm aumentado consideravelmente, possibilitando o seu uso em aplicações eletroquímicas e aeroespaciais conforme veremos a seguir.

OS FILMES DE NANODIAMANTES E A ELETROQUÍMICA

O desenvolvimento de novos materiais para aplicações eletroquímicas tem sido um desafio nos últimos anos. Entretanto, des-

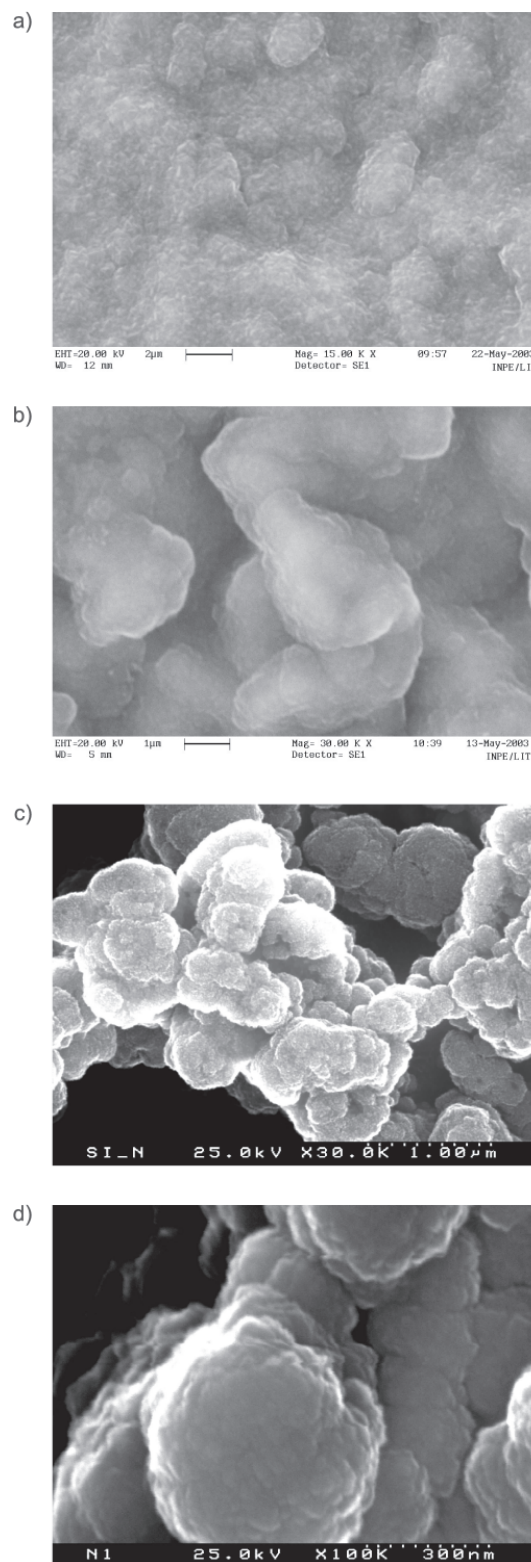


Figura 1. Micrografias dos filmes de nanodiamantes obtidos sobre (a,b) liga Ti6Al4V e sobre (c,d) silício poroso, respectivamente

de 1987, o uso de filmes de diamante-CVD como eletrodos tem se mostrado como uma excelente alternativa, o que vem sendo confirmando pelo surgimento dos filmes de nanodiamantes. A condutividade destes filmes está diretamente relacionada com a fração de átomos de carbono presentes nos contornos dos grãos⁷⁹, que fornece propriedades mecânicas, elétricas e ópticas com características únicas aos fil-

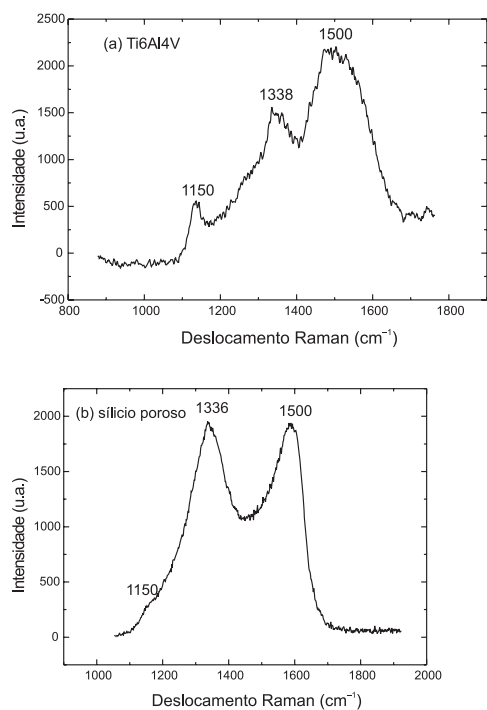


Figura 2. Espectros Raman dos filmes nanodiamantes crescidos sobre (a) liga Ti6Al4V e (b) silício poroso, respectivamente

mes de diamante nanocristalino. Gruen⁷⁹ observou que, quando o tamanho dos grãos de diamante é reduzido para a escala nanométrica, a porcentagem de átomos de carbono localizada nos contornos dos grãos aumenta drasticamente. Usando a espectroscopia de perda de energia dos elétrons (“Electron Energy-Loss Spectroscopy” - EELS), ele comparou os espectros de um filme de diamante nanocristalino com um cristal de diamante e estimou que esta porcentagem pode alcançar algo em torno de 10%, para grãos com tamanho entre 3 a 5 nm, e que a presença dos carbonos híbridos do tipo sp^2 sugere que as ligações entre os átomos de carbono são ligações π . Assumindo o formato de grãos esféricos, esta fração é inversamente proporcional ao raio do grão, conseqüentemente, qualquer mudança no tamanho do grão pode alterar drasticamente algumas propriedades dos filmes, tais como, energia de coesão, resistência à fratura e condutividade elétrica⁷⁹. Por ex., uma fração de 10% de átomos de carbono presente no contorno dos grãos está associada a grãos de tamanho aproximado de 3 nm, que reduz para 1% com grãos de 30 nm e para 0,1% com grãos de 300 nm⁷⁹.

Estudos eletroquímicos usando o titânio como substrato e uma mistura gasosa de metano (0,73% vol.), hidrogênio (1,95% vol.) e hélio (97,32% vol.) durante o crescimento dos nanodiamantes foram feitos por Hian *et al.*^{50,81,82}. Eles obtiveram um eletrodo muito ativo com um sobrepotencial menor do que o eletrodo de BDD, para todos os sistemas redox que foram estudados. A faixa de potencial de trabalho encontrada foi similar à do carbono vítreo, em torno de 2,5 V em meio KCl, e menor do que a do eletrodo BDD⁸². O valor de capacitância interfacial foi de 600 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, enquanto que os valores obtidos para os eletrodos de carbono vítreo e BDD foram 200 e 100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, respectivamente. Este aumento na corrente capacitiva foi atribuído à grande área superficial dos filmes de nanodiamantes⁸¹. A espectroscopia Raman mostrou que além dos picos característicos do diamante em 1332 cm^{-1} e do carbono amorfo em 1570 cm^{-1} , havia um pico de nanodiamante em 1140 cm^{-1} .

Filmes de nanodiamante sobre o silício usando uma mistura gasosa de metano, hidrogênio e nitrogênio na proporção de 1:1:98 v/v foram obtidos por Wang *et al.*⁹⁶, que fizeram um estudo com-

parativo da emissão de elétrons em filmes de diamante nano, sub-micro e micro, obtendo valores em torno de 1,5 V/ μm para o filme nano e 10 e 25 V/ μm para os filme sub-micro e micro, respectivamente. Isto sugere que a presença de muitos defeitos e impurezas, tais como, a presença de carbono sp^2 nos contornos de grão, as quais intensificaram a emissividade.

Dando continuidade a este estudo, Show *et al.*¹¹⁸ e Fisher *et al.*¹¹⁹ cresceram filmes de nanodiamante dopados com 10 ppm de B_2H_6 . Show *et al.*¹¹⁸ observou que os filmes exibiram ampla janela de potencial, baixa corrente de fundo, boa resposta eletroquímica para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ e $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$, de modo que foram utilizados para detecção de traços de íons metálicos, tais como, Ag(I), Cu(II), Cd(II), Pb(II) e Zn(II), por voltametria anódica para concentrações dos íons metálicos entre 0,01 a 10 μM . Segundo eles, o comportamento quase-reversível nos pares redox estudados indicou que os filmes de nanodiamante dopados com boro possuem densidade de estados eletrônicos suficiente no amplo intervalo de potencial aplicado para a transferência eletrônica, similares ao já observados para os filmes dopados de diamante microcristalino. Fisher *et al.*¹¹⁹ compararam seus eletrodos constituídos por filmes nanoestruturados dopados com dois eletrodos comerciais de diamante microcristalino dopados com boro, observando que seus resultados eram compatíveis com aqueles fornecidos por eletrodos comerciais, em relação à alta qualidade, corrente de fundo baixa e estável, além da boa resposta eletroquímica em soluções de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ e $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$.

O silício poroso tem sido usado para o crescimento do diamante^{109,120} devido ao fato deste material apresentar maior número de sítios de nucleação e melhora na estrutura cristalina do filme. Os materiais porosos, devido à grande área superficial, são excelentes capacitores eletroquímicos. Ferreira *et al.*¹⁰⁹ observaram que uma pequena variação no tamanho do grão se reflete na área superficial do eletrodo. Grãos de diamante com tamanho médio entre 30 e 50 nm e textura superficial uniforme cresceram ao redor das estruturas porosas do silício, resultando em uma aparente microestrutura “honeycomb”. A janela de potencial dos eletrodos de nanodiamante permaneceu similar ao eletrodo BDD, entretanto os valores de capacitância variaram de 230 até 990 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, enquanto os valores para o BDD ficaram entre 20 e 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Deste modo, a produção de eletrodos constituídos por filmes de nanodiamante sobre silício poroso pode levar a um controle da área superficial apenas por meio de alterações na taxa de crescimento do filme e do tamanho do grão.

APLICAÇÕES DOS NANODIAMANTES

Aplicações eletroquímicas

Algumas aplicações eletroquímicas para eletrodos constituídos por filmes de nanodiamantes podem ser sugeridas e envolvem duas grandes áreas: eletrossíntese e química eletroanalítica.

Eletrossíntese

A síntese dos aromatizantes sintéticos que reproduzem o odor ou o sabor característico de produtos naturais tornou-se uma nova e crescente ramificação da indústria de especialidades químicas e sua rápida expansão iniciou-se há aproximadamente 60 anos atrás, com o aumento da demanda de produtos industriais que contenham estes produtos¹²¹.

Nesta categoria, os mais utilizados são os derivados de ácidos benzóicos e os terpenos. Dentre os aromatizantes sintéticos da classe dos terpenos, a carvona e seus derivados são largamente empregados nas indústrias farmacêuticas e de alimentos¹²¹. No entanto, na

síntese química são obtidas misturas racêmicas, demandando outras etapas de isolamento e a purificação do isômero de interesse, o que gera uma grande quantidade de subprodutos e baixos rendimentos^{122,123}.

Estes fatores têm despertado a busca por novas tecnologias a serem utilizadas na obtenção de insumos industriais. Nas últimas décadas, o uso da eletroquímica tem sido aplicado de forma crescente à produção de compostos orgânicos de interesse industrial, representando uma alternativa às tradicionais rotas de síntese orgânica. Como exemplos dos processos industriais de eletrossíntese podem ser citados a dimerização redutiva de acrilonitrila, a hidrogenação de heterociclos, a redução de compostos nitroaromáticos, a Reação de Kolbe, a fluorização de Simons, a oxidação de hidrocarbonetos aromáticos e as reações de metoxilação, entre outros^{124,125}.

Na literatura, os trabalhos encontrados sobre o uso de eletrodos de diamante na síntese de compostos orgânicos compreendem os constituídos por filmes de diamante dopados com boro^{6,126-128}. Okino *et al.*¹²⁸, utilizando voltametria cíclica, estudaram a oxidação anódica do 1,4 difluorbenzeno e mostraram que os eletrodos de diamante possuem ampla janela de potencial e estabilidade eletroquímica podendo ser usados como material anódico para a fluoração eletroquímica e, possivelmente, para a produção eletrolítica do fluoreno¹²⁹. Serrano *et al.*¹²⁶ investigaram a oxidação do ácido sulfúrico, mostrando que a eficiente oxidação do ácido sulfúrico concentrado (2M) em ácido peroxidissulfúrico pôde ser alcançada em temperatura moderada (8-10 °C) com uma eficiência de corrente constante para um valor máximo de 95%. O ácido peroxidissulfúrico pode ser usado em tratamentos de efluentes, clareamento de fibras, etc¹²⁶.

Quanto aos eletrodos de filmes de nanodiamante, Gruen⁷⁹ observou que os resultados eletroquímicos destes eletrodos são muito semelhantes aos de diamante dopados com boro. Sendo que as vantagens dos filmes de nanodiamante neste contexto parecem ser o fato de que não existe a necessidade de um dopante para que o filme seja condutor, visto que os gases que contêm boro em sua composição são tóxicos e inflamáveis e, a proteção do substrato contra a corrosão que pode ser alcançada com filmes de espessura bem menores do que um filme microcristalino.

Eletroanálise

Eletrodos de carbono tais como carbono vítreo, grafite pirolítico altamente orientado, fibra de carbono e pasta de carbono sempre foram empregados no campo da eletroanálise, porém todos estes materiais sofrem um pré-tratamento superficial antes do uso, com o objetivo de otimizar a relação sinal/ruído e possibilitar a detecção dos mais baixos níveis do analito. No entanto, esta relação tende a diminuir com o tempo, afetando diretamente o limite de detecção e a sensibilidade das medições^{130,131}. Comninellis *et al.*¹³² também observaram este comportamento do eletrodo BDD após 5 voltametrias cíclicas em solução contendo 1 mM de 2-naftol em 1 M de H₂SO₄. Esta desativação do eletrodo ocorreu devido à deposição de um filme orgânico na superfície do eletrodo, mas sua atividade inicial foi restaurada após uma polarização anódica.

Este problema pode ser parcialmente resolvido se os eletrodos forem modificados superficialmente para que haja adsorção específica de substâncias na sua superfície. Assim, eletrodos quimicamente modificados têm sido utilizados em análises biomédicas¹³³, ambientais¹³⁴ e de alimentos¹³⁵, onde a alta sensibilidade e seletividade são requeridas. Vários materiais podem ser utilizados para modificar eletrodos¹³⁶ e/ou projetar novos eletrodos¹³⁷, os quais têm sido utilizados em várias aplicações analíticas.

Os agentes modificadores superficiais podem promover reconhecimento seletivo devido à transferência de carga¹³⁸, adsorção e troca iônica¹³⁷, ou interações biológicas específicas. Neste último caso, eletrodos quimicamente modificados com ácido desoxirribonucleico (DNA) possuem aplicações no campo da eletroanálise que incluem a determinação de fármacos, transferência eletrônica em proteínas, monitoramento da interação DNA-fármaco, detecção de hibridização de DNA e detecção de mutações¹³⁹⁻¹⁴².

Alguns estudos sobre uso de eletrodos de filmes de nanodiamante em aplicações eletroanalíticas já podem ser encontrados na literatura¹⁴³⁻¹⁴⁶. Hupert *et al.*¹⁴³, utilizando voltametria cíclica, observaram que estes eletrodos exibem propriedades, tais como, resistência à corrosão, baixa corrente de fundo e boa resposta, para estudos eletroquímicos de proteínas, tais como, a proteína citocromo C do coração de cavalo. Já na área dos sensores, estes eletrodos estão sendo utilizados como biossensores¹⁴⁴⁻¹⁴⁶. Huang *et al.*¹⁴⁴ estudaram a imobilização de dois anticorpos de coelho, anti-*Salmonella* e anti-*Staphylococcus*, na superfície de filmes de nanodiamante. A eficácia da imobilização dos anticorpos foi avaliada pela técnica ELISA (“enzyme linked immunosorbent assay”) e a eficiência das ligações bacterianas, por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a eficácia da imobilização dos anticorpos foi maior na superfície oxidada dos filmes de nanodiamante do que na superfície hidrogenada. Hamers *et al.*¹⁴⁵ desenvolveram um método para funcionalização da superfície dos filmes de nanodiamante, permitindo que estes filmes possam agir como substratos seletivos para modificações biológicas. Os resultados mostraram que os filmes modificados com DNA exibiram boa seletividade e apresentaram estabilidade química superior aos substratos compatíveis-microeletrônicos alternativos, tais como, ouro, vidro e silício.

Aplicações aeroespaciais

Pelo comportamento histórico, típico das tecnologias de base e pela rápida evolução prevista para a Nanotecnologia, em torno de 10 anos, a Aeronáutica vai necessitar de meios tecnológicos dentro desta área para manter a Força Aérea operacional⁹⁰. Segundo um levantamento feito por um grupo da “National Academies” sobre as implicações da micro e nanotecnologia na força aérea¹⁴⁷, é possível prever que estes materiais, especificamente os filmes de nanodiamante, venham a ser utilizados como:

- *Sensores*: no reconhecimento de alvo infravermelho; na detecção de longo alcance; na percepção multi-espectral e na alta velocidade no processamento das imagens.
- *Dispositivos eletrônicos*: que minimizem os efeitos da radiação; no desenvolvimento de nanoprocessadores com ordens de grandeza que aumentem o poder de computação, o armazenamento das informações e a capacidade de processar as informações.
- *Estruturas mecânicas avançadas*: estruturas menores, de peso leve e com alto desempenho, que resistam a elevadas temperaturas e possibilitem redução no custo dos lançamentos.

Na área espacial, as limitações rigorosas de combustível para o lançamento de cargas úteis em órbita demandam uma contínua redução de tamanho, peso e consumo de energia dos veículos lançadores. Os requisitos de segurança e controle destas missões exigem sensores de alta precisão e sistemas de navegação ágeis, versáteis e capazes de processar e gerenciar um grande volume de informação. A implementação da nanotecnologia nas aplicações espaciais dependerá do desenvolvimento das atividades comerciais espaciais e a realização de missões científicas (ex. Missão tri-

pulada a Marte) no futuro¹⁴⁸. Se uma máxima eficiência for destacada, até mesmo os processos industriais mais caros serão aceitos, desde que isto inclua durabilidade apropriada destes materiais em condições espaciais, bem como uma resistência à radiação e corrosão. Existem alguns tópicos que podem ser considerados como importantes para a tecnologia espacial com aplicações potenciais dos filmes de nanodiamante nesta área:

- *Proteção térmica*: a melhoria dos sistemas de proteção térmica nas aeronaves, bem como os custos de uma viagem espacial podem ser minimizados, caso os materiais utilizados no processo de construção da aeronave sejam mais resistentes às condições extremas presentes no espaço^{103,149}.
- *Controle térmico*: este tópico compreende, entre outras coisas, a proteção de sistemas eletrônicos sensíveis a variações bruscas de temperatura. Isto inclui, por ex., uma dissipação eficiente da radiação da potência eletrônica que, em particular, representa um problema dentro de satélites miniaturizados.
- *Células solares e janelas ópticas de detectores*: os filmes de nanodiamante podem ser usados como camadas protetoras destes dispositivos e continuar permitindo sua funcionalidade, devido à transparência óptica destes filmes^{101,150-152}.
- *Conversores termoeletrônicos*: produzem eletricidade a partir da energia solar, passando por duas etapas, na qual a radiação eletromagnética é primeiramente convertida em calor e depois em eletricidade. Particularmente, os conversores termoeletrônicos feitos de filmes finos de nanodiamante são interessantes para aplicações espaciais, pois estes filmes consistem de uma grande quantidade de grãos em nanoescala. Estes nanodiamantes, quando aquecidos, agem como um cátodo emissor de elétrons que fluem pelo vácuo até o anodo, criando uma corrente elétrica¹⁴⁸.
- *Baterias/Acumuladores*: baterias de alto desempenho (especialmente de íons de Li ou acumuladores de hidreto de níquel metálico) são um elemento substancial de fornecimento de potência em sistemas espaciais. A capacidade e a reversibilidade das baterias recarregáveis de Li dependem fortemente da microestrutura do eletrodo e o uso de filmes de diamante sobre substratos carbonosos tem mostrado resultados relevantes como anodos nestas baterias¹⁵³. Neste contexto, a busca de novos materiais permite avaliar algumas características comuns a outras baterias, tais como voltagem de cela, densidade de energia gravimétrica (Wh/kg) e volumétrica (Wh/L), tempos de vida útil de todo o sistema da bateria eletroquímica, taxa de autodescarga, reações eletrolíticas competitivas (por ex., evolução de oxigênio) e densidade de corrente. Os materiais nanoestruturados podem oferecer melhorias relativas à densidade de potência e à durabilidade, pelo controle da difusão de carga e das condições de oxidação em nível de nanoescala.
- *Capacitores*: representam um componente importante para armazenamento de energia em sistemas espaciais, particularmente para aplicação de potências elevadas de curto prazo (aplicações de potências pulsadas). Porém, em relação à densidade de potência, os capacitores são nitidamente inferiores às baterias. O desenvolvimento de supercapacitores ou capacitores em nanoescala permitiria um aumento significante da densidade de potência.

Além das aplicações anteriores, tais como, os conversores termoeletrônicos e as baterias, outro importante aspecto da área aeroespacial são as aplicações tribológicas¹⁵⁴. Devido às extremas condições operacionais, alta ou baixa umidade que varia com as mudanças de altitude, diferença de temperatura, radiações eletromagnéticas solares, desgaste devido ao tipo de atmosfera ou às

explorações planetárias, os materiais para aplicações aeroespaciais requerem excelente lubrificação e resistência ao desgaste^{155,156}. Aparentemente, os lubrificantes sólidos são mais aconselháveis para este tipo de aplicação, pois os lubrificantes líquidos costumam evaporar e favorecer a degradação, devido à perda dos líquidos das regiões tribológicas. Além disso, são impostas condições adicionais aos materiais e estruturas que serão utilizadas em áreas de fricção destes equipamentos, tais como, conservação de energia e redução do peso e tamanho.

Por causa de suas propriedades, o diamante tem um coeficiente de fricção da ordem do teflon e excelente resistência ao desgaste, os nanodiamantes podem ser considerados como um excelente material para este tipo de aplicação^{157,158}. Entretanto, a transformação de fase ($sp^3 \rightarrow sp^2$) observada em experimentos utilizando o DLC em estudos de fricção em alto vácuo ou condições espaciais mostra um aumento indesejável do coeficiente de fricção¹⁵⁹. Alguns estudos mostram que as terminações de hidrogênio, como no caso do diamante, podem melhorar parcialmente este problema¹⁵⁹, pois se o hidrogênio for eliminado, o coeficiente de fricção aumenta de novo¹⁶⁰. Por isso, mais estudos precisam ser feitos neste sentido, buscando melhor estabilização da superfície do filme.

Como pode ser observado, o diamante com suas propriedades características possui um grande potencial e torna-se um candidato para muitos estudos dentro deste número de aplicações.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A nanotecnologia busca estudar as propriedades de objetos nanométricos e desenvolver seu uso em dispositivos com essas dimensões. Este estudo compreende uma busca pela diminuição dos materiais, visando uma economia de espaço e de energia, e uma exploração de novos efeitos que ocorrem em escala nanométrica. Suas aplicações representam um novo desafio, que compreende as áreas da Física, Química, Biologia, Engenharia e Farmácia. Devido ao seu desenvolvimento recente, possui um enorme potencial de impacto científico, tecnológico e econômico.

Os estudos compreendendo a aplicação eletroquímica dos filmes de nanodiamante mostram que eles são muito ativos com um sobrepotencial menor do que o eletrodo de BDD para vários sistemas redox; possuem uma faixa de potencial de trabalho em torno de 2,5 V em meio KCl, uma capacitância interfacial 6 vezes maior e uma emissividade 8 vezes menor que o eletrodo de BDD. Quanto às aplicações aeroespaciais, as altas taxas de crescimento destes filmes de nanodiamante conduzem a uma superfície uniforme com grãos bem pequenos e que exibem um coeficiente de fricção menor do que os filmes microcristalinos. Esta redução do tamanho dos grãos contribui para uma diminuição do atrito e do desgaste entre as superfícies recobertas por estes nanofilmes, além de uma melhora na resistência e durabilidade do conjunto filme e substrato, o que torna seu uso promissor como superfície lubrificante.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Processos 03/13454-8 e 02/10604-6) e ao CNPq (Processos 300699/2003-4, 910079/00-5 e 452275/2004-0) pelo apoio financeiro e ao grupo do Prof. Dr. R. R. Ferreira e Silva do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Portugal.

REFERÊNCIAS

1. Pleskov, Y. V.; Sakharova, A. Y.; Krotova, M. D.; Bouilov, L. L.; Spitsyn, B. V.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *228*, 19.

2. Lee, K. W.; Pickett, W. E.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 237003.
3. Chen, Q. Y.; Gruen, D. M.; Krauss, A. R.; Corrigan, T. D.; Witek, M.; Swain, G. M.; *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, E44.
4. Sunkara, M. K.; Chandrasekaran, H.; Koduri, P.; *New Diamond Front. Carbon Technol.* **1999**, *9*, 407.
5. Terranova, M. L.; Piccirillo, S.; Sessa, V.; Compagnone, D.; Sbornicchia, P.; Rossi, M.; *Diamond Relat. Mater.* **2001**, *10*, 627.
6. Pleskov, Y. V.; *Russ. J. Electrochem.* **2002**, *38*, 1275.
7. Ferreira, N. G.; Abramof, E.; Corat, E. J.; Trava-Airoldi, V. J.; *Carbon* **2003**, *41*, 1301.
8. Ferreira, N. G.; Silva, L. L. G.; Corat, E. J.; Trava-Airoldi, V. J.; Iha, K.; *Brazilian J. Phys.* **1999**, *29*, 760.
9. Kang, J. W.; Li, Z. F.; Lu, X. Q.; Wang, Y. S.; *Electrochim. Acta* **2004**, *1*, 19.
10. Arihara, K.; Mao, L. Q.; Liddell, P. A.; Marino-Ochoa, E.; Moore, A. L.; Imase, T.; Zhang, D.; Sotomura, T.; Ohsaka, T.; *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A2047.
11. Pleskov, Y. V.; *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68*, 381.
12. Shin, D. C.; Sarada, B. V.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 530.
13. Terashima, C.; Rao, T. N.; Sarada, B. V.; Spataru, N.; Fujishima, A.; *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *544*, 65.
14. Ferro, S.; De Battisti, A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1915.
15. Martin, H. B.; Morrison, P. W.; *Electrochem. Solid State Lett.* **2001**, *4*, E17.
16. Fryda, M.; Herrmann, D.; Schäfer, L.; Klages, C. P.; Perret, A.; Hanni, W.; Comninellis, C.; Gadini, D.; *New Diamond Front. Carbon Technol.* **1999**, *9*, 229.
17. Yagi, I.; Notsu, H.; Kondo, T.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 173.
18. Manivannan, A.; Seehra, M. S.; Fujishima, A.; *Fuel Process. Technol.* **2004**, *85*, 513.
19. Dvorkin, V. V.; Dzbanovskii, N. N.; Pal, A. F.; Suetin, N. V.; Yur'ev, A. Y.; Detkov, P. Y.; *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 729.
20. Szpyrkowicz, L.; Juzzolino, C.; Kaul, S. N.; *Water Res.* **2001**, *34*, 2129.
21. Beck, F.; Krohn, H.; Kaiser, W.; Fryda, M.; Klages, C. P.; Schäfer, L.; *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 525.
22. Fisher, V.; Gandini, D.; Laufer, S. Blank, E.; Comninellis, C.; *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 521.
23. Diniz, A. V.; Ferreira, N. G.; Corat, E. J.; Trava-Airoldi, V. J.; *Mat. Res. Bull.* **2002**, *6*, 57.
24. Diniz, A. V.; Trava-Airoldi, V. J.; Corat, E. J.; Ferreira, N. G.; *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 412.
25. Azevedo, A. F.; *Projeto de Pós-Doutoramento*, 2004.
26. Pierson, H. O.; *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes – Properties, Processing and Applications*, Noyes Publications: New Jersey, 1993, cap. 6.
27. Rezende, M. C.; *Tese de Doutorado*, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil, 1991.
28. Silva, L. L. G.; Franco, M. K.; Yokaichiya, F.; Ferreira, N. G.; Corat, E. J.; *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 153.
29. Ferreira, N. G.; Silva, L. L. G.; Corat, E. J.; Trava-Airoldi, V. J.; *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 1523.
30. Davis, R. F.; *Diamond Films and Coatings: Development, Properties and Applications*, Noyes Publication: New Jersey, 1993, cap. 8.
31. Argoitia, A.; Angus, J. C.; Ma, J. S.; Wang, L.; Pirouz, P.; Lambrecht, W. R. L. J.; *Mater. Res. Bull.* **1994**, *9*, 1849.
32. Diniz, A. V.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Brasil, 2002.
33. Tenne, R.; Clement, C. L.; *Isr. J. Chem.* **1998**, *38*, 57.
34. Martin, H. B.; Argoitia, A.; Angus, J. C.; Landau, U.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2959.
35. Campo, F. J.; Goeting, C. H.; Morris, D.; Foord, J. S.; Neudeck, A.; Compton, R. G.; Marken, F.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 224.
36. Sarada, B. V.; Rao, T. N.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1632.
37. Zak, J.; Kolodziej-Sadlok, M.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2803.
38. Ferro, S.; Battisti, A.; Duo, I.; Comninellis, C.; Haenni, W.; Perret, A.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2614.
39. Hagans, P. L.; Natishan, P. M.; Stoner, B. R.; O'Grady, W. E.; *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, E2298.
40. Terashima, C.; Rao, T. N.; Sarada, B. V.; Kubota, Y.; Fujishima, A.; *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 1564.
41. Levy-Clement, C.; Ndao, N. A.; Katty, A.; Bernard, M.; Deneville, A.; Comninellis, C.; Fujishima, A.; *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 60.
42. Rodrigo, M. A.; Michaud, P. A.; Duo, I.; Panizza, P.; Cerisola, G.; Comninellis, C.; *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, D60.
43. Gherardini, L.; Michaud, P. A.; Panizza, M.; Comninellis, C.; Vatistas, N.; *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, D78.
44. Diniz, A. V.; Ferreira, N. G.; Corat, E. J.; Trava-Airoldi, V. J.; *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 577.
45. Rychen, P.; Pupunat, L.; Haenni, W.; Santoli, E.; *New Diamond Front. Carbon Technol.* **2003**, *13*, 109.
46. Outtara, L.; Duo, I.; Diaco, T.; Ivandini, A.; Honda, K.; Rao, T.; Fujishima, A.; Comninellis, C.; *New Diamond Front. Carbon Technol.* **2003**, *13*, 97.
47. Lissens, G.; Verhaege, M.; Pinoy, L.; Verstraete, W.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2003**, *78*, 1054.
48. Polcaro, A. M.; Vacca, A.; Palmas, S.; Masciaaa, M.; *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 885.
49. Kondo, T.; Einaga, Y.; Sarada, B. V.; Rao, T. N.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, E179.
50. Hian, L. C.; Grehan, K. J.; Goeting, C. H.; Compton, R. G.; Foord, J. S.; Marken, F.; *Electroanalysis* **2003**, *15*, 169.
51. Pedrosa, V. D.; Codognoto, L.; Avaca, L. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 530.
52. Goeting, C. H.; Marken, F.; Gutierrez-Sosa, A.; Compton, R. G.; Foord, J. S.; *New Diamond Front. Carbon Technol.* **1999**, *9*, 207.
53. Granger, M. C.; Xu, J. S.; Strojek, J. W.; Swain, G. M.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *397*, 145.
54. Banks, C. E.; Compton, R. G.; *Chem. Anal.* **2003**, *48*, 159.
55. Swain, G. M.; Declements, R.; *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 857.
56. Vinokur, N.; Miller, B.; Avyigal, Y.; Kalish, R. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L238.
57. Canizares, P.; Diaz, M.; Dominguez, J. A.; Garcia-Gomez, J.; Rodrigo, M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4187.
58. Montilla, F.; Michaud, P. A.; Morallon, E.; Vazquez, J. L.; Comninellis, C.; *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3509.
59. Michaud, P. A.; Panizza, M.; Ouattara, L.; Diaco, T.; Foti, G.; Comninellis, C.; *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 151.
60. Codognoto, L.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 951.
61. Panizza, M.; Cerisola, G.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3491.
62. Canizares, P.; Garcia-Gomez, J.; Saez, C.; Rodrigo, M. A.; *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 917.
63. Martin, H. B.; Argoitia, A.; Landau, U.; Anderson, A. B.; Angus, J. C.; *Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L133.
64. Kondo, T.; Honda, K.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2739.
65. Becker, D.; Juttner, K.; *Electrochim. Acta* **2003**, *49*, 29.
66. Wang, J.; Chen, G.; Charathi, M. P.; Fujishima, A.; Tryk, D. A.; Shin, D.; *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 935.
67. Cvacka, J.; Quaiserova, V.; Park, J.; Show, Y.; Muck, A.; Swain, G. M.; *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2678.
68. Bairu, S. G.; Stefan, R. I.; Van Staden, J. F.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2003**, *33*, 145.
69. Popa, E.; Notsu, H.; Miwa, T.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 49.
70. Panizza, M.; Duo, I.; Michaud, P. A.; Cerisola, G.; Comninellis, C.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 429.
71. Modestov, A. D.; Pleskov, Y. V.; Varnin, V. P.; *Russ. J. Electrochem.* **1997**, *33*, 55.
72. Komatsu, M.; Fujishima, A.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 927.
73. Hashimoto, K.; Fujishima, A.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1992**, *65*, 419.
74. Liu, Z. H.; Lemoine, P.; Zhao, J. F.; Zhou, D. M.; Mailley, S.; McAdams, E. T.; Maguire, P.; McLaughlin, J.; *Diamond Relat. Mater.* **1998**, *7*, 1059.
75. Pleskov, Y. V.; Evstefeeva, Y. E.; Krotova, M. D.; Elkin, V. V.; Baranov, A. M.; Dement'ev, A. P.; *Diamond Relat. Mater.* **1999**, *8*, 64.
76. Fausett, B.; Granger, M. C.; Hupert, M. L.; Wong, J.; Swain, G. M.; Gruen, D. M.; *Electroanalysis* **2000**, *12*, 7.
77. Yang, T. S.; Lai, J. Y.; Cheng, C. L.; Wong, M. S.; *Diamond Relat. Mater.* **2001**, *10*, 2161.
78. Gruen, D. M.; Pan, X. Z.; Krauss, A. R.; Liu, S. Z.; Luo, J. S.; Foster, C. M.; *J. Vac. Sci. Technol., A* **1994**, *12*, 1491.
79. Gruen, D. M.; *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 211.
80. Mani, R. C.; Sharma, S.; Sunkara, M. K.; Gullapalli, J.; Baldwin, R. P.; Rao, R.; Rao, A. M.; Cowley, J. M.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, E32.
81. Hian, L. C.; Grehan, K. J.; Compton, R. G.; Foord, J. S.; Marken, F.; *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E59.
82. Hian, L. C.; Grehan, K. J.; Compton, R. G.; Foord, J. S.; Marken, F.; *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 590.
83. Gruen, D. M.; *MRS Bull.* **2001**, *26*, 771.
84. Bhattacharyya, S.; Auciello, O.; Birrelli, J.; Carlisle, J. A.; Curtiss, L. A.; Goyette, A. N.; Gruen, D. M.; Krauss, A. R.; Schlueter, J.; Sumant, A.; Zapol, P.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1441.

85. Birrelli, J.; Carlisle, J. A.; Auciello, O.; Gruen, D. M.; Gibson, J. M.; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2235.
86. Birrelli, J.; Gerbi, J. E.; Auciello, O.; Gibson, J. M.; Gruen, D. M.; Carlisle, J. A.; *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 5606.
87. Gerbi, J. E.; Auciello, O.; Birrelli, J.; Gruen, D. M.; Alphenaar, B. W.; Carlisle, J. A.; *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2001.
88. Ding, M. Q.; Auciello, O.; Carlisle, J. A.; Gruen, D. M.; *J. Vac. Sci. Technol., B* **2003**, *21*, 1644.
89. Levy, F.; "Introdução à Nanotecnologia Molecular", Conferência proferida na Academie Interdisciplinaire des Sciences de Paris (AISP), 24 de abril de 2000.
90. Silva, A. C.; *Air & Space Power Journal*, **2004**, *1º trimestre*, 61.
91. <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano15.htm>, acessada em Janeiro 2005.
92. http://www.panoramabrasil.com.br/por/noticia_completa.asp?p=conteudo/txt/2003/09/29/20870244.htm&, acessada em Junho 2004.
93. <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/boletim/lemensagem.asp?msgId=17>, acessada em Janeiro 2005.
94. <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/010175031001.html>, acessada em Setembro 2004.
95. *Revista Desafios do Desenvolvimento*, **2004**, setembro, 74.
96. Wang, S. G.; Zhang, Q.; Yoon, S. F.; Ahn, J.; Wang, Q.; Zhou, Q.; Yang, D. J.; *Phys. Solid State* **2002**, *193*, 546.
97. Baraton, M. I.; *Interface* **2003**, *12*, 14.
98. Forbes, I. S.; Rabeau, J. R.; Wilson, J. I. B.; John, P.; *Mater. Sci. Technol.* **2003**, *19*, 553.
99. Zuiker, C.; Krauss, A. R.; Gruen, D. M.; Pan, X.; Li, J. C.; Csencsits, R.; Erdemir, A.; Bindal, C.; Fenske, G.; *Thin Solid Films* **1995**, *270*, 154.
100. Jan, Y. T.; Hsieh H. C.; Chen, C. F.; *Diamond Relat. Mater.* **1999**, *8*, 772.
101. Chen, K. H.; Bhusari, D. M.; Yang, J. R.; Lin, S. T.; Wang, T. Y.; Chen, L. C.; *Thin Solid Films* **1998**, *332*, 34.
102. Trava-Airoldi, V. J.; Azevedo, A. F.; Corat, E. J.; Moro, J. R.; Leite, N. F.; *Proceedings 196th Meeting of the Electrochemical Society*, Honolulu, USA, 1999.
103. Azevedo, A. F.; Corat, E. J.; Leite, N. F.; Ferreira, N. G.; Trava-Airoldi, V. J.; *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* **2003**, *20-21*, 753.
104. Yang, T. S.; Lai, J. Y.; Cheng, C. L.; Wong, M. S.; *Diamond Relat. Mater.* **2001**, *10*, 2161.
105. Carlisle, J. A.; Auciello, O.; *Interface* **2003**, *12*, 28.
106. Heiman, A.; Gouzman, I.; Christiansen, S. H.; Strunk, H. P.; Cometet, G.; Hellner, L.; Dujardin, G.; Edrei, R.; Hoffman, A.; *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 2622.
107. Konov, V. I.; Prokhorov, A. M.; Uglov, S. A.; Bolshakov, A. P.; Leontiev, I. A.; Dausinger, F.; Hugel, H.; Angstenberger, B.; Sepold, G.; Meteov, S.; *J. Appl. Phys., A* **1998**, *66*, 575.
108. Tang, Y. H.; Zhou, X. T.; Hu, Y. F.; Lifshitz, Y.; Lee, C. S.; Lee, S. T.; Sham, T. K.; *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 320.
109. Ferreira, N. G.; Azevedo, A. F.; Beloto, A. F.; Amaral, M.; Almeida, F. A.; Oliveira, F. J.; Silva, R. F.; *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 441.
110. Danilenko, V.V.; *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 595.
111. Kulakova, I. I.; *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 636.
112. Azevedo, A. F.; Trava-Airoldi, V. J.; Corat, E. J.; Ferreira, N. G.; *Surf. Coat. Technol.* **2005**, *194*, 271.
113. Trava-Airoldi, V. J.; Azevedo, A. F.; Corat, E. J.; Moro, J. R.; Leite, N. F.; *Brazilian Journal of Vacuum Applications* **2000**, *19*, 6.
114. Azevedo, A. F.; Trava-Airoldi, V. J.; Corat, E. J.; Leite, N. F.; *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 550.
115. Azevedo, A. F.; Corat, E. J.; Leite, N. F.; Ferreira, N. G.; Trava-Airoldi, V. J.; *Mater. Res.* **2002**, *6*, 51.
116. Azevedo, A. F.; Corat, E. J.; Leite, N. F.; Ferreira, N. G.; Trava-Airoldi, V. J.; *Mater. Chem Phys.*, submetido.
117. Nistor, L. C.; Landuyt, J. V.; Ralchenko, V. G.; Obratzsova, E. D.; Smolin A. A.; *Diamond Relat. Mater.* **1997**, *6*, 159.
118. Show, Y.; Witek, M. A.; Sonthalia, P.; Swain, G. M.; *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 879.
119. Fisher, A. E.; Show, Y.; Swain, G. M.; *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 2553.
120. Raiko, V.; Spitzl, R.; Engemann, J.; Borisenko, V.; Bondarenko, V.; *Diamond Relat. Mater.* **1996**, *5*, 1063.
121. Somogyi, L. P.; *Chem. Ind.* **1996**, *5*, 170.
122. Bauer, K.; Garbe, D.; Surburg, H.; *Ullmann's – Encyclopedia of Industrial Chemistry: Flavors and Fragrances*, 5th ed., VCH, 1988, vol. A11.
123. Fenaroli, G.; *Handbook of Flavor Ingredients*, The Chemical Rubber Co., 1971.
124. Pletcher, D.; Walsh, F. C.; *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed., Blackie Academic, New York, 1993.
125. Fry, A. J.; *Synthetic Organic Electrochemistry*, 2nd ed., Wiley: New York, 1989.
126. Serrano, K.; Michaud, P. A.; Comminellis, C.; Savall, A.; *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 431.
127. Wadhawan, J. D.; Del Campo, F. J.; Compton, R. G.; Foord, J. S.; Marken, F.; Bull, S. D.; Davies, S. G.; Walton, D. J.; Ryley, S.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 135.
128. Okino, F.; Shibata, H.; Kawasaki, S.; Touhara, H.; Momota, K.; Nishitani-Gamo, M.; Sakaguchi, I.; Ando, T.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 382.
129. Okino, F.; Kawaguchi, Y.; Touhara, H.; Momota, K.; Nishitani-Gamo, M.; Sasaki, A.; Yoshimoto, M.; Ando, T.; Odawara, O.; *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1715.
130. Strojek, J. W.; Granger, M. C.; Swain, G. M.; Dallas, T.; Holtz, M. W.; *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2031.
131. DeClements, R.; Swain, G. M.; Dallas, T.; Holtz, M. W.; Herrick III, R.; Stickney, J. L.; *Langmuir* **1996**, *12*, 6578.
132. Panizza, M.; Michaud, P. A.; Cerisola, G.; Comminellis, C.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 206.
133. Budnikov, G. K.; *J. Anal. Chem.* **2000**, *55*, 1014.
134. Brainina, K. Z.; Malakhova, N. A.; Yu, N.; Stojko, F.; *J. Anal. Chem.* **2000**, *368*, 307.
135. Mello, L. D.; Kubota, L. T.; *Food Chem.* **2002**, *77*, 237.
136. Jaenicke, S.; Sabarathinam, R. M.; Fleet, B.; Gunasingham, H.; *Talanta* **1998**, *45*, 703.
137. Walcarius, A.; *Electroanalysis* **2001**, *13*, 701.
138. <http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/mbertott/linha.htm>, acessada em Abril 2005.
139. La Scalea, M. A.; Serrano, S. H. P.; Gutz, I. G. R.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 417.
140. Erdem, A.; Ozsoz, M.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *437*, 107.
141. Erdem, A.; Kerman, K.; Meric, B.; Ozsoz, M.; *Electroanalysis* **2001**, *13*, 219.
142. Boon, E. M.; Ceres, D. M.; Drummond, T. G.; Hill, M. G.; Barton, J. K.; *Nat. Biotechnol.* **2000**, *18*, 1318.
143. Hupert, M.; Muck, A.; Wang, J.; Stotter, J.; Cvckova, Z.; Haymond, S.; Show, Y.; Swain, G. M.; *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 1940.
144. Huang, T. S.; Tzeng, Y.; Liu, Y. K.; Chen, Y. C.; Walker, K. R.; Guntupalli, R.; Liu, C.; *Diamond Relat. Mater.* **2004**, *13*, 1098.
145. Yang, W.; Auciello, O.; Butler, J. E.; Cai, W.; Carlisle, J. A.; Gerbi, J. E.; Gruen, D. M.; Knickerbocker, T.; Lasseter, T. L.; Russel Jr., J. N.; Smith, L. M.; Hamers, J.; *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 253.
146. Carlisle, J. A.; *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 668.
147. Committee on Implications of Emerging Micro- and Nanotechnologies - Air Force Science and Technology Board - Division on Engineering and Physical Sciences; *Implications of Emerging Micro-and Nanotechnologies*, The National Academies Press: Washington, D.C., 2001.
148. Zweck, A.; Luther, W.; *Applications of Nanotechnology in Space Developments and Systems*, VDI Technology Center - Future Technologies Division: Germany, 2003.
149. Yanchuk, I. B.; Valakh, M. Ya.; Vul, A. Ya.; Golubev, V. G.; Grudinkin, S. A.; Feoktiskov, N. A.; Richter, A.; Wolf, B.; *Diamond Relat. Mater.* **2004**, *13*, 266.
150. Qiu, D. J.; Feng, A. M.; Wu, H. Z.; *Diamond Relat. Mater.* **2004**, *13*, 419.
151. Wang, S. G.; Zhang, Q.; Yoon, S. F.; Ahn, J.; Wang, Q.; Yang, D. J.; Zhou, Q.; Yue, N. L.; *Optical Materials* **2003**, *24*, 509.
152. Yang, W. B.; Lü, F. X.; Cao, Z. X.; *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 10068.
153. Ferreira, N. G.; Mendonça, L. L.; Trava-Airoldi, V. J.; Rosolen, J. M.; *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 596.
154. Miyoshi, K.; *Tribol. Int.* **1999**, *32*, 673.
155. Gamulya, G. D.; Ostrovskaya, E. L.; Yukhno, T. P.; *Powder Metall. Met. Ceram.* **2001**, *40*, 135.
156. Marchetti, M.; Jones Jr., W. R.; Pepper, S. V.; Jansen, M. J.; Predmore, R. E.; *Tribol. Trans.* **2003**, *46*, 452.
157. Hong, S. P.; Yoshikawa, H.; Wazumi, K.; Koga, Y.; *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *1*, 877.
158. Luo, S. Y.; Kuo, J. K.; Yeh, B.; Sung, J. C.; Dai, C. W.; Tsai, T. J.; *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *72*, 133.
159. Voevodin, A. A.; O'Neill, J. P.; Zabinski, J. S.; *Tribol. Lett.* **1999**, *6*, 75.
160. Zaidi, H.; Huu, T. L.; Palmer, D.; *Diamond Relat. Mater.* **1994**, *3*, 787.