

MARIA CLAUDIA COSTA DE OLIVEIRA BOTAN

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM CONDENSADOR
DE VAPOR ATMOSFÉRICO UTILIZANDO FILME DE DIAMANTE CVD COMO
TROCADOR DE CALOR

Guaratinguetá

2017

MARIA CLAUDIA COSTA DE OLIVEIRA BOTAN

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM CONDENSADOR
DE VAPOR ATMOSFÉRICO UTILIZANDO FILME DE DIAMANTE CVD COMO
TROCADOR DE CALOR

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual
Paulista, para a Defesa de Tese como processo de
obtenção do título de Doutora em Engenharia
Mecânica na área de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Teófilo Miguel de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. José Renato de Oliveira

Guaratinguetá

2017

B74 Botán, Maria Claudia Costa de Oliveira
8d Desenvolvimento e avaliação do desempenho de um condensador de vapor atmosférico utilizando filme de diamante cvd como trocador de calor / Maria Claudia Costa de Oliveira Botán – Guaratinguetá, 2017
109 f. : il.
Bibliografia: f. 94-97

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.

Orientadora: Prof. Dr. Teófilo Miguel de Souza
Coorientador: Prof. Dr. José Renato de Oliveira

1. Condensação. 2. Filmes finos. 3. Vapor d'água
I. Título


CDU 66.095.3(043)

MARIA CLAUDIA COSTA DE OLIVEIRA BOTAN

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

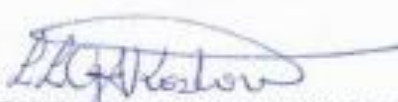
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

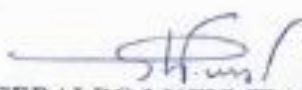

P/ Prof. Dr. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. TEÓFILO MIGUEL DE SOUZA
Orientador / UNESP


Prof. Dr. LEIDE LILI GONÇALVES DA SILVA KOSTOV
FATEC-Pindamonhangaba


Prof. Dr. JOSÉ FELICIANO ADAMI
UNESP-FEG


Prof. Dr. GERALDO LUCIO TIAGO FILHO
UNIFEI


Prof. Dr. EDERALDO GODOY JÚNIOR
UNITAU

Agosto de 2017

DADOS CURRICULARES

MARIA CLAUDIA COSTA DE OLIVEIRA

NASCIMENTO	21.06.1985 – São Bento do Sapucaí / SP
FILIAÇÃO	Arlindo José de Oliveira Filho Vera Lúcia Costa de Oliveira
2006 / 2010	Curso de Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária - UNITAU
2011/2013	Curso de Pós-Graduação em Meio Ambiente e Recursos Hídricos, nível de Mestrado - UNIFEI
2013 / 2017	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado – UNESP / FEG

Dedico este trabalho aos meus pais, Arlindo José de Oliveira Filho (*in memoriam*) e Vera Lúcia Costa de Oliveira, à minha irmã Marcela Maria Costa de Oliveira Leite e ao meu marido Antônio Carlos Barkett Botan.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

Primeiramente a Deus.

Ao Prof. Teófilo, por toda disposição, dedicação, paciência, companheirismo, que me atendeu ao longo desses anos. Ao Centro de Energias Renováveis, por ter sido o local de desenvolvimento deste estudo e a todos os seus integrantes, principalmente ao Lucas Andrade, que trabalhou comigo de forma mais direta no desenvolvimento da parte experimental deste estudo, auxiliando na operação do reator e nas obtenções das amostras.

À Thaís Castro pela amizade, companheirismo e por sempre ser um ombro amigo quando precisava conversar com alguém de maneira aberta e expor medos, preocupações e desabafos. Pelas mesmas razões, agradeço à Eliana Moraes, que mesmo não tendo permanecido o tempo todo no Centro de Energias enquanto o trabalho se realizou, participou na fase inicial, enquanto fazia sua dissertação de Mestrado, e depois nas idas e vindas como minha colega de caronas.

À Unesp, *Campus* Guaratinguetá, por toda estrutura, e à CAPES, pela bolsa de estudos, que me permitiram dedicar de maneira exclusiva ao desenvolvimento deste trabalho. A todos os funcionários, desde o pessoal da Secretaria de Pós-Graduação, os bibliotecários e faxineiros, que com suas tarefas sempre colaboraram de forma positiva proporcionando um bom ambiente para o desenvolvimento deste estudo.

Agradeço imensamente à minha família, meu marido, Antônio Carlos Barkett Botan, minha mãe, Vera Lúcia Costa de Oliveira e minha irmã, Marcela Maria Costa de Oliveira Leite, que sempre apoiam e incentivam minhas escolhas e participaram de decisões importantes, que permitiram dar continuidade a este estudo.

Ao DEMAR / Lorena (EEL-USP), principalmente aos professores, Prof. Dr. Paulo Suzuki e Prof. Dr. Jorge Rosa, por permitirem realizar os ensaios de difração de Raios-X, MEV e EDX nos laboratórios os quais são responsáveis e por terem me acompanhado durante as caracterizações.

Aos professores, Prof. Dr. Mateus Villanova e Prof^ª Dr^ª Leide Lili por terem participado da banca de qualificação deste trabalho e que contribuíram para o aprimoramento do mesmo.

À Prof^ª. Dr^ª Márcia Rizzuto, do Instituto de Física Nuclear da USP e sua mestranda Natasha Fioretto Aguiro, por terem sido tão solícitas quando as procurei para a realização dos ensaios de Espalhamento Raman.

Ao Prof. Dr. Geovani Rodrigues e ao técnico Marcos Cirilo dos Santos, por permitirem e me acompanharem nos ensaios com EDX e MEV no Laboratório de Análises de Materiais da UNIFEI.

À aluna Waleska Freitas da Silva, por ter traduzido as figuras dos dessalinizadores utilizados neste documento.

Aos Professores Doutores José Feliciano Adami, Geraldo Lúcio Tiago Filho, Ederaldo Godoy Júnior, e mais uma vez à Prof^ª Dr^ª Leide Lili, por aceitarem o convite de participar da banca de defesa final desta Tese, e por suas contribuições positivas para a conclusão deste estudo.

"Se eu não for por mim, quem o será? Se eu for só por mim, quem serei eu? Se não agora, quando?"

Rabino Hillel

BOTAN, M.C.C.O. Desenvolvimento e Avaliação do Desempenho de um Condensador de Vapor Atmosférico Utilizando Filme de Diamante CVD como Trocador de Calor. 2017. 108 folhas. Tese de Defesa (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

RESUMO

A escassez de água potável vem impulsionando diversas pesquisas ao redor do mundo, por este ser um elemento vital e por sua obtenção envolver um grande paradigma, afinal não há efetivamente produção de água, o que existe é uma mudança de estado físico por meio do ciclo hidrológico. É preciso trazer segurança ao abastecimento sem abrir mão do caráter sustentável, utilizando materiais de baixo impacto ambiental associando-os a fontes renováveis de energia para seu funcionamento. Neste sentido, o presente estudo consiste na busca de melhorias de um condensador de vapor atmosférico, utilizando para tal, filmes finos de diamante como trocador de calor. Como este material apresenta condutividade térmica maior que a do cobre e do alumínio, visa-se agregar eficiência energética ao sistema. Dentre os procedimentos tomados identificou-se que o substrato de Silício do tipo P-Boro (111) foi o mais adequado para o crescimento dos filmes, obteve-se diferentes espessuras para comparação de desempenho no condensador e verificou-se a viabilidade técnica da proposta, pois foi possível realizar condensação utilizando o filme de diamante. De maneira geral, não há produção de condensado em umidades relativas inferiores a 50%. A partir de umidades superiores a 80 %, a amostra mais eficiente, no quesito produção de condensado, é a amostra de 4 h de deposição, que atinge o índice de $6 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2$. O custo ainda se mostra maior se comparado ao cobre e ao alumínio, de qualquer maneira o processo de condensação do vapor apresenta-se como uma alternativa de fonte de abastecimento em locais onde este bem encontra-se de forma escassa, como por exemplo, em plataformas de petróleo e na região árida do Nordeste brasileiro.

PALAVRAS-CHAVE: Condensador. Filme fino de diamante. CVD. Alternativas para obtenção de água potável.

BOTAN, M.C.C.O. Development and Evaluation of the Performance of an Atmospheric Steam Condenser Using CVD Diamond Film as Heat Exchanger. 2017. 108 sheets. Final Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

ABSTRACT

The shortage of drinking water has been driving several researches around the world, because its obtaining involves a great paradigm, after all there is no effective production of water, but there is a change of physical state through the hydrological cycle. It is necessary to bring security to the supply without abandoning the sustainable character, using materials of low environmental impact associating them with renewable sources of energy for its operation. In this sense, the present study consists in the search for improvements of an atmospheric vapor condenser, using thin films of diamond as heat exchanger. As this material has higher thermal conductivity than copper and aluminum, it is aimed to add energy efficiency to the system. Among the procedures taken it was found that P-Boron type silicon substrate (111) was the most suitable for the growth of the films, different thicknesses were obtained for the comparison of performance in the condenser and the technical feasibility of the proposal was verified, because it was possible to perform condensation using the diamond film. In general, there is no condensate production at relative humidity of less than 50%. From the humidities more than 80%, the most efficient sample, in the case of condensate production, is the sample of 4 h deposition, which reaches the index of $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$. The cost is still unfeasible compared to copper and aluminum, however, the vapor condensation process is an alternative source of supply in places where it is scarce, such as in oil platforms in the arid region of the Brazilian Northeast.

KEYWORDS: Condenser. Thin diamond film. CVD. Alternatives for obtaining drinking water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Morfologias de diamante obtido por diferentes métodos: (a) diamante natural; (b) alta-pressão/alta-temperatura (HPHT); (c) deposição química a partir da fase vapor (CVD).	23
Figura 2 - Esquema das reações envolvidas na formação do filme de diamante CVD.	25
Figura 3 - (a) Desenho esquemático do reator de filamento quente. (b) Reator de filamento quente do Centro de Energias Renováveis - UNESP/FEG.	25
Figura 4 - Densidade de nucleação em função do tempo de polarização para vários metais refratários em comparação com silício e cobre.	27
Figura 5 - Silício cristalino.	32
Figura 6 - Pepita de cobre.	32
Figura 7 - Alumínio, bauxita e criolita.	34
Figura 8 - Desenho esquemático do módulo termelétrico.	36
Figura 9 - Gráfico Psicrométrico.	37
Figura 10 - <i>Atrapaniebla</i> , dispositivo de condensação de nuvens no Chile.	40
Figura 11 - <i>Multi-Stage Flash (MSF)</i> .	42
Figura 12 - Usina de dessalinização em Jubail, Arábia Saudita.	42
Figura 13 - <i>Multiple Effect Distillation (MED)</i> .	43
Figura 14 - Osmose Reversa.	43
Figura 15 - Superfície de lixamento para preparação do substrato.	46
Figura 16 - Imagem de microscópio óptico de uma pastilha de silício sem polimento (a) e após polimento (b).	46
Figura 17 - Substrato de silício colocado no interior do reator, sob os filamentos.	47
Figura 18 - Conjunto do reator.	48
Figura 19 - Cilindros de gases metano e hidrogênio.	49
Figura 20 - Filamentos incandescentes durante a reação.	50
Figura 21 - Amostra ao final do período de deposição do filme.	51
Figura 22 - Imagem da morfologia superficial do filme de diamante.	51
Figura 23 - Amostra de imagem do perfil do filme de diamante CVD.	52
Figura 24 - Difratoograma para um filme de diamante-CVD crescido com 1,5% de metano e 98,5% de hidrogênio.	53
Figura 25 - Energia Dispersiva de Raios-X, com predominância de carbono.	55
Figura 26 - Espectro de espalhamento Raman típico do diamante, com a banda de referência em $1332,5\text{ cm}^{-1}$.	56

Figura 27 - Amostras Grupo 1.....	57
Figura 28 - Amostras do Grupo 2.....	57
Figura 29 - Sistema do conjunto condensador.....	58
Figura 30 - Diferentes trocadores utilizados no condensador. (a) Diamante; (b) Silício; (c) Cobre e (d) Alumínio.....	59
Figura 31 - Imagens dos perfis obtidos com o microscópio óptico nos diferentes períodos de deposição, (a) 20 min; (b) 40 min.; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 3 h; (f) 4 h; (g) 5 h; (h) 6 h; (i) 7 h. ...	63
Figura 32 - Gráfico da espessura do filme de diamante ao longo do tempo de deposição.....	65
Figura 33 - Gráfico do acréscimo de massa de diamante ao longo do tempo.	66
Figura 34 - Produção de condensado em função da umidade relativa (UR).	68
Figura 35 - Redução da temperatura em função da umidade relativa (UR).....	69
Figura 36 - Morfologias dos filmes formados em diferentes períodos de deposição (a) silício puro, (b) 20 min., (c) 40 min., (d) 1 h, (e) 2 h, (f) 3 h, (g) 4 h, (h) 5 h, (i) 6 h e (j) 7 h, obtidas com microscópio óptico.	70
Figura 37 – Análise morfológica em MEV do silício (a) e filmes de diamante com 1 h de deposição (b), 2 h (c), 4 h (d) e 7 h (e) com ampliações de 2000 vezes.....	73
Figura 38 - Gráfico de difração de Raios-X do silício puro.	75
Figura 39 - Gráfico de difração de Raios-X dos filmes de diamante com 1, 2 e 7 horas de deposição, sobre o substrato de silício, com fonte de Molibdênio.....	76
Figura 40 - Gráfico de difração de Raios-X em filme de diamante com quatro horas de deposição, sobre o substrato de silício, com fonte de Cobre.....	76
Figura 41 - Gráfico de difração de Raios-X em filme de diamante com 7 h de deposição sem substrato de silício.	77
Figura 42 - Gráfico da EDX da amostra de filme de diamante com uma hora de deposição. .	78
Figura 43 - Gráfico da EDX da amostra de filme de diamante com duas horas de deposição.	79
Figura 44 - Gráfico da EDX da amostra do filme de diamante com quatro horas de deposição aderida ao substrato.	80
Figura 45 - Gráfico da EDX da amostra do filme de diamante com sete horas de deposição aderida ao substrato.	80
Figura 46 - Gráfico da EDX da amostra do filme de diamante com sete horas de deposição, sem o substrato de silício.....	81
Figura 47 – Espalhamento Raman nos filmes em diferentes períodos de deposição.....	82
Figura 48 - Gráfico da energia consumida em 1 h de deposição.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do filme de diamante CVD.....	23
Tabela 2 - Propriedades dos materiais utilizados como trocadores de calor a 20 °C.	30
Tabela 3 - Resultados típicos da análise de EDX para uma amostra do filme de diamante.....	55
Tabela 4 - Parâmetros monitorados no processo experimental.	60
Tabela 5 - Grupos Amostrais.....	61
Tabela 6 - Resultados do Teste <i>Tukey</i>	62
Tabela 7 - Espessuras obtidas nos diferentes períodos de deposição.	64
Tabela 8 - Medição de massa de diamante em diferentes períodos de deposição.....	66
Tabela 9 - Resultados da EDX da amostra do filme de diamante com uma hora de deposição.	78
Tabela 10 - Resultados da EDX da amostra do filme de diamante com duas horas de deposição.	79
Tabela 11 - Resultados da EDX da amostra do filme de diamante com quatro horas de deposição aderida ao substrato.	80
Tabela 12 - Resultados da EDX da amostra do filme de diamante com sete horas de deposição aderida ao substrato.	81
Tabela 13 - Resultados da EDX da amostra do filme de diamante com sete horas de deposição, sem o substrato de silício.....	81
Tabela 14 - Equipamentos envolvidos na síntese do filme de diamante com potências contínuas.....	83
Tabela 15 - Variação da potência da fonte de tensão ao longo do período de reação.	84
Tabela 16 - Tarifa do Grupo A4, Bandeira Vermelha de acordo com EDP Bandeirante S.A.	85
Tabela 17 - Tarifa Fiscal - ICMS.	85
Tabela 18 - Consumo total de energia e custo para a produção do filme de diamante.	87
Tabela 19 - Custo relacionado ao consumo de metano para produção de diamante sintético.	88
Tabela 20 - Custo relacionado ao consumo de hidrogênio para produção de diamante sintético.....	88
Tabela 21 - Custo equivalente a 40 cm ² de área dos trocadores de calor utilizados.	89
Tabela 22 - Entradas de pedidos de patentes junto ao Auin.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AUIN	Agência Unesp de Inovação
CCC	Cúbico de corpo centrado
CFC	Cúbico de face centrada
CFC	Cloro-flúor-carbono
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DEMAR	Departamento de Materiais
DLCs	<i>Diamond-like Carbon</i>
DLN	<i>Diamond-like Nanocomposite</i>
EDP	Concessionária Bandeirante de Energia
EDX	<i>Energy dispersive X-ray</i>
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
GEE	Gás (es) de Efeito-Estufa
HPHT	<i>high-pressure and high-temperature</i>
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
MED	<i>Multiple Effect Distillation</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MSF	<i>Multi-Stage Flash</i>
Si	Amostra de silício do tipo P-boro com orientação (111)
SI	Sistema Internacional de Unidades
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
UR	Umidade Relativa
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alfa – ângulo
λ	Lambda – Condutividade térmica
μm	Micrometro
$\mu\text{m.h}^{-1}$	Micrometro por hora
$\Omega.\text{m}$	Ohm metro (resistividade)
atm	Pressão equivalente de uma atmosfera
C	Carbono
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
C _{ee}	Custo do consumo de energia elétrica
C _{CH₄}	Custo do gás metano consumido
C _{H₂}	Custo do gás hidrogênio consumido
CO	Gás monóxido de carbono
CO ₂	Gás dióxido de carbono ou Gás carbônico
cm	Centímetro
cm ²	Centímetro quadrado
CH ₃ ⁺	Metila
CH ₄	Gás metano
Cu $K\alpha$	Radiação $K\alpha$ do Cobre
D.1	Amostra de filme de diamante com deposição de uma hora
D.2	Amostra de filme de diamante com deposição de duas horas
D.2.2	Amostra de filme de diamante com deposição de duas horas em ambos os lados da pastilha de silício
D.3	Amostra de filme de diamante com deposição de três horas
D.4	Amostra de filme de diamante com deposição de quatro horas
D.5	Amostra de filme de diamante com deposição de cinco horas
D.6	Amostra de filme de diamante com deposição de seis horas
D.7	Amostra de filme de diamante com deposição de sete horas sobre silício
eV	eletrovolt
g	grama
GPa	Giga Pascal
h	hora
H ⁺	Hidrogênio iônico

H ₂	Gás hidrogênio
i	Corrente elétrica
J	Joule
J.kg ⁻¹	Joule por quilograma
K	Kelvin
kg/cm ³	Quilograma por centímetro cúbico
kg/mm ²	Quilograma por milímetro quadrado
L	litro
ln (x)	Logaritmo neperiano de x
mm	Milímetros
mmHg	Milímetros de mercúrio
Mo k α	Radiação de Molibdênio
MPa	Mega Pascal
nm	nanometro
(ohm.m) ⁻¹	unidade de condutividade elétrica
Pa	Pascal
ps	Pico segundo
q	Escoamento de calor
sccm	<i>Standard cubic centimeter meter</i>
Si	Silício
sp ²	Dois elétrons na última camada de valência
sp ³	Três elétrons na última camada de valência
T _{bm}	Temperatura de bulbo molhado ou úmido
T _{bs}	Temperatura de bulbo seco
Ti6Al4V	Liga de titânio e alumínio
torr	Torr – unidade de pressão
T _{po}	Temperatura de ponto de orvalho
UR	Umidade Relativa do ar
V	volts
W	Watt
W	Tungstênio
W/m.°C	Watt por metro vezes graus Celsius (unidade de condutividade térmica)
W/K.cm	Watt por Kelvin vezes centímetro (unidade de condutividade térmica)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	MOTIVAÇÃO.....	18
1.2	OBJETIVOS.....	19
1.3	APRESENTAÇÃO INICIAL	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	DIAMANTE SINTÉTICO	21
2.1.1	A origem, a história e desenvolvimento tecnológico do diamante sintético	21
2.1.2	Filme de diamante CVD.....	22
2.1.2.1	Reator de Filamento Quente.....	24
2.1.3	Aplicações.....	26
2.1.4	Escolha do substrato	26
2.1.5	Métodos de caracterização do diamante sintético	27
2.2	MATERIAIS EMPREGADOS PARA COMPARAÇÃO DE TROCA DE CALOR COM O FILME DE DIAMANTE CVD.....	29
2.2.1	Características de condução térmica dos materiais empregados	29
2.2.2	Silício.....	31
2.2.3	Cobre	32
2.2.4	Alumínio	34
2.3	MÓDULO PELTIER	35
2.4	PSICROMETRIA.....	36
2.5	TÉCNICAS ALTERNATIVAS DE OBTENÇÃO DE ÁGUA	40
2.5.1	Processo de dessalinização	41
2.5.1.1	<i>Multi-Stage Flash (MSF)</i>	41
2.5.1.2	<i>Multiple Effect Distillation (MED)</i>	42
2.5.1.3	Osmose Reversa	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1	OBTENÇÃO DO FILME DE DIAMANTE CVD	45
3.1.1	Preparação do substrato	45
3.1.2	Operação do reator de filamento quente.....	47
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE DIAMANTE	51
3.2.1	Análise morfológica	51
3.2.2	Medida da espessura do filme	52

3.2.3	Difração de Raios-X	52
3.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e <i>Energy dispersive X-ray</i> (EDX).54	54
3.2.5	Espectroscopia de Espalhamento Raman	55
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL COM CONDENSADOR DE VAPOR.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1	ESCOLHA DO SUBSTRATO	61
4.2	TAXA DE CRESCIMENTO DO FILME.....	62
4.1.1	Taxa de crescimento vertical.....	62
4.1.2	Taxa de incremento mássico.....	65
4.3	PRODUÇÃO DE CONDENSADO	67
4.4	EFICIÊNCIA EM TROCA DE CALOR	68
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS	70
4.5.1	Análises morfológicas.....	70
4.5.1.1	Microscopia óptica	70
4.5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	72
4.5.2	Análises da estrutura e composições químicas dos filmes de diamante CVD.....	75
4.5.2.1	Difração de Raios-X.....	75
4.5.2.2	Energia dispersiva de Raios-X (EDX)	77
4.5.2.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman	82
4.6	CUSTO DO FILME DE DIAMANTE CVD	83
5	CONCLUSÕES	90
6	TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
	APÊNDICE A	98
	ANEXO A.....	109

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A escassez de água potável vem impulsionando diversas pesquisas ao redor do mundo, por este ser um elemento vital e por sua obtenção envolver um grande paradigma, já que não há efetivamente produção de água, o que existe é uma mudança de estado físico por meio do ciclo hidrológico.

A busca por meios sustentáveis de obtenção de água são, com o passar do tempo, cada vez mais requeridos, já que é preciso trazer segurança ao abastecimento sem abrir mão do caráter sustentável, utilizando materiais de baixo impacto ambiental associando-os a fontes renováveis de energia para seu funcionamento.

Este estudo consiste na busca de melhoria de um condensador de vapor atmosférico já testado anteriormente e apresentado pela autora como sua dissertação para obtenção do título de Mestre em Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Para tal, propõe-se neste estudo, a utilização de filme de diamante sintético como trocador de calor, já que este apresenta condutividade térmica maior que o cobre e o alumínio, que são os metais comumente utilizados para esta finalidade. Portanto, o caráter inovador do estudo, consiste no uso deste material aplicado a um condensador de vapor atmosférico, cuja patente de Modelo de Utilidade já foi requerida junto a Agência Unesp de Inovação (AUIN) onde encontra-se registrada sob o número 16CI044.

Ainda envolvendo o aspecto sustentável, para a síntese do diamante sintético, foi utilizado o gás metano (CH_4), um importante Gás de Efeito Estufa (GEE), utilizado na presente proposta como fonte de carbono para a formação do filme fino de diamante sintético, retirando-o do ambiente.

Como a proposta visa apresentar um equipamento, condensador de vapor, para que este seja utilizado em locais sem acesso livre à água, foi importante optar por aparatos que permitem esta mobilidade, e então, como fonte de resfriamento, utilizou-se um dispositivo versátil, o módulo Peltier.

O módulo Peltier não possui peças móveis, exige baixa manutenção, não envolve uso de gases refrigerantes, que poluem o meio ambiente, e ainda, pode ser alimentado por módulos fotovoltaicos, o que trará autonomia energética ao condensador.

A utilização do módulo Peltier no conjunto condensador de vapor atmosférico teve sua patente requerida pela Universidade Federal de Itajubá, cujos inventores são o Prof. Dr. Geraldo Lúcio Tiago Filho juntamente com a autora deste trabalho, enquanto desenvolvia seu

projeto de Mestrado. O pedido encontra-se em análise junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) sob o número BR 1020120099292 com o título “Condensador Termelétrico”.

Portanto, o atual estudo trata-se de uma continuidade do projeto desenvolvido como dissertação de mestrado da autora, que visa aplicar um material inovador e sustentável ao condensador desenvolvido, a fim de agregar valor ambiental ao equipamento e avaliar sua aplicabilidade como alternativa para solucionar a problemática de escassez hídrica.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar o desempenho do diamante sintético, como material alternativo para trocador de calor, no condensador de vapor atmosférico utilizando módulo Peltier. Para tanto, algumas metas foram estipuladas, o que pode-se chamar de objetivos específicos, quais sejam:

- a) Determinar entre as pastilhas de silício, utilizadas como substrato, quais resultam nas maiores taxas de crescimento do filme de diamante;
- b) Obter amostras de filme de diamante sintético com diferentes espessuras a fim de avaliar esta variável no desempenho final, quando as amostras são utilizadas no condensador;
- c) Comparar o desempenho do filme de diamante com o cobre e alumínio, já que estes dois metais são comumente utilizados como trocadores de calor.
- d) Determinar qual material apresenta melhor desempenho na função de trocador de calor, quando aplicado no condensador de vapor atmosférico.
- e) Verificar através de equipamentos metalográficos a presença de diamante no material obtido;
- f) Determinar a vazão de condensado obtido em função do tempo e da variação de umidade relativa do ambiente.
- g) Estabelecer condições ótimas para o funcionamento do Condensador de Vapor Atmosférico utilizando módulos Peltier e filme fino de diamante;
- h) Indicar aplicações para o equipamento desenvolvido.

1.3 APRESENTAÇÃO INICIAL

O conteúdo deste trabalho encontra-se estruturado em sete capítulos.

O Capítulo 1, Introdução, apresenta a forma como o presente estudo é dividido, suas motivações e objetivos.

O Capítulo 2, Revisão da Literatura, apresenta uma revisão sobre o estado da arte das tecnologias aplicadas, são elas, diamantes sintéticos, módulo Peltier e estudos relacionados à formas alternativas de obtenção de água.

O Capítulo 3, Materiais e Métodos, apresenta os materiais e toda a parte experimental utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, expõe de forma detalhada os procedimentos de preparo das amostras, procedimento operacional para obtenção do filme fino de diamante, procedimento de coleta de água condensada utilizando filme de diamante e módulo Peltier e as caracterizações dos filmes obtidos.

O Capítulo 4, Resultados e Discussões, traz os resultados obtidos com este estudo e a discussão acerca dos mesmos.

O Capítulo 5, Conclusões, apresenta as conclusões possíveis a partir dos resultados obtidos neste estudo.

Capítulo 6, encontra-se as referências de todos os trabalhos publicados até o momento com os resultados deste estudo e as patentes requeridas.

Capítulo 7, são apresentadas todas as referências consultadas que serviram de base para o desenvolvimento deste trabalho.

No Apêndice, encontra-se a tabela de dados coletados durante a experimentação com o condensador e no Anexo A encontra-se o *Datasheet* do módulo Peltier utilizado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DIAMANTE SINTÉTICO

2.1.1 A origem, a história e desenvolvimento tecnológico do diamante sintético

Devido às características peculiares do diamante, tais como, ser o material natural de maior dureza, possuir coeficiente de condução de calor maior que ao do cobre, ser quimicamente inerte em atmosferas corrosivas, ser considerado como transparente a Raios-X, entre outras peculiaridades (DAVIS, 1993), o homem sentiu necessidade de obter sua reprodução em laboratório. Essa é a motivação que impulsiona o desenvolvimento tecnológico nesta área.

O primeiro registro a respeito do crescimento de diamante sintético foi realizado por Kiffer em 1956, onde descreveu o experimento realizado por Willian G. Eversole, na empresa Union Carbide Corporation. Existem relatos anteriores a este, porém nenhum registro datado foi encontrado, impossibilitando a comprovação de terem ocorridos feitos anteriores (WOLTER *et al.*, 2004).

Geralmente, para a obtenção do diamante sintético são utilizados gases que servem como fonte de carbono e substratos para altas temperaturas. No experimento de Eversole, foi utilizada uma mistura de gases CO e CO₂ em uma faixa de temperatura entre 900 e 1100 °C a uma pressão entre 50 e 300 atm (WOLTER *et al.*, 2004).

É comum o surgimento de carbono grafite juntamente com a formação do diamante. Há diversos estudos que buscam a diminuição desta ocorrência. A presença de hidrogênio no ambiente de formação de diamante contribui para a diminuição do surgimento do grafite, fato apresentado ao mundo científico por Angus (1988), descoberta que impulsionou, em muito, as pesquisas deste material (WOLTER *et al.*, 2004; WEI; TZENG, 1993).

Embora os equipamentos envolvidos na síntese do diamante sintético datam de 1950, foi a partir dos anos 80 que as melhorias propostas pelos japoneses contribuíram para o desenvolvimento desta área. (BARROS *et al.*, 2005; WOLTER *et al.*, 2004). Dentre os principais reatores envolvidos na síntese pode-se destacar: Reator de Filamento Quente, Microondas e Plasma. Desde então eles foram se aperfeiçoando, porém nada realmente novo foi inventado (WOLTER *et al.*, 2004).

Neste estudo foi utilizado um reator de filamento quente com câmara grande, com suporte para amostras com áreas de até 40 cm². O reator de filamento quente é o principal

modelo de reator utilizado para deposição de filme de diamante em grandes áreas (WEI; TZENG, 1993).

Já nos anos 90, os estudos desenvolvidos por Yugo *et al.* (1990) e Yugo *et al.* (1991) evidenciaram que a polarização do substrato age favoravelmente na nucleação do diamante. Algo evidenciado também pelo estudo de Flöter *et al.* (1998). O substrato de silício tem se mostrado o mais econômico e tem apresentado bons rendimentos se comparado a outros elementos. Além de estar disponível em diferentes tamanhos, o que contribui para sua viabilidade econômica.

Mais recentemente, o subproduto de diamante que tem sido estudado é o *Diamond-like Carbon (DLCs)*. Trata-se de um material carbônico amorfo formado por ligações randômicas de sp^2 e sp^3 . Materiais com presença prioritária de sp^3 apresentam características semelhantes a monocristal ou policristal de diamante: são duros, eletricamente isolados, quimicamente inertes, muito bons condutores térmicos, com alta mobilidade de elétrons em buracos, afinidade a elétrons negativos, peso leve, grande *band-gaps* (> 2 eV) e alto índice de refração ($n > 2$) (ELAHI; GHORANNEVISS, 2015).

Devido a estas propriedades, DLCs são amplamente utilizados em diversas áreas, tais como revestimentos, microeletrônica, microtribologia e tecnologia biomédica. Sabe-se que a dopagem com boro, formando carbetos de boro, suprime o surgimento das formações do tipo sp^2 e aumentam a formação do tipo sp^3 (ELAHI; GHORANNEVISS, 2015).

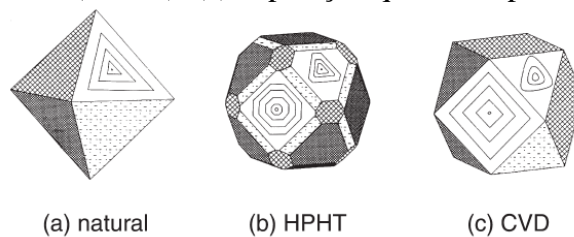
Há um tipo especial de *Diamond-Like Carbon* chamado *Diamond-like Nanocomposite (DLN)*, que é formado por cadeias amorfas de carbono e cadeias amorfas de silício. O estudo desenvolvido por Yang *et al.* (2003) traz um comparativo entre DLC e DLN e aponta o DLN com maiores vantagens quanto a dureza e estabilidade térmica, sugerindo o uso deste tipo particular de filme em aplicações de revestimento e proteção em ambientes com altas temperaturas.

2.1.2 Filme de diamante CVD

O filme de diamante CVD (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*) corresponde à técnica de obtenção do diamante sintético a partir da fase de vapor, principalmente de elementos carbonáceos. Chegou-se a utilizar o CO_2 , porém melhores resultados tem sido obtidos com a utilização de metano (CH_4). Para se obter o filme de diamante é necessário injetar gases carbonáceos em certas condições de temperatura e pressão, no interior de um reator.

No método CVD o processo ocorre em pressão subatmosférica da ordem de 1000 a 10000 Pascal (Pa) e temperaturas próximas a 1270 K. Há outra técnica de obtenção de diamante sintético chamada HPHT (do inglês, *high-pressure - high-temperature*) onde a pressão utilizada e a temperatura envolvida são da ordem de 5×10^9 Pa e 1670 K, respectivamente. Este método foi desenvolvido pela empresa General Electric a partir de 1955 (BARROS *et al.*, 2005). A Figura 1 demonstra ilustrativamente as diferenças morfológicas do diamante obtidas pelas técnicas mencionadas.

Figura 1 - Morfologias de diamante obtido por diferentes métodos: (a) diamante natural; (b) alta-pressão/alta-temperatura (HPHT); (c) deposição química a partir da fase vapor (CVD).



Fonte: (BARROS *et al.*, 2005).

Os grãos do diamante natural tem, em geral, formato octaédrico, enquanto o diamante CVD apresenta crescimento de grãos em dois planos preferenciais, um em formato cúbico e outro em formato octaédrico. Já o diamante sintético obtido a partir da técnica HPHT apresenta grãos com cantos não definidos. Barros *et al.* (2005) ressaltam que várias das propriedades do diamante, como condutividade térmica, resistência elétrica, não variam com a orientação dos grãos.

A Tabela 1 apresenta as principais características do filme diamante CVD.

Tabela 1 - Propriedades do filme de diamante CVD.

Propriedade	Valor	Unidade
Massa específica	3520	kg/cm ³
Condutividade térmica	500 - 2000	W/m.°C
Difusão térmica	2,3 - 9,2	m ² /s
Dureza	1×10^4	kg/mm ²
Índice de refração	2,38	
Constante dielétrica	5,7	
Coefficiente de dilatação térmica	$0,8 \times 10^{-6}$ (20 °C)	/°C
Resistividade	1016	Ω.m
Rigidez dielétrica	1×10^7	V/m
Força de tensão	290	kg/mm ²
Módulo de Yong	1200	GPa
Coefficiente de Poisson	0,2	
Emissividade	0,02 - 0,03	

Fonte: (SOUZA, 2008).

Neste estudo, dar-se-á ênfase ao Reator de Filamento Quente, pois foi o reator utilizado para a obtenção das amostras utilizadas. Em suma, pode-se dizer que o estudo trabalha com filme de diamante sintético CVD obtido por reator de filamento quente.

2.1.2.1 Reator de Filamento Quente

Uma das principais razões para a disseminação do uso da metodologia CVD está relacionada ao fato desta permitir sua larga reprodução em série, pois utiliza equipamentos comparavelmente de fácil manuseio e mais baratos, além de permitir o recobrimento de peças das mais variadas formas (BARROS *et al.*, 2005).

A técnica consiste na deposição de um filme de diamante sobre diferentes substratos, podendo inclusive recobrir o próprio diamante, sob condições termodinamicamente metaestáveis, a partir da ativação de gases carbonáceos. No processo ocorre a dissociação da cadeia carbônica no interior de um reator.

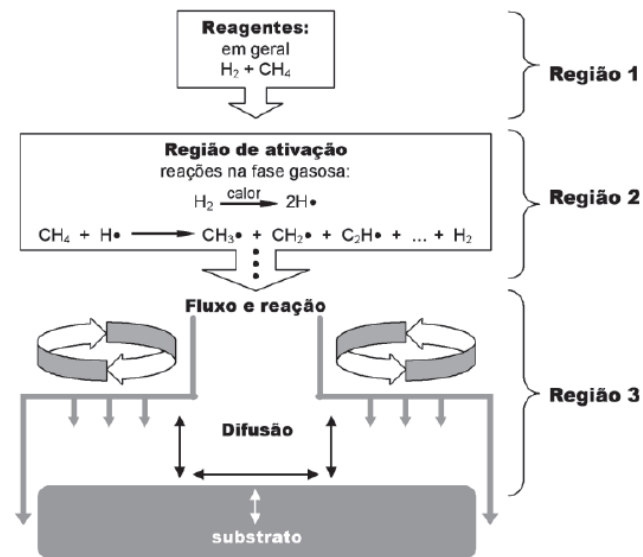
O processo de dissociação ocorre na fase, evidenciada por Barros *et al.* (2005), como região de ativação. A Figura 2 apresenta de maneira esquemática todo o processo de transformação que ocorre no interior do reator CVD.

Primeiramente ocorre a injeção de gases, geralmente CH_4 e H_2 no interior do reator, na Região 1, os gases encontram-se na sua forma original. Na Região 2, ocorre a mencionada dissociação, chamada por Barros *et al.* (2005) como região de ativação, nesta fase as moléculas de hidrogênio e metano sofrem rupturas em suas ligações atômicas. O hidrogênio gasoso (H_2) passa a constituir dois átomos de hidrogênios livres (H^+) e o metano (CH_4) passa a ser encontrado na forma de radical metila (CH_3^+). Por essa razão os autores chamam o hidrogênio atômico e o radical metila como elementos precursores do diamante CVD.

Ainda na Região 2, o radical metila passa por reações consecutivas até que ocorre a presença do carbono livre. Os átomos de hidrogênio presentes no metano vão gradualmente se ligando aos átomos de hidrogênio livre e sendo liberados na forma de H_2 . Na Região 3, num primeiro momento há formação de carbetos, que surgem pela reação entre o substrato e o radical metila. Esta fase é chamada de incorporação. E são estes carbetos os responsáveis pela coloração acinzentada característica do filme fino de diamante.

A Região 3, chamada como fluxo e reação, há então a presença do carbono livre e neste momento os átomos de carbono reagem entre si, formando cadeias carbônicas que resultam finalmente no filme de diamante sintético CVD.

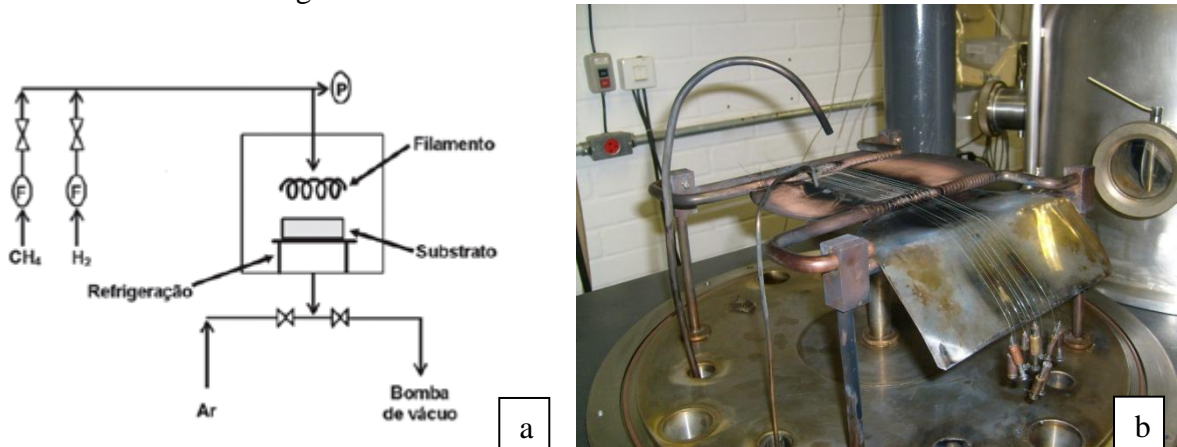
Figura 2 - Esquema das reações envolvidas na formação do filme de diamante CVD.



Fonte: (BARROS *et al.*, 2005).

A Figura 3a apresenta um desenho esquemático do reator de filamento quente, onde é possível identificar os principais elementos envolvidos na sua montagem. Tem-se no interior da câmara, as entradas dos gases H_2 e CH_4 , controlados por fluxímetros e um medidor de pressão. No seu interior é posicionada a malha de filamentos de tungstênio. Em sua parte inferior tem-se o porta-substrato, que deve ser refrigerado a água ou ar, para evitar superaquecimento. Os substratos são geralmente pastilhas de silício. Ainda há os condutos de entrada e saída de ar para a bomba à vácuo. A Figura 3b ilustra o interior do reator utilizado neste estudo. Mais detalhes sobre sua operação e demais equipamentos envolvidos na obtenção das amostras são descritos no Capítulo 3 “Materiais e Métodos”.

Figura 3 - (a) Desenho esquemático do reator de filamento quente. (b) Reator de filamento quente do Centro de Energias Renováveis - UNESP/FEG.



Fonte: (BARROS *et al.*, 2005).

Fonte: Autora.

2.1.3 Aplicações

O diamante sintético possui características semelhantes ao diamante natural, e muito interessantes para o setor industrial, o que o torna adequado para diversas áreas. Barros *et al.* (2005) elencam as principais áreas e aplicações:

- i) mecânicos, devido à sua alta dureza, condutividade térmica e força de flexão;
- ii) eletrônicos, opto-eletrônicos, ópticos e espaciais, devido à sua alta condutividade térmica, baixa constante dielétrica, alta temperatura de operação, bom isolamento elétrico e boa transparência óptica;
- iii) médicos, devido à inércia química e baixo coeficiente de fricção;
- iv) eletroquímicos, devido ao seu caráter semicondutor quando dopado, alta resistência química.

2.1.4 Escolha do substrato

O silício é um dos principais elementos utilizados como substrato para a obtenção do diamante sintético, dada suas características de elevado ponto de fusão e coeficiente de dilatação térmica próxima do diamante na temperatura de reação.

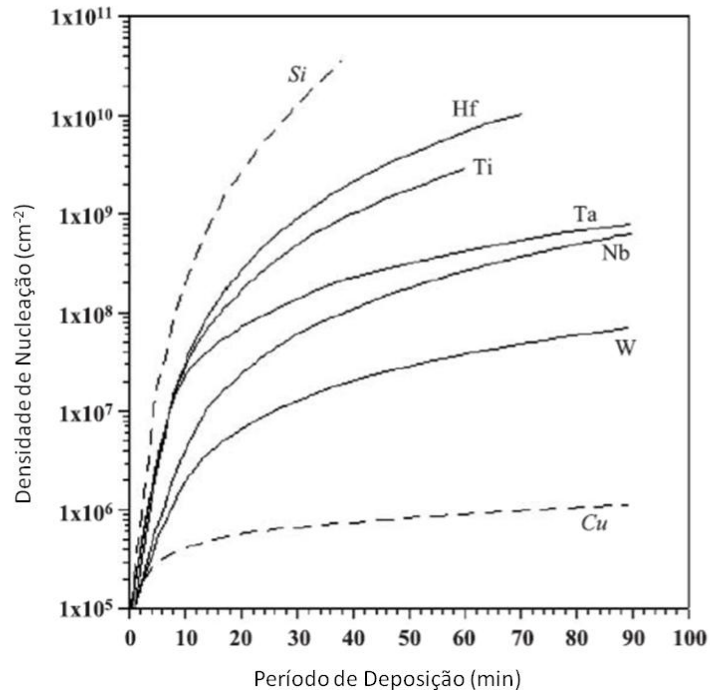
Barros *et al.* (2005) alertam que os principais parâmetros a serem considerados na escolha do substrato são o parâmetro de rede e/ou o coeficiente de dilatação térmica, porque estes fatores facilitam na obtenção de um filme aderente e de boa qualidade. Os autores ainda comentam que dentre os principais elementos utilizados como substratos estão o silício, tungstênio, molibdênio, titânio, grafite, carbono vítreo, liga Ti6Al4V, irídio e o nióbio.

Já nos anos 90, o estudo desenvolvido por Yugo *et al.* (1990 *apud* WOLTER *et al.*, 2004) evidenciou que a polarização do substrato acarreta positivamente na nucleação do diamante. O pré-tratamento mais convencional para promover a nucleação envolve a utilização de materiais diamantados, causando arranhões. Muitos estudos ainda estão sendo realizados na busca de explicações sobre as variáveis que envolvem a nucleação, como a interferência de diferentes tamanhos de grãos e diferentes materiais. Sabe-se no entanto, que materiais diamantados, que permitem a presença de cadeias tetraédricas são os que apresentam os melhores resultados (WOLTER *et al.*, 2004).

O substrato de silício tem se mostrado o mais econômico e tem apresentado bons rendimentos se comparado a outros elementos, como ilustra o gráfico da Figura 4. Além de

estar disponível em diferentes tamanhos, contribuindo para sua viabilidade econômica (WOLTER *et al.*, 2004).

Figura 4 - Densidade de nucleação em função do tempo de polarização para vários metais refratários em comparação com silício e cobre.



Fonte: (WOLTER *et al.*, 2004).

2.1.5 Métodos de caracterização do diamante sintético

De acordo com Barros *et al.* (2005) muitas técnicas podem ser usadas para a caracterização morfológica e estrutural dos filmes de diamante dopado, individualmente ou em conjunto com outras. Cada técnica contempla um tipo específico de análise e as mais comuns são:

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou do inglês *scanning electron microscopy* (SEM), utilizada para investigar a morfologia superficial;
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (“*transmission electron microscopy*”, TEM), possui maior resolução que a técnica MEV e é usada para análises de morfologia e estrutura dos filmes, detectando defeitos da rede;
- Microscopia de Força Atômica (“*atomic force microscopy*”, AFM), usada para avaliar a morfologia superficial;

- Microscopia de Varredura por Tunelamento (“scanning tunneling microscopy”, STM), produz imagens de alta resolução da morfologia superficial dos filmes, em escala atômica, sendo também usada para estudar propriedades eletrônicas locais;
- Espectroscopia Eletrônica Auger (“Auger electron spectroscopy”, AES), utilizada na determinação da composição química superficial e interfacial, e na análise de traços de elementos;
- Espectroscopia de Espalhamento Raman, investiga a microestrutura dos filmes, identificando a presença de ligações sp^2 em seu interior, fornecendo dados para estudo de estresse intrínseco, causado pela incorporação do agente dopante na rede cristalina do diamante;
- Difração de Raios-X (“X-ray diffraction”, XRD), usada para investigar a orientação cristalina, composição e estrutura dos filmes;
- Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (“X-ray photoelectron spectroscopy”, XPS), permite a determinação da composição e estrutura dos filmes na região próxima à superfície;
- Espectrometria de Massa de Íon Secundário (“Secondary ion mass spectrometry”, SIMS), permite a determinação quantitativa do agente dopante e sua distribuição espacial na região próxima à superfície dos filmes.
- Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), capta o fóton em Raios-X emitido pelo átomo ao retornar ao seu estado inicial depois de ter recebido excitação por um elétron primário. Cada elemento químico possui energias de fótons características, o que permite sua identificação.

No presente estudo optou-se em utilizar as técnicas de Microscopia óptica, para avaliação preliminar da morfologia, Microscopia Eletrônica de Varredura, por esta apresentar dados da morfologia superficial com um nível maior de detalhes, a Difração de Raios-X e EDX porque estas técnicas apresentam dados quanto à orientação cristalina e a composição do filme formado e também a técnica de Espectroscopia de Espalhamento Raman, por este investigar as ligações iônicas e complementar a investigação acerca do material obtido, permitindo identificar a presença do diamante.

2.2 MATERIAIS EMPREGADOS PARA COMPARAÇÃO DE TROCA DE CALOR COM O FILME DE DIAMANTE CVD

Neste item é apresentada a justificativa do porque utilizou-se o silício, o cobre e o alumínio como amostras comparativas ao diamante sintético na parte experimental deste estudo. Em suma, o silício foi avaliado por ser o substrato que recebe o filme no reator de filamento quente, e por essa razão houve a necessidade de conhecer o comportamento do silício sem a cobertura do diamante como trocador de calor. Os outros dois materiais são mais utilizados comercialmente como trocadores de calor, e portanto, era necessário avaliar se o trocador de calor de filme de diamante apresentava características peculiares diferentes em relação a estes.

Apesar de apresentar maior condutividade se comparado ao Cobre e Alumínio, estes dois metais são mais utilizados comercialmente como condutores. Chen *et al.* (2008) apontam três principais motivos para isso: Primeiro, o fato destes serem mais baratos que o diamante. Segundo, eles são mais fáceis de serem conformados em estruturas desejáveis a um baixo custo. E terceiro, o diamante apresenta dificuldades de conformação em formas desejadas. Atualmente, os filmes finos de diamante são possíveis graças as técnicas de crescimento dos cristais de diamante.

A utilização do diamante sintético como trocador de calor foi apresentada pelo Prof. Dr. Teófilo Miguel de Souza (2008), orientador deste estudo, em sua Tese de Livre-Docência, apresentando resultados promissores que embasaram as ideias de aplicar tal material como trocador de calor no presente estudo.

2.2.1 Características de condução térmica dos materiais empregados

Dentre as aplicações do diamante sintético está a utilização como trocador de calor. De acordo com Souza (2008), o filme de diamante CVD pode ter o valor da condutividade térmica até cinco vezes superior ao do cobre e de dez vezes a do alumínio, como por ser verificado na Tabela 2. Esta constatação inspirou o presente estudo visando a aplicação do filme de diamante como trocador no conjunto condensador de vapor.

Na Tabela 2 são apresentadas as principais propriedades dos materiais utilizados como trocadores de calor neste estudo, quais sejam: Diamante CVD, silício, cobre e alumínio. Os valores apresentados são relativos à temperatura ambiente.

Tabela 2 - Propriedades dos materiais utilizados como trocadores de calor a 20 °C.

Material	Filme de diamante CVD	Silício	Cobre	Alumínio
Coefficiente de emissividade	0,02	0,25	0,03	0,05
Condutividade térmica do material $-\lambda$ (W/m °C)	500 - 2000	150	360	210
Coefficiente de dilatação térmica ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	0,80	4,15	4,50	4,90
Massa específica (g/cm^3)	3,52	2,33	8,90	2,70

Fonte: (SOUZA, 2008), grifo da autora.

Ainda segundo Souza (2008) a condução térmica é o fenômeno de transferência de calor entre a região de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura em uma substância. A propriedade que caracteriza essa habilidade de um material em transferir calor é a condutividade térmica (λ).

Sendo q o escoamento de calor por unidade de tempo e por unidade de área perpendicular à direção do escoamento, λ a condutividade térmica e dT/dx o gradiente de temperatura através do meio de condução e as unidades para q e λ são W/m^2 e $\text{W}/\text{m.K}$, respectivamente, o escoamento de calor por unidade de tempo e por unidade de área, pode ser representado pela Equação (1) (CALLISTER, 2006; SOUZA, 2008).

$$q = -\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right) \quad (1)$$

Souza (2008) ressalta que a Equação (1) é válida para situações em que o escoamento de calor não se altera ao longo do tempo, ou seja, em regime estacionário. O sinal negativo na expressão indica que a direção do escoamento parte da região mais quente para a região mais fria, ou seja, diminui ao longo do gradiente de temperatura.

Souza (2008) explica que há duas formas de transporte de calor em materiais sólidos, através das ondas de vibração do retículo cristalino, denominados fônons, e através dos elétrons livres, embora ambas ocorram simultaneamente em geral uma das formas é predominante. A forma de condução predominante no diamante é dada por fônons, enquanto para o alumínio e o cobre a condução se dá por elétrons livres.

O estudo desenvolvido por Wolter *et al.* (2004) avaliou a relação entre a condutividade térmica e a disposição dos grãos de diamante. O resultado comprovou que filmes com grãos orientados apresentam maiores valores de condutividade térmica se comparado aos filmes formados por grãos sem orientação.

Gu *et al.* (1997), afirmam que o diamante é o material que apresenta a maior condutividade térmica, com 20 W / K cm, enquanto o cobre apresenta 4 W / K cm. Porém o alto custo deste material inviabiliza sua aplicação comercial em larga escala. Neste sentido o filme de diamante CVD aparece como uma alternativa viável apresentando vantagens no preço e em tecnologia.

Devido a alta condutividade térmica, o filme de diamante apresenta alto decréscimo de temperatura em pequeno espaço, quando este recebe um ponto de choque por exemplo. Esta experiência foi realizada por Pailthorpe *et al.* (1998) e demonstra que em espaço de 1,4 nm a temperatura decai de forma exponencial, partindo de 60000 K e atinge 300 K em um período de tempo de cerca de 2,67 ps.

2.2.2 Silício

O silício é um elemento da família IV A, portanto de valência IV, um semimetal termicamente estável em temperaturas de até 400 K. É o segundo elemento mais abundante da natureza, ficando atrás apenas do oxigênio e ocupa cerca de 25% da crosta terrestre (SOUZA, 2008).

Naturalmente é encontrado nas rochas e nos minérios de quartzo, feldspato e mica. O silício não é encontrado livre na natureza. O composto mais característico do silício é o dióxido de silício (SiO₂). Ele é obtido através de processo industrial resultando o silício cristalino ou amorfo (SOUZA, 2008).

O silício amorfo é um pó de cor marrom. O silício cristalino é uma substância de cor negra, frágil, quebradiça, de brilho metálico, como é possível verificar na Figura 5, quimicamente muito reativo e tem a camada de valência completa com 8 elétrons. A sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada (CFC) tipo diamante. O que contribui para a epitaxia do filme formado sobre ele.

Sua temperatura de fusão é de 1415 °C. Tem uma resistividade de 63000 ohms.cm a 20 °C. A condutividade térmica é 150 W/m °C. O coeficiente de dilatação térmica linear é $4,15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a 20 °C (DAVIS, 1993).

Figura 5 - Silício cristalino.



Fonte: (DONSOL, 2016).

Na presença do ar, ele se oxida, recobrando-se com uma fina camada de óxido. Elevando-se a temperatura, o silício reage com diversos elementos como o hidrogênio e o carbono. Na temperatura típica de deposição do filme de diamante, 800 °C, o silício e o filme de diamante CVD apresentam o mesmo coeficiente de dilatação térmica. Este é um dos motivos que o levam a ser utilizado como substrato para deposição (SOUZA, 2008).

2.2.3 Cobre

O cobre é um elemento da família IB, chamado metal de transição, por possuir um nível *d* incompleto em sua camada de elétrons pode formar cátions. É um metal de cor característica, avermelhada, como pode ser verificado na Figura 6, e utilizado pelo homem desde os primórdios como material para ferramentas, a partir da Idade do Cobre.

Figura 6 - Pepita de cobre.



Fonte: (PORTAL DO GEOGRAFO, 2016).

Devido sua facilidade de extração em rochas o cobre metálico foi utilizado pelo homem antes do ferro, por requisitar menores temperaturas de extração. Entretanto a maior parte do

cobre está na forma de sulfetos e é normalmente extraído por processo pirometalúrgico (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

O método de purificação do cobre segue basicamente a seguinte ordem, primeiramente o minério de cobre com altos teores de enxofre é concentrado e em seguida é convertido em um líquido imiscível, chamado mate de cobre. É injetado oxigênio no mate, ocorrendo a oxidação dos sulfetos, restando o cobre ainda impuro, com uma concentração de cerca de 98,5%. Finalmente há a purificação por processo eletrolítico (ASKELAND e PHULÉ, 2008). De acordo com Souza (2008) o cobre é um material com boas características térmicas, mas é um material com custo elevado, devido a todo este processo envolvendo sua purificação.

Sua estrutura cristalina é do tipo cúbica de face centrada (CFC), sua condutividade elétrica à temperatura ambiente é da ordem de $6,0 \times 10^7 \text{ (ohm.m)}^{-1}$, ficando atrás apenas da prata, que possui condutividade elétrica de $6,8 \times 10^7 \text{ (ohm.m)}^{-1}$, sua temperatura de fusão é de 1085 °C, seu coeficiente de dilatação térmica é de $17,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (20 °C) e o coeficiente de condutividade térmica é de 398 W/ m °C (CALLISTER, 2007).

O cobre puro é tão macio e dúctil que é difícil de ser usinado, apresentando uma capacidade quase ilimitada para ser trabalhado a frio. Além disso, é altamente resistente à corrosão em diversos ambientes, incluindo a atmosfera ambiente, água do mar, e alguns produtos químicos industriais.

Cobre e ligas à base de cobre, por possuírem uma combinação desejável de propriedades físicas, têm sido utilizados em toda uma variedade de aplicações desde a antiguidade. Muitas propriedades mecânicas são melhoradas quando se associa o cobre a outros metais formando ligas (CALLISTER, 2007).

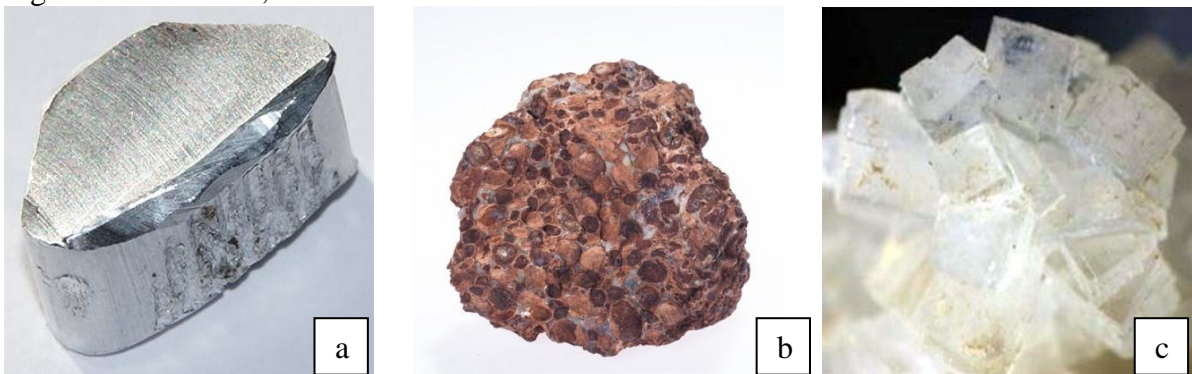
As ligas mais comuns são o latão, cuja composição contém até 35% de zinco, possui uma estrutura cristalina do tipo CFC, apresentando aspecto macio, maleável, e facilmente trabalhado a frio. A liga de bronze com pouco teor de estanho apresenta uma estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado (CCC), ordenada e é mais dura e mais resistente se comparada ao latão.

Outra importante liga de cobre é a liga de berílio, que possui entre 1,0 e 2,5% em peso deste elemento. Esta liga passa por tratamento térmico e possui uma combinação notável de propriedades, como por exemplo, alta resistência à tração, na ordem de 1400 MPa, excelentes propriedades elétricas e de corrosão e resistência ao desgaste quando devidamente lubrificado. Suas aplicações em aviões a jato incluem rolamentos do trem de pouso, buchas, molas. Além de outras aplicações, como por exemplo, instrumentos cirúrgicos e odontológicos (CALLISTER, 2007).

2.2.4 Alumínio

O alumínio é um elemento da família IIIA, que portanto possui 3 elétrons em sua última camada atômica, por essa razão tem tendência em formar cátions. É um metal de coloração branco-prateada, conforme ilustra a Figura 7a. Não é encontrado de forma livre na natureza. Sua obtenção é dada a partir do mineral bauxita e criolita, Figuras 7b e 7c, respectivamente, que fundidos formam o alumínio. É o terceiro elemento mais abundante na crosta, constituindo cerca de 8% de sua composição.

Figura 7 - Alumínio, bauxita e criolita.



Fonte: (a) PORTAL DO GEOGRAFO, (2016); (b) INFOESCOLA (2016); (c) MINERALESWEB (2016).

Sua estrutura cristalina é do tipo cúbica de face centrada (CFC), sua condutividade elétrica à temperatura ambiente é da ordem de $3,8 \times 10^7 \text{ ohm.m}^{-1}$, sua temperatura de fusão é de $660 \text{ }^\circ\text{C}$, seu coeficiente de dilatação térmica é de $23,8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) e o coeficiente de condutividade térmica é de $247 \text{ W/m }^\circ\text{C}$ (CALLISTER, 2007).

O alumínio e suas ligas são caracterizados por uma densidade relativamente baixa ($2,7 \text{ g/cm}^3$, em comparação com $7,9 \text{ g/cm}^3$ do aço), alta condutividade elétrica e térmica, e uma alta resistência à corrosão em determinados ambientes comuns, incluindo a atmosfera ambiente. Muitas destas ligas são facilmente formadas por virtude da elevada ductilidade; esta característica é evidenciada pela folha fina de alumínio, em que o material relativamente puro pode ser laminado. Uma vez que o alumínio tem uma estrutura de cristal da CFC, a sua ductilidade é mantida mesmo em temperaturas muito baixas. Um dos limitantes para sua utilização é o baixo ponto de fusão que restringe seu uso a algumas aplicações que exigem altas temperaturas (CALLISTER, 2007).

Por ser altamente dúctil, sua utilização na forma de ligas aumenta sua resistência mecânica, porém reduz sua resistência à corrosão. Algumas das aplicações mais comuns

incluem a utilização em peças estruturais de aeronaves, latas de bebidas, carrocerias e peças automotivas (blocos de motor, pistões) (CALLISTER, 2007).

Há aplicações de ligas de alumínio e outras ligas de baixas densidades, como por exemplo, ligas de magnésio e as ligas de titânio como materiais de engenharia para o transporte, visando a redução no consumo de combustível. Uma característica importante destes materiais é resistência específica, que é quantificada pela razão entre a massa específica e a resistência à tração do material (CALLISTER, 2007).

De acordo com Souza (2008) o alumínio é um bom material do ponto de vista térmico, sendo um dos materiais mais utilizados na fabricação de dissipadores, de custos compatíveis, mas com propriedades térmicas inferiores às do cobre.

Outro aspecto relevante do alumínio está na sua capacidade de reciclagem. Toda vez que é possível aproveitar um material de forma reciclada poupa-se o meio ambiente quanto a extração de matéria-prima primária, recursos hídricos e energia. Callister (2007) aponta que no processo de reciclagem do alumínio consome-se 28 vezes menos energia que se comparado ao refino do minério natural.

As ligas de alumínio são muito resistentes à corrosão e conseqüentemente não são biodegradáveis. Felizmente, elas podem ser recicladas, e o fato de não sofrerem facilmente degradação, torna seu processo de recuperação mais eficaz. Os principais setores que empregam alumínio reciclado são a indústria de bebidas, em suas latas, e o setor automobilístico (CALLISTER, 2007).

2.3 MÓDULO PELTIER

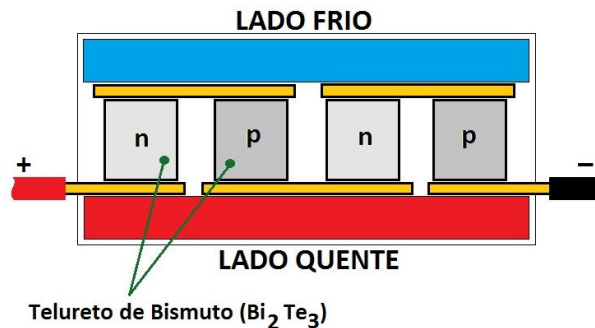
O módulo Peltier, ou módulo termelétrico, é um dispositivo composto por uma liga metálica semicondutora, geralmente constituída de bismuto e telureto, envolto por pastilhas cerâmicas, como ilustra a Figura 8. Ele funciona pelos princípios Peltier, quando utilizado para resfriamento, ou pelo princípio de Seebeck, quando utilizado para fins de geração de energia elétrica (CAMARGO; BOTAN, 2014).

O efeito Seebeck foi observado pela primeira vez pelo físico Thomas Johann Seebeck, em 1821, quando ele estava estudando o fenômeno termelétrico. Ele consiste na produção de energia elétrica entre dois semicondutores quando submetidos a uma diferença de temperatura. O calor é bombeado para um dos lados e rejeitado a partir do lado oposto. Uma corrente elétrica é produzida, proporcional ao gradiente de temperatura entre os lados quente e frio. O diferencial de temperatura entre o conversor de corrente contínua produz uma carga

produzindo uma diferença de tensão de saída e uma corrente nos terminais. Não há nenhum processo de conversão de energia intermediária. Por esta razão, este tipo de geração é classificado como de conversão de energia direta (CAMARGO; OLIVEIRA, 2011).

Já o efeito Peltier, foi descoberto em 1834, por Jean Charles Athanase Peltier. E consiste na diferença de temperatura quando uma corrente elétrica flui na junção de dois materiais semicondutores de propriedades diferentes. No módulo termelétrico é possível observar que um dos seus lados passa a absorver calor (lado frio) enquanto o outro é aquecido (CAMARGO; OLIVEIRA, 2011).

Figura 8 - Desenho esquemático do módulo termelétrico.



Fonte: (ZEBIO, 2016).

Dentre as principais aplicações dos módulos termelétricos estão equipamentos utilizados em áreas militares, médicas, industriais, científicas e de telecomunicações. Os dispositivos termelétricos oferecem várias vantagens sobre outras tecnologias, como por exemplo, a ausência de componentes móveis, o que resulta em um aumento da confiabilidade, redução de manutenção e um aumento da vida útil do sistema. Sua modularidade permite a aplicação em diversas áreas, já que facilmente pode-se aumentar a utilização dos dispositivos de acordo com a demanda do sistema. Além disso, a ausência de fluídos refrigerantes torna-o um elemento ainda mais amigável ao meio ambiente, já que não apresenta este passivo e não emite qualquer poluente durante sua operação. (CAMARGO; OLIVEIRA, 2011).

2.4 PSICROMETRIA

A condensação consiste na transformação de estado físico, do gasoso ao líquido, também chamado de liquefação. Este processo ocorre de maneira exotérmica, ou seja, há perda de calor, ou energia, para o ambiente onde ele ocorre.

Para que a água em estado de vapor passe para o estado líquido é necessário que perca calor latente ao ambiente até que atinja a temperatura de ponto de orvalho. De acordo com Wallace e Hobbs (2006), o calor latente de condensação é de $-2,25.10^6 \text{ J. kg}^{-1}$, o sinal negativo indica que esta energia deve ser retirada.

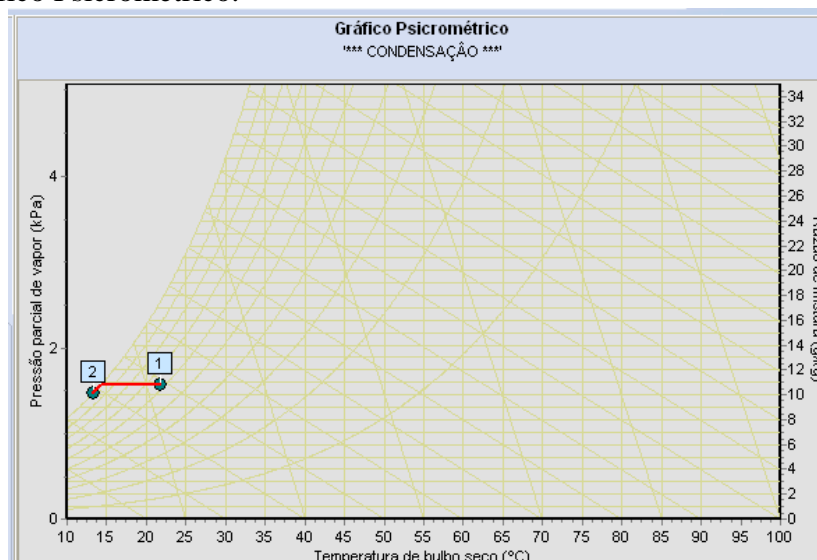
De acordo com Camargo (2009), a temperatura de ponto de orvalho (T_{po}) corresponde a temperatura pela qual o vapor de água presente no ar inicia sua condensação em um processo de resfriamento isobárico. A definição da T_{po} se faz importante para estudos desumidificadores, pois é neste ponto que há a saturação do vapor de água no ambiente, viabilizando a condensação.

Desta forma, com uma parcela de ar encontrando uma superfície suficientemente fria, com temperatura correspondente ao seu Ponto de Orvalho, o vapor de água presente nesta parcela tenderá a se condensar. Para obter tal redução de temperatura, é proposto no presente trabalho a utilização de módulos termelétricos.

A T_{po} varia de acordo com a temperatura de bulbo seco (T_{bs}) e a Umidade Relativa (UR) do ambiente. Para determinação da T_{po} em determinado local e instante, é necessário o conhecimento destes dois parâmetros e a consulta em uma carta psicrométrica.

Durante a execução dos ensaios experimentais foi utilizado o *software* Grapsi para cálculos psicrométricos, tornando-se mais rápida a determinação da T_{po} para ajuste no equipamento. Este programa foi desenvolvido pela Universidade Federal de Viçosa e está disponível para *download* na internet em: <http://evandro.eng.br/grapsi.html>. A Figura 9 ilustra a carta psicrométrica do software Grapsi.

Figura 9 - Gráfico Psicrométrico.



Fonte: autora.

O programa utiliza uma série de equações estabelecidas a partir de informações validadas pela *American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers*, com adaptações para que os resultados fossem expressos de acordo com o Sistema Internacional de Unidades (SI).

O *software* fornece uma série de parâmetros como pressão de saturação do vapor de água, razão de mistura, entalpia, entre outros a partir de dados conseguidos facilmente através de instrumentos mais simples, como por exemplo, temperatura de bulbo seco (Tbs), temperatura de bulbo molhado (Tbm), umidade relativa (UR), sendo necessária a entrada de pelo menos dois dados para que seja possível iniciar os cálculos pelo programa.

A pressão de saturação do vapor de água é um importante parâmetro, já que a partir dele é estimada a maioria das outras propriedades psicrométricas (MELLO, 2011). Para este parâmetro o programa utiliza duas equações, ambas sugeridas por Wilhelm em 1976 *apud* Mello (2011), sendo a Equação (2) para temperaturas ambientes entre -40 °C e 0 °C com erro máximo de 0,12%. As Equações (2) a (8) foram obtidas de Mello (2011):

$$\ln(PVs) = \exp \left(24,2779 - \frac{6238,64}{T + 273,15} - 0,344438 \ln(T + 273,15) \right) \quad (2)$$

Onde:

PVs = Pressão de saturação do vapor [kPa]

T = temperatura [°C]

A Equação (3) prevalece para faixa de temperatura entre 0 °C e 120 °C, possui um erro máximo de 0,063 %, e foi utilizada nos procedimentos deste estudo.

$$\begin{aligned} \ln(PVs) = \exp \left(\frac{-7511,52}{T + 273,15} + 89,63121 + 0,02399897 (T + 273,15) \right. \\ \left. - 1,1654551 \times 10^{-5} (T + 273,15)^2 - 1,2810338 \times 10^{-8} (T + 273,15)^3 \right. \\ \left. + 2,0998405 \times 10^{-11} (T + 273,15)^4 - 12,150799 \ln(T + 273,15) \right) \end{aligned} \quad (3)$$

As equações para cálculo da razão de mistura (R), pressão de vapor (PVs) e volume específico (Ve) são baseadas nas leis dos gases perfeitos e no conceito clássico de umidade relativa (UR) e grau de saturação. A Equação (4) expressa a razão de mistura (R):

$$R = \frac{(2501 - 2,41T_{bm})R_s - 1,006 (T_{bs} - T_{bm})}{2501 + 1,775T_{bs} - 4,186T_{bm}} \quad (4)$$

Onde:

R = razão de mistura [g vapor de água / g ar seco]

T_{bm} = temperatura de bulbo molhado [°C]

T_{bs} = temperatura de bulbo seco [°C]

R_s = razão de mistura a pressão de saturação [g vapor de água / g ar seco]

A pressão parcial de vapor é dada pela Equação (5):

$$P_v = \frac{P_{atm} \times R}{0,622 + R} \quad (5)$$

Onde:

P_v = pressão parcial de vapor [kPa]

P_{atm} = pressão atmosférica [kPa]

O volume específico é dado pela Equação (6):

$$V_e = \frac{0,28705 (T + 273,15)}{P_{atm}} (1 + 1,6078R) \quad (6)$$

Onde:

V_e = volume específico [m³ / kg de ar seco]

A entalpia é fornecida através da Equação (7) , cujo erro não ultrapassa 5 J/g na faixa de temperatura entre -50 °C e 40 °C.

$$h = 1,006T + R(2501 + 1,775T) \quad (7)$$

Onde:

h = entalpia específica do ar [kJ / kg]

Para o cálculo da T_{po} é utilizada a Equação (8), proposta por Zolnier em 1994 *apud* Melo (2011):

$$T_{po} = \frac{186,4905 - 237,3 \log_{10}(10 P_v)}{\log_{10}(10 P_v) - 8,2859} \quad (8)$$

Onde:

T_{po} = temperatura de ponto de orvalho [°C]

2.5 TÉCNICAS ALTERNATIVAS DE OBTENÇÃO DE ÁGUA

Ainda há poucos trabalhos desenvolvidos que apresentem como proposta uma nova alternativa para obtenção de água, principalmente no que diz respeito a condensação do vapor de água atmosférico. Geralmente são analisadas formas de tratamento de efluentes líquidos como forma de prover água para abastecimento.

A utilização de módulos termelétricos para obtenção de superfície fria para condensação tem caráter inovador e ainda pouco explorado. Outro caráter inovador deste estudo consiste na utilização de filmes de diamante como trocadores de calor, por ser este um material de engenharia sustentável, já que utiliza o metano, importante Gás de Efeito Estufa (GEE), na composição do filme de diamante CVD.

Dentre as principais fontes alternativas de abastecimento baseados no princípio da condensação tem-se a condensação de nuvens, ou “*camanchaca*”, no Chile, cujo o método é o principal responsável por zonas de reflorestamento em pleno deserto do Atacama, onde são utilizadas redes de condensação, chamadas “*atrapaniebla*”, dispositivo ilustrado pela Figura 10 (G1, 2014; ABREU; SILVA, 2014).

Figura 10 - *Atrapaniebla*, dispositivo de condensação de nuvens no Chile.



Fonte: (G1, 2014).

Outra justificativa de aplicação do condensador de vapor atmosférico é como um equipamento alternativo aos dessalinizadores, tanto para o uso laboratorial, como para

fornecimento de água doce, seja em uma plataforma *off-shore*, ou como dessalinização da água salobra subterrânea do Nordeste brasileiro.

2.5.1 Processo de dessalinização

O processo de dessalinização consiste em retirar os sais contidos em uma água salgada ou salobra tornando-a doce. Porém, para o consumo humano, é necessário que a água contenha certa quantidade de sais minerais essenciais para saciar a sede e não causar disfunções digestivas. Então, no caso de dessalinização para abastecimento, é necessário que antes da distribuição, ocorra inserção desses sais essenciais.

As técnicas mais inovadoras tem apresentado materiais de alta tecnologia, no que diz respeito à aplicação de nanomateriais, por exemplo o grafeno, como filtros para retenção dos solutos (WANG *et al.*, 2012). De acordo com Saliby *et al.* (2009), a purificação da água utilizando tecnologias de nanofiltração, ou adsorção e degradação catalítica, só tem se tornado possíveis com os avanços e descobertas na física quântica.

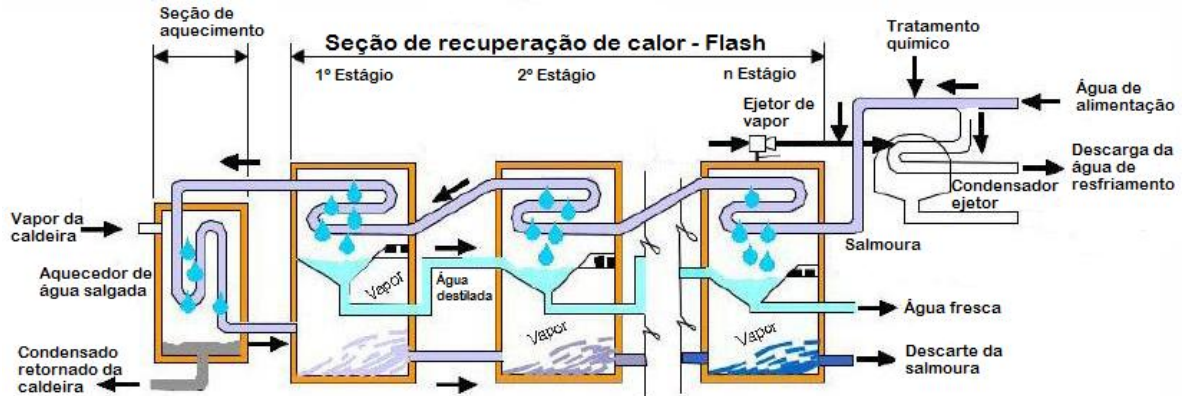
Com o avanço da nanotecnologia e aplicação desta no tratamento de águas salobras, ou de descarte, a segurança de abastecimento será garantida para centenas de comunidades ao redor do mundo. A utilização da nanofiltração já é uma realidade para o abastecimento de comunidades rurais na África do Sul (SALIBY *et al.*, 2009).

Existem diversas técnicas de dessalinização, entre as principais destacam-se: *Multi-Stage Flash* (MSF), *Multiple Effect Distillation* (MED) e a Osmose Reversa.

2.5.1.1 *Multi-Stage Flash* (MSF)

A técnica MSF consiste em no processo de condensação da água salgada em multiestágios, envolvendo altas pressões e temperaturas. Por ocorrer de forma rápida, dá-se o nome de Flash (EL-NASAR, 2009). O esquema de funcionamento pode ser verificado na Figura 11.

Figura 11 - *Multi-Stage Flash (MSF)*.



Fonte: (LAUBSCHER, 2011). Adaptado por Waleska Freitas da Silva.

Esta técnica é utilizada para garantir o abastecimento em Jubail, na Arábia Saudita, como ilustra a Figura 12. A planta tem capacidade de fornecer 2.500 m³/dia de água doce. Saliby *et al.* (2009) ressaltam que a técnica não é viável para plantas pequenas, com vazões menores que 20 m³/dia. Este tipo de planta pode gerar energia elétrica se associada à uma turbina à vapor por ciclo combinado.

Figura 12 - Usina de dessalinização em Jubail, Arábia Saudita.



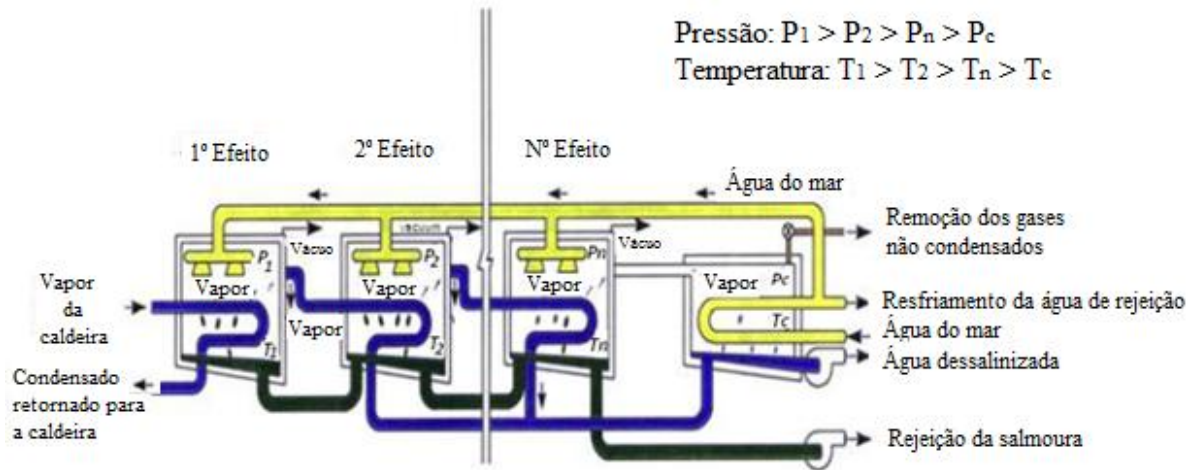
Fonte: (ENGENHARIA QUÍMICA, 2017).

2.5.1.2 *Multiple Effect Distillation (MED)*

O MED tem origem do *Multi-Effect Boiling (MEB)*, que foi o primeiro processo de dessalinização de água do mar, consiste em ebulir a água do mar em tubos submersos. O MED mantém a característica de ebulição, porém as plantas são instaladas no continente e trabalham numa escala maior de vazão, cerca de 20.000 m³/dia (EL-NASAR, 2009).

No MED o processo de vaporização é produzido por flash e por evaporação, sendo que a maior parte do condensado é produzido por evaporação. O fato de contar com recirculação colabora com a economia de energia no processo de bombeamento. A Figura 13 mostra o esquema deste tipo de processo.

Figura 13 - *Multiple Effect Distillation (MED)*.

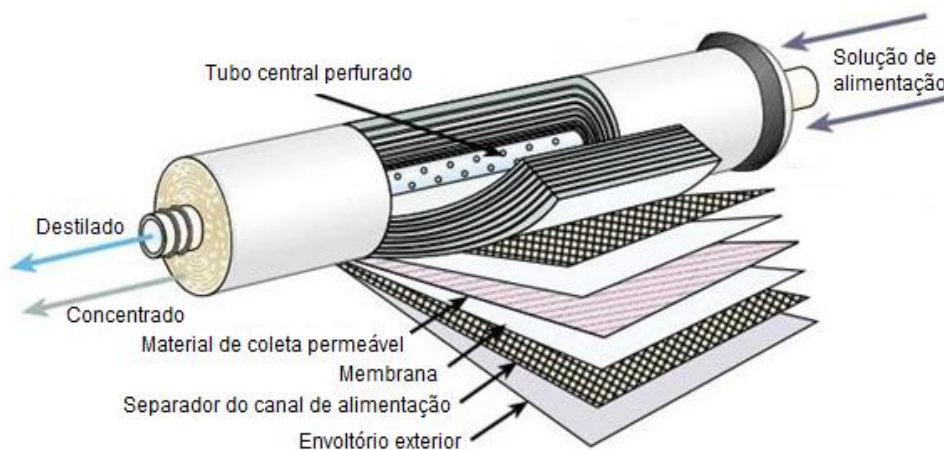


Fonte: (LAUBSCHER, 2011). Adaptado por Waleska Freitas da Silva.

2.5.1.3 Osmose Reversa

Na osmose reversa, ou inversa, como alguns autores citam, a água salgada passa por um conjunto de membranas, sob pressão, por isso a razão do nome, pois de forma adiabática a água tende a ficar onde há maior presença de solutos. A Figura 14 ilustra este tipo de processo.

Figura 14 - Osmose Reversa.



Fonte: (GUERREIRO, 2008). Adaptado por Waleska Freitas da Silva.

De acordo com El-Nasar (2009) o consumo de energia no processo está diretamente ligado a quantidade de sais e outras impurezas presentes na água. E a eficiência do sistema está relacionada a capacidade da membrana em reter partículas. Os estudos para melhoria deste tipo de técnica visam aumentar a capacidade de retenção das membranas, envolvendo principalmente a engenharia dos materiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos metodológicos classificam este estudo como qualitativo, já que se pretende com os recursos utilizados avaliar quais dos materiais empregados é o melhor trocador de calor para a aplicação proposta. Além de se realizar uma avaliação qualitativa do filme de diamante CVD através das análises de caracterização de filmes finos.

Há ainda uma abordagem quantitativa, quando realiza-se a medição da espessura do filme, para determinar a taxa de crescimento do filme, este tipo de abordagem se repete ao quantificar a produção de condensado e o consumo de energia, conseqüentemente a definição do custo de operação do reator. Assim sendo, o estudo tem um aspecto quanti-qualitativo da aplicação do diamante CVD como trocador de calor em condensador de vapor.

3.1 OBTENÇÃO DO FILME DE DIAMANTE CVD

Todo o processo de obtenção das amostras de filme de diamante foram realizadas no Laboratório de Diamante CVD, instalado no Centro de Energias Renováveis, da UNESP, *Campus* Guaratinguetá, sob supervisão do Prof. Dr. Teófilo Miguel de Souza, orientador deste estudo.

3.1.1 Preparação do substrato

Como apresentado no Capítulo 2 item 2.1.4, o melhor substrato a ser utilizado para a deposição do filme de diamante CVD é o silício do tipo P-Boro, com orientação cristalina (111), na seção 4 Resultados são apresentados testes que permitiram a definição deste tipo de pastilha.

A preparação consiste, inicialmente, em lixar uma das faces da pastilha de silício, ilustrada pela Figura 15, onde a formação de diamante ocorrerá. Utiliza-se para tal uma lixa d'água A1200 com pasta de diamante para polimento metalográfico (1/4 μ m Tipo S) apoiada em uma base plana. No processo de lixamento as amostras são movimentadas na forma de "8", de modo a cruzar as ranhuras e promover posteriormente a nucleação, como pode-se observar em imagem de microscópio óptico, Figura 16b.

Após obter uma superfície uniformemente polida, deve-se limpar a pastilha em banho de ultrassom com água por dois minutos, em seguida enxaguá-la com álcool etílico e por fim secá-la com ar comprimido. O equipamento de ultrassom utilizado é da marca Odontobrás, modelo 740 D, 127 V.

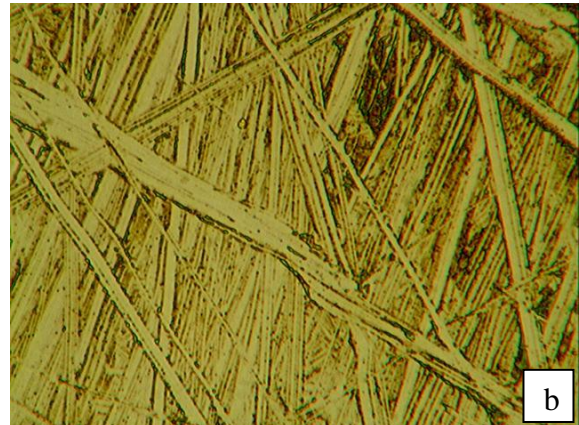
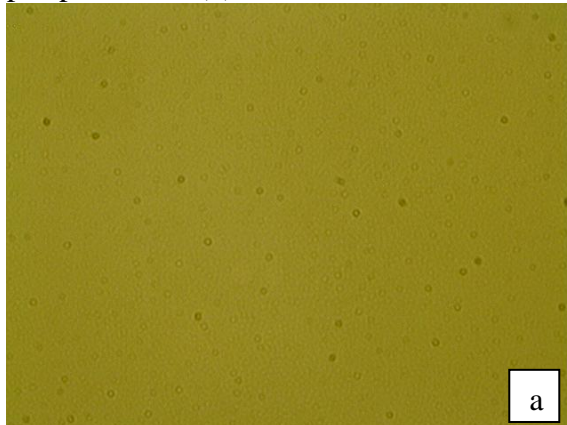
É importante evitar tocar na superfície das amostras com as mãos, pois isso pode deixar marcas de gordura que prejudicarão a nucleação do filme. Finalizado o processo de preparação das amostras, elas podem ser colocadas no reator, conforme Figura 17.

Figura 15 - Superfície de lixamento para preparação do substrato.



Fonte: autora.

Figura 16 - Imagem de microscópio óptico de uma pastilha de silício sem polimento (a) e após polimento (b).



Fonte: autora.

Figura 17 - Substrato de silício colocado no interior do reator, sob os filamentos.



Fonte: autora.

3.1.2 Operação do reator de filamento quente

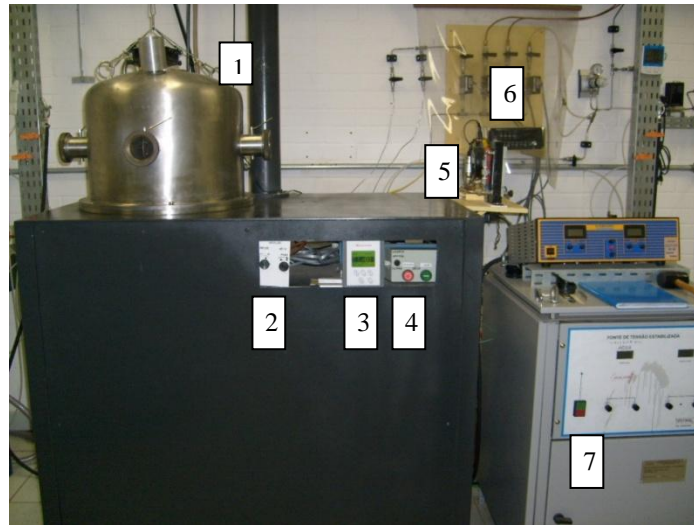
Antes de colocar a amostra no interior do reator, deve-se verificar se este está adequado para o uso. A preparação do reator consiste em limpá-lo e posicionar os filamentos de tungstênio de 0,125 mm de espessura, utilizados como fonte de calor, promovendo a dissociação das moléculas dos gases CH_4 e H_2 em seu interior. Para os experimentos realizados, utilizou-se 10 filamentos de tungstênio, espaçados entre si em 5 ± 1 mm, cobrindo toda a superfície da pastilha, como pode ser verificado na Figura 17.

Para realizar o correto posicionamento da pastilha deve-se, cuidadosamente, colocá-la sob os filamentos com a face polida para cima. A malha de filamentos deve ser fixada a uma altura igual a 6,5 mm em relação ao substrato. É importante acrescentar um segmento de pastilha sob o termopar e colocá-lo em uma de suas extremidades próximo da malha de filamentos, já que isso permitirá a medida da temperatura na superfície de deposição. A distância do termopar para os filamentos é fixada em 5,0 mm.

Após a pastilha ser corretamente posicionada, a cúpula do reator deve ser colocada de forma a encaixar os parafusos de baliza. Para melhor compreensão dos componentes do conjunto reator, observar a Figura 18.

Nesta etapa é importante atentar para sujeiras sobre o *o-ring* ou nas bordas do reator, pois a existência delas pode prejudicar a formação do vácuo no interior do mesmo. Deve-se conferir o posicionamento das válvulas de quebra de vácuo e ajuste de pressão devem estar inicialmente fechadas.

Figura 18 - Conjunto do reator.



Legenda:

- 1 – Cúpula do reator.
- 2 – Válvulas de vácuo e pressão.
- 3 – Display da bomba de vácuo.
- 4 – Botão de acionamento da bomba de vácuo e interruptor da solenoide.
- 5 – Instrumentos de monitoramento, manômetro e display do termopar.
- 6 – Fluxímetro de gases.
- 7 – Fonte de tensão.

Fonte: autora.

Ao fechar a cúpula do reator, a bomba de vácuo deve ser acionada, observa-se então a redução de pressão no *display* frontal. Caso a pressão não diminua para zero ou abaixo disso rapidamente, deve-se verificar o status de todas as válvulas citadas anteriormente. A pressão no interior da câmara deve ser igual ou menor a 6×10^{-02} torr (8,0 Pa).

Uma vez atingido e estabelecido o vácuo, abre-se os registros de alimentação de gases (cilindros externos e válvulas internas). Os gases utilizados são o metano e o hidrogênio, que ficam localizados na parte externa do laboratório, conforme ilustra a Figura 19. Nos medidores mássicos suas vazões devem ser programadas em 3,75 e 196,4 scm, respectivamente. Este procedimento permite encher a câmara com gás até a pressão de trabalho programada de 50 mmHg, aproximadamente 6665,78 Pa. Assim que a pressão na câmara atingir o valor desejado deve-se manter a pressão constante.

Figura 19 - Cilindros de gases metano e hidrogênio.



Fonte: autora.

A circulação de água se faz importante, pois através dela é que se mantém a temperatura adequada no interior do reator. A água passa pela cúpula do reator, que é constituída de parede dupla e absorve o calor. A água quente é direcionada para a parte externa do laboratório, onde o calor é dissipado para o ambiente. A água é reservada em uma caixa d'água onde é bombeada e recirculada para o reator em um circuito fechado.

No momento em que a pressão está próxima da desejada e o sistema de circulação de água já se encontra em funcionamento, liga-se a fonte de tensão contínua. Aumenta-se a tensão de 5 em 5 volts. Sempre que se aumenta a tensão, deve-se acompanhar o aumento de temperatura através do termopar. Recomenda-se não aumentar mais que 5 volts até que a temperatura estabilize em cada etapa, e ao alcançar cerca de 350 °C, deve-se aguardar por volta de 15 minutos para que ocorra a carbetação dos filamentos de tungstênio. Depois desse estágio volta-se a proceder o aumento de tensão como orientado inicialmente até a temperatura atingir 800 °C, ponto a partir do qual se dá o início da reação e a contagem do tempo de duração da deposição.

Durante o período de reação, os filamentos tornam-se incandescentes, devendo-se tomar o cuidado de utilizar lentes protetoras para sua observação. Neste momento é importante acompanhar a situação dos filamentos, pois é comum o rompimento dos mesmos. Antes de ocorrer a ruptura, em alguns casos, eles se deformam e/ou se juntam. A Figura 20 ilustra os filamentos incandescentes no momento da reação.

Figura 20 - Filamentos incandescentes durante a reação.

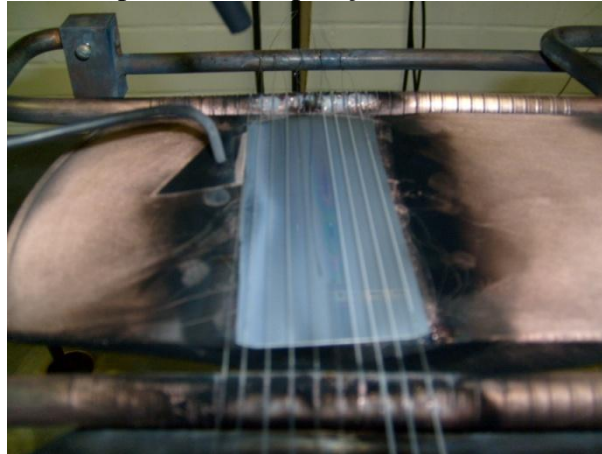


Fonte: autora.

Decorrido o tempo total de deposição desejado, 1 h, 2 h, 3 h, ou mais, o resfriamento será realizado com a diminuição de tensão da fonte de alimentação. A taxa de decréscimo utilizada também é de 5 volts, de modo que é sempre adequado aguardar a temperatura estabilizar antes de baixar a tensão novamente, de forma a evitar a fissura da pastilha pela brusca variação de temperatura. Antes de iniciar a redução da tensão, deve-se desligar toda a alimentação dos gases.

Assim que atingida a tensão igual a 0 volts, desliga-se a fonte de tensão e a bomba de vácuo. A bomba d'água é mantida ligada até o completo resfriamento do reator. Ao alcançar temperaturas inferiores a 100 °C, a bomba d'água e os demais componentes podem ser desligados e libera-se a entrada de ar de modo a quebrar o vácuo do interior do reator. Por fim, é possível abrir o reator e remover a amostra do seu interior. A Figura 21 ilustra uma amostra logo após a reação, ainda no interior do reator. Com a retirada da amostra do reator, ela é avaliada em microscópio óptico.

Figura 21 - Amostra ao final do período de deposição do filme.



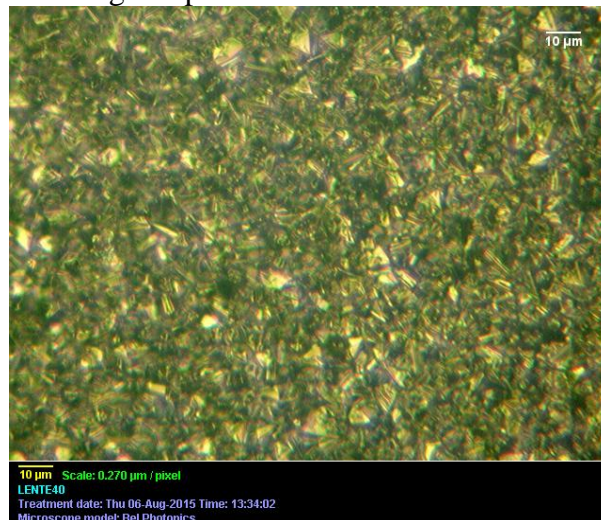
Fonte: autora.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE DIAMANTE

3.2.1 Análise morfológica

Para verificação da formação adequada do filme, utilizou-se microscópio óptico da marca Bel Photonics, com ampliação máxima do equipamento, de 400 vezes. Para captura das imagens, utilizou-se o *software ImageCapture*, um exemplo da imagem obtida é ilustrada pela Figura 22, onde é possível visualizar uma superfície de filme formado após 7 horas de deposição sobre substrato de silício do tipo P-Boro com orientação (111). As demais imagens obtidas são demonstradas no Capítulo 4, “Resultados”, no item 4.3.1.1.

Figura 22 - Imagem da morfologia superficial do filme de diamante.

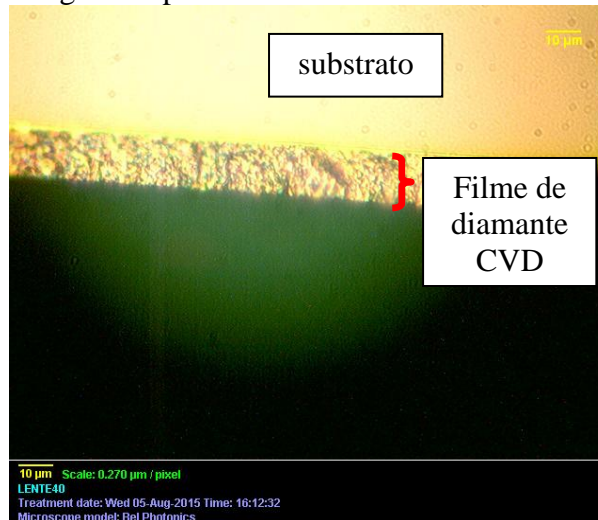


Fonte: autora.

3.2.2 Medida da espessura do filme

Para obtenção da espessura do filme formado em diferentes tempos de deposição, também utilizou-se o microscópio óptico da marca Bel Photonics, com ampliação de 400 vezes, e para medida da espessura utilizou-se o *software ImageJ*. Para que a medida fosse possível, a pastilha de silício coberta de diamante foi quebrada e a medição se deu através do perfil cisalhado, conforme Figura 23. Na imagem, o perfil demonstrado trata-se de um filme formado após 4 horas de deposição sobre substrato de silício do tipo P-Boro com orientação (111).

Figura 23 - Amostra de imagem do perfil do filme de diamante CVD.



Fonte: autora.

3.2.3 Difração de Raios-X

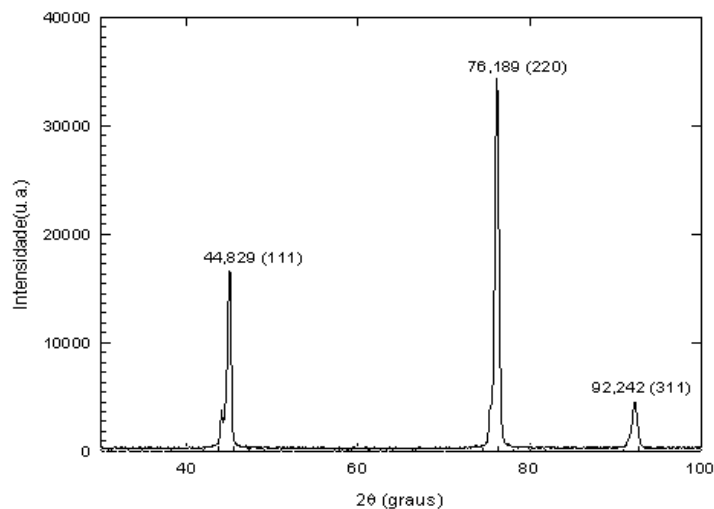
O princípio básico desta técnica está fundamentado na própria microscopia eletrônica de varredura onde um elétron primário colide com um átomo da amostra, provocando a excitação. O átomo excitado decai para seu estado original emitindo um fóton de Raios-X característico. O sinal de Raios-X pode ser selecionado por energia usando-se um detector de dispersão de energia de Raios-X. Esta técnica analítica é denominada espectroscopia de dispersão de energia de Raios-X (GOLDSTEIN *et al.*, 1994).

Cada átomo emite Raios-X após interação com o feixe eletrônico. Cada elemento tem suas energias de fótons muito características, o que permite sua identificação. Além da emissão das linhas características, os espectros de Raios-X apresentam um ruído de fundo

sempre presente, que limita a detecção de sinais fracos e consequentemente a possibilidade de determinação de baixas concentrações de elementos (GOLDSTEIN *et al.*, 1994).

A difração de Raios-X é uma técnica não destrutiva, que não requer preparação específica da amostra e não é necessário remover o filme do substrato para ser analisado. A Figura 24 apresenta o difratograma para um filme autossustentado de diamante-CVD crescido com 1,5% em volume de metano e 98,5% em volume de hidrogênio (KLUG; ALEXANDER, 1954).

Figura 24 - Difratograma para um filme de diamante-CVD crescido com 1,5% de metano e 98,5% de hidrogênio.



Fonte: (KLUG; ALEXANDER, 1954).

O procedimento de caracterização por meio da difração de Raios-X foi realizado no Departamento de Materiais (DEMAR) da USP-Lorena. Utilizou-se o equipamento difratômetro de Raios-X da marca PANalytical, modelo EMPYREAN. As medidas foram realizadas no intervalo entre 10° e 80°, com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 30 segundos. A radiação utilizada nas amostras de 1 h, 2 h e 7 h, foi de molibdênio $\text{K}\alpha$ ($\text{MoK}\alpha$), para a amostra de 4 h utilizou-se a radiação de cobre $\text{K}\alpha$ ($\text{CuK}\alpha$).

Foram analisadas amostras de silício, filme de diamante com o substrato de silício com 1 h, 2 h, 4 h e 7 h de períodos de deposição e uma amostra do filme de diamante de 7 h sem o substrato.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e *Energy dispersive X-ray* (EDX)

A principal função do MEV é produzir uma imagem de aparência tridimensional varrendo a superfície de uma amostra com um feixe de elétrons. A forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis em um microscópio óptico (BENNETT *et al.*, 1992).

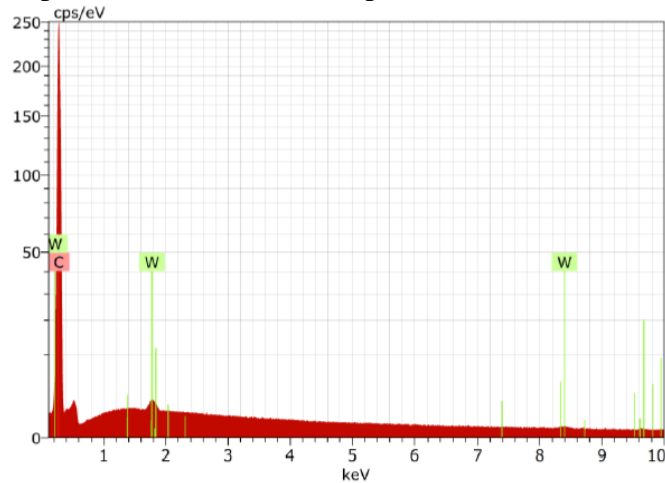
Alguns números típicos mostram as vantagens de um MEV que tem resolução de cerca de 4 nm, profundidade de foco cerca de 300 vezes maior do que um microscópio óptico e uma magnificação nominal nos equipamentos mais modernos de até 300.000 vezes, evidenciando detalhes dos microcristais e contornos de grão com geometrias diferentes (BENNETT *et al.*, 1992).

O procedimento de caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de 1 h, 2 h e 7 h foi realizado no Departamento de Materiais (DEMAR) da USP-Lorena. A análise da amostra de 4 h foi realizada no Laboratório de Análises de Materiais da UNIFEI – Itajubá. Os equipamentos utilizados são da marca ZEISS. No mesmo equipamento, com auxílio do *software* Oxford INCA foi realizada a análise de EDX.

O EDX é capturado por meio da metodologia de morfologia de elétron secundário, do inglês *second electron* (SE). Para obtenção dos dados o equipamento funciona da seguinte forma: um elétron primário colide com um átomo da amostra causando sua excitação. O átomo da amostra, ao retornar ao seu estado inicial, emite um fóton em Raios-X, captado pelo equipamento e é esta a resposta transcrita de forma gráfica. Cada elemento químico possui energias de fótons características, o que permite sua identificação.

Um exemplo de resultado esperado para esta análise é dada pela Figura 25, como resultado também se obtém a tabela de descrição dos elementos e a porcentagem de cada um deles na composição do material, conforme representa a Tabela 3.

Figura 25 – Energia Dispersiva de Raios-X, com predominância de carbono.



Fonte: autora com colaboração do Técnico Marcos Cirilo Santos (UNIFEI).

Tabela 3 - Resultados típicos da análise de EDX para uma amostra do filme de diamante.

Elemento	Número Atômico	Composição em massa (%)	Porcentagem Atômica (%)	Erro (1 sigma) (%)
C	6	99,63	99,98	10,29
W	74	0,37	0,02	0,04
Total		100,00		

Fonte: autora com colaboração do Técnico Marcos Cirilo Santos (UNIFEI).

3.2.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica primordial na sondagem de níveis de energia de átomos ou moléculas. Um fóton interagindo com os modos vibracionais e rotacionais do material, conhecido como processo de espalhamento, é espalhado pelo material com uma frequência maior ou menor que a incidente dependendo do estado inicial das moléculas e/ou átomos do material (KNIGHT; WHITE, 1989).

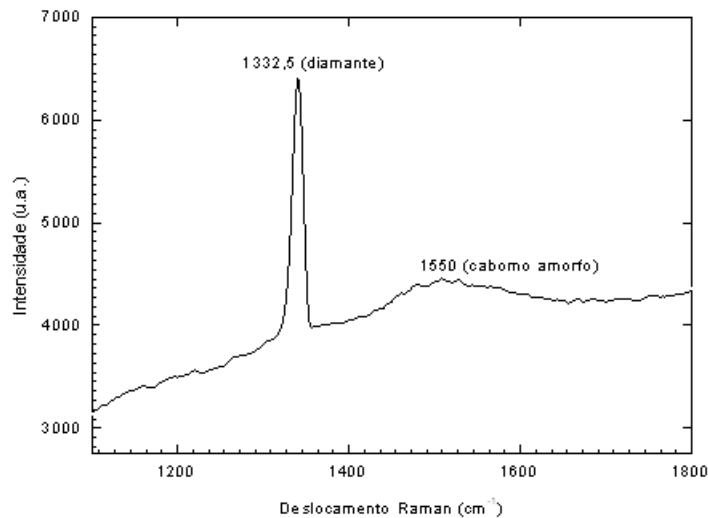
O efeito Raman foi predito teoricamente em 1923 por A. Smekal. Foi observado e corretamente interpretado pela primeira vez por C. V. Raman e K. S. Krishnan na Índia (1928) em vários líquidos e de modo independente e quase simultâneo em uma amostra de quartzo por G. Landesberg e L. Mandelstan, na Rússia (KNIGHT; WHITE, 1989).

A aplicação da espectroscopia Raman atualmente abrange várias áreas de investigações científicas como a química, física, biologia, geociências, mineralogia, ciências médicas e áreas tecnológicas. O vasto uso desta técnica atinge sólidos, líquidos e gases.

No diamante sem a existência de impurezas na rede cristalina, com a composição química simples de puro carbono, o espectro de espalhamento Raman mostra a banda de espalhamento de primeira ordem devido a interação com o fónon da rede cristalina do

diamante, que o identifica com o deslocamento Raman centrado em $1332,5 \text{ cm}^{-1}$ mostrado na Figura 26 (KNIGHT; WHITE, 1989). Também na Figura 26 é mostrada a banda do carbono amorfo, com centro em 1550 cm^{-1} , bem mais larga que a do diamante.

Figura 26 - Espectro de espalhamento Raman típico do diamante, com a banda de referência em $1332,5 \text{ cm}^{-1}$.



Fonte: (KNIGHT; WHITE, 1989).

As análises com o espectrômetro Raman ocorreram no Instituto de Física Nuclear da USP. Utilizou-se um equipamento portátil da marca *Enwave Optronics Inc* com dois lasers, sendo um dos lasers no comprimento de onda igual a 785 nm, região do vermelho, e outro no comprimento de onda igual a 532 nm, região do verde, sendo este o laser utilizado para a análise neste estudo. As amostras analisadas foram, silício puro e os filmes com deposição de 1 h, 2 h, 4 h e 7 h.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL COM CONDENSADOR DE VAPOR

Após obtidas as amostras dos filmes de diamante, chegou-se à fase de aplicação das destas como trocadores de calor no protótipo de condensador de vapor atmosférico. Foram confeccionadas duas amostras para cada um dos períodos de deposição, que foram 1 h até 7 h com intervalo de 1 h, além de duas amostras com deposição de filme de diamante em ambos os lados. Para efeito de comparação, também analisou-se duas amostras de cobre, duas amostras de alumínio e duas amostras de silício puro.

As amostras foram divididas em dois grupos e numeradas conforme ilustram as Figuras 27 e 28. No Grupo 1, encontram-se amostras com deposições mais uniformes. No Grupo 2,

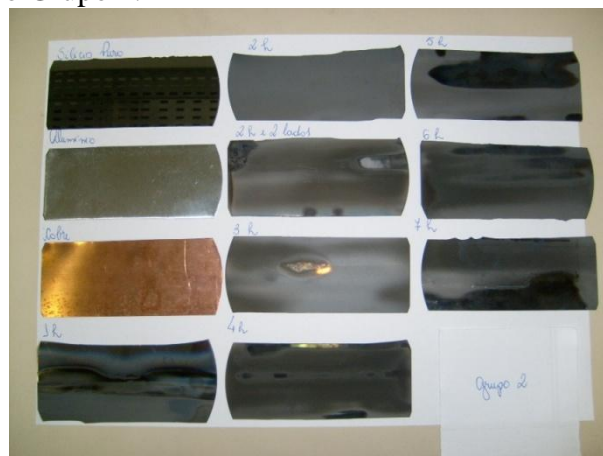
encontram-se amostras com falhas na deposição. Considerou-se importante manter filmes com falhas durante as análises devido a dificuldade em obter filmes uniformes.

Figura 27 - Amostras Grupo 1.



Fonte: autora.

Figura 28 - Amostras do Grupo 2.



Fonte: autora.

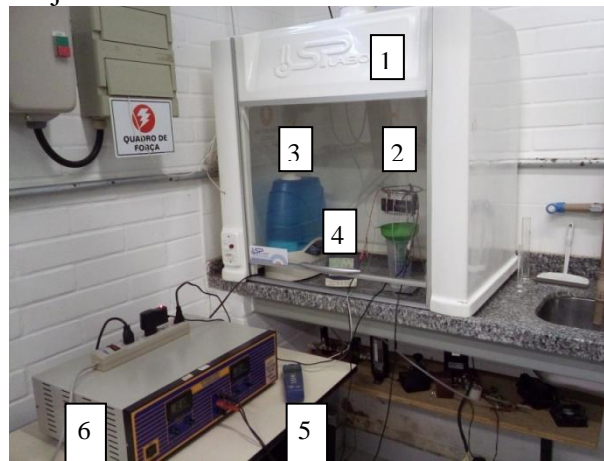
O protótipo do condensador é demonstrado pela Figura 29. Ele é composto por um suporte metálico que mantém elevados dois módulos Peltiers, cujas especificações encontram-se no Anexo A, sendo que em seu lado quente foi acoplado um trocador de calor em alumínio com 23 aletas, e um cooler de 7 cm de diâmetro e tensão de 12 V, para retirada de calor do lado quente. No lado frio são colocadas as amostras de diamante, silício, cobre e alumínio. Uma vez que o lado frio atinge a temperatura de ponto de orvalho (Tpo) tem-se a condensação. Nas Figuras 30a a 30d são demonstrados os diferentes trocadores de calor acoplados ao protótipo condensador.

O condensador foi mantido dentro de uma capela, pela necessidade de se ter uma limitação do ambiente a ser modificado. Dentro da capela, além do condensador, mantinha-se

um copo para recebimento do condensado, um funil plástico, para direcionamento do condensado, um umidificador de ar da marca Multitoc, modelo Ambiente Master, com ajuste de vazão, 127 V e um termo-higrômetro da marca Incoterm, modelo 303C, para monitoramento da temperatura ambiente e umidade relativa no interior deste ambiente.

Para alimentação elétrica dos módulos Peltiers foi utilizada uma fonte de tensão do tipo *DC Power Supply* da marca Advancy, modelo ADV30302D, 127 V e para monitoramento das temperaturas dos lados quente e frio foi utilizado um termômetro da marca Minipa, modelo MT-521.

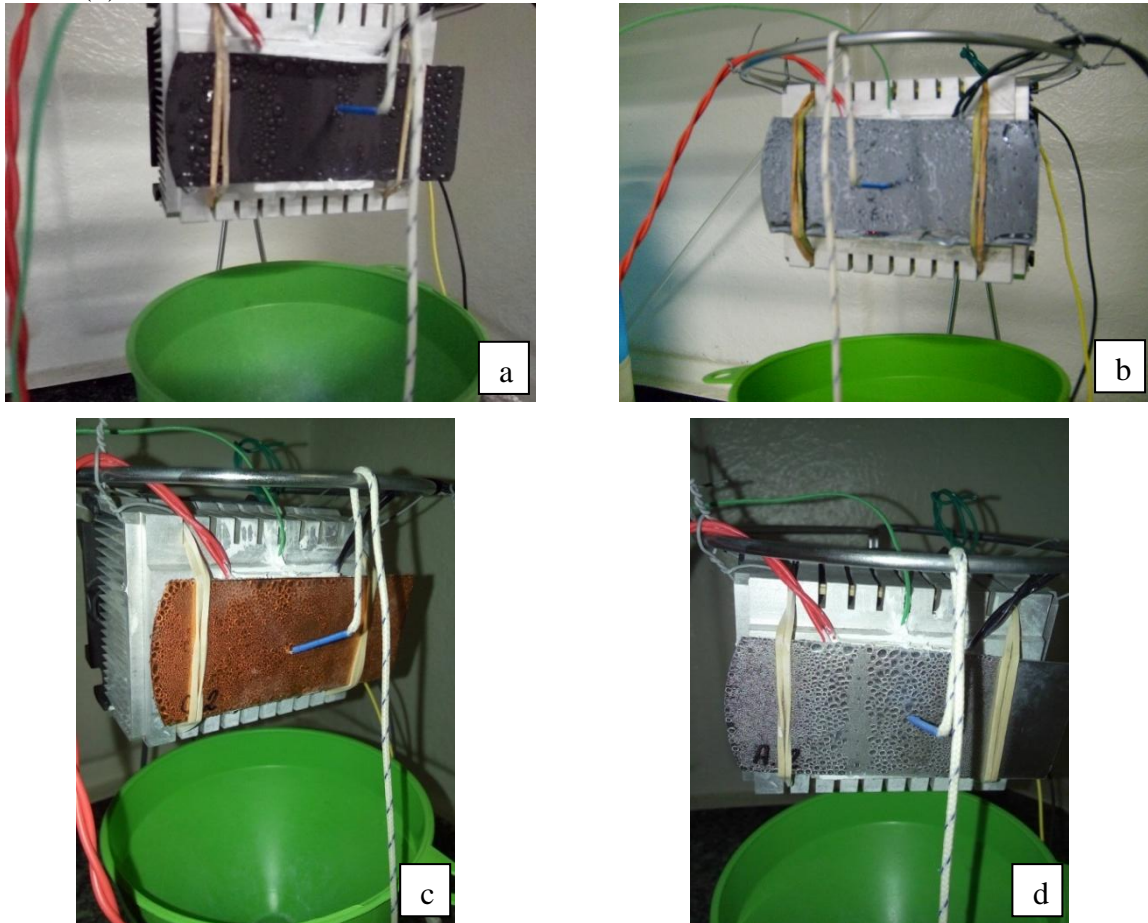
Figura 29 - Sistema do conjunto condensador.



- 1 – Capela;
- 2 – Condensador;
- 3 – Umidificador;
- 4 – Termo-higrômetro;
- 5 – Termômetro;
- 6 – Fonte 12 V.

Fonte: autora.

Figura 30 - Diferentes trocadores utilizados no condensador. (a) Diamante; (b) Silício; (c) Cobre e (d) Alumínio.



Fonte: autora.

O experimento propriamente dito consistiu em ajustar o trocador que se desejava avaliar junto aos módulos Peltiers, ligar a fonte de tensão e ajustá-la na tensão de 1 V, adequar a umidade para a umidade que se desejava estudar e acompanhar a temperatura do lado frio para que esta correspondesse a pelo menos a T_{po} para aquela temperatura ambiente (T_{amb}) e umidade relativa (UR).

Ao longo do período de realização de cada experimento foram anotados os dados conforme a Tabela 4. Para verificação psicrométrica instantânea de que as condições ambientais eram suficientes para se atingir a T_{po} , utilizou-se o *software* Grapsi, que a partir de dados simples como altitude local, temperaturas ambiente e do lado frio e umidade relativa, obtinha-se a T_{po} .

Tabela 4 - Parâmetros monitorados no processo experimental.

Hi =					Data:			
UR =					Amostra:			
Tamb	URi	i	U	Tf	Tq	h	vol	Obs.

Legenda:

Hi = hora inicial do experimento.

UR = umidade relativa que se deseja experimentar.

Amostra = código da amostra que estava sendo testada no dia.

Tamb = Temperatura ambiente no interior da capela [°C].

Uri = umidade relativa instantânea no interior da capela [%].

i = corrente elétrica no Módulo Peltier [A].

U = tensão aplicada no Módulo Peltier [V].

Tf = temperatura do lado frio [°C].

Tq = temperatura do lado quente [°C].

h = hora da coleta.

vol = volume de condensado [mL].

O procedimento descrito foi adotado 5 vezes para cada uma das 12 amostras testadas. Sendo que cada teste ocorreu em um dia distinto para que se pudesse observar o comportamento ao longo do tempo. Os dados coletados podem ser verificados no Apêndice A.

Foram realizados alguns testes preliminares com cada uma das amostras a fim de observar o comportamento e viabilidade de condensação com todas elas. Com estes testes, foi possível identificar que, se os módulos Peltiers fossem mantidos a uma tensão de 1V, todas as amostras atingiriam a Tpo com umidades superiores a 50%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são expostos em ordem cronológica e em itens para melhor compreensão de cada uma das etapas.

4.1 ESCOLHA DO SUBSTRATO

Para escolher o substrato mais adequado para o crescimento das amostras de filme de diamante foram avaliados quatro diferentes tipos de pastilhas de silício, sendo elas: P-Boro (100); P-Boro (111); Intrínseca (100) e Intrínseca (111), desta forma foi possível verificar se a dopagem acarretaria interferência no crescimento do filme, assim como as duas orientações cristalinas dos substratos de silício.

Para esta fase confeccionou-se 12 amostras, sendo 3 amostras de cada tipo de pastilha. Neste período o reator foi utilizado 46 vezes, destas, apenas em 12 operações houve sucesso. Os motivos de insucesso geralmente estão associados à quebra de filamentos, que ocasiona queda de temperatura e má formação do filme. Em alguns casos menos frequentes ocorreram quebra da própria pastilha no interior do reator.

Desta forma é possível calcular a probabilidade da taxa de sucesso, dada através da Equação (9) :

$$\text{Taxa de Sucesso} = \frac{\text{experimentos com formação do filme}}{\text{número de vezes que o reator entrou em operação}} \quad (9)$$

Neste caso, a taxa de sucesso obtida é de 0,26, ou 26 % ou aproximadamente 1 a cada 4 experimentos. Após a obtenção das 12 amostras, todas com período de deposição de 2 horas, elas foram cisalhadas e as espessuras foram medidas com o auxílio do microscópio óptico e do *software* para medição, obteve-se a espessura média do filme para cada tipo de substrato e para análise estatística das médias, cada tipo de substrato foi nomeado como um grupo específico, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Grupos Amostrais.

Grupo	Tipo de substrato	Nº de amostras
1	Intrínseca (111)	3
2	Intrínseca (100)	3
3	P-Boro (111)	3
4	P-Boro (100)	3

Com as medidas obtidas foi possível realizar o Teste *Tukey*, para comparação estatística das médias dos grupos amostrais. A Tabela 6 representa o resultado obtido pelo *software* SisVar, nele os grupos são apresentados em médias decrescentes.

Tabela 6 - Resultados do Teste *Tukey*.

Tratamento	Média (μm)	Resultado do Teste
1	3,210000	a1
2	3,091111	a1
3	6,702222	a2
4	5,783333	a2

De acordo com o resultado obtido através do *Software* SisVar, os tratamentos 1 e 2 não apresentam diferença significativa entre si, assim como os tratamentos 3 e 4 podem ser considerados semelhantes. Contudo, a média amostral dos grupos 3 e 4 são significativamente diferentes das dos grupos 1 e 2.

Desta forma é possível concluir que os substratos com dopagens de P-Boro, independente de sua orientação cristalina, seja (100) ou (111) resultam em filmes mais espessos se comparados às amostras intrínsecas.

Como o grupo 3 (P-Boro (111)) apresentou média aritmética maior que os outros tipos de substrato, este foi o substrato escolhido para continuidade dos ensaios de obtenção de filmes para este estudo.

Foi possível relacionar que a orientação cristalina do substrato influencia na orientação cristalina do filme formado por deposição, fenômeno conhecido por epitaxia.

4.2 TAXA DE CRESCIMENTO DO FILME

4.1.1 Taxa de crescimento vertical

Para relacionar o tempo de deposição à espessura do filme obtido foram realizados experimentos, cujos intervalos de tempo foram: 20 min., 40 min., 1 hora, 2 horas e assim sucessivamente até o período máximo de 7 horas, conforme ilustram as Figuras 31a até 31e. Nas imagens apenas parte do substrato é observado, uma vez que sua espessura é de 500 μm . É destacado a espessura do filme depositado, cujo valor máximo atinge aproximadamente 25 μm na melhor condição.

Para obtenção da espessura média de cada um dos grupos, foram analisadas três pastilhas e cada pastilha foi medida 3 vezes. Os resultados finais são expostos na Tabela 7 e

na Figura 32. Como forma de elucidar a diferença de crescimento do filme ao longo do tempo as figuras demonstram diferentes perfis nos diferentes intervalos analisados.

Figura 31 - Imagens dos perfis obtidos com o microscópio óptico nos diferentes períodos de deposição, (a) 20 min; (b) 40 min.; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 3 h; (f) 4 h; (g) 5 h; (h) 6 h; (i) 7 h.

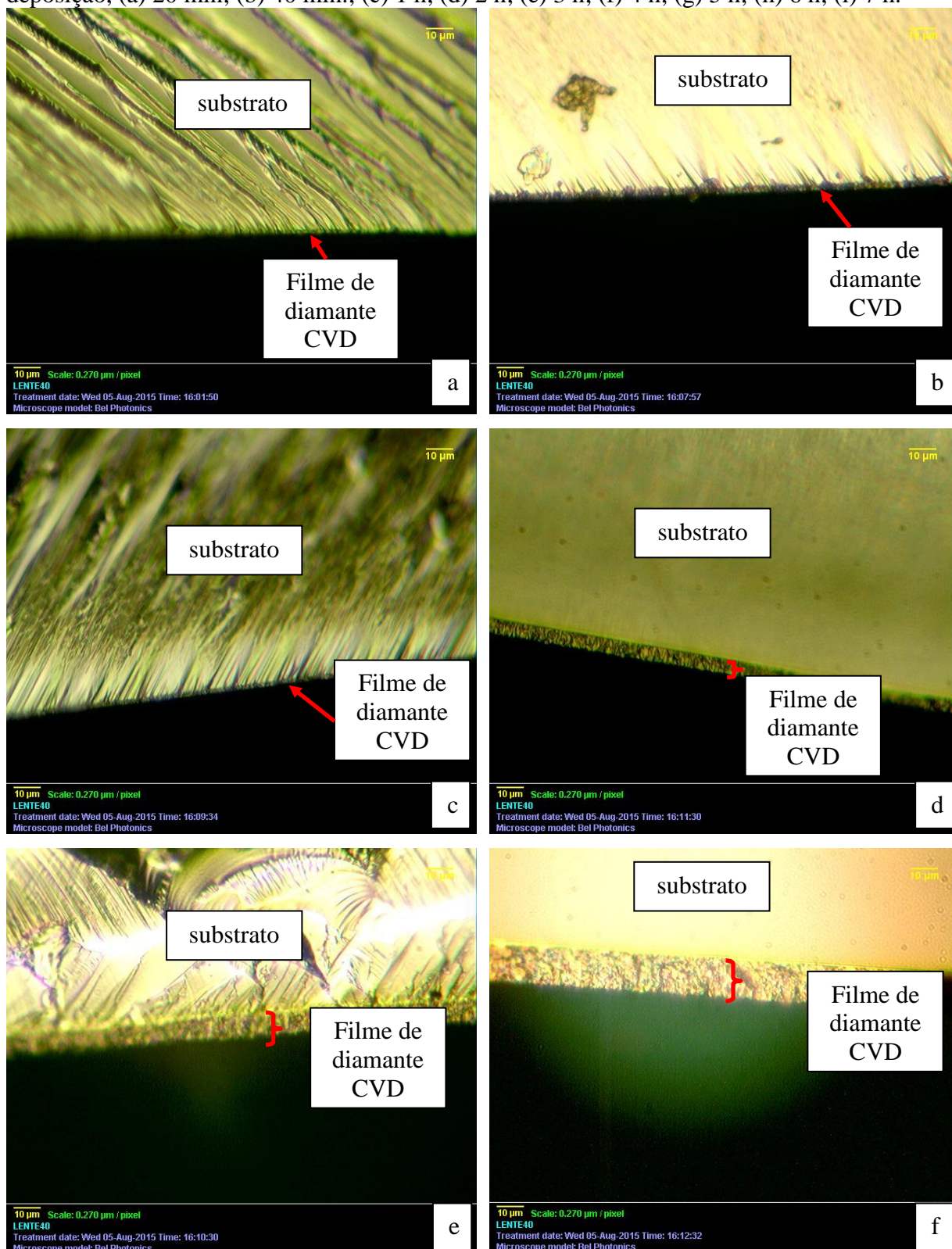
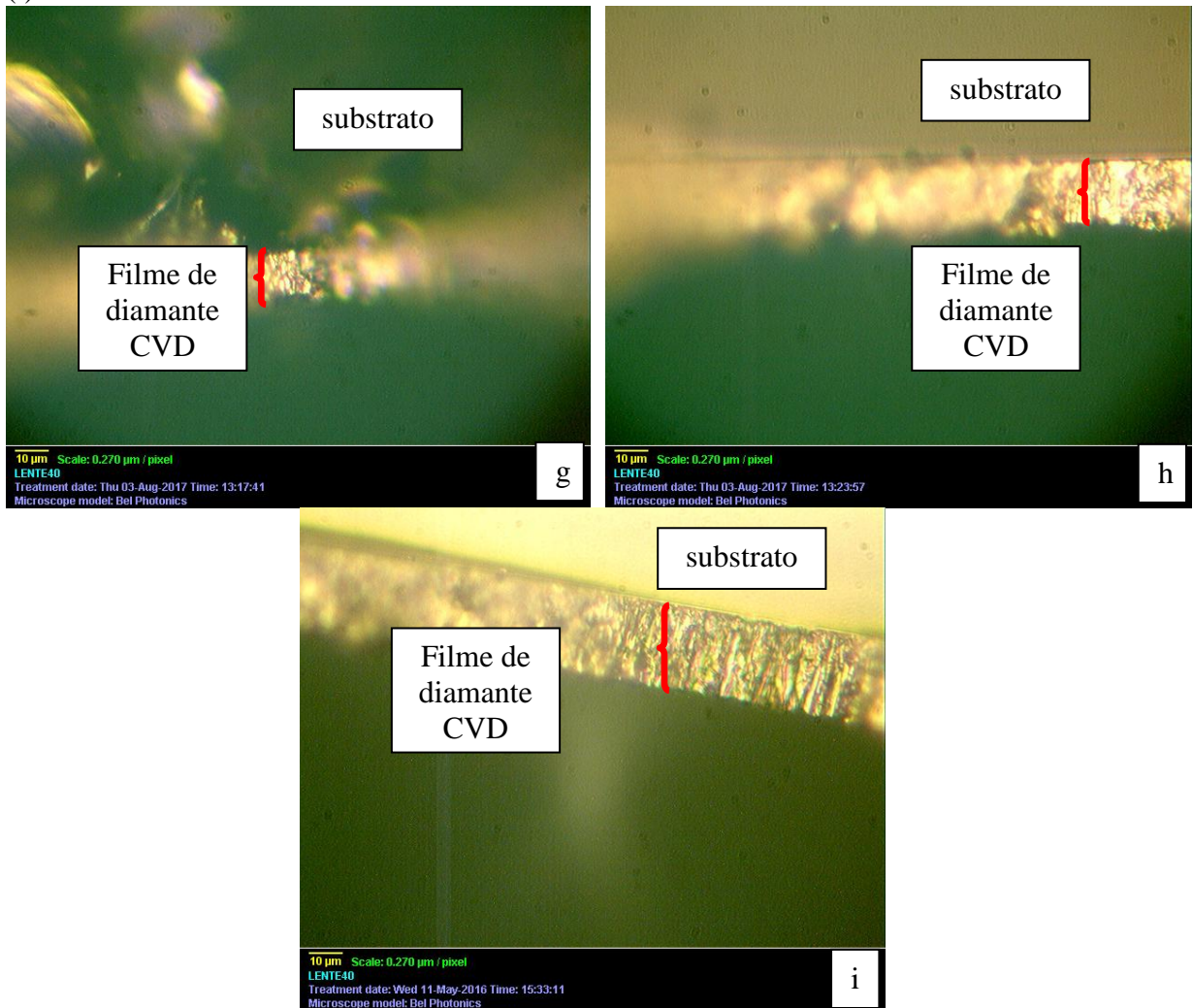


Figura 31 (cont.) - Imagens dos perfis obtidos com o microscópio óptico nos diferentes períodos de deposição, (a) 20 min; (b) 40 min.; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 3 h; (f) 4 h; (g) 5 h; (h) 6 h; (i) 7 h.

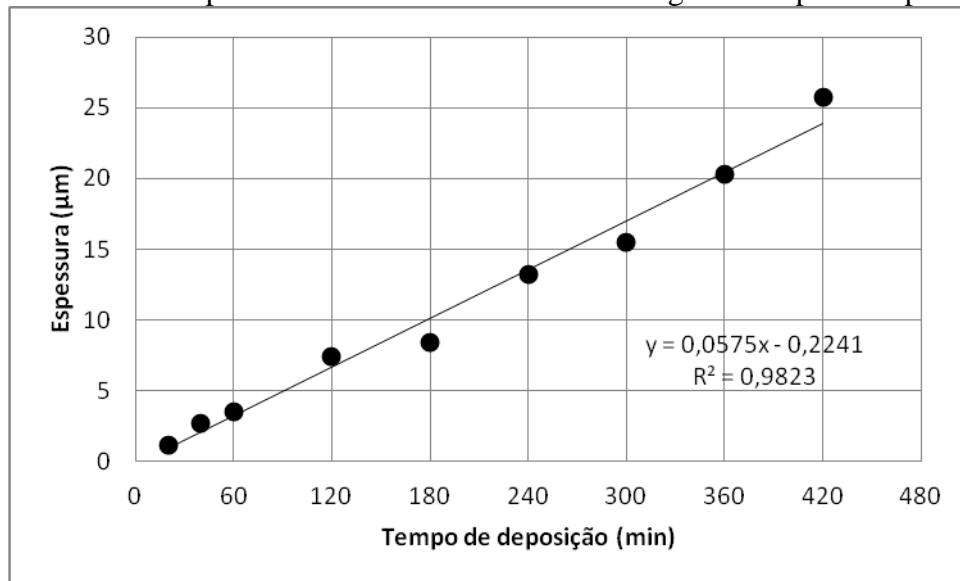


Fonte: autora.

Tabela 7 - Espessuras obtidas nos diferentes períodos de deposição.

Período de deposição	20 min.	40 min.	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h
Espessura (μm)	1,15	2,73	3,54	7,39	8,39	13,25	15,46	20,28	25,77
Taxa de crescimento do filme ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	3,45	4,10	3,54	3,70	2,80	3,31	3,10	3,38	3,68

Figura 32 - Gráfico da espessura do filme de diamante ao longo do tempo de deposição.



Fonte: autora.

De acordo com os dados obtidos, a equação de taxa de crescimento do filme de diamante, neste reator, é dado pela Equação (10):

$$y = 0,0575x - 0,2241 \quad (10)$$

Onde (x) é o período de deposição em minutos.

Desta forma, dentro do período analisado, a taxa de incremento é quase constante, apresentando uma média de $3,45 \pm 0,37 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. A aproximação da curva a uma linear tem forte coerência, indicado pelo R^2 igual a 0,9823. A reta não parte da intersecção dos eixos, uma vez que nos minutos iniciais ainda não há formação do filme, e o sistema requer cerca de 13,5 minutos para formar o primeiro micrômetro de filme depositado.

4.1.2 Taxa de incremento mássico

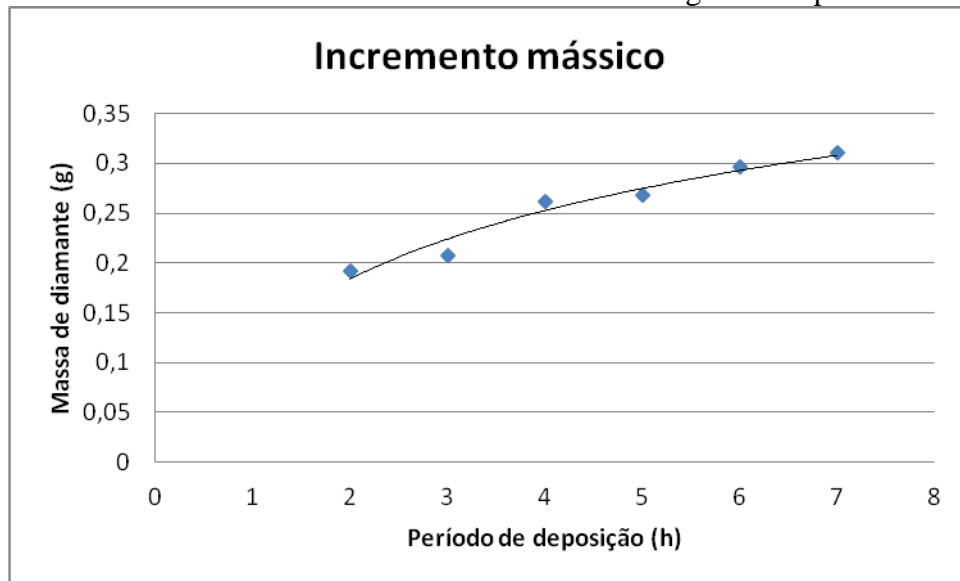
A fim de obter uma taxa de acréscimo mássico que se é obtida ao longo do tempo de deposição, realizou-se as medidas de massa e área das amostras antes e depois do processo de deposição, obteve-se então os dados dispostos na Tabela 8. A amostra de uma hora não foi considerada nesta abordagem.

Tabela 8 - Medição de massa de diamante em diferentes períodos de deposição.

Tempo de deposição (horas)	Área (cm ²)	Massa de silício (g)	Massa total (g)	Massa diamante (g)	taxa de acréscimo de massa (g/h)
2	38,5996	4,6128	4,8052	0,1923	-----
3	37,5397	4,4862	4,6939	0,2078	0,0154
4	37,5397	4,4862	4,7480	0,2618	0,0540
5	37,4216	4,4721	4,7398	0,2678	0,0060
6	37,8755	4,5263	4,8226	0,2963	0,0285
7	36,3277	4,3413	4,6515	0,3102	0,0139

O resultado gráfico do aumento mássico pode ser verificado na Figura 33. De acordo com o comportamento verificado, foi possível estabelecer uma equação para o crescimento mássico, de acordo com a Equação (11):

Figura 33 - Gráfico do acréscimo de massa de diamante ao longo do tempo.



$$y = 0,099 * \ln(x) + 0,01153 \quad (11)$$

Onde (x) é o período de deposição em horas.

O R² verificado foi de 0,9562 indicando uma boa relação entre a curva ajustada e os dados abordados. A curva do tipo logarítmica indica que com o passar do tempo, com períodos de deposições maiores a taxa de incremento mássico tende a se estabilizar. Em média, de acordo com os resultados obtidos, a taxa de incremento de massa ao longo do tempo, é de 0,0236 g.h⁻¹.

Na prática foi possível verificar a grande dificuldade em manter o reator em funcionamento além das 7 horas de deposição, pois os filamentos de tungstênio tendem a romper, reduzindo a temperatura de operação, conseqüentemente, a deposição de material. Esta ocorrência foi descrita por Yamazaki *et al.* (2008), como sendo uma das possíveis explicações para a diminuição na taxa de crescimento. Os autores apontam métodos de controle para evitar a deformação dos filamentos são um dos fatores que podem contribuir para uniformidade da taxa de crescimento e para qualidade do filme obtido.

4.3 PRODUÇÃO DE CONDENSADO

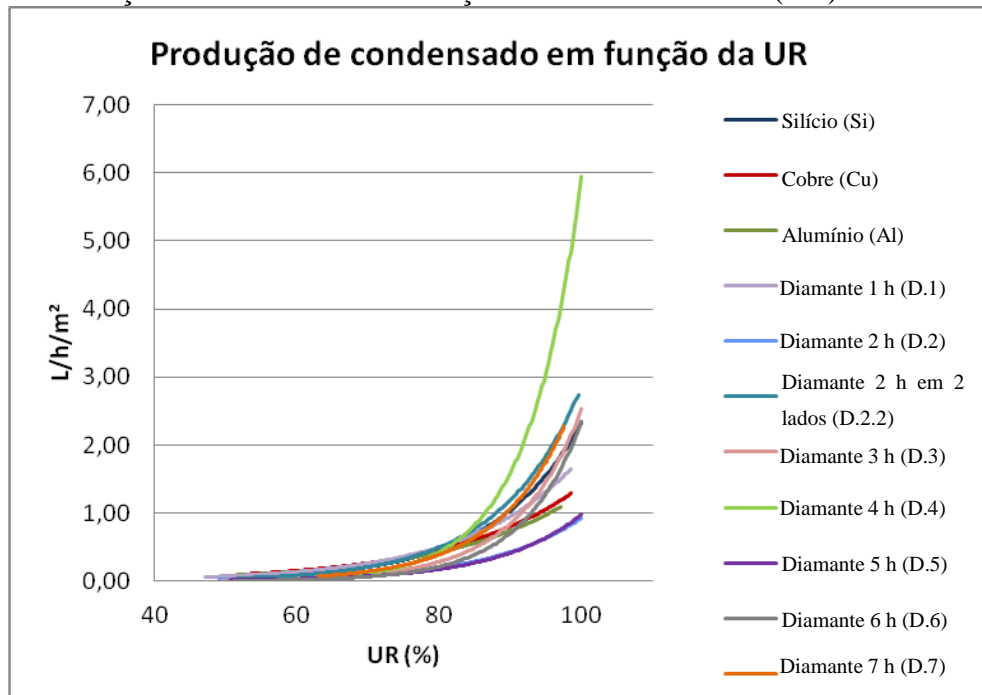
O recolhimento de condensado utilizando o equipamento demonstrado pela Figura 29 ocorreu após a obtenção de todas as amostras. Foram realizados 123 ensaios no total, sendo que para apresentação dos resultados finais selecionou-se 5 ensaios para cada tipo de amostra. Descartando assim resultados discrepantes.

Os ensaios foram selecionados de forma englobar ao máximo a variação de umidade, para que seja possível verificar o comportamento de cada uma delas em relação a esta variável. Os dados experimentais selecionados estão expostos no Apêndice A.

Todos os testes realizados neste período mantiveram uma tensão nos módulos Peltiers igual a 1 V, para que a variável fosse diretamente relacionada à umidade relativa do ar (UR). Para cada tipo de pastilha foram analisadas duas unidades. Por exemplo, os dados do grupo silício, a amostra S.1 (silício do grupo 1) foi submetida ao procedimento do condensador, pelo menos 5 vezes e a amostra denominada S.2 (silício do grupo 2) outras 5 vezes.

Desta forma, os dados apresentados graficamente pela Figura 34 já representam a situação média para cada tipo de amostra.

Figura 34 - Produção de condensado em função da umidade relativa (UR).



É possível observar que de maneira geral, não há produção de condensado em umidades relativas inferiores a 50%. A partir de umidades superiores a 70 % as amostras começam a apresentar divergências em seus resultados, e a partir de 80 % fica nítido que a amostra mais eficiente no quesito produção de condensado é a amostra de 4 h de deposição atingindo o índice de $6,0 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2$.

Na sequência, as amostras com melhores produções foram a D.2.2 e D.7. As menos favoráveis quanto a produção são as amostras D.2 e D.5, que praticamente apresentam o mesmo comportamento e suas curvas se sobrepõem.

A amostra que apresenta o melhor volume absoluto de condensado é a D.4 que atinge índices de 2 litros por hora em umidades superiores a 90 %, considerando-se 1 m^2 de área de condensação, podendo atingir índices de 6 litros de condensado em 1 hora.

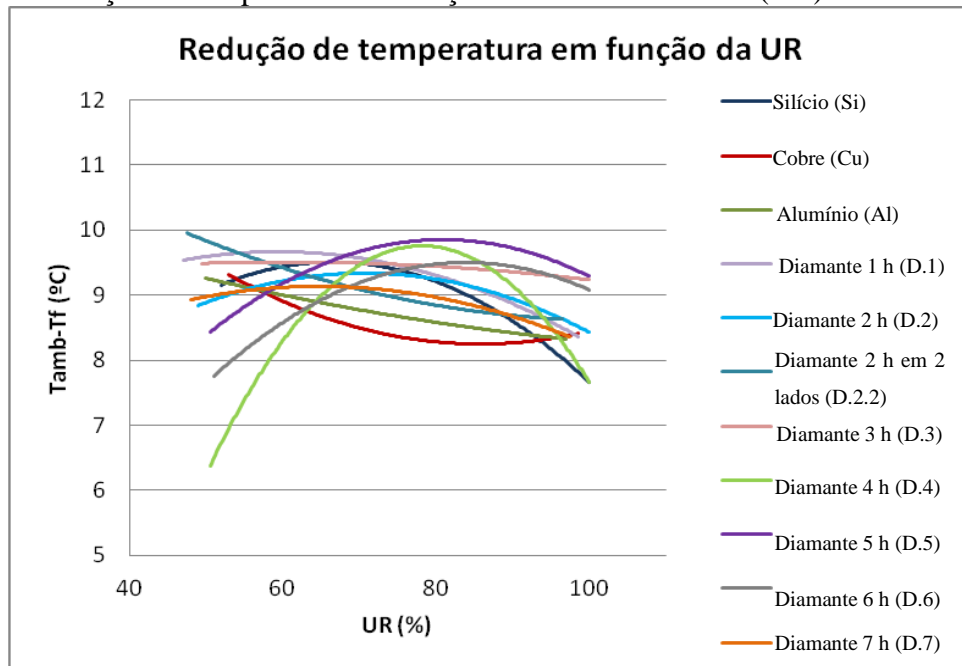
4.4 EFICIÊNCIA EM TROCA DE CALOR

Outro parâmetro possível de ser analisado é o quão eficiente as amostras são no quesito troca de calor, já que todas foram submetidas às mesmas condições e receberam a mesma quantidade de energia. A fim de explorar esta característica, efetuou-se a diferenciação entre a temperatura do lado frio em relação a temperatura ambiente. Desta forma obteve-se o gráfico ilustrado pela Figura 35.

Desta forma, é possível observar que as maiores reduções em umidades inferiores a 50 % foram obtidas com as pastilhas de silício que receberam a deposição do filme de diamante em seus dois lados (D.2.2). Na sequência, encontra-se a amostra D.1, que apresenta as maiores diferenças na faixa de umidade entre 50 % e 70 %. Para umidades superiores a 70 %, a amostra D.5 apresenta o melhor gradiente térmico, dominando até a saturação em 100 %.

A amostra que apresentou a maior amplitude térmica foi a D.4, atingindo seu ponto ótimo em umidades próximas a 78 %. Em umidades superiores sua troca térmica tende a diminuir, portanto, no quesito produção de condensado ela foi a amostra dominante, porém apresenta maior condutividade térmica, o que resulta na maior amplitude e aquecimento do lado frio quando exposta a mais tempo em operação.

Figura 35 - Redução da temperatura um função da umidade relativa (UR).



4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS

4.5.1 Análises morfológicas

4.5.1.1 Microscopia óptica

O Laboratório de Diamante CVD do Centro de Energias Renováveis da Unesp – Feg possui um microscópio óptico, conforme mencionado no Capítulo 3, Metodologia. Devido a esta facilidade, este recurso foi primeiro utilizado para verificação da presença do filme fino de diamante sintético sobre o substrato de silício.

Morfológicamente é possível identificar que a partir de 40 minutos os filmes já apresentam cobertura que tende a uniformidade sobre o substrato e a partir de 2 horas de deposição os filmes formados apresentam-se com melhores formações cristalinas, pois são nitidamente mais nucleados e recobrem toda a superfície do substrato. Ou seja, o tempo de 2 horas de deposição é um período importante, pois a partir dele tem-se filmes com melhores formações.

As Figuras 36a a 36j são imagens obtidas pelo microscópio óptico, com a mesma aproximação, 400 vezes, de cada um dos intervalos analisados. A Figura 36a ilustra o substrato de silício, para que seja possível observar a morfologia da amostra sem deposição do filme. Nas Figuras 36b até 36j ilustram os filmes obtidos nos diferentes períodos de deposição analisados: (b) 20 min., (c) 40 min., (d) 1 h, (e) 2 h, (f) 3 h, (g) 4 h, (h) 5 h, (i) 6 h e (j) 7 h.

Figura 36 - Morfologias dos filmes formados em diferentes períodos de deposição (a) silício puro, (b) 20 min., (c) 40 min., (d) 1 h, (e) 2 h, (f) 3 h, (g) 4 h, (h) 5 h, (i) 6 h e (j) 7 h, obtidas com microscópio óptico.

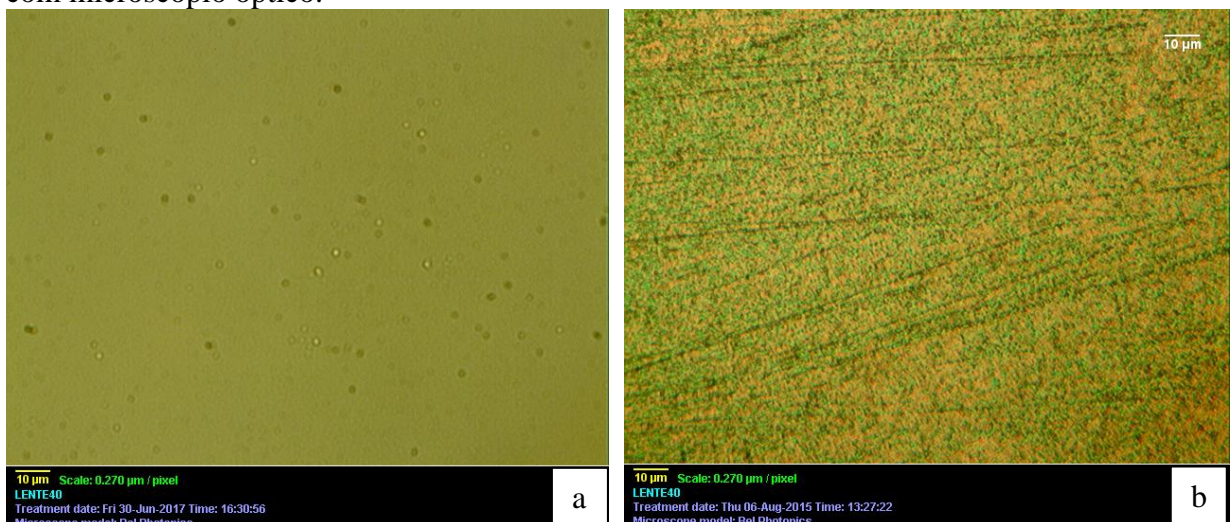


Figura 36 (cont.) - Morfologias dos filmes formados em diferentes períodos de deposição (a) silício puro, (b) 20 min., (c) 40 min., (d) 1 h, (e) 2 h, (f) 3 h, (g) 4 h, (h) 5 h, (i) 6 h e (j) 7 h, obtidas com microscópio óptico.

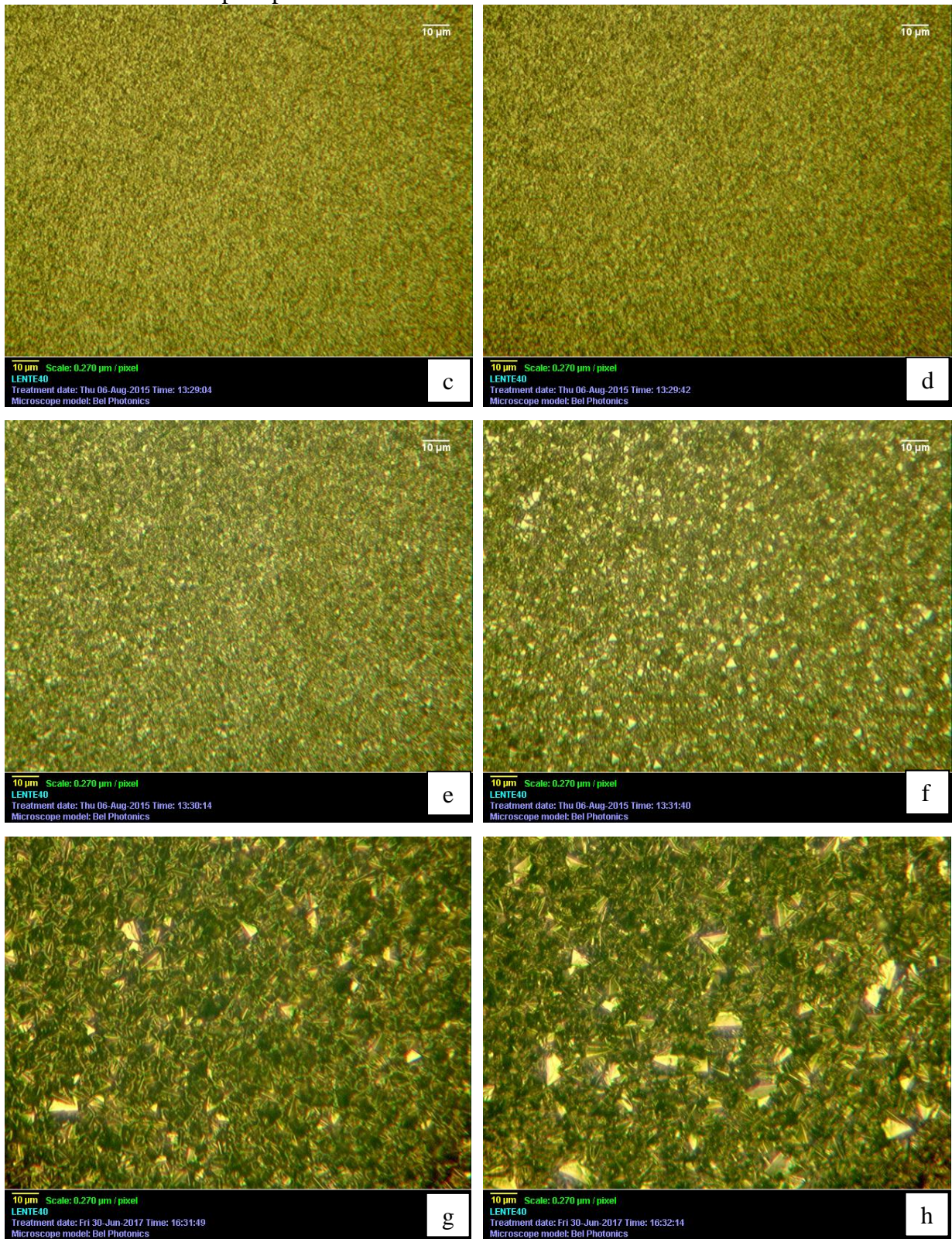
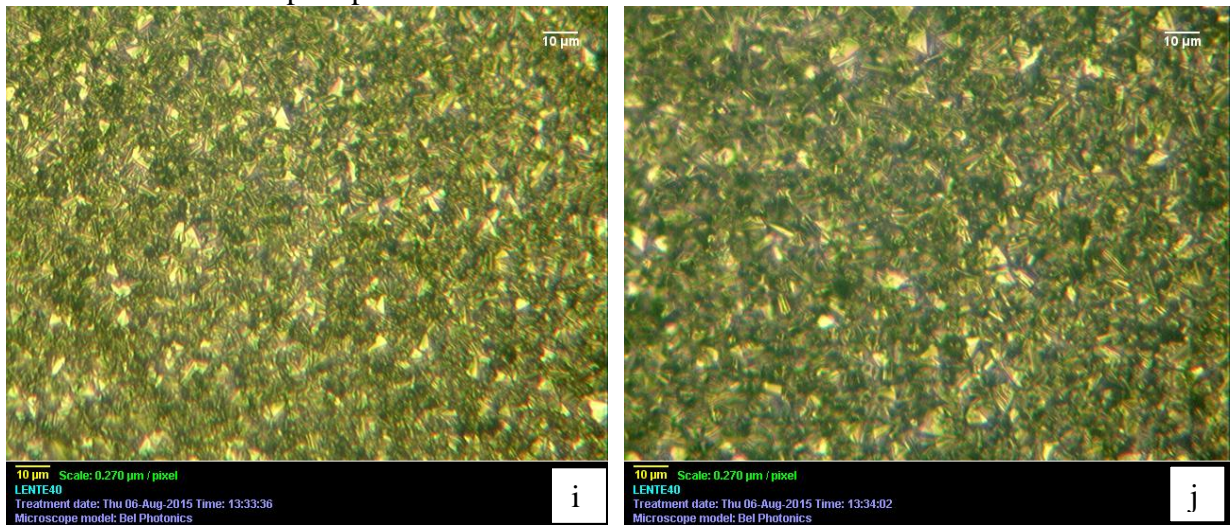


Figura 36 (cont.) - Morfologias dos filmes formados em diferentes períodos de deposição (a) silício puro, (b) 20 min., (c) 40 min., (d) 1 h, (e) 2 h, (f) 3 h, (g) 4 h, (h) 5 h, (i) 6 h e (j) 7 h, obtidas com microscópio óptico.



Fonte: autora.

É possível observar que, à medida em que aumenta-se o período de deposição, maiores são os cristais formados. Estes resultados são melhores apresentados utilizando o microscópio eletrônico de varredura. Nota-se que as morfologias superficiais dos filmes são uniformes e homogêneas, com formações predominantemente tetraédricas.

4.5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV, assim como o microscópio óptico, permite a visualização superficial da amostra, porém com maior nível de detalhamento, já que a sua ampliação é maior se comparada ao microscópio convencional.

Para a análise da morfologia superficial com este instrumento a amostra deve conter no máximo 1 cm². Por essa razão, as amostras só puderam ser analisadas após a utilização no condensador, uma vez que elas precisavam ser fragmentadas para encaixe na mesa porta-amostra do equipamento.

Para a obtenção destes resultados, foram solicitadas a utilização de equipamentos em outras instituições, por este motivo, não foram analisadas todas as amostras. Priorizou-se as amostras com 1 hora, 2 horas, 7 horas e por fim, 4 horas de deposição. O intuito de analisar as amostras de 1 e 2 horas era verificar se havia grandes diferenças morfológicas neste intervalo. Com 7 horas, por ser este o maior período atingido e com 4 h, por ser esta a amostra que apresentou o melhor desempenho na aplicação do condensador.

Com exceção da amostra de 4 h, que foi analisada em momento posterior no Laboratório de Análises de Materiais da UNIFEI, todas as outras foram analisadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e EDX do DEMAR, USP-Lorena.

Como resultados, tem-se as imagens das amostras mencionadas nas ampliações de 2000 vezes, através das Figuras 37a até 37e, permitindo assim a comparação morfológica de diferentes períodos de deposição em uma mesma aproximação. A primeira imagem corresponde ao substrato de silício, que também foi analisado para que fosse possível observar a diferença de cobertura com a deposição do filme de diamante.

Figura 37 – Análise morfológica em MEV do silício (a) e filmes de diamante com 1 h de deposição (b), 2 h (c), 4 h (d) e 7 h (e) com ampliações de 2000 vezes.

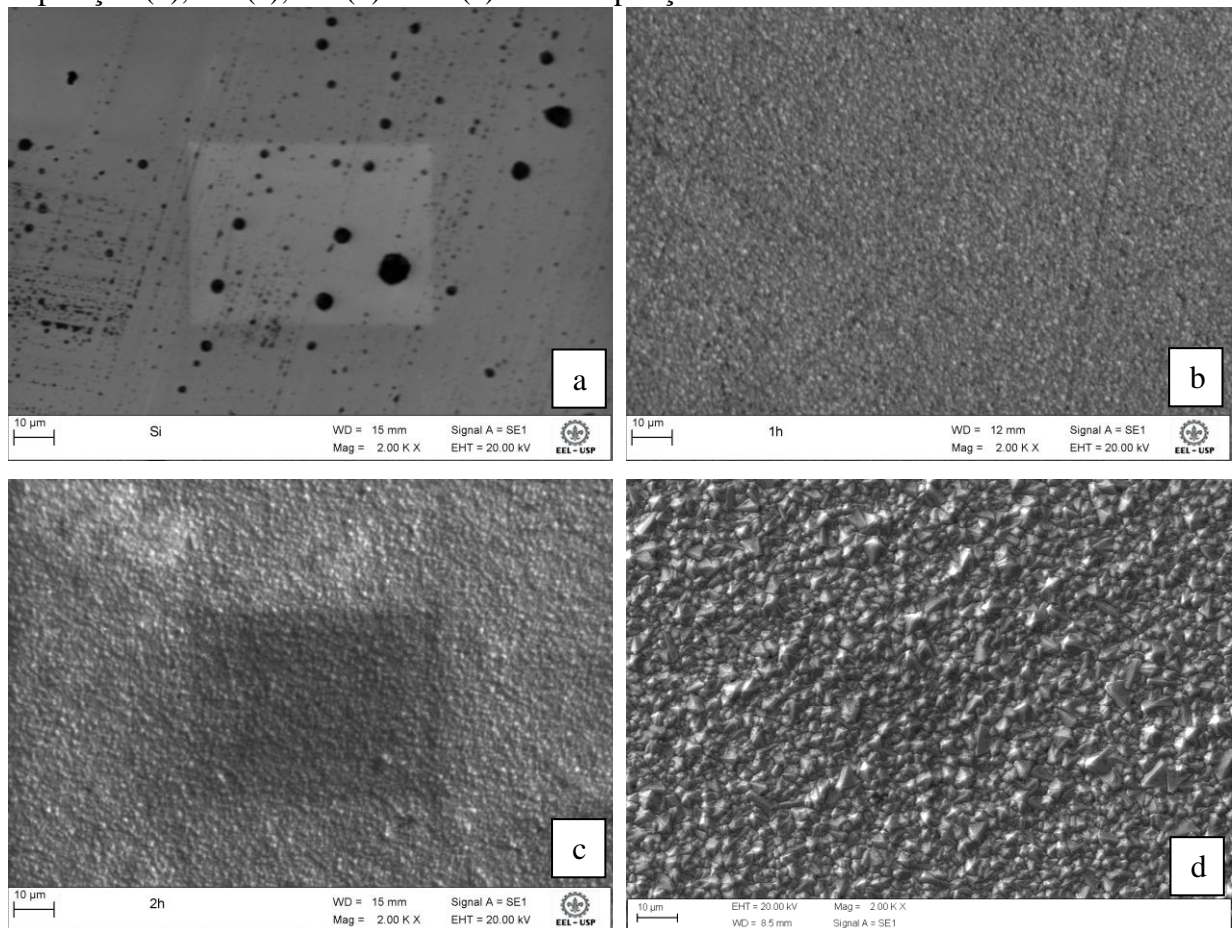
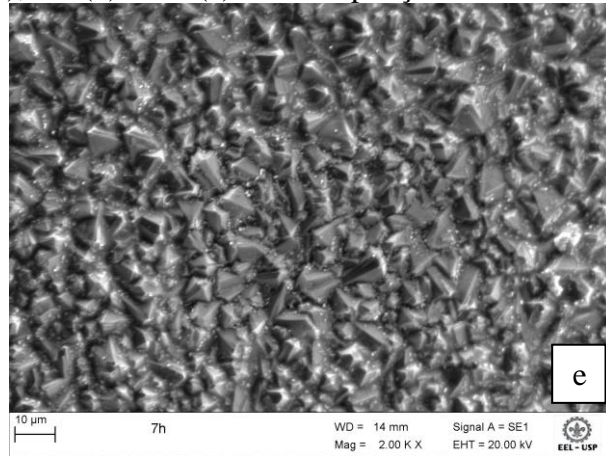


Figura 37 (cont.) – Análise morfológica em MEV do silício (a) e filmes de diamante com 1 h de deposição (b), 2 h (c), 4 h (d) e 7 h (e) com ampliações de 2000 vezes.



Fonte: autora com colaboração do Prof. Dr. Jorge Rosa (DEMAR/USP-Lorena). Na imagem 45d, colaboração do Técnico Marcos Cirilo dos Santos (UNIFEI).

As marcas retangulares presentes nas amostras ocorrem devido a “queima” da amostra ocasionada pela incidência do feixe de luz. Como todas as imagens foram obtidas com a mesma aproximação, fica nítido que há um aumento dos grãos do diamante sintético formado ao longo do período de deposição.

Na Figura 37b, filme de diamante obtido após uma hora de deposição, identifica-se uma cobertura uniforme da amostra, se comparada à imagem do silício puro. Com o nível de detalhamento do MEV visualiza-se ranhuras provenientes do processo de polimento, algo que não se observava no filme de 1 h quando utilizado o microscópio óptico.

A Figura 37b consiste no filme de diamante obtido após duas horas de deposição. Há uma cobertura ainda melhor da amostra. A Figura 37c representa o filme de diamante obtido após quatro horas de deposição. Há uma completa cobertura da amostra. É possível verificar a disposição tetraédrica dos cristais, características do filme de diamante.

A orientação e dopagem do substrato de silício interferem positivamente e de forma efetiva no crescimento do filme de diamante, como sugerem Yugo *et al.* (1990) , Yugo *et al.* (1991), Flöter *et al.* (1998) e Wolter *et al.* (2004).

A Figura 37e ilustra o filme de diamante obtido após sete horas de deposição. Também observa-se, como esperado para esta amostra, uma completa cobertura em sua morfologia. Há também a verificação da disposição tetraédrica dos cristais, características do filme de diamante, como já ocorria nas amostras de quatro horas.

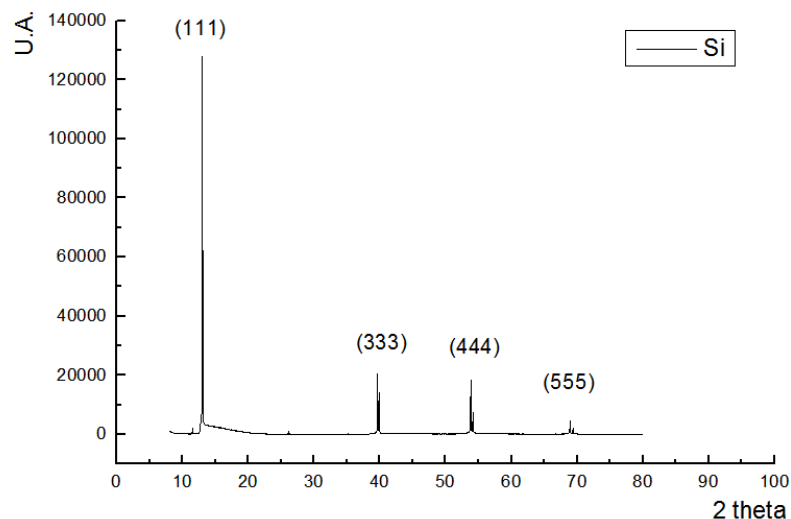
4.5.2 Análises da estrutura e composições químicas dos filmes de diamante CVD

4.5.2.1 Difração de Raios-X

Pela mesma razão apresentada na obtenção dos resultados do MEV, na difração de Raios-X tem-se uma limitação de área da amostra, portanto, só foi possível analisá-las após os ensaios no condensador.

A Figura 38 apresenta o gráfico de difração de Raios-X da amostra de silício do tipo P-Boro com orientação (111), material utilizado como substrato para os filmes de diamante.

Figura 38 - Gráfico de difração de Raios-X do silício puro.



Fonte: autora com colaboração do Prof. Dr. Paulo Suzuki (DEMAR/USP-Lorena).

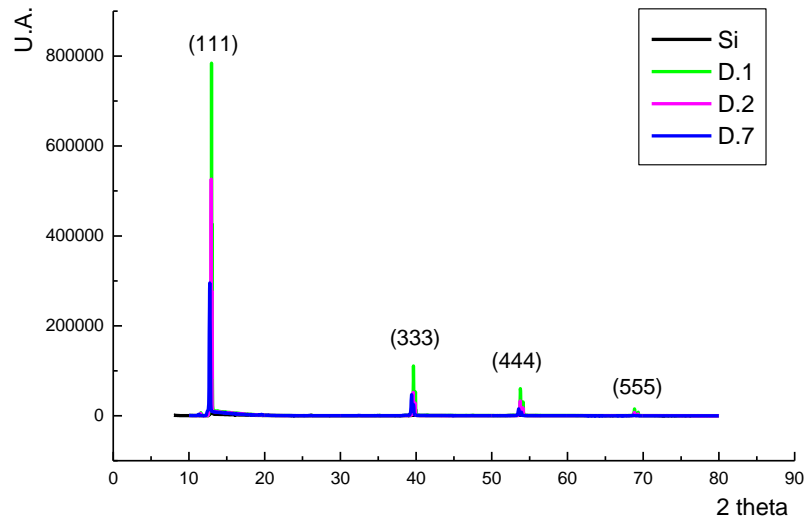
É possível verificar picos bem acentuados em aproximadamente 14°, 40°, 54° e 69°. Devido à alta cristalinidade presente no silício, seu primeiro pico é o mais intenso, no plano (111). Nas amostras de diamante sobre o silício esta orientação transparece, interferindo nos resultados, uma vez que a espessura do silício é cerca de 20 vezes maior que a do filme de diamante mais espesso obtido.

O substrato de silício possui 0,5 mm, ou seja, 500 μm de espessura, ao passo que o filme de diamante, nas melhores condições, atinge cerca de 25,77 μm de espessura em 7 h de deposição.

A Figura 39 apresenta os resultados de difração de Raios-X dos filmes de diamante com uma, duas e sete horas de deposição, todas realizadas utilizando fonte de Molibdênio (Mo). Devido a alta interferência do substrato nesta análise, os picos identificados correspondem ao

silício, e não ao diamante, há portanto uma repetição dos picos encontrados na análise do silício puro, e por essa razão as curvas se sobrepõem.

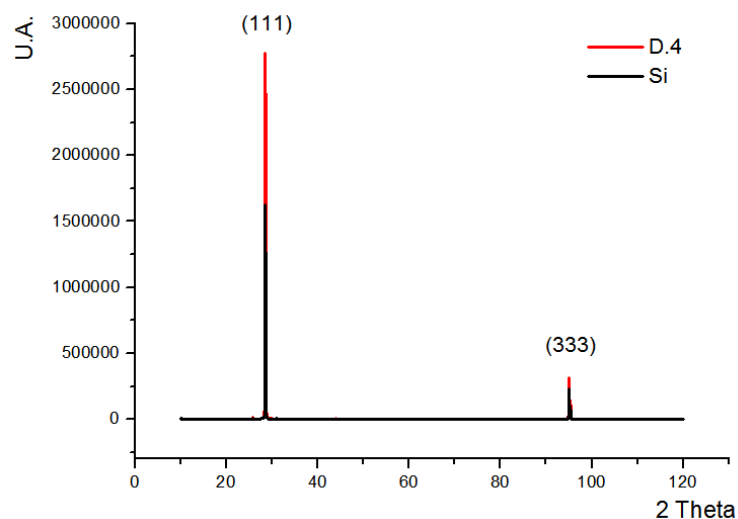
Figura 39 - Gráfico de difração de Raios-X dos filmes de diamante com 1, 2 e 7 horas de deposição, sobre o substrato de silício, com fonte de Molibdênio.



Fonte: autora com colaboração do Prof. Dr. Paulo Suzuki (DEMAR/USP-Lorena).

Na Figura 40 é apresentado o gráfico de difração de Raios-X para o filme com 4 h de deposição. Como esta análise foi realizada posteriormente, o equipamento contava no momento com fonte de radiação de Cobre (Cu) e não de Molibdênio (Mo). Por essa razão há um deslocamento nos picos apresentados. Este deslocamento é justificável uma vez que o ($\text{Cu } K\alpha = 1,541838$) e ($\text{Mo } K\alpha = 0,710730$), (CULLITY;STOCK, 2001).

Figura 40 - Gráfico de difração de Raios-X em filme de diamante com quatro horas de deposição, sobre o substrato de silício, com fonte de Cobre.



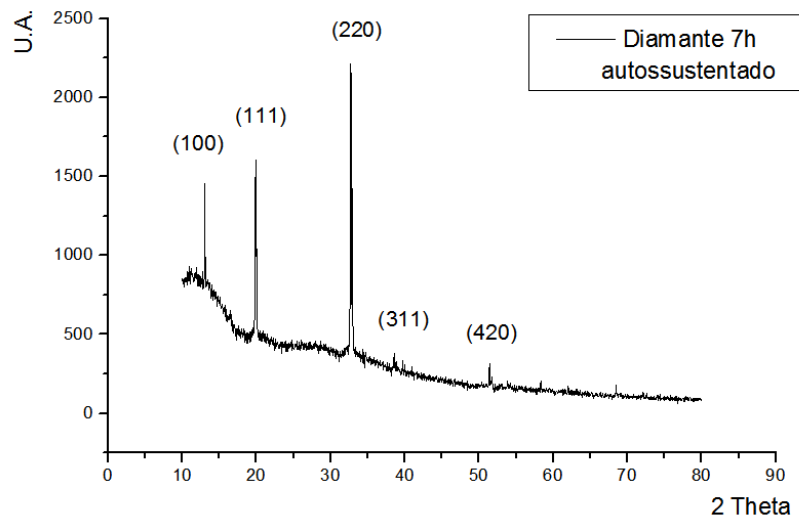
Fonte: autora com colaboração do Prof. Dr. Paulo Suzuki (DEMAR/USP-Lorena).

Nesta análise os picos mais intensos aparecem em aproximadamente $28,5^\circ$ e 95° , nos planos (111) e (333) respectivamente. Há portanto um deslocamento, o que é esperado, já que esta amostra foi analisada com fonte de radiação de Cobre e não de Molibdênio como as outras.

Assim como a análises dos demais filmes aderidos ao substrato, nesta a curva da amostra do filme de diamante com 4 horas de deposição transparece a leitura do silício, e por esta razão as curvas se sobrepõem.

Na Figura 41 é demonstrado o resultado de um filme de 7 h que se descolou do substrato de silício, nesta amostra portanto, não há interferência do substrato, podendo-se verificar picos mais intensos em aproximadamente 12° , 20° e 33° e outros menos intensos identificados em 38° e 52° aproximadamente. O plano (220) é o mais intenso, seguido pelo (111), (100), (311) e (420), corroborando com as análises apresentadas por Klug; Alexander (1954) e Souza (2008).

Figura 41 - Gráfico de difração de Raios-X em filme de diamante com 7 h de deposição sem substrato de silício.



Fonte: autora com colaboração do Prof. Dr. Paulo Suzuki (DEMAR/USP-Lorena).

4.5.2.2 Energia dispersiva de Raios-X (EDX)

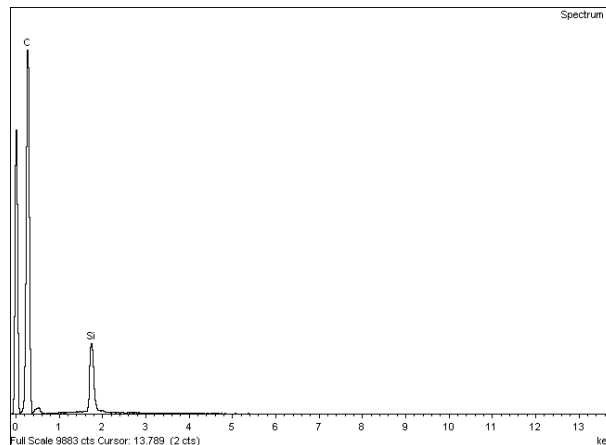
Este equipamento é acoplado ao MEV. Para obtenção dos dados o equipamento funciona da seguinte forma: um elétron primário colide com um átomo da amostra causando sua excitação. O átomo da amostra, ao retornar ao seu estado inicial, emite um fóton em

Raios-X, captado pelo equipamento e é esta a resposta transcrita de forma gráfica. Cada elemento químico possui energias de fótons características, o que permite sua identificação.

Para estes resultados, focou-se nas amostras que continham cobertura de filme de diamante, já que o objetivo deste ensaio foi verificar a presença do carbono nos filmes obtidos. As Figuras 42 a 46 apresentam os resultados de EDX para os filmes depositados durante uma, duas, quatro e sete horas, respectivamente, sendo que na Figura 46, o filme de diamante é autossustentado (sem o Si).

As Tabelas 9 a 12 apresentam respectivamente os resultados das análises dos filmes de uma hora, duas horas, quatro horas, sete horas com substrato e sete horas sem o substrato de silício.

Figura 42 - Gráfico da EDX da amostra de filme de diamante com uma hora de deposição.



Fonte: autora com colaboração do Prof. Dr. Jorge Rosa (DEMAR/USP-Lorena).

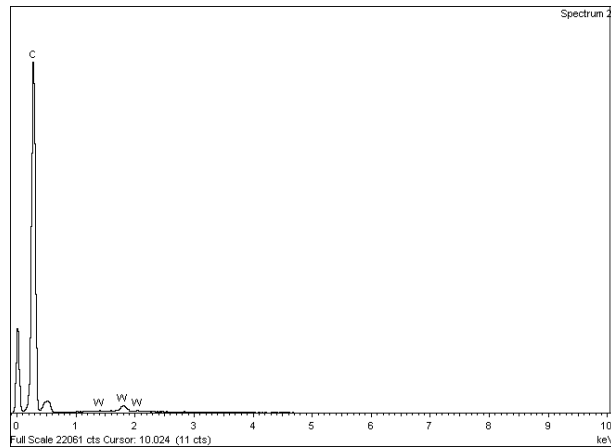
Tabela 9 - Resultados da EDX da amostra do filme de diamante com uma hora de deposição.

Elemento	Porcentagem em Massa (%)	Erro	Porcentagem atômica (%)
C K	95,12	0,08	97,85
Si K	4,88	0,08	2,15
Total	100,00		

Os resultados desta amostra permitem a observação da presença do silício, mesmo que em apenas 2,15% da amostra, indicando certa deficiência na cobertura do filme, outra possibilidade de surgimento do silício na análise é o fato do Raios-X atravessar toda a camada de diamante identificando o silício do substrato, mas ainda assim o alto índice de carbono representa um bom resultado. Nota-se que 97,85 % da amostra se constitui de átomos de carbono, sendo estes os únicos elementos encontrados.

A Figura 43 representa o gráfico da amostra do filme de diamante com duas horas e sua respectiva tabela de resultados é apresentada pela Tabela 10.

Figura 43 - Gráfico da EDX da amostra de filme de diamante com duas horas de deposição.



Fonte: autora com colaboração do Prof. Dr. Jorge Rosa (DEMAR/USP-Lorena).

Tabela 10 - Resultados da EDX da amostra do filme de diamante com duas horas de deposição.

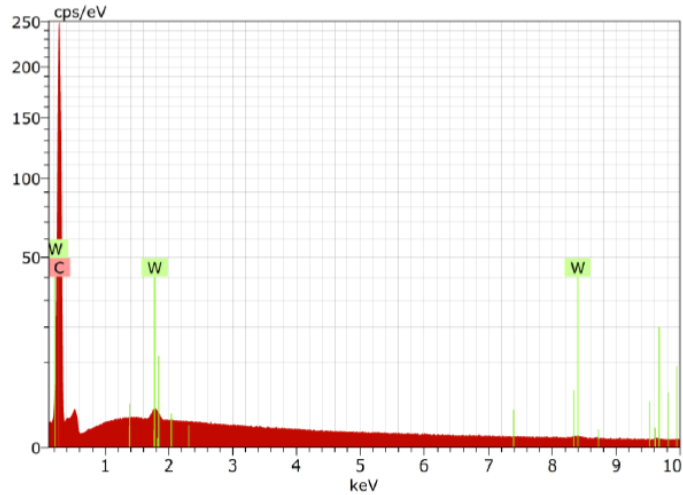
Elemento	Porcentagem em Massa (%)	Erro	Porcentagem atômica (%)
C K	98,02	0,11	99,87
W M	1,98	0,11	0,13
Totals	100,00		

Nesta análise, foi possível verificar que já não há presença do silício, indicando uma boa cobertura do filme de diamante. Entretanto, observa-se a presença do tungstênio, mesmo que em baixíssimas concentrações, de apenas 0,13 % da amostra. A presença do tungstênio deve-se a eletroerosão dos filamentos durante o período de deposição, ou ainda, por algum fragmento que tenha aderido ao filme no momento de ruptura de algum filamento.

Há uma predominância de carbono, da ordem de 99,87 % na amostra.

A Figura 44 e a Tabela 11 apresentam os resultados da amostra do filme de diamante com quatro horas.

Figura 44 - Gráfico da EDX da amostra do filme de diamante com quatro horas de deposição aderida ao substrato.



Fonte: autora com colaboração do Técnico Marcos Cirilo Santos (UNIFEI).

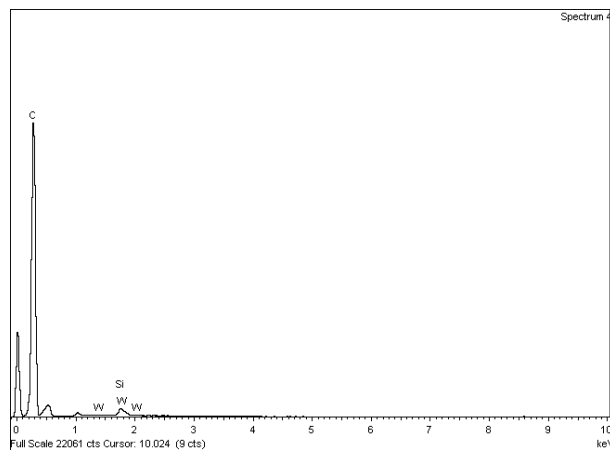
Tabela 11 - Resultados da EDX da amostra do filme de diamante com quatro horas de deposição aderida ao substrato.

Elemento	Porcentagem em Massa (%)	Erro	Porcentagem atômica (%)
C	99,63	10,29	99,98
W	0,37	0,04	0,02
Total	100,00		

Nesta análise há presença prioritária de carbono, em 99,98 % da composição da amostra e há apenas 0,02 % de tungstênio no filme formado.

A Figura 45 e a Tabela 12 trazem os resultados da amostra do filme de diamante, sobre o silício, com sete horas de deposição.

Figura 45 - Gráfico da EDX da amostra do filme de diamante com sete horas de deposição aderida ao substrato.



Fonte: autora com colaboração do Prof. Dr. Jorge Rosa (DEMAR/USP-Lorena).

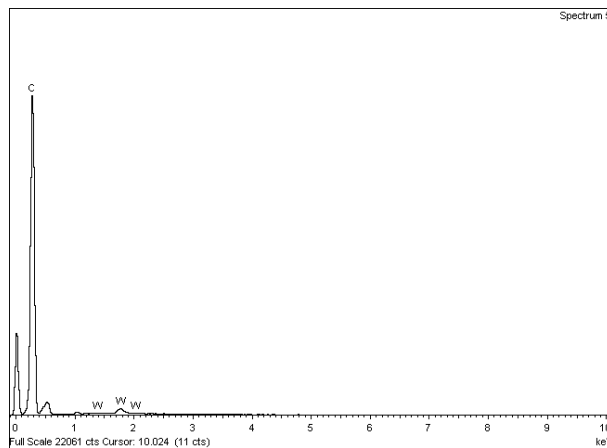
Tabela 12 - Resultados da EDX da amostra do filme de diamante com sete horas de deposição aderida ao substrato.

Elemento	Porcentagem em Massa (%)	Erro	Porcentagem atômica (%)
C K	98,23	0,14	99,66
Si K	0,61	0,04	0,27
W M	1,16	0,13	0,08
Total	100,00		

Os resultados da amostra de sete horas apresentam de maneira significativa a presença do carbono em 99,66 % da amostra, porém apresenta 0,27 % atômica de silício e 0,08 % de tungstênio. As razões para o aparecimento do tungstênio foram abordadas na discussão para a amostra de duas horas e se repetem para este caso. Porém, a presença não esperada de silício, acredita-se que deve-se ao fato de, ao quebrar a amostra tenha causado alguma fratura no filme que acabou expondo o substrato ao feixe emissor da radiação, fazendo com que este elemento aparecesse no resultado final.

A Figura 46 e a Tabela 13 trazem os resultados da amostra do filme de diamante com 7 h, sem o substrato de silício.

Figura 46 - Gráfico da EDX da amostra do filme de diamante com sete horas de deposição, sem o substrato de silício.



Fonte: autora com colaboração do Prof. Dr. Jorge Rosa (DEMAR/USP-Lorena).

Tabela 13 - Resultados da EDX da amostra do filme de diamante com sete horas de deposição, sem o substrato de silício.

Elemento	Porcentagem em Massa (%)	Erro	Porcentagem atômica (%)
C K	98,69	0,12	99,91
W M	1,31	0,12	0,09
Total	100,00		

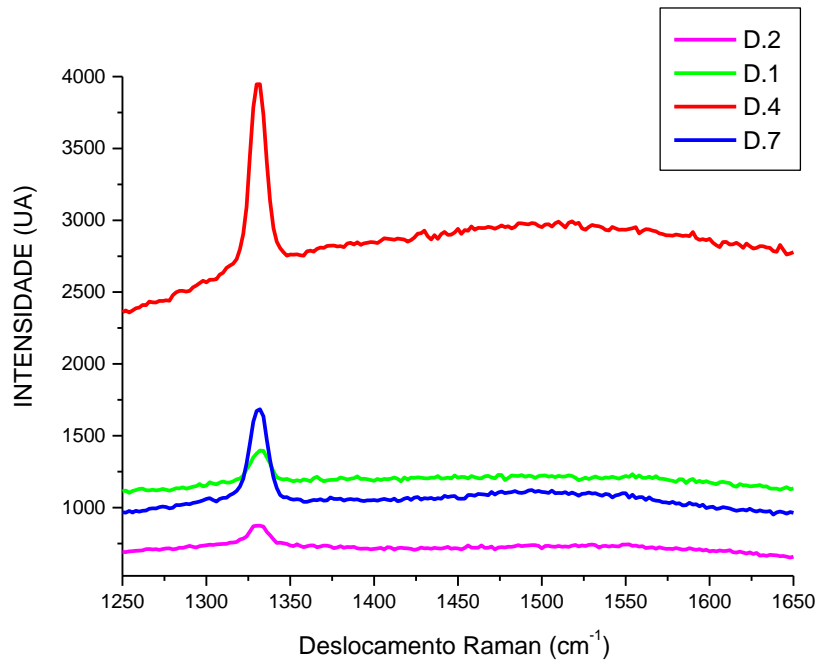
Os resultados obtidos e representados pela Figura 46 e pela Tabela 13 apontam que no filme de diamante com sete horas de deposição, que descolou do substrato, sua constituição se dá em 99,91 % de carbono e 0,09 % de tungstênio. Dado que corrobora com a explicação dada ao aparecimento do silício na amostra ilustrada pela Figura 45, indicando que aquele aparecimento deve-se à presença do substrato.

Apesar do aparecimento do tungstênio, pode-se considerar que o filme é constituído de carbono, já que apenas 0,09 % da amostra é constituída de tungstênio.

4.5.2.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A Figura 47 ilustra o resultado gráfico da espectroscopia de espalhamento Raman para as amostras D.1, D.2, D.4 e D.7, no comprimento de onda 532 nm (verde). Os picos encontrados para todas as amostras do filme de diamante analisadas, corroboram com os dados da literatura que apontam o deslocamento Raman em $1332,5 \text{ cm}^{-1}$ para o carbono na formação cristalina do diamante (KNIGHT; WHITE, 1989; STUART *et al.*, 1993; SOUZA, 1998) e em 1550 cm^{-1} para o carbono amorfo (KNIGHT; WHITE, 1989; SOUZA, 1998).

Figura 47 – Espalhamento Raman nos filmes em diferentes períodos de deposição.



Fonte: autora com colaboração da mestranda Natasha Fioretto Agüero e Profª Márcia Rizzutto.

A curva em vermelho, mais intensa, representa o resultado da amostra D.4, em azul a amostra D.7, em verde a amostra D.1 e em magenta a amostra D.2. O filme obtido com 4

horas de deposição, é o que respondeu com maior intensidade a incidência do laser, o que reforça a qualidade deste material, corroborando com o resultado da difração de Raios-X, já que este foi o filme com maior composição de carbono e o que ressalta seu bom desempenho quando aplicado no condensador.

Em todas as amostras é possível verificar o pico de deslocamento Raman na frequência de 1332,5 (cm^{-1}) que corresponde ao carbono puro na formação cristalina do tipo diamante de acordo com a literatura. Há também a presença do carbono amorfo na região de 1500, em menor intensidade.

Souza (1998) ressalta em seu estudo, algo que também é possível verificar no presente trabalho, que as bandas do diamante e do grafite e formas de carbono amorfo estão bem separados, mas dentro da mesma região de alcance do espectro analisado. A sensibilidade para o grafite e formas amorfas é cerca de 50 vezes maior que para o diamante, o que explica a maior margem de dispersão para estas formações, enquanto a banda do diamante aparece de forma mais ajustada.

4.6 CUSTO DO FILME DE DIAMANTE CVD

O custo do filme de diamante CVD está diretamente relacionado ao consumo de energia elétrica, que mantém o sistema ao longo do período de deposição para formação do filme. Dentre os equipamentos utilizados, a fonte de tensão é o item que apresenta a maior potência durante o período de deposição, além disso, seu consumo é variável.

A Tabela 14 representa os itens envolvidos na síntese do filme de diamante e que consomem energia elétrica de forma contínua ao longo do tempo. A fonte de tensão é demonstrada na Tabela 15 com suas respectivas variações de tensão, já que este equipamento depende de ajustes ao longo do período de deposição.

Tabela 14 - Equipamentos envolvidos na síntese do filme de diamante com potências contínuas.

Equipamento	Quantidade	Potência Nominal [W]	Potência total [W]
Medidor de pressão digital	1	75	75
Bomba de vácuo	1	836	836
Solenóide STECK	1	15	15
Termopar UT 325 CONTEMP	1	2,7	2,7
MKS Type 247 4 Channel	1	101,6	101,6
Ventilador Ventisol	2	121	242
Bomba d'água	1	370	370

Tabela 15 - Variação da potência da fonte de tensão ao longo do período de reação.

Fonte de Tensão		
Tensão [V]	Corrente [A]	Potência [W]
0	0	0
5	12	60
10	15,6	156
15	18,5	277,5
20	21,7	434
25	23,8	595
30	25,7	771
35	27,7	969,5
40	30,3	1212
40	28,9	1156
45	31,1	1399,5
50	34,2	1710
55	37,1	2040,5
60	40,8	2448
65	45,2	2938
Período de deposição = Tensão Contínua	45,2	2938
60	40,8	2448
55	37,1	2040,5
50	34,2	1710
45	31,1	1399,5
40	28,9	1156
35	27,7	969,5
30	25,7	771
25	23,8	595
20	21,7	434
15	18,5	277,5
10	15,6	156
5	12	60
0	0	0

Como mencionado, o custo do filme está diretamente ligado ao consumo de energia elétrica, para manter o sistema do reator de filamento quente e durante o período de obtenção das amostras, vigoraram as bandeiras tarifárias amarela e vermelha. Por essa razão, como a condição de bandeira vermelha foi a mais adversa, com maiores índices tarifários, esta será a condição a ser considerada neste estudo.

Para o cálculo da tarifa, utilizou-se as tabelas de tarifas de fornecimento disponibilizada pela EDP (2016 a, b). As Tabela 16 e Tabela 17 trazem respectivamente a tabela de tarifa de fornecimento para médias e altas tensões e a tabela de cálculo do imposto sobre circulação de mercadorias e serviços (ICMS).

Como a energia utilizada no Laboratório de Diamante CVD corresponde a energia contratada pela Unesp – *Campus* Guaratinguetá, sua tarifação é especial, já que mantém contrato de fornecimento em média tensão junto à concessionária e como a tensão é da ordem de 13,8 kV, de acordo com a Tabela 16, a universidade se enquadra no grupo A4.

A Tarifa de Uso dos Sistemas Elétricos de Distribuição (TUSD), para a aplicação em estudo é desprezível, já que esta taxa é única para todo o *Campus* e o que foi utilizado para alimentar o sistema do reator é desprezível se comparado ao consumo total da instituição.

As operações com o reator ocorreram sempre em períodos fora de ponta, entre 8 h da manhã e 17 h da tarde, o que nos indica a utilizar o último grupo da Tabela 16.

Tabela 16 - Tarifa do Grupo A4, Bandeira Vermelha de acordo com EDP Bandeirante S.A.

Subgrupo / Classe / Subclasse	Fora de Ponta	
	Tarifa de Energia (TE)	TE + Bandeira Tarifária
		Bandeira Vermelha
	R\$ / kWh	R\$ / kWh
A4 – (2,3 a 25 kV)	0,25814	0,28814

Fonte: Adaptado de EDP, 2016.

Acrescido a tarifa deve-se considerar o imposto, no caso da energia elétrica, o ICMS, cujo cálculo é dado de acordo com a Equação (12).

$$ICMS = (Consumo + PIS/PASEP e COFINS) * \left[\left(\frac{1}{1-X} \right) - 1 \right] \quad (12)$$

Onde:

Consumo = valores em Reais (R\$)

PIS / PASEP e COFINS = valores em Reais (R\$)

X = alíquota referente a classe do consumidor

A EDP Bandeirante S.A. disponibiliza a Tabela de ICMS para diferentes classes consumidoras, de acordo com a Tabela 17.

Tabela 17 - Tarifa Fiscal - ICMS.

Tarifa Fiscal - ICMS	
Classes Consumidoras	Valor (R\$/kWh)
Residencial até 90 kWh	Isento
Residencial de 91 a 200 kWh	0,12
Residencial acima de 200 kWh	0,25
Rural (com nº de inscrição da Secretaria da Fazenda)	Isento
Rural (sem nº de inscrição da Secretaria da Fazenda)	Isento
Tração Elétrica	0,12
Demais Classes	0,18

Fonte: Adaptado de EDP, 2016.

Portanto, para cálculo da tarifa utilizou-se a Equação (13):

$$\text{Tarifa (R\$/ kWh)} = TE + \text{Bandeira Tarifária} + \text{ICMS} \quad (13)$$

Onde:

TE = Tarifa de Energia

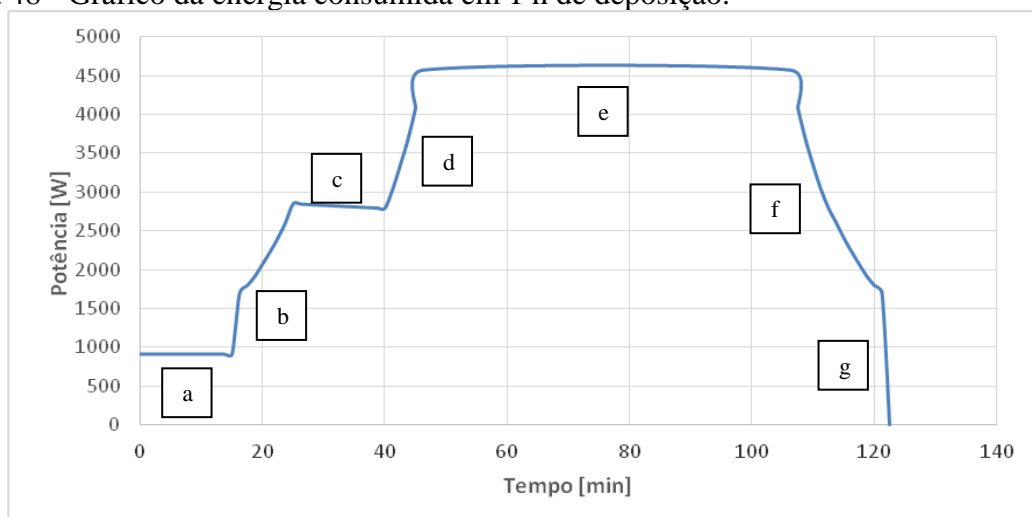
Desta forma, aplicando a Equação (13), tem-se que a tarifa em Reais (R\$) para cada kWh de energia consumida, em bandeira vermelha, custa:

$$\text{Tarifa (R\$/ kWh)} = 0,46814$$

A Figura 48 ilustra o consumo de energia de todos os equipamentos envolvidos na deposição do filme de diamante durante 1 h de período de deposição. Vale ressaltar que, antes do início da reação propriamente dita, a bomba de vácuo é acionada por cerca de 15 minutos, depois a fonte de tensão e demais equipamentos são ligados, de forma que a fonte requer aproximadamente 30 minutos para que ocorra o aumento gradativo da tensão, até se atingir a temperatura adequada para o início do período de deposição, que é de 800 °C no substrato.

Ao fim do período determinado para deposição, o consumo de energia não cessa abruptamente, já que a fonte precisa ser desligada de forma gradativa, evitando assim a ruptura do substrato e o desprendimento do filme formado, já que há uma diferença de coeficiente de dilatação térmica entre eles.

Figura 48 - Gráfico da energia consumida em 1 h de deposição.



Fonte: autora

Legenda:

- a) acionamento da bomba de vácuo;
- b) Aumento de tensão na fonte elétrica e acionamento da bomba de água;
- c) Estabilização do sistema para carbetação dos filamentos;
- d) Aumento de tensão na fonte elétrica para aumento da temperatura;
- e) Atingida a temperatura o sistema é mantido em regime estacionário durante o período de deposição proposto;
- f) Terminado o período de deposição, realiza-se a diminuição gradual da tensão;
- g) Período final, quando a fonte de tensão já encontra-se desligada, mas ainda mantém a bomba de água ligada para resfriamento da amostra.

A Tabela 18 apresenta de maneira resumida o consumo total de energia em [kWh] para todos os equipamentos e o custo em [R\$] para cada um dos períodos analisados.

Tabela 18 - Consumo total de energia e custo para a produção do filme de diamante.

Tempo de deposição [h]	kWh Total	Preço kWh	Custo
1	7,1698	R\$ 0,47	R\$ 3,36
2	11,7501	R\$ 0,47	R\$ 5,50
3	16,3304	R\$ 0,47	R\$ 7,64
4	20,9107	R\$ 0,47	R\$ 9,79
5	25,4910	R\$ 0,47	R\$ 11,93
6	30,0713	R\$ 0,47	R\$ 14,08
7	34,6516	R\$ 0,47	R\$ 16,22

Desta forma, é possível identificar que a cada hora de deposição tem-se um custo de R\$ 2,14 e que os R\$ 1,22 que aparecem a mais na primeira hora correspondem ao consumo que antecede e precede o período de deposição, sendo portanto, um consumo fixo.

Sob estas condições, é possível identificar uma equação para cálculo do custo de energia elétrica consumida para a produção do filme em função do tempo de deposição, é apresentada pela Equação (14):

$$C_{ee} \text{ R\$} = 1,22 + 2,14 (h) \quad (14)$$

Onde:

C_{ee} = Custo do consumo de energia elétrica (R\$)

(h) = período de deposição em horas

Acrescido ao consumo de energia elétrica para a produção do diamante sintético, deve-se considerar o custo dos gases envolvidos na reação, que são as matérias-primas envolvidas

no processo de produção. As Tabelas 19 e 20 trazem os custos relacionados ao metano e ao hidrogênio, respectivamente.

Tabela 19 - Custo relacionado ao consumo de metano para produção de diamante sintético.

Valor do cilindro com impostos (R\$)	Volume do cilindro (m ³)	Vazão de consumo (sccm ^{**})	Horas de operação de um cilindro (h)	Valor do gás consumido em 1 h (R\$/h)
2100,00*	10	3,75	44.444,44	0,047

* Valor de mercado verificado em 29 de junho de 2017.

** centímetro cúbico por minuto.

Tabela 20 - Custo relacionado ao consumo de hidrogênio para produção de diamante sintético.

Valor do cilindro com impostos (R\$)	Volume do cilindro (m ³)	Vazão de consumo (sccm ^{**})	Horas de operação de um cilindro (h)	Valor do gás consumido em 1 h (R\$/h)
845,85*	7,2	196,4	610,99	1,38

*Valor de mercado verificado em 19 de maio de 2017.

** centímetro cúbico por minuto.

Unindo o custo de energia elétrica consumida em uma hora, com os valores dos gases, também consumidos em uma hora, tem-se a nova equação de custo total de produção, dada pela Equação (15):

$$C_{total} = C_{ee} + C_{CH_4} + C_{H_2} \quad (15)$$

Onde:

C_{total} = Cus total para produção de diamante [R\$]

C_{ee} = Custo do consumo de energia elétrica[R\$]

C_{CH_4} = Custo do gás metano consumido[R\$]

C_{H_2} = Custo do gás hidrogênio consumido[R\$]

Sendo o custo com consumo de energia elétrica definida pela Equação (12) e os custos do consumo do metano e hidrogênio iguais a 0,047 (h) e 1,38 (h), respectivamente, tem-se a nova equação de custo para produção de diamante como definida pela Equação (16):

$$Custo\ total\ para\ produção\ de\ diamante = 1,22 + 3,57 (h) \quad (16)$$

Ou seja, uma hora de operação do reator há o investimento do R\$ 4,79 para cobrir uma área de 40 cm² de substrato. Para efeito de comparação de valores, entre o cobre o alumínio e o diamante, foi considerado o valor das chapas comerciais adquiridas durante o experimento.

A chapa de cobre teve um custo de R\$ 58,40, e a de alumínio de R\$ 7,00, ambas com 1350 cm². Relacionando o preço de mercado com a área utilizada como trocador de calor, tem-se os valores expostos na Tabela 21.

Tabela 21 - Custo equivalente a 40 cm² de área dos trocadores de calor utilizados.

Material	Custo equivalente a 40 cm² (R\$)
Diamante sintético	4,79
Cobre	1,73
Alumínio	0,21

Desta forma é possível estabelecer que o custo de produção de diamante ainda é maior e poderá ser diminuído se utilizadas formas de energias mais baratas e se forem aplicados gases oriundos de aterros, não havendo a necessidade de compra desses gases como matérias-primas, já que o processo de produção de diamante é uma alternativa de absorção de metano, e este é um gás de Efeito Estufa.

Assim, além de diminuir o custo da produção de diamante, essa destinação ainda se enquadraria como uma forma de minimizar impactos ambientais negativos da decomposição da matéria orgânica, assunto de suma importância no âmbito da gestão de resíduos sólidos. Com a produção do diamante haveria agregação de valor ao resíduo, transformando algo nocivo em algo útil.

Além disso, o custo de R\$ 4,79 para a formação do filme de diamante neste estudo pode ser considerado superdimensionado, já que o porta-substrato do reator utilizado tem capacidade de receber simultaneamente 5 amostras, desta forma, se utilizado em sua capacidade máxima, o filme de 40 cm² teria um custo de R\$ 0,96, sendo portanto inferior ao custo do cobre, já em uma escala laboratorial.

É claro que ainda há muito a ser elaborado, e o intuito deste estudo foi dar um marco inicial a este processo. Vale ainda ressaltar que, a produção de água em regiões onde este bem é escasso, ganha uma outra conotação de valor, pois onde não se tem em abundância algo tão essencial, como a água, todo investimento é válido.

5 CONCLUSÕES

É possível concluir que o objetivo principal do estudo foi alcançado, uma vez que o desempenho do diamante sintético como material alternativo para trocadores de calor foi avaliado. Os resultados obtidos permitem concluir que a utilização de filmes de diamante como trocadores de calor em condensadores de vapor são tecnicamente viáveis, já que ocorre a condensação. Em algumas condições específicas, o filme de diamante foi o material que apresentou o melhor rendimento.

Dentre as pastilhas de silício analisadas como substrato a que apresentou os melhores índices de crescimento foi a pastilha do tipo P-Boro (111), corroborando com estudos encontrados na literatura que indicavam a contribuição de substratos orientados para a formação do filme.

Filmes de diferentes espessuras foram obtidos e analisados, desde 1 h de período de deposição até 7 horas, com intervalos de 1 hora. Esta variação permitiu avaliar se a espessura do filme infere em sua aplicação como trocador de calor no condensador, e pode-se observar um melhor desempenho do filme de 4 horas.

Acredita-se isso ao fato de que com o aumento da espessura do filme, aumenta-se também o stress entre os grãos, o que causa o deslocamento da estrutura cristalina e conseqüentemente queda no rendimento de transmissão térmica.

Quando comparado ao cobre e ao alumínio, o filme de diamante não apresenta diferenças significativas, quando o condensador opera em umidades inferiores a 80 %. Em umidades maiores, o filme de 4 horas se destaca, sendo o material recomendado, atingindo índices de $6,0 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2$.

A presença do diamante nos materiais obtidos com o reator de filamento quente foi comprovada através das microscopias óptica e eletrônica, pela difração de Raios-X, com presença dos picos característicos, em EDX, com a presença predominante de carbono e com o espalhamento Raman, com picos mais intensos na região do diamante.

Quanto ao quesito redução de temperatura, em umidades inferiores a 50 % os melhores resultados foram alcançados com as pastilhas de silício que receberam a deposição do filme de diamante em seus dois lados D.2.2. Na seqüência, encontra-se a amostra D.1, que apresenta as maiores diferenças na faixa de umidade entre 50 % e 70 %. Para umidades superiores a 70 %, a amostra D.5 apresenta o melhor gradiente térmico, dominando até a saturação em 100 %. A amostra que apresentou a maior amplitude térmica foi a D.4, atingindo seu ponto ótimo em umidades próximas a 78 %.

Quanto a produção de condensado, é possível observar que de maneira geral, não há produção de condensado em umidades relativas inferiores a 50%. A partir de umidades superiores a 70 % as amostras começam a apresentar diferenças e a partir de 80 % fica nítido que a amostra mais eficiente é a amostra de D.4.

A utilização de filme fino de diamante como trocador de calor em condensadores de vapor atmosféricos tem caráter inovador e merece ser explorado. Apesar do custo para obtenção de amostra única em laboratório, ainda ser maior, se comparado ao cobre e ao alumínio, deve-se ter em mente a compensação ambiental agregada à sua utilização.

Ressalta-se que, com a produção do diamante em larga escala, seu custo tende a diminuir, uma vez que as tarifas de energia no processo serão diferenciadas. Mesmo em escala laboratorial o custo já sofrerá redução se otimizada a produção com o ocupação de 5 amostras simultâneas.

Ainda neste sentido, o custo poderá ser menor se utilizadas formas de energias mais baratas e se forem empregados gases oriundos de aterros, desta forma não haverá necessidade de compra de gases, sendo o processo de produção de diamante uma alternativa de absorção de metano, que é um gás de Efeito Estufa.

Assim, além de diminuir o custo da produção de diamante, essa destinação ainda se enquadraria como uma forma de minimizar impactos ambientais negativos da decomposição da matéria orgânica, assunto de suma importância no âmbito da gestão de resíduos sólidos. Com a produção do diamante haveria agregação de valor ao resíduo, transformando algo nocivo em algo útil.

O intuito deste estudo foi dar um marco inicial a este processo. Vale ainda ressaltar que, a produção de água em regiões onde este bem é escasso, ganha uma outra conotação de valor, pois a água é elemento vital e proporcionar seu fornecimento a regiões que apresentam difícil acesso justifica o investimento maior de recursos.

Para concluir apresenta-se este equipamento como uma forma alternativa de dessalinização, podendo ser utilizado em ambientes marítimos, como plataformas de petróleo por exemplo, ou mesmo na Região Nordeste do país, associando-o a um evaporador solar. Desta forma, o evaporador gaseificaria a água e o condensador a liquefaria, fornecendo água pura para a região árida.

6 TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS

Desde o início dos estudos, seus resultados parciais foram divulgados de diferentes formas, desde eventos internos na instituição, até mesmo a apresentação em eventos internacionais. A seguir tem-se os trabalhos divulgados até o momento.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

- BOTAN, M.C.C.O.; SOUZA, T. M. ; ANDRADE, L. Deposição de diamante CVD em diferentes substratos. **In: 1ª Jornada Científica da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Unesp - Guaratinguetá.** CD-Room de Resumos da 1ª Jornada Científica da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Unesp – Guaratinguetá, 2014.
- BOTAN, M.C.C.O.; SOUZA, T. M. ; ANDRADE, L. Taxa de Crescimento do Filme de Diamante CVD em reator de filamento quente. **In: 2ª Jornada Científica da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Unesp - Guaratinguetá.** CD-Room de Resumos da 1ª Jornada Científica da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Unesp – Guaratinguetá, 2015.

Resumos publicados em anais de congressos

- BOTAN, M.C.C.O.; SOUZA, T. M. ; CAVALI, F. V. . Solar Desalination as Alternative Proposal for Saving Energy. **In: XI Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission - CLAGTEE 2015,** São José dos Campos. Proceedings and Book of Abstracts of the 11th Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission - CLAGTEE 2015. Guaratinguetá, v. 01. p. 63-63, 2015.
- SOUZA, T. M. ; O. CANGIOLIERI JÚNIOR ; LIMA, J.R.O. ; BOTAN, M.C.C.O. . Micro Structural Characterization of the CVD Diamond Films on Large Areas. **In: NANOSMAT, 2015, Manchester.** NANOSMAT ABSTRACTS BOOK, p. 339-340, 2015.

Apresentações de Trabalho em Evento Internacional

- BOTAN, M.C.C.O.; SOUZA, T. M. ; ANDRADE, L. . Relation between morphology, thickness and deposition time on large areas. 2015. Apresentação **In: International Conference on Diamond and Carbon Materials, Bad Homburg.** Alemanha, 2015.

- BOTAN, M.C.C.O., TIAGO FILHO, G.L.; SOUZA T.M.; CAMARGO, J.R. **Technical and economic analysis of a steam condenser atmospheric using technologies thermal and solar photovoltaic.** The 11th SDEWES Conference, Lisbon, September, 2016.

Submissão de pedidos de patente junto a Agência Unesp de Inovação (Auin) durante o período de desenvolvimento do estudo

Tabela 22 - Entradas de pedidos de patentes junto ao Auin.

Título	Número Auin	Data de entrada
Utilização de filme de diamante CVD como trocador de calor em condensador de vapor	16CI044	02/08/2016
Utilização de filme fino de diamante CVD como recuperador de vida útil de painéis fotovoltaicos	17CI038	03/05/2017
Turbina parafuso tipo Arquimedes para micro geração de energia	17CI034	11/05/2017

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F., SILVA, L.F. **A água que vem do ar**. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/ambiente/a-agua-que-vem-do-ar-superinteressante-830222.shtml>>. Acesso em: 21 jun. 2016.
- ANGUS, J. C., HAYMAN, C. C. Low-pressure, metastable growth of diamond and “diamondlike” phases. **Science**, v. 241, n. 4868, p. 913 - 921, 1988.
- ASKELAND, D.R; PHULÉ, P.P. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- BARROS, R.C.M; RIBEIRO, M.C; AN-SUMODJO, P.T; JULIÃO, M.S.S; SERRANO, S.H.P; FERREIRA, N.G. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, v.28, n.2, p. 317-325. 2005.
- BENNETT, L. H. SWAARTZENDRUBER, L. J. **ASM Handbook**, V.10, Materials Characterization, American Society for Metals, 1992.
- CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- CAMARGO, J. R. **Resfriamento Evaporativo**. Editora Ciência Moderna. 2009.
- CAMARGO, J.R.; OLIVEIRA, M.C.C. Principles of Direct Thermoelectric Conversion. In: Amimul Ahsan. (Org.). **Heat Analysis and Thermodynamic Effects**. 1st ed. Rijeka: Intech Open Access Publisher, v. 1, Cap. 5, p. 93-106. ISBN: 978-953-307-585-3, 2011.
- CAMARGO, J.R.; BOTAN, M.C.C.O. **Fundamentos da Conversão Termelétrica Direta**. 1^a. ed. Taubaté: Cabral, v. 01. 128p, 2014.
- CHEN, M.Y; CHIH, Y.K; HWANG, J; KOU, C.S; CHANG, M.T; CHOU, L.J. Thermal spreading properties of nanoscale diamond tips on diamond/Si. **Thin Solid Films**. n. 516. p. 7595–7598. 2008.
- CULLITY, B. D; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**, 3rd edition. New Jersey: Prentice Hall, Inc. ISBN: 0-201-61091-4, 2001.
- DAVIS, R. F. **Diamond films and coatings: development, properties and applications**. Noyes Publications: New Jersey, USA, 1993.
- DONSOL. Por dentro da energia solar: O papel do silício. Disponível em: <<http://www.donsol.com.br/post/por-dentro-da-energia-solar-o-papel-do-silicio>>. Acesso em 24 mar. 2016.
- EDP. EDP BANDEIRANTE ENERGIA S.A. **Tabela de tarifas de fornecimento**. Disponível em: <<http://www.edp.com.br/distribuicao/edp-bandeirante/informacoes/comerciais/tarifas-de-fornecimento/Documents/TABELA%20DE%20TARIFAS%20BT%20PRE%20C3%27OS%20ABERTOS%2001%2002%202016%20EDP%20Bandeirante.pdf>>. Acesso em 20 jun. 2016.

EDP. EDP BANDEIRANTE ENERGIA S.A. **Tabela de tarifas de fornecimento**. Disponível em: <http://www.edp.com.br/distribuicao/edp-bandeirante/informacoes/grandes-clientes/tarifas_de_fornecimento/Documents/TABELA%20DE%20TARIFAS%20MT%20PRE%20C3%87OS%20ABERTOS%2001%2002%202016%20EDP%20Bandeirante.pdf>. Acesso em 20 jun. 2016.

EL-NASAR, A.M. Water and Wastewater Treatment Technologies. **The Economics and Performance of Desalination Plants**. United Kingdom: Oxford. Eolss Publishers Co. Ltd. UNESCO, v.3, Chapter 3, p.23-88, ISBN: 978-1-84826-250-8, 2009.

ELAHI, A.S; GHORANNEVISS, M. Application of the HFCVD technique for growth of nano-rods and nano-crystals. **Journal of Crystal Growth**, n.410, p. 82 – 92, 2015.

ENGENHARIA QUÍMICA. Disponível em: <<http://engenharia-quimica.blogspot.com.br/2012/09/sobre-o-maior-complexo-do-mundo-para.html>>. Acesso em 29 jun. 2017.

GOLDSTEIN, J. J. *et al.* **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**, 2nd edition, Plenum Press, 1994.

GUERREIRO, M. L. F. B. **Dessalinização para produção de água potável: Perspectivas para Portugal**. 80 p. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2009. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/60336/1/000136611.pdf>>. Acesso em: 01 jul. 2017.

FLÖTER, A; GÜTTLER, H; SCHULZ, G; STEINBACH, D; LUTZ-ELSNER, C; ZACHAI, R; BERGMAIER, A; DOLLINGER, G. The nucleation and growth of large area, highly oriented diamond films on silicon substrates. **Diamond and Related Materials**, n.7, p. 283-288, 1998.

G1. Disponível em: <http://g1.globo.com/globo-reporter/noticia/2014/06/homens-coletam-agua-de-neblina-para-fazer-reflorestamento-no-chile.html>. Acesso em: 21 jun 2016.

GU, C; JIN, Z; LU, X; ZOU, G; ZHANG, J; FANG, R. The deposition of diamond film with high thermal conductivity. **Thin Solid Films**. n. 311. p. 124–127. 1997.

INFOESCOLA. Bauxita. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/rochas-e-minerais/bauxita/>>. Acesso em: 24 mar. 2016.

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL. Universidade Federal de Itajubá. Geraldo Lúcio Tiago Filho e Maria Claudia Costa de Oliveira. **Condensador Termelétrico**. BR 1020120099292, 27 abril 2012.

KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**, John Wiley and Sons, Nova York, Cap. 4, 1954.

KNIGHT, D. S., WHITE, W. B. Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy. **Journal of Materials Research**, v. 4, n. 2, 1989.

LAUBSCHER, L. J. **Techo economic viability os desalination processes in South Africa**. 2011. 145 p. Thesis of Nuclear Engineering –Potchefstroom Campus, North-West University, South Africa, 2011. Disponível em: <<https://dspace.nwu.ac.za/handle/10394/7055?show=full>>. Acesso em: 01 jul. 2017.

MELLO, E. C. **O Programa Computacional GRAPSI**. Tutorial do programa, 2011. Disponível em: <http://www.evandro.eng.br/Grapsi_tutorial.pdf>. Acesso em: 27 abr. 2016.

MINERALESWEB. Criolita. Disponível em: <<http://www.mineralesweb.es/halogen/criolita.htm>>. Acesso em 24 mar. 2016.

PAILTHORPE, B.A; MITCHELL, D; BORDES, N.S. Thermal diffusion in molecular dynamics simulations of thin film diamond deposition. **Thin Solid Films**. v. 332. p. 109-112. 1998.

PORTAL DO GEOGRAFO. Chile reduz exportações de cobre em 2014. Disponível em: <<http://www.geologo.com.br/MAINLINK.ASP?VAIPARA=Chile%20reduz%20exportacoes%20de%20cobre%20em%202014>>. Acesso em 24 mar. 2016.

PORTAL DO GEOGRAFO. Produção chinesa de alumínio será de 40 milhões de toneladas em 2015. Disponível em: <<http://www.geologo.com.br/MAINLINK.ASP?VAIPARA=Producao%20chinesa%20de%20aluminio%20sera%20de%2040%20milhoes>>. Acesso em 24 mar. 2016.

SALIBY, E; SHON, H.K; KANDASAMY, J; VIGNESWARAN, S. Water and Wastewater Treatment Technologies. **Nanotechnology for Wastewater treatment: In brief**. United Kingdom: Oxford.Eolss Publishers Co. Ltd. UNESCO, v.3, p.1-22, ISBN: 978-1-84826-250-8, 2009.

SOUZA, T.M. **Análise de dissipadores de calor com filmes de diamante CVD**. Tese de Livre-Docência em Materiais Elétricos. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia do *Campus* de Guaratinguetá, 2008.

SOUZA, T.M. **Estudo das Propriedades Mecânicas dos Filmes de Diamante-CVD Crescidos Sobre a Liga Ti6Al4V**. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Departamento de Engenharia de Materiais. Lorena - SP, DEMAR.-FAENQUIL, 101p, 1998.

STUART, S.A; PRAWER, S; WEISER, P.S. Growth-sector dependence of fine structure in the first-order Raman diamond line from large isolated chemical-vapor-deposited diamond crystals. **Applied Physics Letter**, n. 62, p. 1227-1229, 1993. doi: 10.1063/1.108742

WALLACE, J.M; HOBBS, P.V. **Atmospheric Science: An Introductory Survey**. 2nd Edition. Academic Press of Elsevier. 2006.

WANG, N; JI, S; ZHANG, G; LI, J; WANG, L. Self-assembly of graphene oxide and polyelectrolyte complex nanohybrid membranes for nanofiltration and pervaporation. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, n. 213, p.318-319, 2012.

WEI, J; TZENG, Y. Growth of diamond by sequential deposition and etching process using hot filament CVD. **Journal of Crystal Growth**, North-Holland, n. 128, p. 413-417, 1993.

WOLTER, S.D; BORCA-TASCIUC, D; CHEN, G; PRATER, J.T; SITAR, Z. Processing and thermal properties of highly oriented diamond thin film. **Thin Solid Films**. n. 469 - 470, p. 105–111, 2004.

YAMAZAKI, K; FURUICHI, K; TSUMURA, I; TAKAGI, Y. The large-sized diamond single-crystal synthesis by hot filament CVD, **Journal of Crystal Growth** n. 310, p. 1019–1022, 2008.

YANG, W.J; CHOAB, Y; SEKINOC, T; SHIMA, K.B; NIHARAC, K; AUHA, K.H. Thermal stability evaluation of diamond-like nanocomposite coatings. **Thin Solid Films**, n. 434, p. 49 - 54, 2003.

YUGO, S; KANAI, T; KIMURA,T; MUTO, T. Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 58, n.1036, 1991. doi: 10.1063/1.104415.

YUGO, S; KIMURA, T; MUTO, T. Effects of electric field on the growth diamond by microwave plasma CVD. **Vacuum**, Pergamon: Great Britain, v. 41, n. 4-6, p. 1364 – 1367, 1990.

ZEBIO. Disponível em: <<https://dicasdozebio.com/2013/12/01/1547/>>. Acesso em 21 jun 2016.

APÊNDICE A

• Dados experimentais utilizando silício puro.

tipo	data	T amb (°C)	UR (%)	corrente (A)	tensão (V)	T frio (°C)	T quente (°C)	hora	Volume (ml)	tempo transcorrido
s/ diamante silício 0,00379299 5	19/10/2015	23,4	56	1,2	1	14	23,2	09:50		
		23,6	69	1,3	1	13,7	23,9	11:00		
		23,4	77	1,3	1	13,6	22,2	11:30	1,5	01:40
		23,8	82	1,2	1	14,9	22,7	12:40	1,9	01:10
		23,7	75	1,2	1	13,3	22,2	13:10		
		23,6	87	1,2	1	15,2	23	13:30	1,4	00:50
		24,6	65	1,2	1	14,5	23,9	14:45	1,2	01:15
		24	83	1,2	1	14,2	22,4	15:20		
		24,3	79	1,3	1	14	22,5	16:30	2	01:45
24,2	82	1,3	1	13,5	22,5	17:07	1,3	00:37		
s/diamante silício 0,00379299 5	20/10/2015	24,2	59	1,1	1	15,3	23,6	08:40		
		23,8	77	1,2	1	15,2	22,6	09:10		
		24,1	80	1,2	1	15,1	23,2	10:20	2,1	01:40
		24,7	72	1,2	1	15,8	23,8	11:30	1,6	01:10
		24,6	84	1,2	1	15,9	23,6	13:00	2,5	01:30
		24,6	73	1,2	1	14,9	23,1	14:00		
		24,7	78	1,3	1	14,1	22,7	15:10	3,8	02:10
		25,4	77	1,2	1	15,6	23,7	16:20	1,8	01:10
s/diamante silício 0,00379299 5	22/10/2015	25	46	1,2	1	16,1	24,4	08:35		
		24,5	60	1,2	1	15,1	23,1	09:30		
		24,6	80	1,2	1	15,5	23,2	10:35	2,4	02:00
		25,1	89	1,2	1	17,4	25	11:40	4,4	01:05
		25,5	81	1,2	1	17,2	24,7	12:30	1,6	00:50
		24,9	89	1,2	1	15,9	23,6	13:35	4	01:05
		25,4	69	1,2	1	15,8	24,8	14:40	0,9	01:05
		24,6	92	1,3	1	16,7	24	15:35		
24,8	81	1,3	1	15,2	23,4	16:10	5,2	01:30		
s/ diamante silício 0,00379299 5	26/10/2015	23,6	59	1,2	1	14,9	23,3	09:25		
		23,8	71	1,2	1	14,8	23,7	10:20		
		23,4	81	1,3	1	14,4	22,8	11:30	2	02:05
		23,6	99	1,3	1	15,1	23,7	13:00	7,8	01:30
		24,6	69	1,2	1	15,4	24,2	13:50		
		25,3	77	1,2	1	16,5	25,3	14:35	1,8	01:35
		25,9	74	1,2	1	17,4	25,6	15:37	1,1	01:02
		25,6	74	1,2	1	15,7	23,9	16:40	2,8	01:03
silício 0,00379299 5		24,9	100	1,2	1	16,5	25,1	10:39	12,1	01:03
		24,4	100	1,2	1	16,7	24,5	11:18	3,3	00:39
		25,6	96	1,3	1	17,3	25,8	12:16	2,5	00:58
		26,5	66	1,2	1	17	25,9	12:32		
		26,8	47	1,1	1	16,9	27,3	13:30	0,3	01:14
		26,3	57	1,2	1	16,9	26,5	14:30	0,1	01:00
		26,6	55	1,1	1	17,7	27,4	15:30	0,1	01:00
		27	56	1,1	1	17,9	27,6	16:15		
26,8	58	1,2	1	17,4	26,7	16:45	0,3	01:15		

- Dados experimentais utilizando cobre puro.

tipo	data	T amb (°C)	UR (%)	corrente (A)	tensão (V)	T frio (°C)	T quente (°C)	hora	Volume (ml)	tempo transcorrido
s/ diamante cobre 0,00381926 8	01/02/2016	25,9	59	1,2	1	19,5	26,3	09:25		
		26,1	70	1,2	1	17,5	26,7	10:10		
		26,6	68	1,2	1	18,2	27,5	11:05		
		27,3	72	1,2	1	18,9	28	12:35	3,8	03:10
		25,8	86	1,3	1	17,7	25,9	14:00	4,8	01:25
		26,1	71	1,2	1	17,1	25,4	15:00	2	01:00
		25,9	81	1,3	1	17,8	25,9	16:25	8,2	01:25
s/ diamante cobre 0,00381926 8	02/02/2016	26,5	44	1,2	1	19,3	26,9	09:30		
		26,5	59	1,2	1	17,8	26,8	10:35		
		26,9	63	1,2	1	17,5	27,3	11:30		
		26,8	78	1,3	1	17,9	26,4	12:30	2,5	03:00
		25,9	79	1,3	1	17,1	25,3	13:35	2,8	01:05
		25,4	88	1,3	1	17,5	25,7	14:35	4,8	01:00
		26,9	72	1,2	1	18,4	27,2	15:35		
26,6	88	1,3	1	18,6	26,5	16:00	3	01:25		
s/ diamante cobre 0,00381926 8	03/02/2016	27,8	56	1,3	1	20,3	28,3	09:45		
		25,8	78	1,3	1	16,4	24,5	11:25	3,3	01:40
		25,5	94	1,3	1	18,1	26	12:15	4,2	00:50
		26,5	66	1,2	1	17,6	26,4	13:05		
		25,9	83	1,3	1	17,4	25,4	15:00	6,6	02:45
		26,1	82	1,3	1	17,7	25,6	16:10	4,4	01:10
s/ diamante cobre 0,00381926 8	09/03/2016	25	73	1,2	1	18,4	25,9	09:14		
		25,6	62	1,2	1	18	27,1	10:10		
		26,3	56	1,2	1	18	28,1	11:20	0,2	02:06
		26,8	53	1,2	1	19,2	28,7	12:20		
		26,1	56	1,2	1	17,1	27,3	14:26	1	03:06
		26,4	50	1,2	1	17	27,5	16:07	0,3	01:41
s/ diamante cobre 0,00381926 8	03/05/2016	20,4	60	1,2	1	13,3	19,4	09:36		
		20,4	97	1,2	1	12,3	19,8	10:40	0,8	01:04
		20,8	92	1,2	1	12,1	20,4	11:20	0,8	00:40
		21,3	100	1,2	1	12,9	20,9	12:35	3,5	01:15
		22,1	97	1,2	1	13,7	21,7	13:35	1,6	01:00

- Dados experimentais utilizando alumínio puro.

tipo	data	T amb (°C)	UR (%)	corrente (A)	tensão (V)	T frio (°C)	T quente (°C)	hora	Volume (ml)	tempo transcorrido
s/ diamante alumínio 0,00381926 8	25/01/2016	26,1	59	1,2	1	19,5	26,9	10:30		
		26,3	68	1,2	1	18,3	26,9	11:30		
		26,4	99	1,2	1	19,6	27,6	12:50	5,4	02:20
		26,9	69	1,2	1	18,4	26,7	13:25		
		25,9	86	1,2	1	17,8	25,8	15:25	8,6	02:35
		26,4	68	1,2	1	17,2	25,3	16:35	2,5	01:10
s/ diamante alumínio 0,00381926 8	27/01/2016	24,9	48	1,3	1	18,8	25,4	10:30		
		26,3	69	1,2	1	17,6	26,9	12:00		
		26,4	63	1,2	1	17,4	26,8	13:00	2,5	02:30
		25,6	73	1,3	1	15,9	24,9	14:30	5,6	01:30
		25,1	100	1,3	1	18	26,4	16:00	27,2	01:30
		27,4	64	1,2	1	18	27,5	17:00	3	01:00
s/ diamante alumínio 0,00381926 8	28/01/2016	24,9	71	1,2	1	18	23,8	10:00		
		25,1	95	1,2	1	17,2	25,5	11:30	2,4	01:30
		26,1	96	1,2	1	18,2	26,6	13:00	3,2	01:30
		26,8	65	1,2	1	17,7	27,2	13:40	0,8	00:40
		26,9	73	1,2	1	18	27,1	15:00	1,6	01:20
		27,1	76	1,2	1	18,8	27,5	15:37		
		27,1	73	1,2	1	18,3	26,8	16:30	2,5	01:30
s/ diamante alumínio 0,00381926 8	10/03/2016	25,8	60	1,2	1	17,5	26,8	09:10		
		27,1	61	1,2	1	20,7	28,7	10:20		
		26,8	48	1,1	1	17,6	28,1	11:20	0,1	02:10
		26,4	46	1,1	1	17,7	27,8	12:35		
		25,9	56	1,2	1	16,9	26,6	14:53	0,9	03:33
		25,9	54	1,2	1	16,9	26,5	15:40		
		25,6	61	1,2	1	16,6	25,8	16:35	0,8	01:42
s/ diamante alumínio 0,00381926 8	04/05/2016	20,1	60	1,3	1	11,6	19,5	09:20		
		20,4	89	1,2	1	11,2	19,8	10:20	0,4	01:00
		20,9	100	1,3	1	12,2	20,7	11:24	1,6	01:04
		22,4	94	1,3	1	13,6	22,3	14:00	4,8	02:36
		23,6	86	1,3	1	14,6	23,5	16:00	3,4	02:00

- Dados experimentais utilizando pastilha de silício com deposição de uma hora de filme de diamante.

tipo	data	T amb (°C)	UR (%)	corrente (A)	tensão (V)	T frio (°C)	T quente (°C)	hora	Volume (ml)	tempo transcorrido
diamante 1h 0,003767593	06/10/2015	23	54	1,2	1	15,8	23,3	09:45		
		22,9	73	1,3	1	15,7	22,6	10:20		
		22,8	81	1,4	1	13	22,2	10:45		
		23	78	1,4	1	13,1	22,9	11:00	1,2	01:15
		22,6	99	1,3	1	13,3	22,1	11:45	3,8	00:45
		23,8	73	1,2	1	14,1	23,8	12:50	1,4	01:05
		22,9	89	1,3	1	14,1	22,6	13:30	2,6	00:40
		23,7	72	1,3	1	14,1	23,7	14:25		
		23,6	78	1,3	1	13,9	22,1	15:10	2,6	01:40
		23,4	74	1,3	1	12,7	22	16:00	2,1	00:50
diamante 1h 0,003767593	13/10/2015	24,2	53	1,2	1	16	23,9	08:40		
		24,1	65	1,2	1	16,1	23,5	09:00		
		24,3	71	1,2	1	15	24	09:30		
		24,4	74	1,2	1	15,2	24,1	10:00	1,2	01:20
		24,2	95	1,2	1	15,9	23,9	11:00	2,5	01:00
		27,3	58	1,1	1	18	28,1	13:40	1,4	02:40
		25,3	76	1,2	1	15,3	23,6	14:30		
		24,2	92	1,2	1	15	23,7	15:10	3,9	01:30
		25,3	70	1,2	1	15,9	25	15:30		
		25,6	66	1,2	1	15,3	24,2	16:00		
		24,8	75	1,2	1	14,8	23,1	16:30	2,9	01:20
diamante 1h 0,003767593	14/10/2015	24,8	59	1,2	1	16,4	25,1	09:15		
		25,2	69	1,2	1	16,4	25,2	10:00		
		25,1	80	1,2	1	15,9	25,1	11:00	2	01:45
		25,9	78	1,2	1	16,9	25,3	13:00	2,8	02:00
		26,4	63	1,2	1	16,7	25,7	14:00		
		25,3	99	1,2	1	17,3	25,4	15:00	9,5	02:00
		25,9	72	1,2	1	15,5	24,1	15:25		
		26,3	95	1,2	1	18	26,5	16:10	1,8	01:10
diamante 1h 0,003767593	15/10/2015	24,1	47	1,2	1	14,7	22,8	08:30		
		24,3	68	1,2	1	15,6	23,5	09:00		
		24,7	66	1,2	1	14,3	24,8	10:00	1,4	01:30
		24,2	88	1,4	1	14,6	23,6	10:40	2,7	00:40
		25,8	61	1,2	1	15,8	26,5	11:25		
		25,1	84	1,2	1	15,3	23,7	12:20	2,5	01:40
		24,5	70	1,3	1	13,9	22,4	13:25		
		23,7	96	1,3	1	14,4	22,8	14:00	9,6	01:40
		24,1	74	1,2	1	13,8	22,9	15:00	1,4	01:00
		24,2	93	1,2	1	14,7	23,8	16:10	1,8	01:10
diamante 1h 0,003767593	20/04/2016	25,6	61	1,2	1	18	24,5	09:35		
		24,3	97	1,2	1	15,8	24,3	10:35	3,6	01:00
		24,5	100	1,2	1	16,2	24,5	11:25	2,9	00:50
		27	53	1,1	1	17,9	27,9	12:30	0,4	01:05
		26,7	50	1,2	1	16,9	27,2	14:40	0,3	02:10
		28,1	50	1,1	1	19	29,3	15:50	0,2	01:10
		28,4	44	1,1	1	19,6	29,7	16:12	0	00:22
		28,5	51	1,1	1	21,6	29,1	16:34	0	00:22

- Dados experimentais utilizando pastilha de silício com deposição de duas horas de filme de diamante.

tipo	data	T amb (°C)	UR (%)	corrente (A)	tensão (V)	T frio (°C)	T quente (°C)	hora	Volume (ml)	tempo transcorrido
diamante 2h 0,00365834 6	29/06/2016	19,6	72	1,3	1	11,7	20,3	10:05		
		20,2	87	1,3	1	11,2	20,7	11:05	0,8	01:00
		20,3	93	1,3	1	11,6	20,6	11:30		
		20,6	96	1,3	1	12	21	12:10	1,9	01:05
		21,2	100	1,3	1	12,6	21,6	13:17	1,6	01:07
		22	100	1,2	1	13,5	22,7	14:48	3	01:31
		22,9	88	1,2	1	14,8	23,6	15:44	1,1	00:56
		24,1	74	1,2	1	16,1	25,2	17:07	1,2	01:23
diamante 2h 0,00365834 6	04/07/2016	19,1	72	1,2	1	11,8	19,5	10:18		
		21	67	1,2	1	12,4	22,2	11:44	0,4	01:26
		21,9	62	1,2	1	13,1	23,3	13:12	0,4	01:28
		23,3	54	1,2	1	14,5	24,9	14:45	0,2	01:33
		24,6	51	1,1	1	15,8	26,5	16:10	0,05	01:25
diamante 2h 0,00365834 6	05/07/2016	18,6	62	1,4	1	8,6	19,1	09:10		
		19,9	65	1,1	1	16	29,1	10:40		01:30
		20,6	65	1,1	1	17	30,2	11:10		00:30
		22,1	62	1,3	1	13	23,7	12:16	0,05	01:06
		23,1	54	1,2	1	13,8	24,7	14:00	0,4	01:44
diamante 2h 0,00365834 6	06/07/2016	20	67	1,3	1	10,7	20,4	09:40		
		21,6	61	1,2	1	12	22,8	11:10	0,3	01:30
		22,4	67	1,3	1	13,3	23,3	12:20		
		23,4	70	1,3	1	14,1	24	14:10	2,6	03:00
		24,1	80	1,3	1	15,2	24,4	16:00	2,4	01:50
diamante 2h 0,00365834 6	07/07/2016	20,8	42	1,3	1	12,1	20,9	10:15		
		20,8	56	1,2	1	11,8	20,1	12:06	0,05	01:51
		20,8	78	1,3	1	9,6	19,2	13:50	1,5	01:44
		20,8	100	1,3	1	11,2	20,5	15:30	6,3	01:40
		22,1	71	1,3	1	11,4	21,3	16:30	1	01:00

- Dados experimentais utilizando pastilha de silício com deposição de duas horas de filme de diamante em ambos lados da pastilha.

tipo	data	T amb (°C)	UR (%)	corrente (A)	tensão (V)	T frio (°C)	T quente (°C)	hora	Volume (ml)	tempo transcorrido
diamante 2h 2 lados 0,00348598 6	01/12/2015	23,8	72	1,2	1	16	24	08:30		
		24,3	80	1,2	1	15,8	24,9	09:30		
		24,9	78	1,2	1	16,1	25,6	10:50	2,4	02:20
		25,6	75	1,2	1	17,4	26,4	12:20	1,6	01:30
		25,9	84	1,2	1	17,7	26,2	13:50	2,2	01:30
		26,5	81	1,3	1	17,8	27,2	15:00	2	01:10
		26,7	74	1,2	1	17,4	26,9	16:30	2,1	01:30
diamante 2h 2 lados 0,00348598 6	14/12/2015	24,9	73	1,4	1	18,3	25,7	09:20		
		25,2	71	1,3	1	16	26	10:20		
		25,4	68	1,3	1	16,2	26,4	11:00		
		24,9	100	1,3	1	16,9	25,5	11:42	3,3	02:22
		26,5	78	1,3	1	18,6	27,8	12:50		
		26,7	63	1,3	1	17,5	27,7	13:30	2	01:48
		26,6	62	1,3	1	17,3	27,4	15:30		
25,4	94	1,3	1	16,6	25,7	16:10	6	02:40		
diamante 2h 2 lados 0,00348598 6	15/12/2015	24,2	49	1,2	1	17	24,8	10:10		
		24,7	85	1,2	1	16,8	24,5	11:11		
		25,6	85	1,2	1	17,5	25,7	12:30	2,4	02:20
		24,9	77	1,3	1	15,4	24	13:00		
		24,6	86	1,3	1	15,1	24,3	15:15	6,2	02:45
		25	97	1,3	1	16,2	25,2	16:20	6,6	01:05
diamante 2h 2 lados 0,00348598 6	16/12/2015	24,4	61	1,2	1	16,4	23,9	09:50		
		24,8	88	1,2	1	17,3	25	10:30		
		25,1	89	1,3	1	17	25,7	11:00		
		25,8	75	1,2	1	17	26,5	11:40	2	01:50
		27,5	72	1,2	1	19	28,7	14:00	3,6	02:20
		26,2	70	1,3	1	16,2	25,3	15:10		
		24,7	92	1,3	1	15,7	24,3	16:15	5,6	02:15
diamante 2h 2 lados 0,00348598 6	25/04/2016	25,6	51	1,2	1	17,8	26	09:20		
		24,8	86	1,3	1	15,2	24,1	10:20	1,4	01:00
		24,5	93	1,3	1	15,7	24,3	11:20	6,2	01:00
		24,6	100	1,2	1	16	24,7	12:27	5,9	01:07
		26,3	41	1,2	1	15	26,1	13:15	0,2	00:48
		26,8	62	1,2	1	17,2	27,4	14:15	0,2	01:00
		27,3	54	1,2	1	17,7	28,2	14:45		
		27,4	62	1,2	1	18,1	28	15:00	0,1	00:45

- Dados experimentais utilizando pastilha de silício com deposição de três horas de filme de diamante.

tipo	data	T amb (°C)	UR (%)	corrente (A)	tensão (V)	T frio (°C)	T quente (°C)	hora	Volume (ml)	tempo transcorrido
diamante 3h 0,00376396 2	12/07/2016	19,7	62	1,2	1	12,4	19,8	09:27		
		21,4	61	1,2	1	11,7	22,4	11:00	0,3	01:33
		22,8	55	1,2	1	13,1	23,9	12:30	0,2	01:30
		24,9	46	1,2	1	15,2	26,5	14:40	0,05	02:10
		25,9	60	1,2	1	16,6	27,4	16:30	0,7	01:50
diamante 3h 0,00376396 2	13/07/2016	20,1	62	1,3	1	11,7	20	09:20		
		20,3	81	1,3	1	10,3	20,4	10:20	0,7	01:00
		21,1	79	1,3	1	11,9	21,6	11:20	1	01:00
		22,9	75	1,3	1	13,3	23,2	13:40	2,6	02:20
		24,4	80	1,3	1	15,5	24,5	15:40	2,6	02:00
		24,9	82	1,2	1	16,1	24,8	16:40	1,4	01:00
diamante 3h 0,00376396 2	18/07/2016	16	51	1,2	1	7,5	15,6	12:00		
		16,4	100	1,3	1	6,8	16	13:25	22,8	01:25
		17,1	100	1,3	1	7,9	16,9	14:25	7,6	01:00
		18,4	87	1,3	1	8,6	17,6	15:25	2,8	01:00
		19,7	87	1,3	1	10,3	19	16:30	1,2	01:05
diamante 3h 0,00376396 2	25/07/2016	19,2	68	1,2	1	11	18,9	09:53		
		21,1	64	1,2	1	11,3	21,9	11:25	0,4	01:32
		24,5	49	1,2	1	15,1	26,1	15:10	0,3	03:45
		25,3	50	1,2	1	16,2	27	16:35	0,01	01:25
diamante 3h 0,00376396 2	26/07/2016	20,1	67	1,2	1	11,9	20,1	10:00		
		21,6	68	1,2	1	11,7	22,3	11:45	0,9	01:45
		22,6	58	1,2	1	12,9	23,5	12:45	0,01	01:00
		23,5	74	1,2	1	14,3	23,5	14:45	2,3	02:00
		24,6	80	1,2	1	15,3	24,4	16:35	2,2	01:50

- Dados experimentais utilizando pastilha de silício com deposição de quatro horas de filme de diamante.

tipo	data	T amb (°C)	UR (%)	corrente (A)	tensão (V)	T frio (°C)	T quente (°C)	hora	Volume (ml)	tempo transcorrido
diamante 4h 0,00375306 3	27/07/2016	19,9	61	1,2	1	12,9	20,4	10:30		
		20,5	83	1,2	1	11,1	20,4	11:30	0,8	01:00
		22,6	68	1,2	1	13,6	23	13:30	1,8	02:00
		24,8	41	1,1	1	19,1	26,4	14:40	0,001	01:10
		24,8	60	1,1	1	18,2	25,4	15:40	0,05	01:00
		25,3	60	1,1	1	16	25,8	16:40	0,3	01:00
diamante 4h 0,00375306 3	28/07/2016	18,8	51	1,2	1	10,9	18,3	09:50		
		19,4	76	1,2	1	9,5	18,7	11:06	0,8	01:16
		20,9	70	1,2	1	11,3	20,9	13:06	1,5	02:00
		22,4	76	1,2	1	12,7	22,1	15:30	2,2	02:24
		22,6	74	1,2	1	13,5	22,5	16:00	0,4	00:30
diamante 4h 0,00375306 3	01/08/2016	19,3	61	1,2	1	11,7	18,8	09:15		
		20,1	77	1,2	1	10,1	19,8	10:20	0,7	01:05
		20,8	73	1,3	1	10,9	20,7	11:23	1	01:03
		21,5	70	1,2	1	11,6	21,4	12:20	0,8	00:57
		22,8	70	1,2	1	13,4	22,8	14:00	1,3	01:40
		23,6	77	1,2	1	14,1	23,5	15:20	1,8	01:20
		24,3	78	1,2	1	14,6	24	16:35	1,6	01:15
diamante 4h 0,00375306 3	02/08/2016	20,1	64	1,3	1	12,4	19,7	10:10		
		20,8	77	1,3	1	11,6	21	11:20	0,8	01:10
		21,8	77	1,2	1	11,9	21,8	12:30	1	01:10
		22,8	88	1,2	1	13,5	22,5	14:40	3,6	02:10
		23,4	93	1,2	1	14	23,3	16:45	9,1	02:05
diamante 4h 0,00375306 3	03/08/2016	20,9	66	1,3	1	12,3	19,1	09:44		
		21,9	83	1,3	1	12	21,6	11:27	2	01:43
		22,8	74	1,2	1	12,9	22,5	12:44	1,2	01:17
		22,8	96	1,3	1	13,7	22,6	14:00	2,7	01:16
		23,2	100	1,3	1	15,2	23,8	15:30	17,5	01:30
		23,2	100	1,3	1	15,3	24	16:15	10,2	00:45
diamante 4h 0,00375306 3	13/12/2016	25,1	72	1,2	1	17,1	26,5	10:20		
		24,6	89	1,3	1	21,4	29,3	11:30	0,5	01:10
		25,1	92	1,2	1	21,6	34,8	13:00	1,1	01:30
		25,5	69	1,3	1	16,1	25,8	14:20	1,1	01:20
		25,4	71	1,3	1	14,9	24,8	15:07	1,1	00:47
		24,4	100	1,4	1	16	24,9	15:47	15	00:40
		24,4	100	1,3	1	17,5	25,6	16:30	32	00:43

- Dados experimentais utilizando pastilha de silício com deposição de cinco horas de filme de diamante.

tipo	data	T amb (°C)	UR (%)	corrente (A)	tensão (V)	T frio (°C)	T quente (°C)	hora	Volume (ml)	tempo transcorrido
diamante 5h 0,00372760 7	04/08/2016	21,3	66	1,2	1	11,3	19,6	09:40		
		22,6	58	1,2	1	12,2	23,3	11:20	0,9	01:40
		24,1	52	1,2	1	13,8	25,1	13:20	0,2	02:00
		25,6	49	1,2	1	18,5	27	15:40	0,02	02:20
diamante 5h 0,00372760 7	10/08/2016	19,9	67	1,2	1	10,6	19,6	09:30		
		19,3	79	1,1	1	13,8	26,1	10:40	0,05	01:10
		19,6	86	1,2	1	9,6	19,1	12:30	1,2	01:50
		20,1	79	1,2	1	9,8	19,7	16:40	4,5	04:10
diamante 5h 0,00372760 7	11/08/2016	15,8	64	1,2	1	7,4	14,8	09:49		
		16,3	84	1,2	1	5,5	15,1	11:45	1,2	01:56
		17,3	96	1,2	1	7	16,4	13:55	2,7	02:10
		17,8	94	1,3	1	7,4	16,9	15:30	2	01:35
		17,8	94	1,2	1	10,4	16,4	15:55	0,4	00:25
diamante 5h 0,00372760 7	15/08/2016	19,6	58	1,2	1	11,9	19,5	10:00		
		20,5	73	1,3	1	10,9	20,7	11:00	0,2	01:00
		21,8	69	1,3	1	11,8	22,2	12:30	1	01:30
		22,5	77	1,2	1	13,3	22,9	13:30	0,4	01:00
		22,9	75	1,4	1	12,9	22,4	15:00	2	01:30
		22,3	100	1,4	1	12,9	22,3	15:35	2,2	00:35
diamante 5h 0,00372760 7	16/08/2016	18,9	75	1,4	1	9,3	16,9	09:40		
		20,3	77	1,4	1	9,3	19,6	11:20	1,2	01:40
		20,6	89	1,4	1	10,1	20,1	12:10	1	00:50
		21	100	1,4	1	11,1	20,6	13:20	1,8	01:10
		21,9	92	1,3	1	11,9	21,4	14:20	1,2	01:00
		22,5	100	1,4	1	13,5	22,4	15:20	1,6	01:00
		22,7	100	1,4	1	13,5	22,8	16:20	3,3	01:00

- Dados experimentais utilizando pastilha de silício com deposição de seis horas de filme de diamante.

tipo	data	T amb (°C)	UR (%)	corrente (A)	tensão (V)	T frio (°C)	T quente (°C)	hora	Volume (ml)	tempo transcorrido
diamante 6h 0,003811118	17/08/2016	20,1	72	1,2	1	12,2	19,1	10:10		
		21,1	70	1,2	1	12,3	21,6	11:20	0,2	01:10
		23,4	60	1,3	1	13,4	24,2	13:25	0,2	02:05
		26,1	42	1,1	1	20,8	27,4	15:35	0,001	02:10
		26,9	40	1,2	1	21,9	28,3	16:40	0,0001	01:05
diamante 6h 0,003811118	24/08/2016	19,1	61	1,2	1	11,2	19	09:30		
		20,3	58	1,2	1	13,3	20,6	10:30	0,01	01:00
		20,3	75	1,2	1	13,2	19,2	11:30	0,2	01:00
		19,9	100	1,2	1	11,1	19,2	12:30	1	01:00
		21	100	1,4	1	11,1	20,6	14:30	8,2	02:00
		21,4	100	1,3	1	12,5	21,4	15:30	6,2	01:00
diamante 6h 0,003811118	25/08/2016	20,1	61	1,3	1	11,7	18,8	11:15		
		21,6	87	1,3	1	12,5	21,7	13:25	1,8	02:10
		25,4	45	1,1	1	17,3	26,7	15:36	0,05	02:11
		25,5	59	1,2	1	16,1	25,8	16:40	0,05	01:04
diamante 6h 0,003811118	29/08/2016	22,5	51	1,3	1	14,7	22,3	10:20		
		23,1	74	1,4	1	13,3	22,9	11:26	0,6	01:06
		24,2	75	1,2	1	15,2	24,5	13:08	1,3	01:42
		25,2	72	1,3	1	15,7	24,9	15:05	2,6	01:57
		25,3	81	1,3	1	15,4	23,9	16:37	2,2	01:32
diamante 6h 0,003811118	30/08/2016	22,9	49	1,2	1	15,3	23	09:20		
		23,8	64	1,2	1	14,1	23,5	11:30	1,2	02:10
		24,4	61	1,3	1	13,6	24,5	12:30	0,4	01:00
		24,7	77	1,2	1	15,4	23,9	13:55	0,9	01:25
		24,5	97	1,3	1	14,9	24,1	14:50	4,2	00:55
		24,2	100	1,2	1	15,7	23,7	15:40	5,5	00:50
		24,2	100	1,3	1	15	24,8	16:40	8,6	01:00

- Dados experimentais utilizando pastilha de silício com deposição de sete horas de filme de diamante.

tipo	data	T amb (°C)	UR (%)	corrente (A)	tensão (V)	T frio (°C)	T quente (°C)	hora	Volume (ml)	tempo transcorrido
diamante 7h 0,00367842	27/10/2015	24,4	67	1,2	1	18	24,3	08:50		
		24,3	81	1,3	1	15,4	23,8	09:20		
		24,5	86	1,3	1	16,1	24,1	10:00	1,5	01:10
		25,3	71	1,2	1	16,1	25,6	11:00	1,2	01:00
		24,8	93	1,2	1	17,3	25,1	12:22	4,8	01:22
		24,9	69	1,4	1	13,5	23,8	13:07		
		25,1	84	1,3	1	16,2	24,8	14:00	2,4	01:38
		26,1	79	1,4	1	17	25,7	15:10	1,8	01:10
		25,7	75	1,5	1	15,6	24,5	16:10	2,2	01:00
diamante 7h 0,00367842	28/10/2015	24,8	58	1,2	1	18	24,7	09:30		
		24,5	81	1,4	1	15,5	24,3	10:00		
		24,7	89	1,3	1	16,2	24,5	10:30	0,8	01:00
		24,9	92	1,3	1	16,2	25,1	11:10		
		25,7	89	1,2	1	17,8	26	12:30	3,8	02:00
		26,3	70	1,2	1	18,1	27,6	12:50		
		26,4	78	1,3	1	17,6	27	14:00	2	01:30
		26,9	73	1,3	1	18	27,7	14:50		
		27,1	75	1,3	1	18	27,6	15:20		
27,2	84	1,2	1	19,1	27,3	16:15	3,4	02:15		
diamante 7h 0,00367842	04/11/2015	25,5	73	1,3	1	18,8	26,6	08:50		
		26,2	79	1,3	1	17,6	26,9	10:00	1,1	01:10
		26,4	73	1,2	1	17,4	27	10:23		
		25,9	77	1,3	1	17,1	25,8	11:20	2,4	01:20
		25,9	78	1,3	1	16,8	25,6	12:20		
		24,9	79	1,3	1	15,3	24	13:20	3,6	02:00
		25	85	1,4	1	15,8	24,8	15:00	3,1	01:40
25,8	99	1,3	1	18	26,3	16:20	8	01:20		
diamante 7h 0,00367842	27/04/2016	25,6	53	1,2	1	19,2	26,1	10:00		
		25,1	73	1,2	1	17	24,4	10:40	0,05	00:40
		24,9	80	1,2	1	15	23,8	11:20	0,4	00:40
		24,9	81	1,2	1	15,6	24	12:20	0,5	01:00
		25,4	56	1,2	1	15	25	13:30	0,6	01:10
		23,8	90	1,2	1	14	22,1	14:36	2,4	01:06
		23,6	95	1,2	1	14	22,7	16:00	6	01:24
23,4	100	1,2	1	14,6	22,8	16:54	6,6	00:54		
diamante 7h 0,00373055 5	09/11/2016	24,6	61	1,2	1	15,3	25,9	11:00		
		25,4	53	1,2	1	17	26,3	11:50		
		26,1	49	1,2	1	18,2	27,1	13:00		
		25,5	52	1,2	1	15	25,3	14:15	0,3	03:15
		25,5	52	1,5	1	14,2	25,9	15:20	0,2	01:05
25,9	49	1,4	1	14,9	26,4	16:00	0,05	00:40		

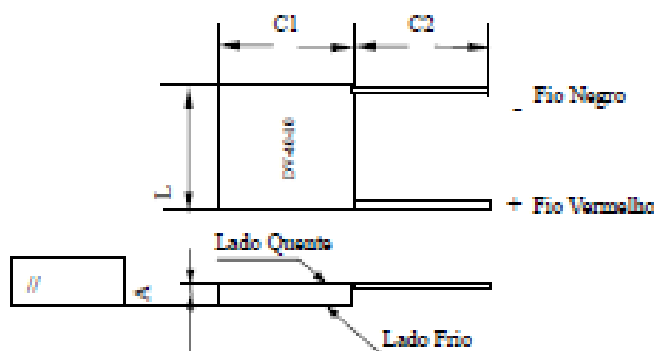
ANEXO A

- Datasheet do Módulo Peltier utilizado.



Datasheet: DV-40-10

1.1 Diagrama



1.2 Dimensões e Especificações

C1 (mm)	L (mm)	A (mm)	C2 (mm)	Paralelismo
39.5 ± 0.2	39.5 ± 0.2	3.30 ± 0.1	150 ± 3	≈ 0.05

Pares	I_{max} (A)	V_{max} (V)	$Q_{max}(W)$ $dT = 0$	dT_{max} (C) $Q = 0$	$R(\Omega)$
127	10	15.4	85.1	68	1.08 ± 0.1

