



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0601888-2 A**



(22) Data de Depósito: 21/03/2006  
(43) Data de Publicação: 27/11/2007  
(RPI 1925)

(51) *Int. Cl.:*  
**C01B 31/06 (2007.10)**

(54) Título: **PROCESSO DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DIAMANTES OBTIDOS POR SÍNTESE EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS**

(71) Depositante(s): Ana Lúcia Diegues Skury (BR/RJ),  
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF  
(BR/RJ)

(72) Inventor(es): Ana Lúcia Diegues Skury, Guerold Sergueevitch  
Bobrovitchii, Maria Aparecida Alves de Azevedo

(57) Resumo: PROCESSO DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DIAMANTES OBTIDOS POR SÍNTESE EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS A presente invenção pertence ao ramo da aquisição de materiais não-metálicos que podem ser obtidos pela ação das altas pressões e altas temperaturas, as quais provocam alterações nas propriedades mecânicas, químicas e físicas devido à transformação de fase. Mais especificamente, a presente invenção pertence ao ramo dos processos relacionados com o acabamento final na obtenção dos diamantes sintéticos. O processo é realizado através da oxidação seletiva do grafite, utilizando na qualidade de reagentes o dicromato de potássio e ácido sulfúrico em proporções pré-estabelecidas, de forma a garantir um elevado grau de purificação dos diamantes. Através deste processo é possível uma sensível diminuição do tempo de processo, além da diminuição do número de operações complementares e, principalmente, não são necessárias as repetições do processo para a obtenção dos resultados desejados. Para tanto, diz respeito a um processo em que uma combinação de dicromato de potássio com ácido sulfúrico, adequada para a síntese de trióxido de cromo, pode facilmente retirar todo o grafite não-transformado e toda a fase metálica, sem causar oxidação dos diamantes, em curto espaço de tempo, em torno de 60 a 70 minutos.

**“PROCESSO DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DIAMANTES  
OBTIDOS POR SÍNTESE EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS  
TEMPERATURAS”**

5 A presente invenção pertence ao ramo da aquisição de materiais não-metálicos que podem ser obtidos pela ação das altas pressões e altas temperaturas, as quais provocam alterações nas propriedades mecânicas, químicas e físicas devido à transformação de fase. Mais especificamente, a presente invenção pertence ao ramo dos processos relacionados com o acabamento final na obtenção dos diamantes sintéticos.

10 A invenção pode ser utilizada na extração e purificação dos diamantes sintéticos, obtidos por dois métodos de síntese (por pressões estáticas ou dinâmicas). Ambos os métodos são baseados no processo de crescimento dos cristais de diamantes nas condições de altas pressões e altas temperaturas, correspondentes à região de estabilidade termodinâmica do diamante acima da linha de equilíbrio grafite-diamante. Para o primeiro método de síntese são empregados, como catalisador-solvente, metais do grupo VIII com alguns dopantes e grafite como fonte de carbono. Já para o segundo método podem ou não serem utilizados os catalisadores-solventes. Algumas descrições dos referidos métodos podem ser encontrados nas patentes de Hall et al (US Patent 2.947.620).

20 O produto do processo de síntese, em ambos os métodos, é representado por um corpo sólido, chamado “aglomerado”, o qual contém diamantes (15 – 40% em massa), metais (até 50% em massa) e grafite não transformado (10 – 35%). No aglomerado podem ainda ser encontrados carbetos de composição variável, substâncias provenientes do material da cápsula deformável, tais como carbonato de cálcio, óxidos de silício e outros, cujo teor não supera a marca de 5% em massa. Entretanto, qualquer que seja o método empregado para a produção de diamantes, o grafite não é completamente transformado em diamante, mas sempre se obtém como produto final uma mistura de diamantes e grafite, grafite e metais, diamante e metais. O aglomerado, é o objeto de tratamento final para a obtenção dos diamantes puros a partir dos processos de síntese.

30 O aglomerado possui várias propriedades físico-químicas que são dependentes do método de síntese utilizado. Por exemplo, os diamantes sintetizados

pelo método das pressões estáticas consistem de partículas com tamanhos maiores do que aqueles sintetizados por pressões dinâmicas, sendo que estes últimos possuem maior reatividade química.

5 A eliminação da fase metálica é executada sem grandes dificuldades em função da elevada reatividade dos metais em relação aos reagentes utilizados nas várias metodologias já existentes.

A maior dificuldade encontrada para a extração e purificação dos diamantes, a partir do aglomerado, consiste na retirada do grafite não-transformado. Esta dificuldade é causada por dois fatores principais: pela composição do aglomerado, 10 onde podem ser encontradas partículas de grafite aglomeradas com cristais de diamantes, podendo também ser observados cristais de diamantes intercalados por camadas de grafite e pela baixa reatividade química do grafite, cuja estrutura sofreu consideráveis alterações (diminuição do volume de poros por exemplo). Além disso, deve-se considerar ainda que em função da diversidade de tamanho das partículas de 15 diamantes e de grafite, existe a variação das densidades aparentes dos mesmos.

Tais fatores são os principais responsáveis pelo grande volume de reagentes e longo tempo de tratamento das amostras despendidos nos processos de purificação comumente utilizados na prática industrial da obtenção dos diamantes sintéticos.

20 Além dos fatores já citados, o tamanho e a concentração dos diamantes, a viabilidade econômica e a toxicidade dos reagentes utilizados no processo são também fatores limitantes para o processo de extração e purificação dos diamantes sintéticos.

Foi determinado em vários trabalhos científicos que de uma maneira em geral os métodos aplicados na extração e purificação dos diamantes sintéticos podem ser 25 divididos em físicos e químicos. Os métodos físicos são fundamentados nas propriedades elétricas e eletromagnéticas (Nevstruev, 1988; Andress, 1980) e também na diferença de densidade entre o grafite e diamante (Liu, 1983; Stachurki et al, 1992). Entretanto, estes métodos não são eficientes para a remoção completa do grafite. Portanto, os métodos químicos são os que predominam na prática da extração e 30 purificação dos diamantes sintéticos. Nos métodos químicos são caracterizados pelos processos de oxidação do grafite, onde o aglomerado triturado é submetido a tratamento a quente, combinado ou isolado, de alguns agentes oxidantes, permitindo assim a

remoção completa do grafite não-transformado (US Patent 3969489, Putyatin et al. 1982).

Os métodos químicos podem ser subdivididos em função do estado de agregação dos reagentes utilizados, os quais podem ser gases (Putyatin et al, 1982), líquidos (Schimmer, 1992), suspensões (Evans et al, 1975), fusões alcalinas (JP Patent 02,120,220) e reagentes sólidos (Tu et al, 1980).

Todos estes processos possuem suas vantagens e desvantagens. Por exemplo, quando se utiliza ácido fosfórico concentrado forma-se uma solução de elevada viscosidade o que dificulta bastante o processo de oxidação; quando da utilização de ácido sulfúrico é necessário que o processo ocorra em temperatura elevada, sendo perigosa a manipulação da mistura. Um outro exemplo seria o da utilização de iodeto de potássio que, apesar de eficiente, é bastante prejudicial ao ambiente.

Em todos os processos termo-químicos de extração e purificação dos diamantes sintéticos há sempre uma seqüência comum de operações. O processo inclui a trituração do aglomerado, tratamento das partículas obtidas pela combinação ou utilização isolada ou alternada de reagentes oxidantes, com aquecimento e agitação em banho-maria por tempo pré-determinado, com agitação constante e adição ou não de reagentes complementares e de água, filtração após cada etapa de adição dos reagentes e de água, lavagem com água, secagem e separação dos diamantes. Deve-se ressaltar aqui que o tempo total despendido para os processos de purificação pode chegar até 48 horas, somando-se a isso os enormes gastos de energia e de reagentes.

No processo descrito na patente americana US 3969489, foi relatado que a extração e purificação dos diamantes sintéticos incluem a trituração do aglomerado e o tratamento das partículas obtidas com bromo líquido, seguidos de aplicação de ácido mineral, sempre homogeneizando e aquecendo as misturas obtidas, com adição alternada de água, filtração, lavagem, secagem e separação dos diamantes.

O primeiro tratamento é destinado à esfoliação e dissolução do grafite, sendo o segundo para a retirada da fase metálica. A duração do processo é de cerca de 12 horas.

Existe também um outro processo descrito na patente americana US 6045768, que inclui a trituração do aglomerado e tratamento das partículas com uma

combinação de óxido de prata com óxido de cobre, com aquecimento da mistura a 400°C, em forno tubular com fluxo de ar, durante 24 horas. É necessária ainda a adição complementar de ácido nítrico ao fim da operação inicial, sendo esta etapa realizada em 2 horas. Finalmente os diamantes são lavados, secos e separados.

5 Assim, como pode ser observado nos vários exemplos citados, um dos maiores problemas encontrados na etapa de extração e purificação é caracterizado pelo tempo que é necessário para a total remoção do grafite e por um grande volume de reagentes utilizados, além dos gastos com energia. Deve-se ressaltar também que o prolongado tempo do tratamento químico exige uma quantidade significativa de reagentes, os quais por sua vez são descartados no meio ambiente provocando o  
10 acúmulo de substâncias tóxicas no mesmo, ou seja, os atuais métodos aplicados na purificação dos diamantes não são ecologicamente corretos.

A presente invenção tem como objetivo fornecer um processo de extração e purificação eficiente, ambientalmente correto, com tempo de processamento  
15 relativamente curto, com menores gastos de energia, água e menor número de operações complementares. Os autores da presente patente vêm realizando várias investigações objetivando a solução para o problema da longa duração de processamento e da grande quantidade de reagentes presente nos métodos convencionais de extração e purificação dos diamantes sintéticos.

20 A tarefa técnica proposta pela presente invenção pode ser resolvida em função de que o processo de extração e purificação dos diamantes sintéticos, a partir do aglomerado, obtidos nas condições de altas pressões e altas temperaturas nos sistemas Me<sub>1</sub>, Me<sub>2</sub>, Me-C, é constituído pelas operações de trituração do aglomerado, até obtenção de tamanho de partículas com dimensões ligeiramente superiores aos do  
25 tamanho dos diamantes presentes no aglomerado, o qual inclui também metais fundidos, alguns carbetos e grafite não-transformado; do tratamento das partículas por aplicação da combinação de reagentes oxidantes, agitando e aquecendo a mistura obtida com a adição alternada de reagentes complementares e água; da filtração das soluções obtidas após adição de água; da lavagem do resíduo com água, seguida por secagem e separação  
30 dos diamantes purificados. O tratamento das partículas é executado por aplicação da combinação preparada a partir da mistura de 0,8 – 1,2 partes de ácido sulfúrico em 1,3 – 1,7 partes de dicromato de potássio até a obtenção de uma massa pastosa e homogênea

de cor vinho escura, a qual indica a formação do trióxido de cromo, cujas 2,5 – 3,0 partes são adicionadas a 3,0 – 3,5 partes de partículas do aglomerado e em 6,0 partes de ácido sulfúrico e posteriormente a mistura é submetida à aquecimento em banho de imersão, utilizando líquido como meio de transmissão de calor, em temperatura variando de 110° a 190°C durante 35 a 60 minutos com a adição parcial de até 10 partes de água; a seguir a mistura é lavada e filtrada, ao resíduo da filtração são adicionados 4 - 5 partes de ácido clorídrico, com aquecimento em torno de 90° a 100°C, durante 10 a 15 minutos. Numa variável do processo, o líquido utilizado como meio transmissor de calor é preferível que se utilize glicerina.

De forma geral, o processo é realizado através da oxidação seletiva do grafite, utilizando na qualidade de reagentes o dicromato de potássio e ácido sulfúrico em proporções pré-estabelecidas, de forma a garantir um elevado grau de purificação dos diamantes. Através deste processo é possível uma sensível diminuição do tempo de processo, além da diminuição do número de operações complementares e, principalmente, não são necessárias as repetições do processo para obtenção dos resultados desejados.

Para tanto, diz respeito a um processo em que uma combinação de dicromato de potássio com ácido sulfúrico, adequada para a síntese de trióxido de cromo, pode facilmente retirar todo o grafite não-transformado e toda a fase metálica, sem causar oxidação dos diamantes, em curto espaço de tempo, em torno de 60 a 70 minutos.

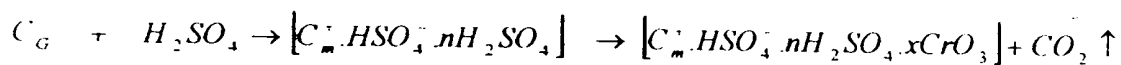
O processo, proposto, de forma generalizada, pode ser descrito da seguinte maneira:

O aglomerado, obtido após o processo de síntese por pressões estáticas é um corpo sólido, geralmente de forma cilíndrica. Na síntese por pressões dinâmicas, o grafite, ou a mistura grafite + metais, é disperso em um metal usado como suporte, seguindo-se então a aplicação de ondas de choque e posterior transformação do grafite em diamante. Neste caso o produto obtido constitui-se em pedaços de aglomerados contendo diamantes, grafite não transformado e outros compostos. Assim, em ambos os métodos, o produto obtido é um corpo sólido. Para a aplicação de forma eficiente do presente processo, faz-se então necessária a trituração prévia do aglomerado até obtenção de tamanho de partícula superior ao tamanho máximo dos cristais de

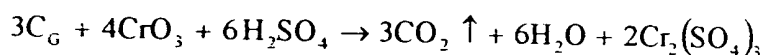
diamantes que se encontram nos aglomerados.

De maneira geral, o processo proposto consiste na utilização de uma combinação, em quantidades não-estequiométricas, de dicromato de potássio e ácido sulfúrico adicionadas às partículas do aglomerado triturado. Após a etapa de mistura, na qual forma-se o trióxido de cromo, submete-se a mesma a tratamento em banho-maria, no qual a água é substituída por glicerina ou qualquer outro líquido apropriado para este fim. Ao fim deste tratamento, com duração pré-determinada, adiciona-se água, para a retirada dos componentes solúveis. A seguir, realiza-se a decantação, filtração e lavagem do resíduo. A este resíduo é adicionada uma pequena alíquota de ácido clorídrico, seguida de leve aquecimento para a limpeza final dos diamantes. Finalizando o processo os diamantes são lavados, secos e, posteriormente, separados de outros componentes não oxidados.

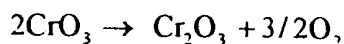
A reação de oxidação do grafite, utilizando-se a mistura de dicromato de potássio com ácido sulfúrico, com formação de trióxido de cromo, pode ocorrer de acordo com uma das possíveis equações:



ou



Entretanto, se o processo for realizado dentro das condições estequiométricas não se obtém o resultado esperado, ou seja, a oxidação total do grafite. Um outro fator a ser notado está relacionado com o controle de temperatura do processo, uma vez que, por tratar-se de um processo bastante complexo, ocorrem reações com elevado caráter exotérmico, o que dificulta o controle. Além disso, caso a temperatura ultrapasse 200°C, ocorre a decomposição do trióxido de cromo, com formação de óxido de cromo segundo a reação:



A formação deste óxido deve ser evitada, uma vez que este é um composto insolúvel, e pode depositar-se na superfície dos diamantes, o que conduz para a sua inutilização.

Para um melhor controle da temperatura, evitando assim os problemas mencionados anteriormente, o processo deve preferencialmente ser executado com aquecimento em banho-maria, substituindo-se a água por glicerina ou outro líquido com

a mesma viscosidade, mantendo-se a temperatura do banho em torno de 110° e 190°C, com monitoramento constante da temperatura do mesmo. O valor exato da temperatura e determinado, principalmente, pela origem e características do grafite utilizado no processo de síntese dos diamantes.

5 De acordo com a presente invenção, independentemente do tipo de processo que tenha sido utilizado para a síntese de diamantes, ou seja, pressões estáticas ou dinâmicas, e do tipo de catalisador utilizado, é possível eliminar por completo tanto a fase metálica quanto o grafite não-transformado, desde que sejam respeitados os parâmetros dos métodos de extração e purificação propostos neste invento.

10 Um exemplo mais detalhado para a aplicação do processo proposto em aglomerados obtidos a partir de mistura do grafite com a liga Ni-Mn nas condições termodinâmicas de formação dos diamantes em pressões estáticas até 5 GPa e temperatura entre 1200° e 1350°C, onde a granulometria média dos cristais varia entre 20 e 500 µm, está descrito a seguir:

15 1º. Trituração do aglomerado em triturador cilíndrico, até obtenção de tamanho de partícula entre 0,6 e 1,0 mm. A quantidade máxima das partículas de aglomerado para a operação de extração e purificação não deve ultrapassar 0,6 kg.

20 2º. Preparo da combinação dos reagentes oxidantes para tratamento das partículas. A combinação é feita a partir da mistura de 1,6 partes de dicromato de potássio com 0,9 partes de ácido sulfúrico. Para preparação da mistura, coloca-se o dicromato de potássio em béquer com capacidade de 1000 mL e, em seguida, adiciona-se aos poucos, com auxílio de um gotejador, o ácido sulfúrico e sempre agitando a mistura em formação evitando assim a aglomeração da mesma. A agitação da  
25 mistura pode ser efetuada com auxílio de bastão de vidro. Deve-se manter a agitação da mistura até que se obtenha uma pasta uniforme de cor vinho escura. Neste ponto foi sintetizado o trióxido de cromo. Misturar, em partes iguais, o trióxido, obtido na etapa anterior, e o aglomerado e, em seguida, adiciona-se ácido sulfúrico até a diluição da mistura, tomando-se cuidado para que a mesma não fique aglomerada, mantendo a mesma sob agitação.

30 3º. Logo após a obtenção do trióxido de cromo, no mesmo béquer, são colocadas 2,8 partes de partículas de aglomerado, sempre mantendo a mistura sob agitação; em seguida adiciona-se 6 partes de ácido sulfúrico até a diluição da mistura sempre



submetida à agitação.

- 4º Finalizada a etapa três, coloca-se o béquer contendo a mistura em banho de imersão, previamente aquecido em temperatura entre 140-150°C. Deve-se manter estas condições por cerca de 50 minutos. A mistura deve ser mantida em agitação, manual ou automática. Durante este tratamento é aconselhável a adição esporádica e em pequenas quantidades, de até 100 mL de água, a qual atua como catalisador do processo.
  - 5º Após o término do processo a mistura é resfriada à temperatura ambiente. A seguir adiciona-se cerca de 500 mL de água para a diluição e lavagem da mistura. Espera-se cerca de 5 minutos para a decantação, seguindo-se então ao procedimento de filtração da solução obtida.
  - 6º O filtrado deve ser lavado com água em recipiente apropriado. A seguir é feita a secagem em placa de aquecimento, com temperatura entre 100 a 150°C, durante cerca de 10 – 15 minutos.
  - 7º O produto obtido da etapa anterior é recolocado no béquer e adiciona-se uma aliquota de ácido clorídrico, cerca de 4,5 partes em peso, para a remoção de possíveis resíduos e limpeza final da superfície dos diamantes e submete-se a mistura a aquecimento em temperatura entre 80 – 100°C por cerca de 15 minutos.
  - 8º Lava-se com água os diamantes purificados. Esta operação deve ser repetida pelo menos três vezes.
  - 9º Os diamantes purificados são então secos, em estufa ou em placa de aquecimento, em temperatura acima de 100°C, durante cerca de 30 minutos.
  - 10º Segue-se nesta etapa aos procedimentos de separação, os quais podem ter como critério a morfologia ou a granulometria.
- A duração do processo de extração e purificação para cada 0,6 kg é de cerca de 2,5 horas.

REIVINDICAÇÕES

O "PROCESSO DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DIAMANTES  
 OBTIDOS POR SÍNTESE EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS  
 5 TEMPERATURAS" é o processo de extração e purificação dos diamantes a partir dos  
 aglomerados sintéticos, obtidos em condições de altas pressões e altas temperaturas no  
 sistema Me-C, inclui a trituração do aglomerado, até a obtenção de tamanho de  
 partículas com dimensões ligeiramente superiores aos do tamanho dos diamantes  
 presentes no aglomerado, o qual é composto por diamantes, metais fundidos, alguns  
 10 carbetos e grafite não-transformado; tratamento das partículas através da combinação de  
 reagentes oxidantes, agitando-se e aquecendo-se a mistura obtida, com adição alternada  
 de reagentes complementares e água; filtração das soluções obtidas após a adição de  
 água; lavagem do resíduo com água; secagem e classificação dos diamantes purificados;  
 caracterizado por ser o tratamento das partículas feito através da combinação  
 15 preparada a partir da mistura de 0,8 - 1,2 partes de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) com 1,3 -  
 1,7 partes de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) até a obtenção de uma massa pastosa e  
 homogênea de cor vinho escura, a qual indica a formação do trióxido de cromo ( $CrO_3$ ),  
 cujas 3 partes são posteriormente misturadas com seis partes de ácido sulfúrico e  
 submetidas a aquecimento em banho de imersão, utilizando líquido como meio de  
 20 transmissão de calor, em temperatura variando entre  $110^\circ$  a  $190^\circ C$  durante 35 a 60  
 minutos com adição parcial de até 10 partes de água; a seguir a mistura é lavada e  
 filtrada e ao resíduo da filtração são adicionadas cinco partes de ácido clorídrico (HCl),  
 com aquecimento em torno de  $90^\circ$  a  $100^\circ C$  durante 10 a 15 minutos; caracterizado  
 por usar glicerina como líquido transmissor de calor.

## RESUMO

**"PROCESSO DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DIAMANTES OBTIDOS POR SÍNTESE EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS"**

5  
10  
15  
20

A presente invenção pertence ao ramo da aquisição de materiais não-metálicos que podem ser obtidos pela ação das altas pressões e altas temperaturas, as quais provocam alterações nas propriedades mecânicas, químicas e físicas devido à transformação de fase. Mais especificamente, a presente invenção pertence ao ramo dos processos relacionados com o acabamento final na obtenção dos diamantes sintéticos. O processo é realizado através da oxidação seletiva do grafite, utilizando na qualidade de reagentes o dicromato de potássio e ácido sulfúrico em proporções pré-estabelecidas, de forma a garantir um elevado grau de purificação dos diamantes. Através deste processo é possível uma sensível diminuição do tempo de processo, além da diminuição do número de operações complementares e, principalmente, não são necessárias as repetições do processo para obtenção dos resultados desejados. Para tanto, diz respeito a um processo em que uma combinação de dicromato de potássio com ácido sulfúrico, adequada para a síntese de trióxido de cromo, pode facilmente retirar todo o grafite não-transformado e toda a fase metálica, sem causar oxidação dos diamantes, em curto espaço de tempo, em torno de 60 a 70 minutos.

**ANEXO III/ REFERÊNCIAS****“PROCESSO DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DIAMANTES OBTIDOS  
POR SÍNTESE EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS”**

- 5
- Yamashita, Masatada et al, 1990, JP Patent 90,120,220
  - Wu; Um-Sheng (1975), US Patent 3969489
  - Hall, T., US Patent 2947620
  - Nestruev, G. F., Ilnitskaya, G.L., (1988). Inst. Sverkhtverd Mater., Kiev, URSS
  - Liu, J., (1983) Cent. Test Lab. Lioning Provincial Geol. Bur., Rep. Pop. China
- 10
- Andress, U (1980), De Beers Industrial Diamond Division
  - Schlimmer, J. (1992), De Beers Industrial Diamond Division. Fp Patent 509759
  - Evans, E. L., at al (1975), Carbon, Vol 13 N6, pp 461
  - Tu, Y K., (1980) Chemical Abstracts, Vol 93, pp 109