

ESTUDO, DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE UMA
METODOLOGIA CATALÍTICA DE PURIFICAÇÃO DE DIAMANTES
UTILIZANDO APLICAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS

CARLOS HENRIQUE MENDES MARCELINO

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

Centro de Ciência e Tecnologia – CCT

Campos dos Goytacazes – RJ

Outubro - 2015

ESTUDO, DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE UMA
METODOLOGIA CATALÍTICA DE PURIFICAÇÃO DE DIAMANTES
UTILIZANDO APLICAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS

CARLOS HENRIQUE MENDES MARCELINO

“Tese de doutorado submetido ao corpo docente do Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais.”

Orientador: Prof.^a DSc., Ana Lúcia Diegues Skury
Co-Orientador: Prof.^o Ph.D., Luís César Passoni

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
OUTUBRO – 2015

ESTUDO, DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE UMA
METODOLOGIA CATALÍTICA DE PURIFICAÇÃO DE DIAMANTES
UTILIZANDO APLICAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS

CARLOS HENRIQUE MENDES MARCELINO

“Tese de doutorado submetido ao corpo docente do Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais.”

Aprovada em 29 de outubro de 2015

Comissão Examinadora

Profº Luís Henrique Leme Louro (Ph.D., Eng. e Ciências dos Materiais) - IME

Profª Luciana Lezira P. de Almeida (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais)-UNESA

Profº Luís César Passoni (Ph.D., Química) - UENF

Profª Marcia G. de Azevedo Basto (DSc., Eng. e Ciências dos Materiais) – UENF
(Presidente)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, saúde, força e também pelos obstáculos que contribuíram para minha evolução.

A minha mãe M^a Helena Mendes, aos meus irmãos Leandro, Eliane, Adriana (em memória), Marilene (em memória), e as minhas filhas Gabriely Vicente da Silva Marcelino e Carla Vitoria, pelo apoio e carinho em cada momento que eu precisei.

A todos meus familiares (Rondineli, Camila, José Romário, Gustavo, Gabriel, Matheus) e a todos os demais que sabem que estão nos meus pensamentos pelo apoio e carinho.

Aos colegas de trabalho e de Pós-graduação (Cristiane, Zulmira, Michel, Renan, Ivanilda, Shirlene, Paula, Samara, Gabriel) e a todos aqueles que os nomes não estão presente mais sabem que tenho um apreço imenso pelo companheirismo.

Ao professor Carlos Eduardo de Resende do (LCA) pela realização das análises de (ICP) e a atenção a mim cedida.

Aos professores do LAMAV pelos seus ensinamentos.

Ao professor Luís Henrique Leme Louro e a professora Luciana Lezira Pereira de Almeida por participarem da banca e contribuírem para evolução do conhecimento.

A professora Márcia Giardinieri de Azevedo Basto, por fazer parte da banca, pelas dicas prestadas e por todo apoio a mim concedido neste período.

Ao professor Luís César Passoni, a quem tenho imensa admiração, carinho e respeito, e sou muito grato por tudo que fez por mim nesta jornada acadêmica.

A professora Ana Lucia Diegues Skury, pelas dicas, orientações, amizade, compreensão e paciência. Exemplo de mulher guerreira, que com classe vence os obstáculos e nos deixa este belo exemplo de vida.

À Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, pela concessão da bolsa de estudos e oportunidade de desenvolvimento do meu trabalho.

A todas as pessoas que contribuíram comigo nesta caminhada de forma direta ou indireta.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELA.....	XI
LISTA DE SIGLAS.....	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1- Justificativa	2
1.2 – Objetivos	4
1.3 – Ineditismo	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 - Histórico	5
2.2 - Importância dos diamantes sintéticos.....	7
2.3 - Metodologia de obtenção do diamante	9
2.3.1 - Processos de Síntese do Diamante	12
2.3.2 - Produção de diamantes via alta pressão e alta temperatura (APAT)	14
2.3.6 – Liga Ni-Mn como Catalisador/Solvente na Síntese Catalítica de Diamantes	14
2.4 - Importância da Purificação de Diamante	15
2.5 - Purificação do diamante sintético	16
2.5.1-Trituração ou britagem.....	17
2.5.2 – Tratamentos químico ou físico	18
2.5.3 – Seleção e classificação	18
2.5.4- Processo de purificação	19
2.5.1.1 - Oxidantes gasosos	19
2.5.1.2 - Oxidantes líquidos	20
2.5.1.3 - Oxidantes em Suspensão	20
2.5.1.4 - Oxidantes sólidos	22
2.5.1.5 - Oxidantes em Fusões	22
2.5.1.6 – Linhas gerais do Processo de Purificação de Diamantes.....	22
2.6 – Heteropoliácidos	25
2.6.1- Estrutura dos Heteropolicompostos	25
2.6.2- Estrutura dos heteropoliácidos do tipo Keggin	26
2.6.3- Estabilidade térmica	27
2.6.4- Solubilidade	27
2.6.5 - Acidez	28
2.6.6 - Comportamento Redox	29

2.6.7 - O processo de purificação e as questões ambientais	29
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	32
3.1 – Roteiro das atividades	32
3.1.1 – Reagentes	32
3.1.2 - Equipamentos e acessórios	32
3.2 – Procedimento para o tratamento dos Aglomerados	33
3.3 – Procedimento para obtenção dos Heteropoliácidos	34
3.4 - Planejamento Experimental	36
3.4.1 – Verificação do ajuste do modelo	39
3.4.2 – Determinação do erro em cada coeficiente do modelo	39
3.4.3 - Aplicação de metodologia de superfície de resposta	40
3.5 – Metodologia de purificação pelo processo oxidativo catalítico	40
3.6 – Procedimento para análise dos resultados da purificação	41
3.6.1 - Análise dos resultados obtidos após a purificação dos diamantes	42
3.6.2 - Difração de Raio-X	42
3.6.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
3.6.4- Espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia (EDS)	44
3.6.5- Procedimento para análise dos diamantes após a purificação	44
3.6.6- Procedimento para análise dos resíduos sólidos.....	45
3.6.7 – Procedimento para análise da fase líquida	45
3.7 - Caracterização e reutilização dos resíduos do processo de purificação	45
3.8 - Procedimento de verificação da atuação do Heteropoliácido.....	46
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1- Síntese do Heteropoliácido (HPA)	47
4.2 – Análise estatística dos experimentos de purificação	49
4.3 – Análise dos resultados da purificação.....	51
4.3.1 – Análises dos Diamantes Purificados via MEV/EDS.....	51
4.3.1.1 - Experimentos com 4 horas de duração (21 e 22)	52
4.3.1.2- Experimentos com 6 horas de duração (2,4,6,8,10,12,14,16)	54
4.3.1.3- Experimentos com 9 horas de duração (17,18,23,24)	62
4.3.1.4 – Experimento com 12 horas de duração (1,3,5,7,9,11,13,15)	65
4.3.1.5- Experimentos com 14 horas de Duração (19 e 20)	73
4.3.2 – Análises dos Resíduos Sólidos.....	76
4.4.1- Reações com duração de 4 horas.....	76
4.4.2- Reações com duração de 6 horas	77
4.4.3- Reações com duração de 9 horas	79
4.4.4- Reações com duração de 12 horas	80
4.4.5- Reações com duração de 14 horas	81
4.5 – Reutilização dos Resíduos Sólidos	83
4.6 – Análises dos resíduos líquidos	85
4.6.1 – Reutilização dos Resíduos Líquido	86

4.7 – Verificação da interação do Heteropoliácido com o grafite e a liga separadamente.....	89
4.8 – Obtenção e análise do modelo matemático	91
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO.....	96
5.1- Sugestões para Trabalhos Futuros	96
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

Lista de Figuras

Figura 1.1	(a) aspecto geral da região de fratura do aglomerado; (b) detalhe da área destacada em (a).	2
Figura 2.1	Representação das estruturas do carbono diamante e carbono grafite, respectivamente.	9
Figura 2.2	Estrutura do diamante.	11
Figura 2.3	Diagrama de fase para o carbono.	12
Figura 2.4	Classificação dos métodos de síntese de Diamante por Pressão.	14
Figura 2.5	Esquema geral da tecnologia de obtenção de diamantes.	15
Figura 2.6	Aglomerado obtido após o processo de sínteses.	16
Figura 2.7	Esquema geral do processo de purificação.	19
Figura 2.8	Fluxograma generalizado do processo tradicional de purificação de diamantes sintéticos via solução ácida.	22
Figura 2.9	Esquema básico com as etapas do processo de purificação dos diamantes.	23
Figura 2.10	Estrutura primária dos Heteropoliácidos do tipo Keggin.	26
Figura 2.11	Estrutura de Keggin para os heteropoliácidos.	28
Figura 3.1	Prensa de 2500 toneladas instalada no LAMAV.	34
Figura 3.2	Aglomerado antes e depois de ser triturado para purificação.	35
Figura 3.3	Etapas da obtenção do Heteropoliácido $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$.	37
Figura 3.4	Sistema montado para os experimentos de purificação.	42
Figura 3.5	Fluxograma do processo de purificação de diamante sintético por oxidação catalítica.	43
Figura 3.6	Imagens das fases (a) diamante, (b) resíduo sólido e (c) resíduo líquido respectivamente.	44
Figura 4.1	Espectro de infravermelho para o $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ obtidos em pastilha de KBr (cm^{-1}).	51
Figura 4.2	Diamantes limpos por processo oxidativo catalítico e diamantes ocluídos no meio reacional, respectivamente.	52

Figura 4.3	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 21.	54
Figura 4.4	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 21.	54
Figura 4.5	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 22.	55
Figura 4.6	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 22.	55
Figura 4.7	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 2.	56
Figura 4.8	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 2.	56
Figura 4.9	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 4.	57
Figura 4.10	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 4.	57
Figura 4.11	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 6.	58
Figura 4.12	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 6.	58
Figura 4.13	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 8.	59
Figura 4.14	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 8.	59
Figura 4.15	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 10.	60
Figura 4.16	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 10.	60
Figura 4.17	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 12.	61
Figura 4.18	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 12.	61
Figura 4.19	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 14.	62

Figura 4.20	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 14.	62
Figura 4.21	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 16.	63
Figura 4.22	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 16.	63
Figura 4.23	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 17e 18.	64
Figura 4.24	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 17.	64
Figura 4.25	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 23.	65
Figura 4.26	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 23.	65
Figura 4.27	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 24.	66
Figura 4.28	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 24.	66
Figura 4.29	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 1.	67
Figura 4.30	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 1.	67
Figura 4.31	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 3.	68
Figura 4.32	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 3.	68
Figura 4.33	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 5.	69
Figura 4.34	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 5.	69
Figura 4.35	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 7.	70
Figura 4.36	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados	70

	de acordo com os níveis do experimento 7.	
Figura 4.37	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 9.	71
Figura 4.38	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 9.	71
Figura 4.39	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 11.	72
Figura 4.40	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 11.	72
Figura 4.41	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 13.	73
Figura 4.42	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 13.	73
Figura 4.43	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 15.	74
Figura 4.44	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 15.	74
Figura 4.45	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 19.	75
Figura 4.46	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 19.	75
Figura 4.47	Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 20 .	76
Figura 4.48	Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 20.	76
Figura 4.49	Difratogramas realizados nas amostras que seguiram os níveis das reações 21 e 22.	78
Figura 4.50	Difratogramas das reações que ocorreram com um período de duração de 6 horas.	80
Figura 4.51	Difratogramas das reações que ocorreram com um período de duração de 9 horas.	81
Figura 4.52	Difratogramas das reações que ocorreram com um período de duração de 12 horas.	83

Figura 4.53	Difratogramas das reações que ocorreram com um período de duração de 14 horas.	84
Figura 4.54	Difratogramas dos diamantes sintetizados com grafite residual como matéria prima.	85
Figura 4.55	Diamantes sintetizados com grafite residual como matéria prima	86
Figura 4.56	Diamantes purificados na primeira utilização da solução	89
Figura 4.57	Diamantes purificados na segunda utilização da solução	89
Figura 4.58	Diamantes purificados na terceira utilização da solução	89
Figura 4.59	Diamantes purificados na quarta utilização da solução	90
Figura 4.60	Diamantes purificados na quinta utilização da solução	90
Figura 4.61	Diamantes purificados na sexta utilização da solução	90
Figura 4.62	Diamantes purificados na sétima utilização da solução	91
Figura 4.63	Difratograma da reação utilizando HPA no grafite puro	92
Figura 4.64	Difratograma da reação utilizando HPA na liga Ni-Mn	93
Figura 4.65	Distribuição dos resíduos em função da resposta prevista	94
Figura 4.66	Curvas de nível geradas para X_1 e X_2 fixos no nível médio (0).	95
Figura 4.67	Superfície gerada para para X_1 e X_2 fixos no nível médio (0)	96
Figura 4.68	Curvas de nível geradas para X_3 e X_4 fixos no nível médio (0)	96
Figura 4.69	Superfície gerada para X_3 e X_4 fixos no nível médio (0)	97

Lista de Tabela

Tabela 2.1 -	Propriedades do diamante.	8
Tabela 2.2 -	Hipóteses para o mecanismo de síntese de formação de diamante	13
Tabela 2.3 -	Composição típica de um aglomerado obtido após a síntese.	18
Tabela 3.1 -	Variáveis e níveis utilizados nos estudos iniciais	38
Tabela 3.2 -	Variáveis e níveis utilizados nesta tese.	39
Tabela 3.3 -	Matriz do planejamento	40
Tabela 4.1 -	Massa molecular dos sais empregados nas sínteses dos HPAs.	49
Tabela 4.2 -	Tabela de comparação dos picos no espectro de I.V para o $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$.	50
Tabela 4.3 -	Resultado da contagem dos diamantes	52
Tabela 4.4 -	Resultados das análises de obtidas no ICP para os resíduos líquidos.	87
Tabela 4.5 -	Análise da variância	94

LISTA DE SIGLAS

Sigla - Significado

°C - Graus Celsius

ASEA - Companhia Sueca de Eletrecidade Ltda

APAT - Altas Pressões e Altas Temperaturas

C – Carbono

CO₂ – Gás Carbônico

DAP - Dispositivo de Alta Pressão

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX – Difração de Raio-X

EDS - Espectroscopia de Raios-X por dispersão

Fe Ferro

G - Grafite

GE - General Electric

GPa - Giga Pascal

GSAS EXPGUI - General Structure Analysis System

HPAs - Heteropoliácidos

HOAc – ácido acético

ICDD - International Center for Diffraction Data

ICP - Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

I.V- Infravermelho

K - Kelvin

kg - Quilograma

LAMAV - Laboratório de Materiais Avançados

LCQUI – Laboratório de Ciências Químicas

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mm - Milímetro

Mn – Manganês

Mo – Molibdênio

Ni - Níquel

Ni-Mn - Sistema Níquel Manganês

Ni-Mn-C - Sistema Níquel Manganês Carbono

P - Pressão

P- Fósforo

S - Enxofre

SD - Síntese de Diamante

SMSD – Setor de Materiais Super Duros

T - Temperatura

V – Vanádio

UENF - Universidade Estadual do Norte Fluminense

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

Após o processo de síntese, sob condições de alta pressão e alta temperatura, os diamantes sintéticos apresentam-se ocluídos no meio reacional, sendo necessário remover suas impurezas para que possam ser utilizados em aplicações práticas diversas. Neste trabalho buscou-se otimizar os principais parâmetros da etapa de purificação, ou seja, a concentração de HPA, a relação de solvente, a massa de aglomerado e o tempo de duração do processo, oxidativo catalítico de purificação de diamantes sintéticos, avaliou-se também a possibilidade de utilizar os resíduos gerados no processo como matéria prima para execução do processo de síntese de novos diamantes e a reutilização do mesmo HPAs em varias aplicações, alcançando sucesso em ambas reutilizações. Os experimentos seguiram um planejamento estatístico fatorial do tipo estrela para aumentar a faixa de atuação dos diferentes fatores e número de níveis. A média geral para o percentual de diamantes limpos em 24 experimentos foi de 64%, teve experimento que atingiu 84% de diamantes limpos. Tratando-se de limpeza superficial 91%, dos experimentos conseguiram obter diamantes totalmente isento de impureza superficial, isto demonstrou que o método de purificação utilizado, além de ambientalmente correto, mostrou também ser economicamente viável.

Palavras chaves: Heteropoliácido, diamante sintético, purificação.

ABSTRACT

After synthesis, under high pressure and high temperature conditions, synthetic diamonds present themselves occluded in the reaction medium, it is necessary to remove impurities which may be used in many practical applications. In this study it was sought to optimize the main parameters of the process, such as, the concentration of HPAs, the ratio of solvent, the agglomerate mass and the process duration, the catalytic oxidative purification of synthetic diamonds, also evaluated the possibility of using the waste generated in the process as raw material for implementing the process of new diamond synthesis and reuse the same PAHs in various applications, achieving success in both reuses. The experiments followed a factorial statistical design star type to increase the range of action of different factors and number of levels, the overall average for the percentage of clean diamonds in 24 experiments was 64%, had experiment that reached 84% of clean diamonds. In the case of surface cleaning 91% of the experiments they managed to get totally free from surface impurities. This demonstrated that the used purification method, and was birth environmentally friendly and economically viable.

Key words: heteropolyacid, synthetic diamond, purification

Capítulo 1 – Introdução

O diamante é um material de grande importância por apresentar algumas propriedades peculiares difíceis de encontrar em outros materiais. Entre estas destacam-se a alta condutividade térmica, baixo coeficiente de atrito e também por ter a maior dureza encontrada na natureza. Tais propriedades credenciam o diamante como matéria prima para a fabricação de ferramentas de corte empregadas na indústria de rochas ornamentais, cerâmica, odontologia, petróleo, assim como em pastas abrasivas para polimentos, entre outros (DNPM, 2010).

Devido ao alto consumo de diamantes pela indústria, a produção natural não supre completamente as necessidades, o que aumenta a busca pelos diamantes sintéticos. No Brasil, o primeiro processo de síntese utilizado com a intenção de produzir diamantes foi realizado em 1987, pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS (Inovação tecnológica, 2011). Atualmente, além da UFRGS, outras instituições desenvolvem diversos tipos de pesquisas no corolário do diamante sintético. Dentre estas instituições destaca-se a Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, que já produziu mais de 10 mil quilates de diamante sintético, mantendo linhas de pesquisa que buscam novas tecnologias e o aprimoramentos das atuais (Skury et al, 2004; Oliveira, 2010; Rodrigues, 2011; Almeida, 2012; Sideris Junior, 2013).

O processo de síntese dos diamantes, ocorre a partir de uma mistura composta por grafite e uma liga metálica, que ao ser submetida à alta pressão e alta temperatura (APAT), constitui-se em um corpo sólido (aglomerado) composto por diamantes, grafite não transformado, carbetos e outros compostos considerados como impurezas. Na Figura 1.1 apresenta-se uma micrografia onde pode-se observar o aspecto do aglomerado obtido após o processo de síntese. Desta forma, fica evidente que, para a retirada dos diamantes, esse aglomerado precisa passar por uma etapa denominada de purificação, a qual por sua vez, deve permitir a extração dos diamantes superficialmente livre de impurezas provenientes do meio reativo nos quais os diamantes foram sintetizados (Skury, 2001).

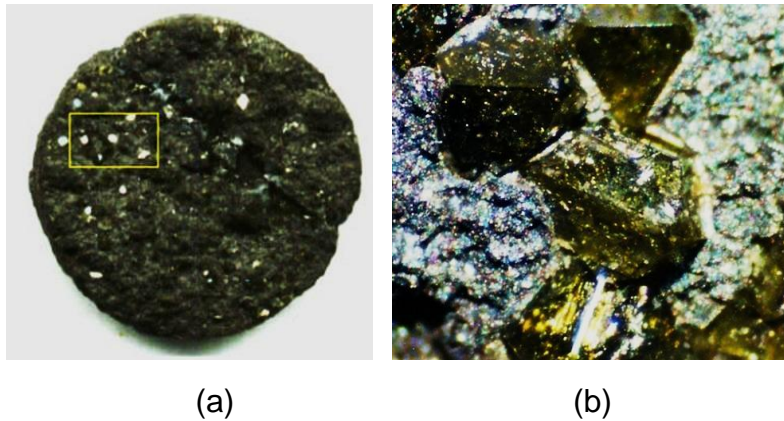


Figura 1.1 – Micrografia de um aglomerado após o processo de síntese : (a) aspecto geral da região de fratura do aglomerado; (b) detalhe da área destacada em (a).

A literatura sobre os métodos ou tecnologias aplicados na purificação é bastante restrita, uma vez que constitui o “know-how” dos fabricantes de diamantes. Porém, pode-se afirmar que a chamada tecnologia verde (Dargahi *et al.*, 2015) não é respeitada, tendo em vista que todos os métodos aplicados industrialmente ainda são baseados, principalmente, na aplicação de soluções ácidas envolvendo elementos tais como enxofre, cromo, chumbo, flúor, cloro e outros (Skury *et al.*, 2004).

Desde sua implantação, o grupo de pesquisadores do Setor de Materiais Super Duros (SMSD) vem se dedicando ao desenvolvimento de métodos eficientes e ambientalmente corretos. Nesse contexto, já foram desenvolvidos dois métodos de purificação, um deles foi patenteadado (Skury *et al.*, 2001) o estudo de um terceiro método, tema desta tese, teve início em 2006 (Marcelino *et al.*, 2006; Marcelino, 2009) onde avaliou-se a possibilidade da aplicação de heteropoliácidos via processo catalítico na purificação de diamantes.

Assim, esta tese foi direcionada para o estudo e otimização do método oxidativo catalítico que utiliza heteropoliácido (HPA) como agente oxidante, para promover a maximização da purificação dos diamantes sintéticos.

1.1- Justificativa

Conforme mencionado anteriormente, após a síntese sob condições de APAT, os diamantes sintéticos apresentam-se ocluídos no meio reacional, sendo necessário remover as impurezas de sua superfície para que o diamante possa ser

utilizado em aplicações práticas diversas, Isto implica em alto gasto de energia e geração de grandes quantidades de resíduos que podem causar impactos negativos ao meio ambiente (Skury *et al*, 2004).

Dados reportados na literatura revelam que, para uma produção mundial de 250 toneladas de diamantes sintéticos, estima-se o consumo de cerca de quarenta mil litros de ácido sulfúrico e, aproximadamente, 10 toneladas de dicromato de potássio (Potenkim, 2000). Embora a maioria destes produtos químicos seja reciclada, a poluição ambiental e os perigos causados pelo uso destas substâncias são inevitáveis. Devido a esta situação, o processo de purificação industrial dos diamantes é listado como um processo ambientalmente incorreto (Petrova, 1987; Skury *et al*, 2004).

A partir de 2006, no Laboratório de Ciências Química/UENF (LCQUI) foram realizados experimentos exploratórios visando desenvolver um método oxidativo catalítico para a purificação de diamantes sintéticos, eles demonstraram a possibilidade de remover as impurezas de diamantes sintéticos utilizando um processo oxidativo catalítico pela aplicação de Heteropoliácido ($H_5PMo_{10}V_2O_{40}$) em diferentes concentrações (Marcelino *et al*, 2006; Marcelino 2009). Como agente oxidante pode ser utilizado borbulhamento de ar atmosférico ou adição de peróxido de hidrogênio. O processo estudado é realizado em baixas temperaturas, o que representa menor gasto de energia em relação aos métodos vigentes, além de gerar quantidades mínimas de resíduos, pelo fato dos Heteropoliácidos (HPAs) serem catalisadores com capacidade de reutilização, atendendo assim as exigências relativas à execução de processos ambientalmente corretos.

Iniciou-se então o desenvolvimento deste trabalho à nível de iniciação científica, através de uma parceria entre os professores Luís César Passoni do Laboratório de Ciências Químicas (LCQUI) e Ana Lúcia Diegues Skury do Laboratório de Materiais Avançadas (LAMAV) e o aluno de graduação Carlos Henrique M. Marcelino (LAMAV), autor da presente tese. Este método de purificação gerou uma dissertação de mestrado e um pedido de patente, referente a purificação de diamantes sintéticos de forma ambientalmente correta. Porém, estes estudos revelaram a adequabilidade do método proposto na purificação dos diamantes em termos qualitativos, sendo necessária a sua otimização.

Desta forma, justifica-se a execução do presente estudo por permitir a implementação e consolidação do método de purificação capaz de obter diamantes

com superfícies isentas de impurezas, ambientalmente correto e economicamente viável.

1.2 – Objetivos

Este trabalho tem por objetivo principal otimizar os principais parâmetros do processo de purificação de diamantes sintéticos tais como a concentração de HPA, a relação de solvente, a massa de aglomerado e o tempo de duração do processo. O método desenvolvido é traduzido como sendo oxidativo catalítico de purificação de diamantes sintéticos.

Como objetivo secundário, avaliou-se a possibilidade utilizar os resíduos gerados no processo como matéria prima para execução de outros processos de síntese. Também como outro objetivo secundário investigou-se a reutilização do mesmo HPA em varias aplicações, tornando o método, além de ambientalmente correto, economicamente viável.

1.3 – Ineditismo

- ✓ Pela primeira vez utilizou-se HPA no processo de purificação de diamantes sintéticos.
- ✓ Este projeto tem como ineditismo desenvolver um o tratamento qualitativo e quantitativo dos resultados obtidos no processo de purificação dos diamantes sintéticos. Este desenvolvimento partiu de um planejamento de experimentos e análises por MEV e DRX dos resíduos provenientes dos ensaios realizados. Foram otimizados os parâmetros do método proposto de purificação via análise das curvas de nível e superfície de resposta gerada a partir de modelo matemático desenvolvido.
- ✓ Reutilização dos resíduos sólidos (carbono grafite) em novas sínteses.
- ✓ Reutilização dos resíduos líquidos em novas aplicações de purificação de diamantes sintéticos.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 - Histórico

O pesquisador Robert Boyle, no século XVII, realizou as primeiras experiências e estudos científicos sobre a estrutura e composição do diamante, revelando que quando este material é submetido a altas temperaturas ocorre a sua queima. Em 1772, Lavoisier demonstrou que o dióxido de carbono (CO_2) era o produto da queima do diamante. Após cinco anos, Tennant comprovou os resultados de Lavoisier, queimando diamante dentro de uma cápsula de ouro e provando que o peso do dióxido de carbono formado correspondia ao peso do diamante, se este fosse composto somente de carbono (Mantel, 1969). Depois da descoberta que a composição química do diamante é a mesma do grafite e de outras formas de carbono, as tentativas realizadas para produzir diamantes obtiveram uma base científica. (Oliveira S., 2010)

Os livros e enciclopédias antigas creditam a Henry Moisson o pioneirismo na síntese de diamantes em 1894. Ele afirmou que a partir de açúcar carbonizado dissolvido numa fusão de ferro seguida de um brusco resfriamento em água, ocorria a produção de diamantes. Porém, durante quase 30 anos, o cientista Parsons não conseguiu repetir seus resultados, ratificando que os cristais obtidos por Moisson não eram diamantes. Entretanto, Hannay foi o precursor dos experimentos sistemáticos sob alta pressão para a síntese de diamantes, iniciando as pesquisas científicas na área de produção de diamantes. Em 1917, Otto Ruff, trabalhando com pressão atmosférica de 3 GPa, testou todos os métodos para produção de diamantes até então conhecidos e confirmou que os cristais obtidos por Moisson não eram diamantes. Este acontecimento impulsionou o início dos estudos das condições de síntese dos diamantes no campo físico-químico, ou seja, através do estudo de fases do carbono (Ruff, 1917, Oliveira S., 2010).

O trabalho necessário para a transformação de grafite em diamante foi calculado pela primeira vez por Ulrich em 1930. Ele determinou a equação da dependência do trabalho da pressão, mostrando a possibilidade da redução do alto valor de pressão da reação quando utiliza-se altas temperaturas, catalisadores e outros tipos de tratamentos (Ulrich, 1930). Em 1939 Leipunsky concluiu que as propriedades do grafite quanto do diamante, não eram consideradas nas tentativas

realizadas para sintetizar o diamante. Jessup e Rossini, paralelamente postularam a existência de uma faixa de equilíbrio termodinâmico entre as regiões de estabilidade do grafite e do diamante. Com respaldo nestes estudos, foi mostrado que todos os experimentos com o objetivo da obtenção dos diamantes, foram realizados na região onde o grafite é estável termodinamicamente e o diamante metaestável (Jessup e Rossini, 1938).

Na década de 1940, três fatores contribuíram para a formação de métodos que permitissem a síntese do diamante, que foi alcançada uma década mais tarde: a capacidade experimental, a percepção da necessidade de obtenção de diamantes e novas teorias envolvendo diagramas de fase do carbono a altas pressões e altas temperaturas (Leipunskii, 1939)

Durante a segunda guerra mundial, houve um aumento significativo na demanda de diamantes naturais por parte da indústria militar. Sabendo que o diamante é um material raro, de grande valia e potencial tecnológico, os pesquisadores retomaram os trabalhos objetivando a produção de diamantes sintéticos. Após o fim da segunda guerra, criou-se a dependência industrial de diamante para o processamento de materiais utilizados na usinagem de ferramentas de corte feitas de carbetos de tungstênio; usinagem e retífica de motores, fabricação de ferramentas para serra, perfuração e polimento de pedras duras e concretos, entre outros. As principais fontes de diamantes natural (África do Sul e União Soviética) eram de confiança incerta, e com isso houve a necessidade de desenvolver a fabricação doméstica de diamante sintético industriais, particularmente nos Estados Unidos (D' Evelyn, 2001).

Neste contexto, a produção de diamante artificial teve início no ano de 1953 na Suécia quando pesquisadores da ASEA (Companhia Sueca de Eletricidade Ltda) conseguiram com sucesso a obtenção de diamante sintético. Porém, os resultados só foram publicados algum tempo depois. Independentemente cientistas da General Electric (GE) nos Estados Unidos, lograram produzir diamantes em 1954 (Bundy, 1955).

A General Electric e a ASEA utilizaram técnicas diferentes, mas fundamentadas nos resultados obtidos por Bridgman e Von Platen (Mantel, 1969). Bridgman realizou experimentos com grafite, demonstrando que em pressões de até 4 GPa, à temperatura ambiente, não foi possível converter grafite em diamante, ele sugeriu a necessidade de utilizar pressões e temperaturas mais altas, mas não

obteve recursos para implementar suas idéias. Os diamantes sintéticos obtidos pela General Electric e pela ASEA resultaram do sistema metal-grafite, em condições de altas pressões e altas temperaturas (Bradley, 1966).

O chamado método catalítico de síntese permitiu a elaboração da base para o desenvolvimento do processo de produção de monocristais e pó de diamantes. Entretanto, os esforços de cientistas e tecnólogos foram direcionados não somente para o aperfeiçoamento do processo de produção, mas também para o desenvolvimento de novos métodos e novas tecnologias para a obtenção dos diamantes sintéticos. Assim, surgiram os métodos de produção de diamantes sintéticos por deposição química de vapor (*chemical vapor deposition – CVD, em 1958*) e por compressão dinâmica (*shock waves, em 1961*).

Entretanto, o objetivo atual é a obtenção de diamantes em condições cada vez menos severas de pressão e temperatura, visando redução do custo de produção com ampla aplicação industrial. Neste contexto, as pesquisas atualmente são direcionadas, primordialmente, para a sequência do estudo da termodinâmica e da cinética do processo de nucleação e crescimento dos diamantes. A intenção é, em um mesmo ciclo de processamento, a produzir cristais de diamantes com morfologia apropriada e com propriedades semelhantes à aquelas pré-estabelecidas (Oliveira S., 2010).

2.2 - Importância dos diamantes sintéticos

Possivelmente, o primeiro uso industrial do diamante foi na forma de pó, para polir gemas e pedras preciosas. A técnica de polimento e corte com diamante foi desenvolvida na Índia, antes de 1400. Até o ano de 1860, o principal uso do diamante era para cortar vidro. Posteriormente passou a ser utilizado também no corte de metais. Contudo, os elevados preços das ferramentas de diamantadas constituíram desvantagem para a sua aceitação. Quando as vantagens em usar diamante se tornaram conhecidas, aumentou sua demanda. O emprego de diamantes com fins industriais iniciou-se em 1930, através do uso exclusivo do diamante natural, que é encontrado sob forma de aluvião ou obtidos em jazidas. Este tipo de produto possuía vários problemas como fornecimento inconsistente, oscilações de preços e diferenças de propriedades de lote para lote (DNPM, 2003).

O diamante tem grande importância para a indústria de materiais de alta dureza, além de ser o material mais duro encontrado na natureza, possui propriedades como alta condutividade térmica, baixo coeficiente de atrito, servindo como matéria prima para a fabricação de ferramentas de corte, é empregadas nas indústrias cerâmicas e de granito, em materiais odontológicos, materiais para perfuração de poços de petróleo, pastas de polimentos, semi-condutores, aplicações ópticas e condutores térmicos entre outros.

O interesse no uso tecnológico do diamante advém de um conjunto de propriedades térmicas, químicas, mecânicas, ópticas e elétricas de interesse, conforme mostradas na Tabela 2.1

Tabela 2.1 - Propriedades do diamante (Epifanov *et al.*, 1971)

Propriedades Mecânicas	Valor
Limite Elástico	272 Km/mm
Dureza	10.000 Kg/mm ²
Densidade especifica	3,31 g /cm ³
Coeficiente de fricção	0,05 (-teflon)
Velocidade de propagação do son	18.2 Km/s
Propriedades Térmicas	Valor
Condutividade térmica	20 w/cm.k (5xCu)
Coeficiente de expansão	4,5x10 ⁻⁵ a 750 °C
Parâmetro de choque térmico	107 w/m
Propriedades Ópticas	Valor
Transparência	225 nm- IV longínquo
Índice de refração	2,417
Limite de dano para o laser de CO ₂	>40 Mw/ mm ²
Propriedades elétricas	Valor
Gap de energia	5,47 eV
Constante dielétrica	5,58
Velocidade de elétrons	2,7x10 ⁷ cm/s
Tensão de ruptura elétrica	10 ⁷ v/cm

O somatório de propriedades mecânicas particulares como dureza, resistência ao desgaste, resistência à compressão e baixo coeficiente de atrito

confere ao diamante uma posição de destaque na sua utilização como grão abrasivo (Smith, 1990).

O uso prático do diamante nas indústrias, ciências ou especificamente na engenharia, é limitado principalmente pela raridade e a forma em que é encontrado na natureza, não satisfazendo às aplicações devido ao altíssimo custo de extração e escassez. Portanto, aplicações industriais com a utilização do diamante só são viáveis com o desenvolvimento de sínteses artificiais. A princípio, qualquer tipo de material carbonáceo pode ser transformado em diamante. Entretanto, na prática isso não ocorre. Atualmente o grafite é o único material utilizado na síntese industrial como matéria prima para a obtenção dos diamantes (Smith, 1990).

2.3 - Metodologia de obtenção do diamante

O carbono é um elemento químico que existe em varias formas alotrópica na natureza, dependendo das condições de pressão e temperatura, que determinam os pontos de estabilidade, para determinar sua morfologia. Uma das formas morfológicas do carbono é o diamante, alótropo do carbono grafite que é abundante na natureza. A diferença entre as várias formas alotrópicas resultam das estruturas cristalinas por elas apresentadas, o grafite é hexagonal plano enquanto o diamante é cúbico de corpo centrado. Na Figura 2.1 são representadas as estruturas do carbono (C) diamante e grafite respectivamente:

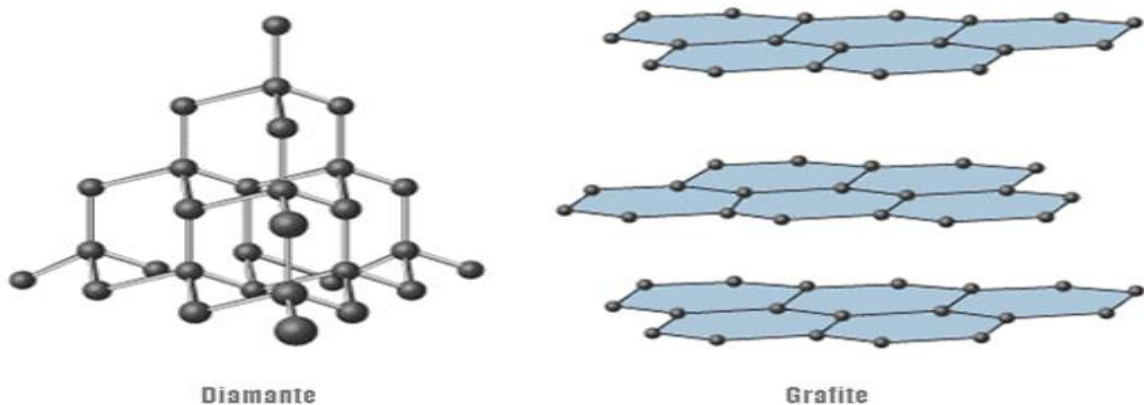


Figura 2.1 – Representação das estruturas do carbono Diamante e do carbono grafite, respectivamente (Greenwood,1997).

Tal diferença exerce grande influência sobre as propriedades físico-químicas e mecânicas do elemento carbono (Greenwood, 1997).

O diamante é difícil de ser encontrado nas condições de pressão e temperatura ambientes e se forma em camadas bem internas da crosta terrestre, a cerca de 150 quilômetros da superfície, onde a pressão e a temperatura são elevadas e suficientes para modificar as estruturas mais simples do carbono grafite (Kirch, 1972). Com alta pressão e alta temperatura o carbono grafite reorganiza seus átomos de modo mais simétrico e denso, formando uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado onde os átomos de carbono possuem hibridização de orbitais do tipo sp^3 , que lhe atribui configuração tetraédrica, possibilitando a formação de 4 ligações covalentes com outros átomos de carbono vizinhos formando então o diamante, com propriedades muito diferentes do carbono grafite.

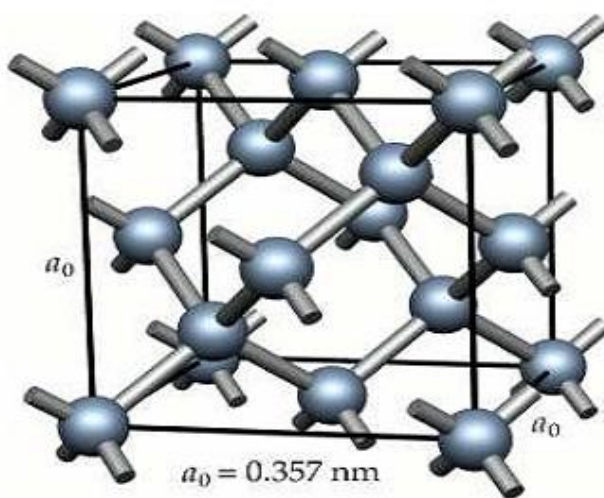


Figura 2.2 – Estrutura do diamante (Sque, 2006).

O diagrama de fases é importante para determinar os parâmetros típicos de pressão e temperatura para o processo de síntese de diamante. No entanto, a posição da linha de equilíbrio depende do material carbonáceo e do metal solvente entre outros. Alterando-se parâmetros é possível melhorar a qualidade dos diamantes obtidos. (Skury *et al.*, 2004)

O diagrama de fases Pressão versus Temperatura para o carbono, é mostrado na Figura 3. Nele observa-se que não há formação de diamante em pressões menores que 10 kbar (9,87atm), sendo que em temperatura elevadas, acima de 4000 K, obtém-se o carbono na forma líquida ou, para pressões menores, na forma de gás.

Teoricamente na faixa entre 10 e 600 Kbar, mesmo em baixas temperaturas, pode-se obter o diamante. Sendo que a temperatura máxima para obter o diamante é de 4000 K a 150 Kbar, baixando até 2000 K a 600 Kbar.

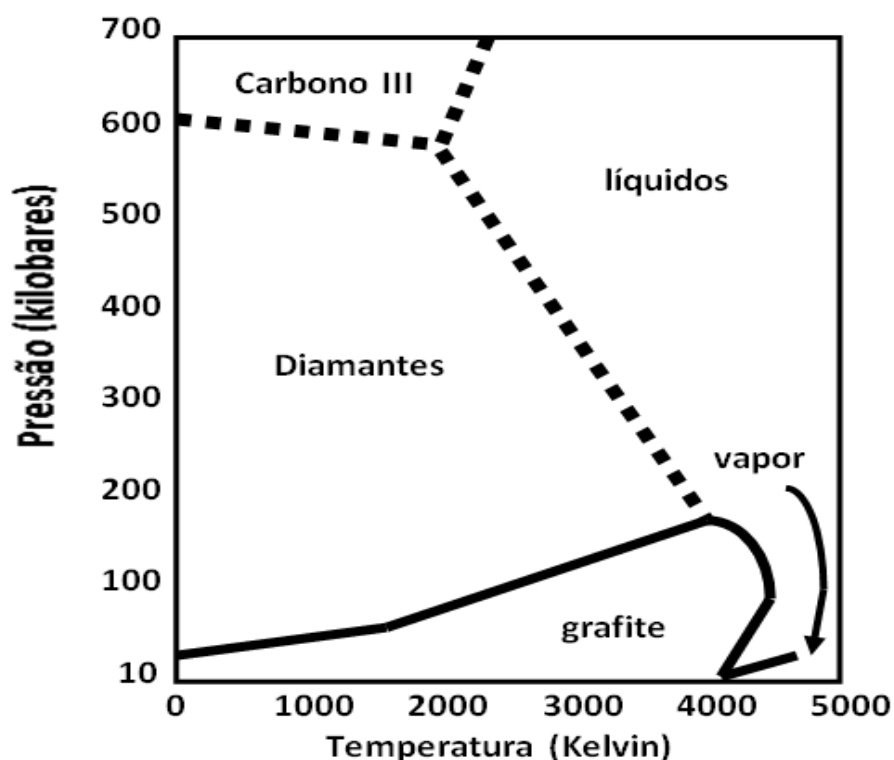


Figura 2.3 – Diagrama de fases para o carbono (Oviedo, 2007).

O principal método de síntese dos diamantes é a fusão de grafite a altas pressões na presença de ligas metálicas. O processo de síntese ocorre da seguinte maneira: um arranjo especial de grafite e metal é submetido a alta pressão e temperatura de modo a atingir a região de estabilidade termodinâmica do diamante.

Após a compressão inicia-se o aquecimento. Quando a temperatura da liga metálica atinge o seu ponto eutético, começa a penetrar no grafite iniciando assim o processo de transição de fase do grafite em diamante (Hall, 1964).

Os diamantes sintéticos são obtidos no sistema metal-grafite, onde o metal funciona como solvente/catalisador do processo em condições de altas pressões e altas temperaturas, correspondentes à região de estabilidade termodinâmica do diamante (Skury, 2001).

O diamante é formado por mecanismos de síntese que diferem entre si, ou seja até agora não existe ainda um consenso sobre as condições reais sobre a formação dos diamantes, dando origem à várias hipóteses (Skury, 2001), as quais estão apresentadas na Tabela 2.2

Tabela 2.2: Hipóteses para o mecanismo de síntese de formação de diamante

Hipótese	Referência
Catalisador no estado fundido é um meio no qual o carbono poderia existir na forma de íon	(Cannon, 1965), (Wentorf, 1965)
Catalisador atua reduzindo a energia superficial na interface grafite/diamante	(Sonin <i>et al.</i> , 1988), (Strong, 1963); (Bovenkerk, 1959).
Catalisador forma compostos intermediários com carbono e, em seguida, se decompõe formando diamantes como resultados da decomposição	(Vereshagin et al.,1977), (Bezrukov., 1979).
Transformação catalítica do grafite em diamante ocorre sem a necessidade da dissolução do carbono na fusão. Os átomos do metal catalisador se difundem através do grafite são atraídos pelos átomos de carbono e promovem deformação (mudança da forma) das camadas da rede cristalina do grafite, as quais estão convertidas na estrutura do diamante.	(Strong, 1963), Palatnik (1972)
Velocidade real do processo de cristalização poderia ser explicada pelo desenvolvimento da nova fase ocorrer pela junção uniforme às faces do cristal em crescimento de partículas de carbono, que foram chamados de complexos atômicos. O instante da sua união com o cristal em crescimento acontece em condições mínimas de energia superficial. Portanto, a barreira energética no caminho da transformação é responsável pelo processo e a diferença dos estados de energia dos complexos. Com um alto fluxo de complexos, pode não ocorrer a formação dos diamantes.	(Skury <i>et al.</i> , 2001).

2.3.1 - Processos de Síntese do Diamante

Os processos de síntese podem ser divididos em termos de regime de pressão. A síntese de diamantes em baixa pressão, onde é realizada via deposição

de hidrocarbonetos gasosos em condições onde o diamante é a fase metaestável geralmente chamada de método CVD – deposição química a partir da fase vapor; a síntese de diamantes em altas pressões, a qual é conduzida dentro do campo de estabilidade termodinâmica do diamante. Os diamantes são formados por meio de precipitação do carbono a partir de fusões eutéticas no sistema Metal-C ou a partir da transformação direta do grafite em diamante. A área cuja pressão de trabalho varia entre 3,0 a 4,5GPa e temperatura entre 1500°C a 2000°C é caracterizada como intermediária entre baixa e a alta pressão.(Neidblaska,1987,1990a,1990b)

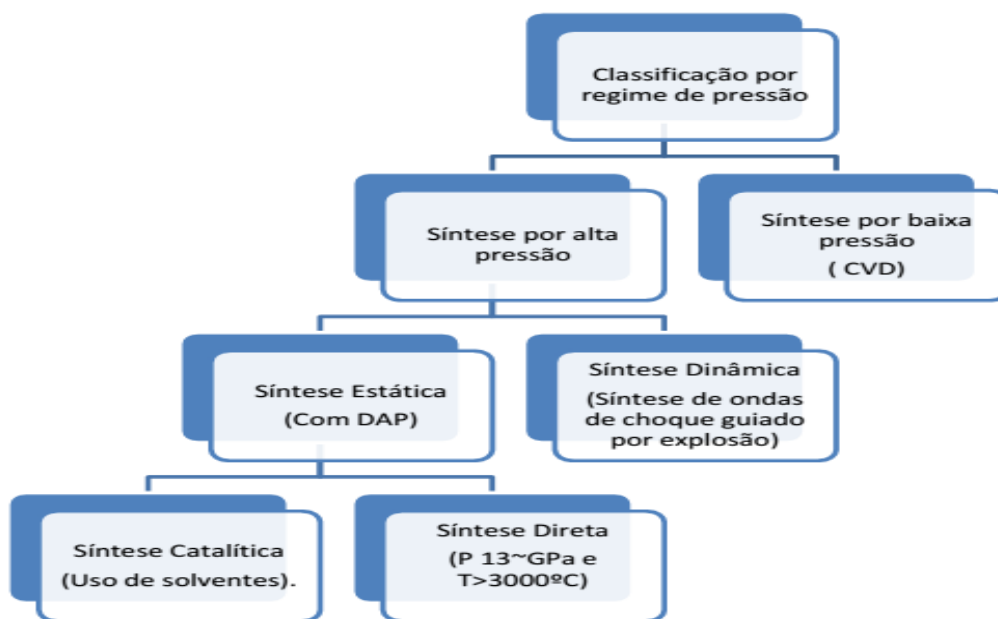


Figura 2.4 – Classificação dos métodos de síntese de Diamante por Pressão.(Ferreira, 2014)

A síntese de alta pressão ainda pode ser classificada em Síntese estática e síntese dinâmica. A primeira é realizada com auxílio de Dispositivos de Alta Pressão (DAP) e subdivide-se em síntese direta e síntese catalítica. Na síntese direta ocorre a transformação direta do grafite em diamante sob pressão em torno de 13 GPa e temperaturas maiores que 3000°C. Já a síntese catalítica, ocupa a região intermediária entre a baixa e a alta pressão (Choudhay e Bellare, 2000). O método catalítico requer a presença de metais (ou suas ligas) solventes – catalisadores que permitem a realização de síntese sob condições menos severas do que as necessárias para a síntese direta (Bundy, 1989; Field, 1992). Neste trabalho, a síntese de diamantes ocorreu pelo método de síntese catalítica, e a liga Ni-Mn foi utilizada como catalisador/solvente.

2.3.2 - Produção de diamantes via alta pressão e alta temperatura (APAT)

Para a síntese de diamantes em APAT é necessário um gerador de força. Na tecnologia industrial, para este fim são utilizadas prensas hidráulicas especiais. A força da prensa é aplicada no dispositivo de alta pressão (DAP) e em cada tecnologia de síntese existem DAP específicos. O esquema geral da tecnologia de síntese está apresentado na Figura 2.5.

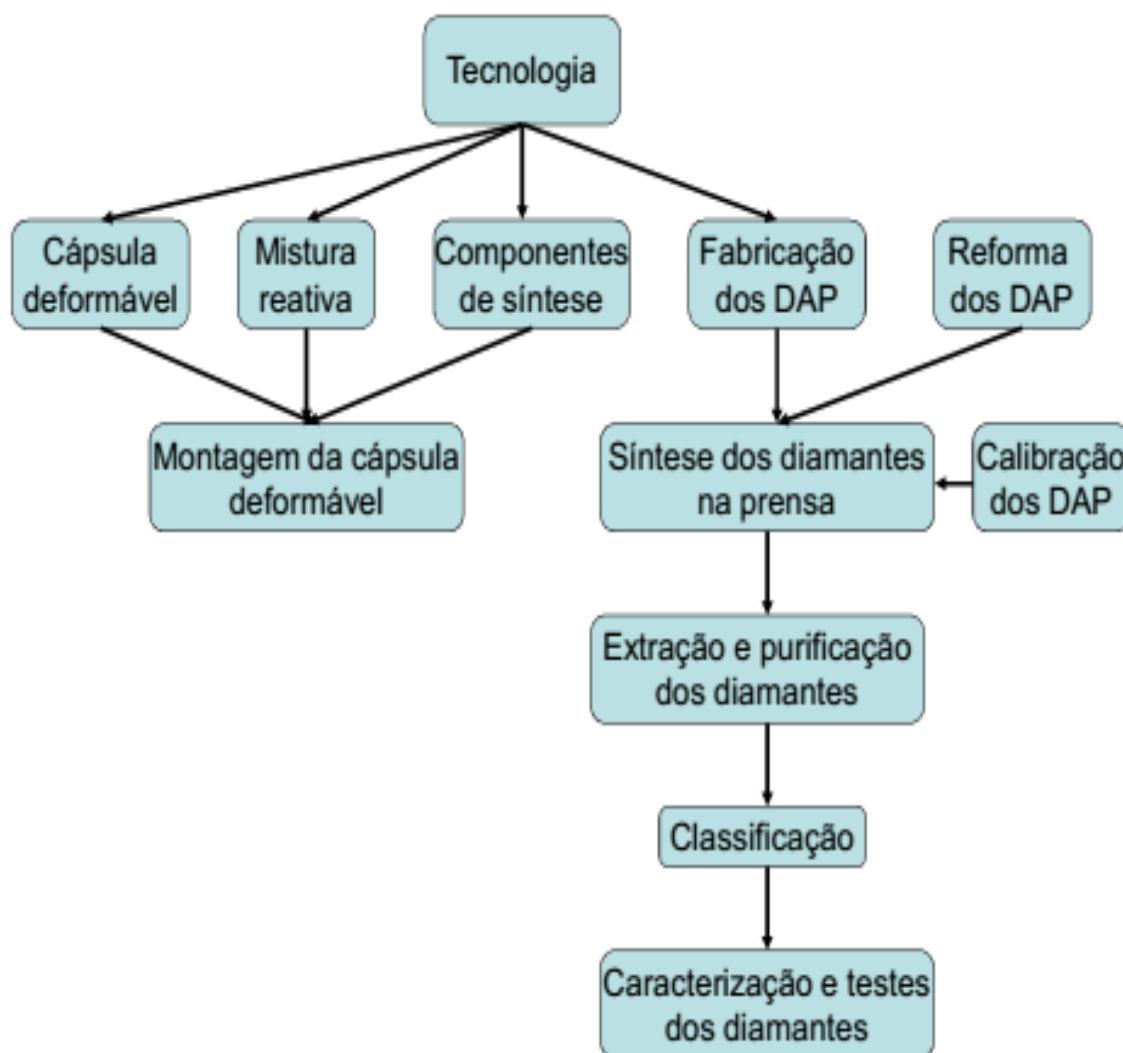


Figura 2.5- Esquema geral da tecnologia de obtenção de diamantes (Skury, 2001).

2.3.6 – Liga Ni-Mn como Catalisador/Solvente na Síntese Catalítica de Diamantes

A presença de catalisadores/solventes na síntese catalítica de diamantes diminui a energia de ativação da transformação do grafite em diamante. Desta maneira, são necessários parâmetros mais amenos de pressão e temperatura para produção de diamantes (Field, 1979; Bundy, 1989; Field, 1992; Turkevich *et al.*,

2002).

Com a evolução da tecnologia de síntese surgiram possibilidades de se controlar as propriedades e a morfologia dos diamantes a serem obtidos. Existe também a possibilidade de sintetizar cristais de grandes dimensões. Já foram produzidos cristais com tamanhos superiores a 1 cm (Sumiya, 2007)

Entretanto, do ponto de vista prático, o objetivo atual é a obtenção de diamantes para ampla aplicação industrial e com baixo custo de produção. Dentro deste contexto, atualmente as pesquisas estão sendo direcionadas para o estudo do processo de nucleação e crescimento dos diamantes, objetivando a produção de cristais, com morfologia apropriada e com propriedades semelhantes.

Inserem-se também a tendência para o desenvolvimento de métodos de purificação mais eficientes e ambientalmente corretos. 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, grafite, metais e outros produtos oriundos das interações entre diversos componentes da mistura reativa e o material da cápsula deformável (Skury, 2001), como mostra a Figura 2.6.

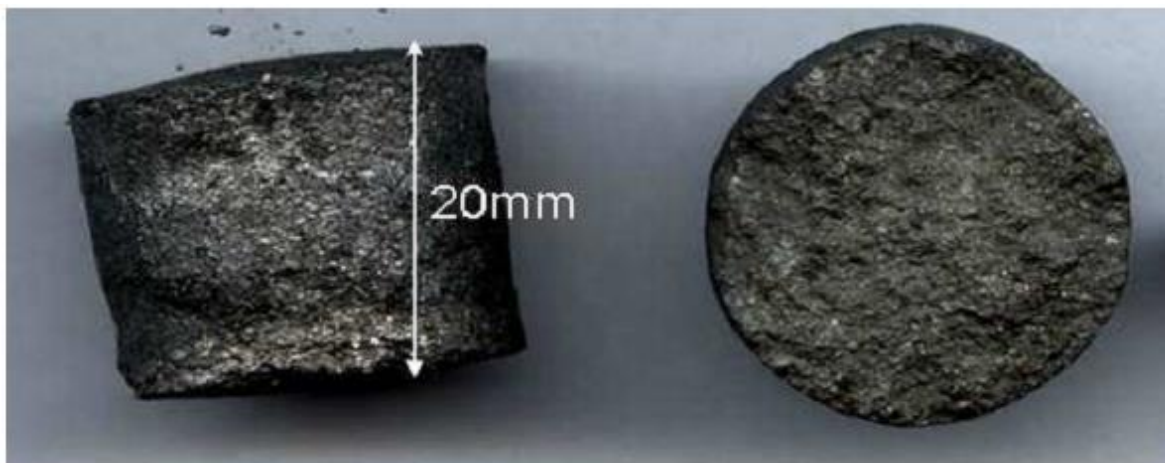


Figura 2.6 – Aglomerado obtido após o processo de síntese (Oliveira, 2010)

2.4 - Importância da Purificação de Diamante

Tanto no diamante sintético quanto no natural existem impurezas que são conhecidas como inclusões. Elas aparecem como manchas escuras, nuvens dispersas ou seções opacas e são compostas de muitos elementos como o hidrogênio, nitrogênio, boro, oxigênio, magnésio, alumínio, silício, cálcio entre outros.

Cada um desses elementos desempenha um papel na utilização final do diamante sintético e a quantidade de impurezas permitida depende da utilização final.

Impurezas adicionais que ocorrem em diamantes sintéticos são elementos resultantes de catalisadores de metal utilizados na produção. Os principais catalisadores são uma combinação de níquel, manganês, ferro e cobalto. (Oliveira *et al.*, 2007)

Deve-se notar, no entanto, que a aplicação é tão crítica quanto os materiais que estão sendo usados em parte do processo de fabricação. Em muitos casos, o material base do diamante sintético pode causar problemas de processamento e prejuízos para os fabricantes.

Superfícies que contêm determinados níveis de ferro ou outras impurezas metálicas magnéticas podem criar situações indesejáveis. Diamante sintético contendo muito ferro irá tornar-se magnético, que por sua vez irá resultar na fixação de outros elementos químicos no lugar do carbono. O resultado final é a formação de aglomerado que diminui o rendimento ou aumenta o tamanho do cristal, ambos indesejáveis. Diamantes que contêm impurezas como cálcio deixará depósitos de cálcio em uma operação de dobramento que será difícil de remover. O depósito necessitará de uma etapa adicional para remoção de impurezas, resultando em aumento desnecessário custos. Diamantes que contêm manganês também farão, nas leitoras dos computadores, um processo de polarização de ponta, tornando-as inúteis (Ron, 2009).

Os cristais de diamante sintético, que se baseiam em forças de atração na superfície, facilitam a aderência de um cristal no outro ou em um novo composto. Esta adesão pode formar grupos que podem ser conectados por uma rede de poros ou íons de superfície, e irá criar problemas de processamento, se forem utilizados em suspensões, pois distorcem a distribuição de partículas. Portanto, a obtenção de diamantes com superfície livre de impurezas é de suma importância quando trata-se da aplicação dos cristais nos mais diversos ramos da indústria. (Bogatyreva, 1998).

2.5 - Purificação do diamante sintético

O processo de purificação de diamantes, obtidos por altas pressões e altas temperaturas, é um dos constituintes da tecnologia de síntese. Após a execução do processo de síntese, obtém-se como produto um aglomerado sólido, formado basicamente pelos constituintes apresentados na Tabela 3.

Tabela 2.3 - Composição típica de um aglomerado obtido após a síntese (Skury, 2003)

Produto	Percentual em Massa
Diamante	15 – 40
Grafite não-transformado	10 – 35
Metal Catalisador	~ 50
Carbetos, Óxidos e Carbonatos	< 5

O diamante quimicamente puro é uma substância inerte. Nesta propriedade esta baseada a tecnologia clássica da extração do diamante produzido por síntese.

Métodos puramente químicos não podem garantir todas as exigências atuais, existe uma complexidade de métodos físico-químicos da extração e classificação dos diamantes. Os métodos utilizados para a purificação dos diamantes sintéticos são baseados nas propriedades físicas e químicas dos diamantes sintéticos (Bobrovnitchii, 1998).

A partir do aglomerado, a retirada do grafite não-transformado é a maior dificuldade encontrada para a extração e purificação dos diamantes. Esta dificuldade é causada por dois fatores principais: pela composição do aglomerado, no qual podem ser encontradas partículas de grafite aglomeradas com cristais de diamantes ou cristais de diamantes intercalados por camadas de grafite, e pela baixa reatividade química do grafite, cuja estrutura sofreu consideráveis alterações como diminuição do volume de poros. (Putyatin *et al*, 1982).

Em linhas gerais, o processo de purificação do diamante segue as etapas de trituração, tratamento químico ou físico, lavagem e separação dos diamantes (Almeida., 2009).

2.5.1-Trituração ou britagem

A britagem é responsável por determinar a grandeza da divisão do diamante, determina-se pelo tamanho dos monocristais e ficam na dependência dos regimes de sínteses na faixa entre 0,5 mm ate 1 mm. Pois é necessário abrir os grãos do diamante. (Bobrovnitchii, 1998)

2.5.2 – Tratamentos químico ou físico

São os responsáveis pela eficácia do processo de purificação do diamante. Os métodos são escolhidos de acordo com exigências particulares como: estruturais, pelo teor qualitativo e granulométrico do produto podemos citar como exemplos: (Bobrovnitchii, 1998)

- ✓ Flotação com aplicação simultânea de ultra som,
- ✓ Tratamento por ácidos,
- ✓ Fusão alcalina e etc.

As etapas que percorre o diamante depois de sintetizado são apresentadas na Figura 2.7.

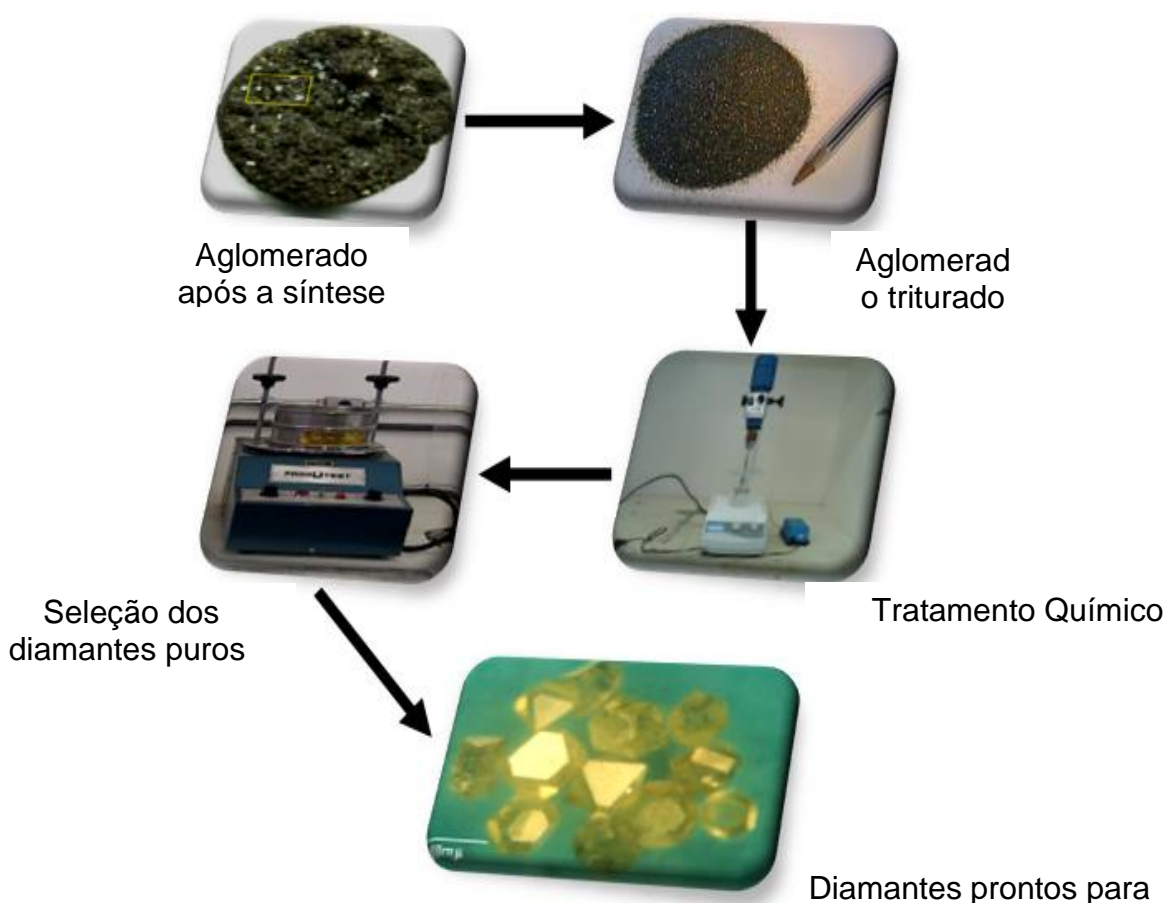


Figura 2.7- Esquema geral do processo de purificação. (Marcelino, 2011).

2.5.3 – Seleção e classificação

A seleção dos diamantes é feita geralmente pela granulometria ou morfologia dos diamantes e vem acompanhada do processo de classificação que é proveniente das suas propriedades (dureza, friabilidade, condutividade térmica ou elétrica, capacidade de reação entre outras)(Bobrovnitchii.,2009)

Os estudos das propriedades físico-químicas dos diamantes sintetizados sob parâmetros variáveis termodinâmicos e cinéticos da síntese, permite elaborar o conjunto de métodos variáveis da separação e tratamento dos diamantes.

Alguns processos de purificação dos diamantes baseiam-se nas propriedades elétricas e magnéticas do grafite e do diamante (Skury, 2004). Entretanto, estes apresentam somente interesse científico uma vez que não é possível a obtenção de cristais totalmente livres de impurezas superficiais, as quais, por sua vez, irão influenciar de forma negativa nas futuras aplicações dos cristais limitando seu campo de aplicação.

2.5.4- Processo de purificação

As principais deficiências das técnicas utilizadas atualmente são de ordem ambiental, sendo os processos vigentes geradores de grandes quantidades de resíduos tóxicos inclusive de metais pesados como chumbo ou carcinogênicos como cromo, ou ainda de grandes quantidades de bases fortes, como carbonatos de sódio ou potássio. Em muitos casos há a necessidade do uso de altas temperaturas por longos períodos de tempo sendo, portanto, dispendiosos devido ao alto consumo de energia.

Na maioria dos processos de purificação são utilizados agentes oxidantes capazes de eliminar o grafite e os metais. Os agentes oxidantes utilizados nos processos de purificação podem ser classificados em cinco grupos: gasosos, líquidos, suspensões, sólidos ou fusões.

2.5.1.1 - Oxidantes gasosos

Flúor e oxigênio são os gases mais utilizados, mas utiliza-se também gases como o hexafluoreto de xenônio. Esse processo apresenta custo elevado de execução devido às instalações e complexidade dos equipamentos utilizados. Exige a execução do processo em temperaturas relativamente elevadas, cerca de 1000 °C, o que pode resultar em perdas ou danos aos cristais devido ao processo de grafitização do diamante. E tem como vantagens a possibilidade de obtenção de diamantes com menos de 1% de impurezas. (Putyatin, 1982).

2.5.1.2 - Oxidantes líquidos

São utilizados ácidos em diferentes concentrações e proporções. Apresenta como vantagem a simplicidade dos equipamentos utilizados. É o processo mais aplicado na indústria e também o mais poluente. A sua principal desvantagem consiste no elevado consumo de tempo. Para a obtenção de cristais livres de impurezas superficiais são necessários, em alguns casos, até dois dias de tratamento, com várias repetições do processo. Os reagentes mais utilizados são ácido nítrico, per clórico, sulfúrico e clorídrico, outro fator considerável é que, dependendo dos tipos de reagentes utilizados, pode-se correr o risco de explosões, sendo perigoso também a elevar a temperatura do processo devido ao fator da possibilidade de ataque aos diamantes, provocando perdas. Por isso, os métodos que utilizam agentes oxidantes líquido não permitem a obtenção de um bom rendimento em curto espaço de tempo (Arason, 1971).

2.5.1.3 - Oxidantes em Suspensão

A mistura sulfocrômica (ácido sulfúrico + dicromato de potássio ou ácido sulfúrico + trióxido de cromo) é à base deste processo de purificação. O processo transcorre em uma temperatura entre 150°C a 190°C e em 30 ou 40 min tem-se diamantes puros. Apesar do elevado grau de purificação dos cristais, existe a limitação relacionada com a toxicidade dos reagentes e a grande quantidade de reagentes utilizados, gerando uma quantidade expressiva de resíduos, e pode gerar uma fina camada de trióxido de cromo que é difícil ser removida (Gary, 1982). Seguem as etapas de purificação com mistura sulfocrômica (ácido sulfúrico e dicromato) usada no LAMAV mostradas no fluxograma a Figura 2.8.

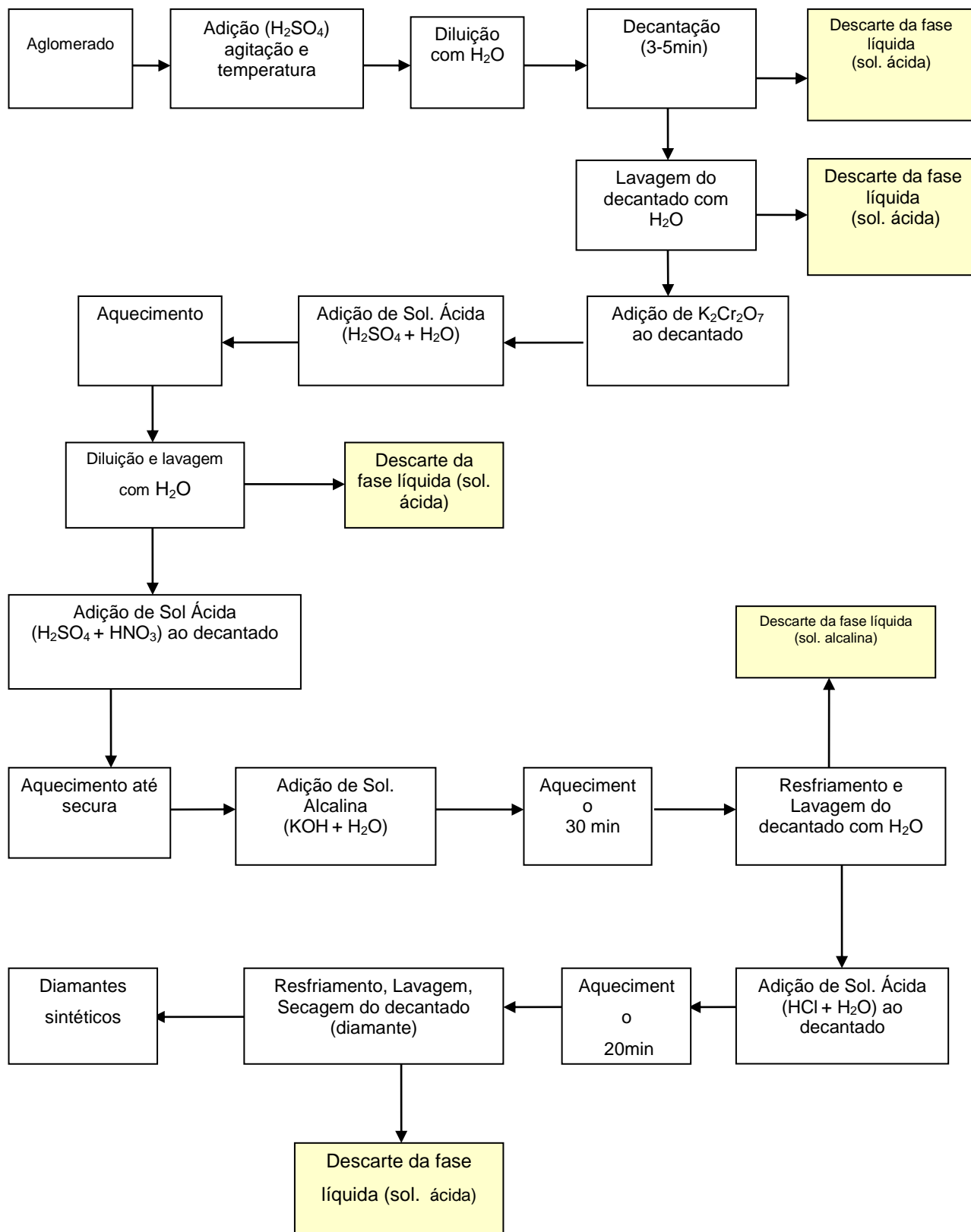


Figura 2.8 - Fluxograma generalizado do processo tradicional de purificação de diamantes sintéticos via soluções ácidas. (Almeida, 2009).

2.5.1.4 - Oxidantes sólidos

Óxidos de chumbo e de bismuto são os reagentes utilizados. Estes métodos são bastante limitados. Além da baixa velocidade do processo, os reagentes são tóxicos. Sua aplicação não é aconselhada (Petrova, 1987).

2.5.1.5 - Oxidantes em Fusões

Em termos de toxicidade dos reagentes é o método mais indicado para a purificação dos diamantes. Devido à ação altamente corrosiva do meio oxidante, este processo possibilita a retirada de uma massa expressiva de grafite. Os reagentes mais utilizados são carbonatos de sódio e de potássio. Mistura de nitrato de potássio com hidróxido de potássio também pode ser utilizada (Misono, 1987). A desvantagem do método consiste na possibilidade da oxidação dos diamantes quando a temperatura exceder 550 °C (Skury, 1997).

2.5.1.6 – Linhas gerais do Processo de Purificação de Diamantes

Em linhas gerais, os processos de purificação são constituídos por três etapas principais: retirada da fase metálica, retirada do grafite, lavagem e secagem dos diamantes. A Figura 2.9 apresenta o esquema básico com as etapas do processo de purificação dos diamantes. Conforme mencionado anteriormente, o aglomerado possui várias propriedades físico-químicas que são dependentes do método de síntese utilizado.

A maior dificuldade encontrada para a extração e purificação dos diamantes, a partir do aglomerado, consiste na retirada do grafite não-transformado.

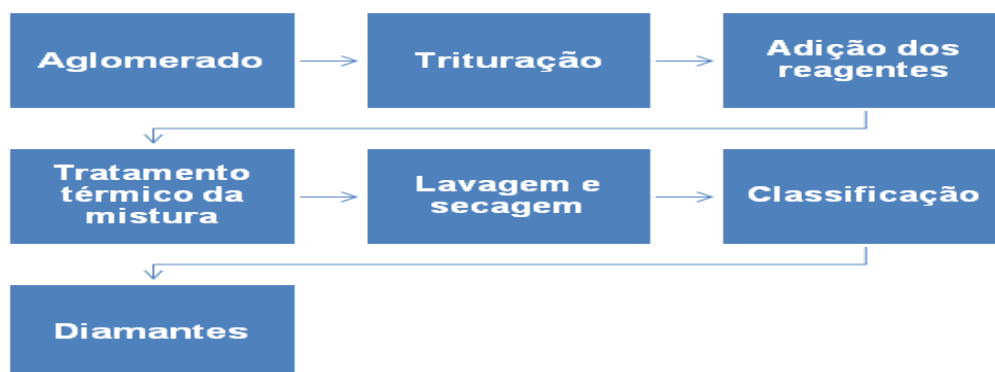


Figura 2.9 – Esquema básico com as etapas do processo de purificação dos diamantes.

Além dos fatores já citados, o tamanho e a concentração dos diamantes, a viabilidade econômica, a toxicidade dos reagentes e o tempo gasto no processo também são fatores limitantes no processo de extração e purificação dos diamantes sintéticos. Assim, dependendo destes fatores, podem ser utilizadas diferentes técnicas de separação comuns na Química e também processos mecânicos para os processos de extração e purificação dos diamantes sintéticos. (Nikolskaya,1968).

Deve-se ressaltar que o processo de purificação é dependente de uma série de fatores, tais como: propriedades elétricas e magnéticas, superfície específica dos diamantes, o tipo de solvente utilizado no processo de síntese, e também das próprias condições do processo (temperatura e tempo de duração).

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 outros processos, tais como o 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. Os diamantes são lavados, secos e separados.

Processo de purificação usando microondas, apresenta-se bem eficaz e preserva da corrosão as partes metálicas do equipamento, vários reagentes com composições diferentes são utilizados nos experimentalmente no campo de microondas, são determinados parâmetros de temperatura e pressão das reações nos sistemas de decomposição sob a ação de microondas, os reagentes e catalisadores mais eficientes, e os respectivos intervalos de concentrações são determinadas, mas é aplicado em nano diamantes (OA Koz'menko;. VG Vins, 2009)

O processo de síntese por ondas de choque(detonação) obtém nano diamante e outros compostos formados no meio reacional. Os nano diamantes são sintetizados usando uma mistura de alta explosivo composto de trinitrotolueno e exógeno. A detonação da carga conduz um pó contendo nano diamantes, além de impurezas metálicas e espécies de carbono sp^2 . Para remover partículas metálicas, um tratamento ácido como (ácido fluorídrico / nítrico) foi criado. Para eliminar espécies de carbono sp^2 tais como de grafite e carbono amorfo, um tratamento de oxidação térmico foi realizado a 420 °C sob ar num forno durante várias horas. (Yury Gogostsi, 2010)

Assim, como pode ser observado nos métodos citados, um dos maiores problemas encontrados na etapa de extração e purificação é caracterizado pela escala onde se aplica, pelo tempo que é necessário para a total remoção do grafite e por um grande volume de reagentes tóxicos utilizados, além dos gastos com energia e complexidade dos equipamentos. 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 acúmulo de substâncias tóxicas no mesmo, embora sejam neutralizados, ou seja, os atuais métodos aplicados na purificação dos diamantes não são ambientalmente corretos.

Portanto, o desenvolvimento de novas rotas ou metodologias, em termos ambientais e economicamente viáveis, torna-se importante tanto do ponto científico quanto tecnológico. Deve-se ressaltar que 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. Outro exemplo seria o da utilização de iodeto de potássio que, apesar de eficiente, é bastante prejudicial ao ambiente. (Marcelino., 2006)

Já o processo oxidativo catalítico de purificação de diamante sintético, utilizando Heteropoliácido é um processo que se mostrou muito eficiente na limpeza das superfícies dos diamantes, e gera quantidades diminutas de resíduos, o que já é vantagem em relação aos métodos vigentes (Marcelino, 2011; Marcelino *et al*, 2006). Além de agentes oxidantes, o heteropoliácido é também agente redutor, Assim tornam-se potentes catalisadores, aumentando a velocidade da reação, sem ser consumido durante o processo. Uma outra vantagem reside no fato de se poder

utilizar varias vezes o mesmo heteropoliácido para purificação de maiores quantidades de diamantes.

O processo ainda conta com a geração de resíduos sólidos que é composto basicamente de carbono grafite, ligas metálicas e possivelmente alguns carbetos., que, eventualmente poderão ser reutilizados em novas sínteses de diamantes, sendo este um dos tópicos a serem estudados nesta tese. Isto pode tornar o método economicamente viável e ambientalmente correto, enquadrando o processo proposto como tecnologia verde, ou seja, sem geração de resíduos e barato.

2.6 – Heteropoliácidos

2.6.1- Estrutura dos Heteropolicompostos

Os heteropoliácidos fazem parte de uma grande classe de compostos chamados de polioxometalatos, que são constituídos basicamente por clusters de óxidos de metais de transição $(MO_m)_x$, envolvendo um oxoânion $(XO_n)_y$ tetraédrico, octaédrico ou icosaédrico, normalmente formado de um elemento do bloco p, formando uma estrutura aniônica compacta (estrutura primária) (Figura 2.10). Para manter a sua neutralidade elétrica, este cluster se associa a diversos cátions (prótons, íons de metais alcalinos, alcalinos terrosos e outros), $([cátions] [(XO_n)_yMO_m]_x]^{s-})$, dando origem às estruturas secundária e terciária do composto (Cardoso, 2004).

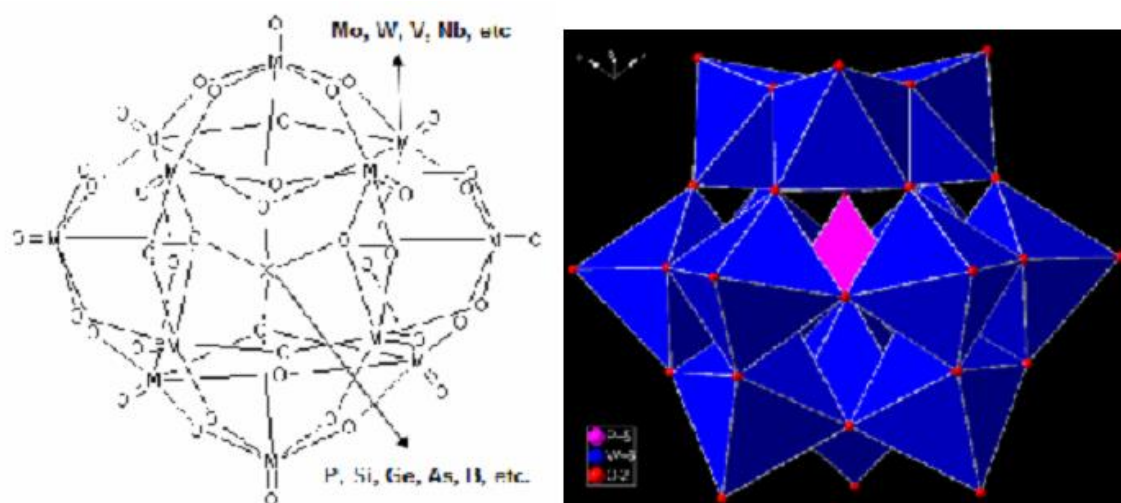


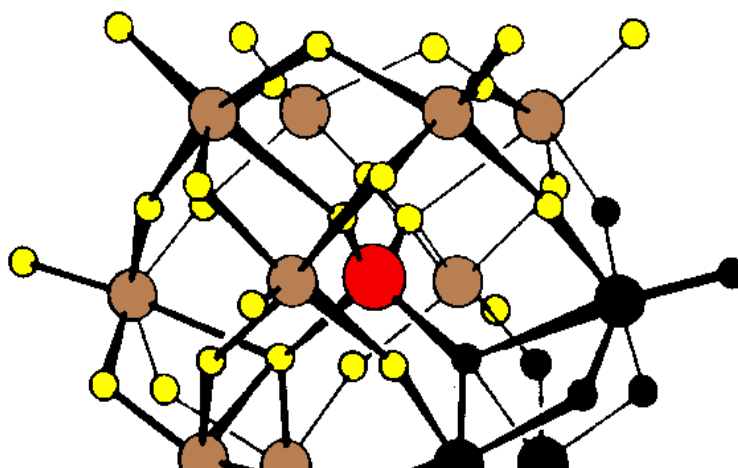
Figura 2.10 – Estrutura primária dos heteropolicompostos do tipo Keggin. (Cardoso *et al.*, 2004)

O cluster óxido $(MO_m)_x$ é formado mais comumente por molibdênio ou tungstênio e, menos freqüentemente, por vanádio ou nióbio, podendo haver a mistura desses elementos em seu maior estado de oxidação (d^0 , d^1). Muitos elementos podem atuar na formação do oxoânion central $(XO_n)_y$ (X é chamado de heteroátomo), tais como P^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , As^{5+} e B^{3+} , etc. Assim, uma grande variedade de heteropolicompostos pode ser obtida através da combinação dos metais de transição e heteroátomo e ainda com diferentes contra-cátions, conferindo propriedades ácidas e redox peculiares a cada combinação. Molibidênio (VI) e tungstênio (VI) formam os polioxometalatos mais estáveis e comuns, como resultado da combinação de raio iônico, carga e acessibilidade dos orbitais d vazios para formação de ligações S entre metal e oxigênio (Kozhevnikov, 2002).

Berzélius, em 1826, foi quem primeiro sintetizou um Heteropolicomposto, o sal de amônia do ácido 12-molibidofosfórico. Em 1854, Struve preparou heteropoliácidos de cromo e de ferro, propondo tratar-se de sal duplo. Em 1908 tem-se o primeiro estudo sistemático de heteropoliácidos (Schweglel, 1994), Miolati, de acordo com a teoria iônica de Werner, propôs uma estrutura para estes compostos que foi aceita até 1933, quando Keggin, utilizando as então recentes técnicas de difração de Raio-X. Apresentou outra estrutura, que é aceita atualmente. Esta estrutura é conhecida como estrutura de Keggin (Keita,1995)

2.6.2- Estrutura dos heteropoliácidos do tipo Keggin

Os heteropoliácidos com estrutura de Keggin, Figura 2.11, possuem um heteroátomo, geralmente Si ou P, no centro da molécula, coordenado a quatro oxigênios. Cada um destes átomos de oxigênio possui, ainda, três ligações a átomos de metais, tipicamente Mo, W, V ou Nb, formando uma tríade. Estes metais apresentam coordenação octaédrica distorcida. A cada metal está ligado um átomo de oxigênio terminal, dois átomos de oxigênio entre os metais da tríade e dois outros átomos de oxigênio que formam pontes com metais de duas tríades vizinhas.



● heteroátomo (Si ou P) ● metais (Mo, W,V ou Nb) ● oxigênio

Figura 2.11 - Estrutura de Keggin para os heteropoliácidos. (Passoni,1998)

Os HPAs são compostos bastante versáteis. Qualquer mudança feita na sua composição química, tanto as alterações nos tipos de metais como nas proporções destes, além da alteração do heteroátomo ou ainda dos contra íons, podem alterar consideravelmente as propriedades químicas e físicas destes compostos, possibilitando aplicações dos mesmos em diversas áreas do conhecimento, como catálise, fotoquímica, química analítica, eletroquímica e química medicinal, purificação de diamantes sintéticos, entre outras.

2.6.3- Estabilidade térmica

Os HPAs são termicamente estáveis até temperaturas entre 300°C e 400°C, dependendo da sua composição. HPAs de silício (Si) são mais estáveis que HPAs de Fósforo (P), e heteropoliácidos de tungstênio (W) geram HPAs mais estáveis que os de molibdênio (Mo). Ácidos mistos com vanádio são ainda menos estáveis e, quanto maior o número de átomos de vanádio na estrutura, menor é a estabilidade. Na maioria das vezes sais costumam ser mais estáveis que sua forma ácida (Passoni, 1998).

2.6.4- Solubilidade

Os HPAs são muito solúveis em água sendo que, cristais sólidos hidratados podem ser solubilizados na própria água de hidratação mediante leve aquecimento. A forma ácida de todos estes compostos com estrutura de Keggin são muito solúveis

em água e solventes orgânicos polares contendo oxigênio como álcoois e cetonas, éter e ésteres, mas são insolúveis em hidrocarbonetos apolares (Keita, 1995).

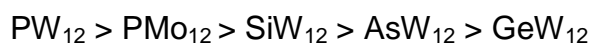
Para sais de HPA, a solubilidade é extremamente dependente do cátion presente em solução aquosa. Os Sais de lítio e sódio com estrutura de Keggin são muito solúveis em água, enquanto sais de potássio, cézio e amônio são praticamente insolúveis. Em geral, o aumento do tamanho dos cátions, diminui a solubilidade dos sais de HPAs em H₂O (Chemical Reviews, 1998).

Em solução aquosa os HPAs são estáveis frente a hidrólise em condições de pH ácido e concentrações maiores que 10⁻² M, e são mais estáveis em solventes orgânicos que em água.

2.6.5 - Acidez

Os HPAs são ácidos de Brønsted muito fortes, o átomo central é fator importante na determinação da força ácida do HPA. Em geral, a acidez está inversamente relacionada com a carga total do ânion, ou seja, quanto menor a carga total, mais ácido será o HPA. Em soluções aquosas, todos os prótons estão totalmente dissociados e em alguns casos, como por exemplo, H₃[PW₁₂O₄₀].22H₂O ou H₃[PMo₁₂O₄₀].22H₂O, cristais sólidos hidratados também apresentam os prótons dissociados.(Cardoso,2004)

A diferença na força ácida de HPAs com diferentes composições pode ser medida por experimentos de condutividade molar ou pelo uso de indicadores de Hammett (Kozhevnikov, 1987). Esses métodos fornecem resultados comparativos da força ácida dos HPAs que foram organizados na série decrescente apresentada na seguinte ordem:

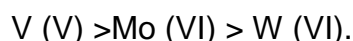


Pela definição de Lewis os HPAs na forma oxidada se comportam como ácido, pois podem facilmente se reduzir recebendo elétrons. Já na forma reduzida podem doar elétrons, comportando-se neste caso como uma base de Lewis. (Kozhevnikov, 1987)

2.6.6 - Comportamento Redox

Os HPAs são agentes oxidantes fortes, podendo envolver vários elétrons no processo tanto seu heteroátomo quanto o metal presente influenciam nos valores do potencial de redox, os HPAs contendo fósforo como heteroátomo tem um potencial redox maior que os que contem Silício.

Já para os metais a ordem decrescente de potencial redox é representada na seguinte ordem:



Os heteropoliácidos tem uma característica peculiar; seu potencial redox varia com sua composição química, podendo ser ajustado às necessidades de cada processo específico. Ainda mais interessante é o fato de que, quando apresentam átomos de vanádio em sua composição, os heteropoliácidos podem ser reoxidados por oxigênio molecular (Song, 2004).

A redução de heteropoliácidos tem sido estudada desde 1863, quando Marignac observou o ácido tungstofosfórico na forma reduzida, de coloração azul intensa. Atualmente, os estudos eletroquímicos estão direcionados para obtenção de parâmetros de potenciais de oxidação e redução dos HPAs, e utilizam a voltametria cíclica como método de obtenção de dados (Corma., 1995)

Altos valores de potencial de oxidação são encontrados em HPAs que combinam V e Mo em sua estrutura. Que podem ser facilmente oxidados por oxigênio molecular (Bruns,1995). Por substituição de átomos de molibdênio por átomos de vanádio ou tungstênio pode-se obter uma mudança gradual no potencial de oxidação dos HPAs, sendo possível obter compostos com potencial de redução variando dentro faixa de -0,506 a 0,261 (Ag/ AgCl, volts) (Polotebnova,1973).

A maior vantagem do uso do Heteropoliácidos em oxidação catalítica é que, além de agentes oxidantes, eles também são agentes redutores. Assim os heteropoliácidos são catalisadores potentes, aumentando a velocidade da reação, sem ser consumido durante o processo (Song., 2004).

2.6.7 - O processo de purificação e as questões ambientais

As questões ambientais têm sido destaque na mídia nacional e internacional e praticamente todas as reuniões entre chefes de estado contêm em suas pautas

temas envolvendo a redução de emissões ou o controle da degradação de reservas ambientais.(Anastas., 1998)

Assim, expressões como “desenvolvimento sustentável” ganham força e sentido, não como um modismo passageiro ou uma bandeira de movimentos radicais, mas sim como uma preocupação constante no seio da sociedade, vindo a tona quase como uma imposição, uma exigência, buscando um progresso que atenda às necessidades do presente, sem comprometer a capacidade das futuras gerações satisfazerem às suas próprias necessidades. Neste contexto, a atividade química é frequentemente relacionada, direta ou indiretamente, à maioria dos chamados “acidentes ambientais”, embora outras atividades humanas também exerçam papel importante na degradação e poluição ambientais (Gomes Júnior, 2003).

Uma das principais ações no sentido de minimizar o impacto ambiental causado por atividades industriais que geram algum tipo de resíduo é o tratamento adequado do mesmo, que embora apresente baixa vantagem ambiental relativa se comparada com técnicas de redução na fonte, tem colaborado bastante para diminuir a velocidade de contaminação do ambiente por muitas atividades industriais.

No novo paradigma do desenvolvimento sustentável, a “remediação” como medida para diminuir o impacto ambiental não é suficiente. A palavra de destaque é “prevenção”, entendendo esta como um cuidadoso planejamento que busque processos, que traga bom rendimento, mas que leve em conta a redução ou até a eliminação do uso ou geração de substâncias perigosas, que leve em conta os custos econômicos, mas que este não esteja desvinculado do custo para a saúde humana e ambiental. (Anastas., 1998).

No entanto, no caso do processo de purificação por heteropoliácidos, não basta ser catalisador para se encaixar no conceito de sustentabilidade. É preciso acrescentar fatores positivos como alta seletividade ao produto de interesse, associado à boa conversão, estabilidade, solubilidade, capacidade de proceder a reação a baixas temperaturas, não exigência ao uso de solventes e seja de fácil separação (Gomes Júnior, 2003).

Na busca de catalisadores alternativos para produção limpa, as pesquisas têm se intensificado em torno dos processos catalíticos, devido às possibilidades de uso contínuo e duradouro desses materiais. O Uso dos

heteropoliácidos (HPA's) do tipo Keggin como catalisadores tem sido extensivamente estudado em muitos processos catalíticos nas últimas décadas, esse interesse se deve a suas características: alta acidez e grande potencial como agente oxidante eficiente (Koyano, 1999). Porém é mandatário mencionar que não foram encontrados na literatura, além daqueles publicados pelo autor desta tese, dados referentes ao uso desses reagentes no processo de purificação de diamantes.

Devido à sua força ácida e à sua alta estabilidade térmica, estes materiais têm sido utilizados em várias reações ácidas, tanto homogêneas quanto heterogêneas (líquido-sólido e gas-sólido), (Misono, 2000)

Têm-se demonstrado que os HPAs são muito mais eficientes e menos corrosivos como catalisadores ácidos que os tradicionais ácidos protônicos, minerais ou orgânicos, tais como ácido sulfúrico e p-toluenossulfônico. Assim, alguns processos usando HPAs têm encontrado aplicações comerciais satisfatórias, em diversas reações e em aplicações industriais, podemos indicar os HPAs com um candidato promissor a realizar um desenvolvimento sustentável (Mitsutani,1994).

Capítulo 3 – Metodologia

Para a realização dos experimentos de purificação foram utilizados aglomerados produzidos na UENF, em condições de APAT, no sistema Ni-Mn-C. A mistura de partida foi obtida nas condições de 4,5GPa e 1300°C em um tempo de 10 minutos. Para este estudo foram utilizados cerca de 30 aglomerados, cada um com cerca de ±40g.

3.1 – Roteiro das atividades

Para o desenvolvimento desta tese adotou-se a seguinte rota:

- Planejamento experimental;
- Tratamento dos aglomerados;
- Obtenção dos heteropóliácidos;
- Processo de purificação;
- Análise dos resultados;
- Recuperação dos resíduos.
- Aplicação dos resíduos em novas síntese

3.1.1 – Reagentes

• Ácido Acético P.A ACS (C ₂ H ₄ O)	Glacial	Vetec
• Ácido Sulfúrico P. A (H ₂ SO ₄)	95-99%	Vetec
• Ácido Fosfórico P.A (H ₃ PO ₄)	(orto) 85%	Vetec
• Éter Etilico P.A (C ₄ H ₁₀ O)	99,5%	Vetec
• Peróxido de Hidrogênio P.A		Vetec
• Molibdato de Sódio (Na ₂ Mo O ₄)	99,5%	Vetec
• Meta Vanadato de Sódio (NaVO ₃)	98,5%	Vetec

3.1.2 - Equipamentos e acessórios

- Agitador mecânico modelo RW 20 (Jank e kunkel ika labortechnik)
- Balança analítica modelo SBC 31-220g (Scaltec);
- Béquer de 100 ml, 500 ml e 1000 ml;
- Cuba de vidro;
- Espátulas de plástico

- Equipamento de difração de raios X modelo XRD 7000 (Shimadzu);
- Funil de separação;
- Indicador de pH em tiras Merck
- Microscópio Eletrônico de Varredura Super Scan SSX-550 (Shimadzu);
- Microscópio confocal a laser LEXT – 3D Ols 4000 (Olympus);
- Microscópio óptico NeoPhot- 32;
- Equipamento de ICP Millpore proflux M12 (tangential flow filtration sistem)
- Papel filtro;
- Pipeta de Pasteur;
- Placa de aquecimento;
- Vidro relógio.

3.2 – Procedimento para o tratamento dos Aglomerados

Os aglomerados foram sintetizados no Laboratório de Materiais Avançados LAMAV-UENF. A síntese dos diamantes foi realizada por outros membros da equipe de pesquisa da professora Ana Lúcia Diegues Skury, os diamantes foram sintetizados nos chamados dispositivos de alta pressão (DAP) em pressões de 4,5 GPa e temperaturas de 1300°C. Utilizou-se a liga de Ni- Mn e pó de grafite como matéria prima, sendo o tempo pré estabelecido em torno de 10 minutos. O processo de síntese foi realizado na prensa de 2500 toneladas, mostrada na Figura 3.1.

Após a síntese formou-se um aglomerado contendo diamante (Figura 3.2), grafite, ligas, carbetos e outras substâncias provenientes da reação entre grafite e liga Ni-Mn que não transformaram-se em diamantes, os aglomerados foram triturados utilizando-se um martelo. Inicialmente os aglomerados foram quebrados de forma grosseira e, em seguida, os pedaços eram colocados em sacos plásticos de parede espessa, seguindo-se a quebra com o martelo até a obtenção do pó. Ao fim desta etapa o pó obtido foi peneirado e somente os grãos com tamanho entre 1 e 2mm foram utilizados. Este procedimento foi aplicado para tentar garantir que em todos grãos os diamantes estariam presentes, uma vez que a maior granulometria dos diamantes que pode ser obtida por este método de síntese varia entre 400 a 500µm (Skury, 2001).

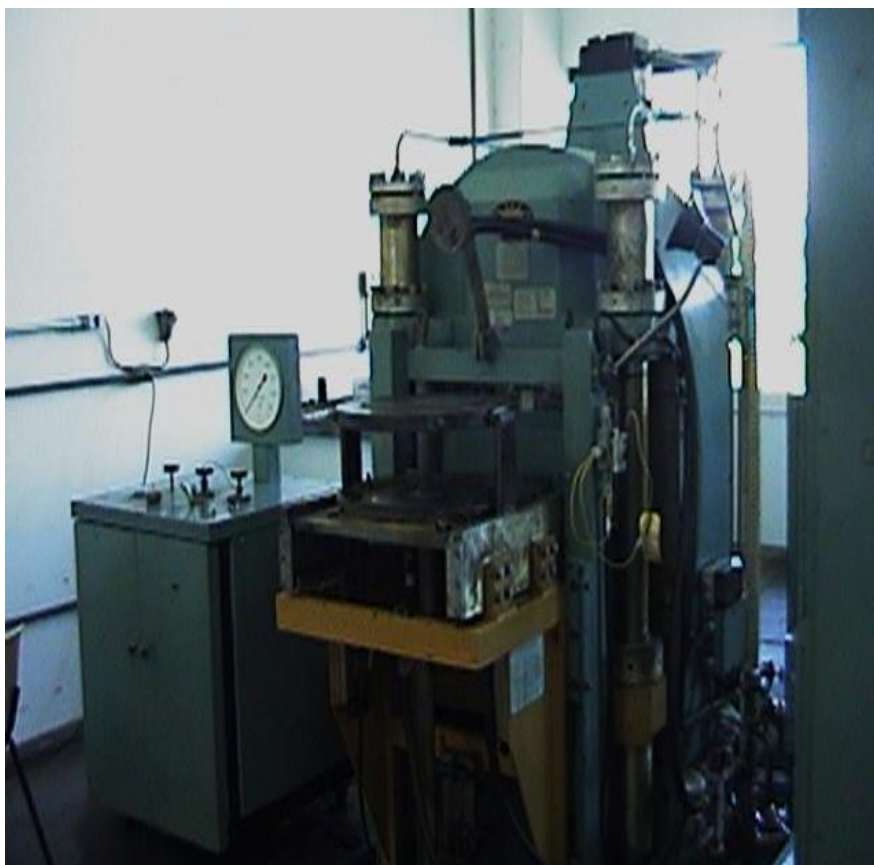


Figura 3.1 - Prensa de 2500 toneladas instalada no LAMAV.

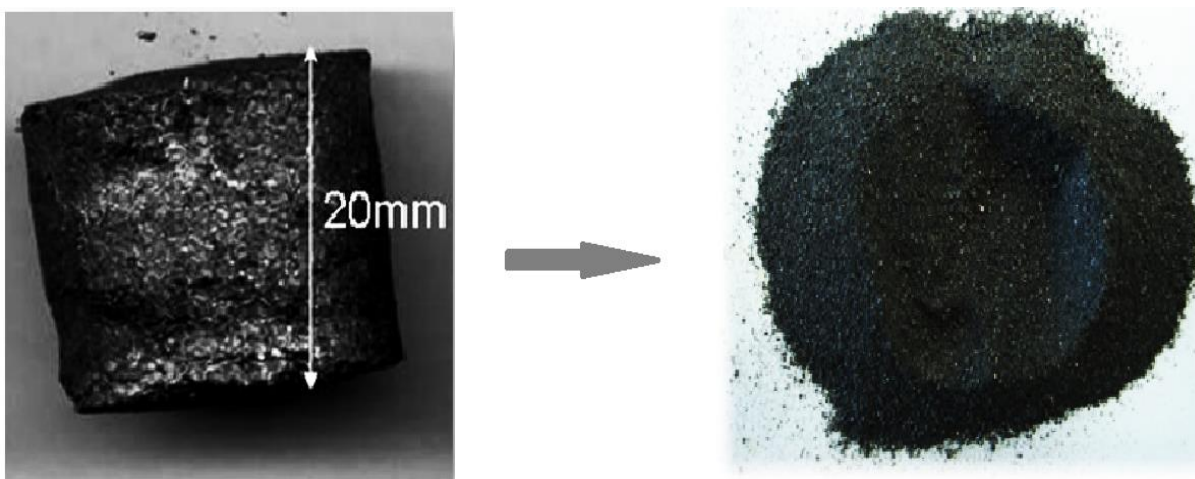


Figura 3.2 – Aglomerado antes e depois de ser triturado para purificação.

3.3 – Procedimento para obtenção dos Heteropóliácidos

A obtenção dos Heteropoliácidos foi realizada através do processo de síntese por acidificação da solução obtida a partir dos seguintes sais Molibdato de Sódio (Na_2MoO_4), Meta Vanadato de Sódio (NaVO_3) e do ácido fosfórico, os compostos precursores do HPA foram solubilizados em 50 mL de água deionizada na seguinte ordem, H_3PO_4 , $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, a massa de ácido fosfórico foi

convertida em volume (0,4 mL) e adicionada com o auxílio de uma pipeta graduada de 1 mL. Aguardou-se a completa solubilização de cada composto antes da adição do composto seguinte.

Após a solubilização de todos os compostos, adicionou-se H_2SO_4 concentrando gota a gota até $\text{pH} = 2$. Depois de resfriada, a solução contendo o HPA foi transferida para um funil de separação contendo éter- etílico gelado. Um pequeno excesso de H_2SO_4 foi adicionado gota a gota, promovendo a transferência do HPA para fase etérea.

Uma vez transferido para fase etérea, o HPAs forma com este um óleo mais denso que as demais fases presentes no meio reacional, permitindo assim a sua separação e posterior coleta no funil de separação.

Na solução etérea de HPA obtida foram acrescentados cerca de 20 mL de água, e o éter foi evaporado por aquecimento. Na etapa final da síntese deixa-se solução aquosa de HPAs em repouso até sua completa cristalização.

O produto da cristalização foi seco em estufa a 100°C , macerado e mantido em dessecador. Todo o processo supracitado está representado por fotos mostradas na Figura 3.3.

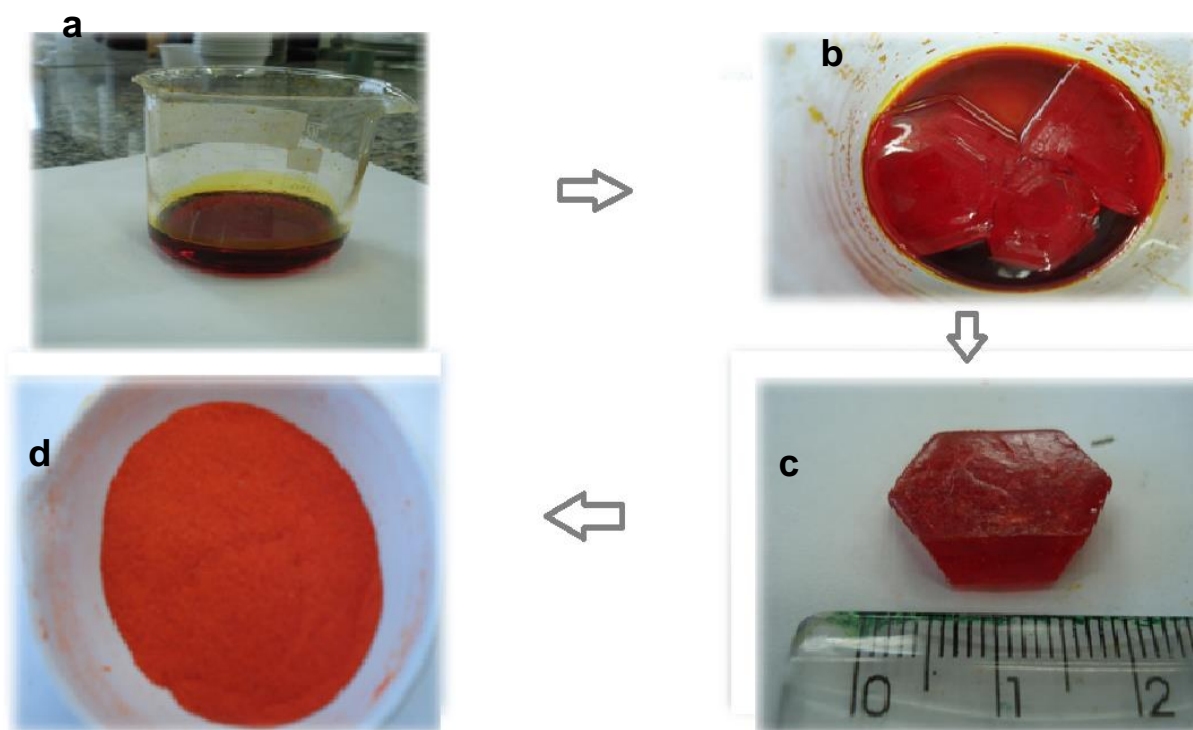


Figura 3.3 – Etapas da obtenção do Heteropoliácido $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$.

3.4 - Planejamento Experimental

Para a avaliação das diferentes variáveis, tais como os apresentados na Tabela 3.1, que influenciam o processo de purificação, foi utilizada a técnica de planejamento de experimentos.

Os experimentos foram planejados tendo como base alguns resultados obtidos em trabalhos anteriores do próprio autor (Marcelino, 2011), onde foram estudadas as variáveis investigadas nos seus respectivos níveis, conforme mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Variáveis e níveis utilizados nos estudos iniciais

Variável	Nível -	Nível +
HPA	$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	$H_5PW_{10}V_2O_{40}$
Conc. HPA (ML)	1×10^{-2}	2×10^{-2}
Solvente V: V	1: 1	1: 2
Agente oxidante	O ₂	H ₂ O ₂
Aglomerado (g)	0,5	1
Tempo de reação (h)	12	24
Temperatura da reação (°C)	40	50

Com estas variáveis e estes níveis foram previamente analisados os efeitos de cada fator, a variância bem como foi calculado o erro experimental. As variáveis “heteropoliácidos” e “agente oxidante” apresentam efeito significativo. Já os demais fatores não apresentam efeito significativo, isto pode ser, em parte, devido ao erro associados ao experimento, no caso da variável “tempo”, por exemplo, é muito provável que esta variável tenha influência significativa sobre o resultado final, contudo, os tempos 12 e 24 horas podem ter sido mal escolhidos. De modo similar, a concentração do HPAs, relação de solvente, massa de aglomerado e temperatura da reação deve apresentar efeito sobre o processo. No entanto, se fez necessário escolher outras faixas de grandeza, utilizando um planejamento fatorial tipo estrela que ampliou a faixas de atuação dos experimentos e o número de níveis. Assim diante deste contexto foi elaborado um planejamento fatorial do tipo 2ⁿ.

Para a elaboração do planejamento inicialmente são escolhidos os fatores a serem estudados. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o efeito desta variação. Isso implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Diante da complexidade do processo foi escolhido o planejamento em estrela, no qual o nível dos fatores variam de $-\sqrt{2}$ até $+\sqrt{2}$. Para o presente estudo as seguintes variáveis foram escolhidas como fatores:

- $X_1 \rightarrow$ concentração de heteropoliácido
- $X_2 \rightarrow$ relação do solvente
- $X_3 \rightarrow$ massa de aglomerado
- $X_4 \rightarrow$ tempo

Tendo-se em vista que existem 4 fatores, significa que o planejamento será do tipo

2^4 (Barros, 1995), totalizando 16 experimentos, onde cada fator varia em dois níveis. Entretanto, conforme dito anteriormente, o planejamento é em estrela e, portanto os fatores foram variados em 5 níveis, tabela 3.2. A listagem de todas as possíveis combinações, que são chamadas de matriz de planejamento, estão apresentadas na tabela 3.3. Os valores codificados para os níveis dos quatro fatores estão mostrados na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Variáveis e níveis utilizados nesta tese.

Variável	Nível - $\sqrt{2}$	Nível -	Nível 0	Nível +	Nível $\sqrt{2}$
Conc. HPA (Mol/L)	$0,5 \times 10^{-2}$	1×10^{-2}	$1,5 \times 10^{-2}$	2×10^{-2}	3×10^{-2}
Solvente V: V (H₂O e HOAC)	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3
Aglomerado (g)	0,5	1	2	3	4,5
Tempo de reação (h)	4	6	9	12	14

Com este planejamento foi possível abranger uma faixa maior de fatores e níveis, proporcionando uma análise mais ampla em relação a concentração de HPA, relação de volume dos solventes, massa de aglomerado e tempo de duração da reação. Além disso, para a estimativa do erro experimental e facilitar a análise da variância foram realizadas duas repetições no ponto médio (nível 0) o que resultou em um planejamento com 24 experimentos.

Como resposta ao sistema estudado foi utilizado o percentual de diamantes limpos obtidos em cada experimento. De posse dos resultados é possível a obtenção de um modelo matemático que permite a análise estatística do processo.

Tabela 3.3. Matriz do planejamento

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	+	+	+	+
2	+	+	+	-
3	+	+	-	+
4	+	+	-	-
5	+	-	+	+
6	+	-	+	-
7	+	-	-	+
8	+	-	-	-
9	-	+	+	+
10	-	+	+	-
11	-	+	-	+
12	-	+	-	-
13	-	-	+	+
14	-	-	+	-
15	-	-	-	+
16	-	-	-	-
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	- $\sqrt{2}$	0	0	$\sqrt{2}$
20	$\sqrt{2}$	- $\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$
21	0	$\sqrt{2}$	- $\sqrt{2}$	- $\sqrt{2}$
22	- $\sqrt{2}$	0	- $\sqrt{2}$	- $\sqrt{2}$
23	$\sqrt{2}$	- $\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
24	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, garantida por sorteio, para eliminar erros tendenciosos (Barros *et al*, 1995).

3.4.1 – Verificação do ajuste do modelo

Inicialmente, o ajuste do modelo é avaliado através da dispersão dos pontos no gráfico dos resíduos contra as repostas previstas pelo modelo. A avaliação quantitativa foi feita a partir da razão entre as médias relacionadas com a falta de ajuste do modelo e o erro experimental puro. Para este cálculo foi utilizada a seguinte relação:

$$\frac{MQ_{Faj}}{MQ_{EP}} > F_{Tab}$$

onde:

- MQ_{faj} é a média quadrática da falta de ajuste
- MQ_{EP} é a média quadrática do erro puro
- F_{Tab} é o valor tabelado para a distribuição de Fisher (teste F)

Todos os valores relativos às médias foram calculados através do programa MODREG.

3.4.2 – Determinação do erro em cada coeficiente do modelo

Para a determinação do erro em cada coeficiente inicialmente é calculada a variância de cada efeito. Para este fim foi utilizada a matriz construída pelo programa MODREG, sendo aplicada a seguinte relação:

$$V(B) = (X^t X)^{-1} S^2$$

onde:

- $V(B)$ representa a variância de cada efeito
- $(X^t X)^{-1}$ representa a matriz
- S^2 é a média quadrática da residual (MQr), quando não há falta de ajuste do modelo.

A partir da determinação da variância, segue-se então o cálculo da variação do erro em cada coeficiente do modelo. Para este fim será utilizada a seguinte relação:

$$\Delta b_i \pm t S b_i$$

onde:

- Δb_i - representa o intervalo de variação do erro em cada coeficiente
- t é o valor tabelado para a distribuição de Student para 95% de confiança
- $-S b_i$ é a variância de cada efeito.

3.4.3 - Aplicação de metodologia de superfície de resposta

Após a obtenção do modelo (equação) que descreve satisfatoriamente o processo em estudo, ou seja, o processo de purificação, foram construídas as superfícies de resposta e suas respectivas curvas de nível. Para este fim foi utilizado o software SURFER. De posse desses dados serão então determinadas as condições otimizadas para a obtenção de um processo com 100% de eficiência, ou seja, maior quantidade de diamantes 100% livres de impurezas superficiais.

3.5 – Metodologia de purificação pelo processo oxidativo catalítico

Os experimentos de purificação dos diamantes sintéticos foram feitos em béquer tampado com vidro relógio, mantido sob aquecimento e agitação mecânica. Para agitação utilizou-se uma haste de aço inoxidável, furou-se o vidro de relógio no centro para a passagem da haste. Colocou-se o HPA, H₂O e HOAc em um béquer sob agitação e aquecimento, acrescentou-se o aglomerado triturado que permaneceu por um período de tempo determinado com adição de peróxido de hidrogênio de acordo com a necessidade.

Na sequência, filtrou-se a solução, separando o resíduo líquido do resíduo sólido, o sólido passou por uma lavagem com água pura para separar o grafite e a liga dos diamantes. A seguir o resíduo e os diamantes foram secos em estufa e os diamantes posteriormente separados. A Figura 3.4 ilustra o sistema montado para a realização dos experimentos.

Os experimentos de purificação dos diamantes sintéticos seguiram uma rota de execução conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.5 variando-se alguns fatores segundo o planejamento elaborado.



Figura 3.4. Sistema montado para os experimentos de purificação.

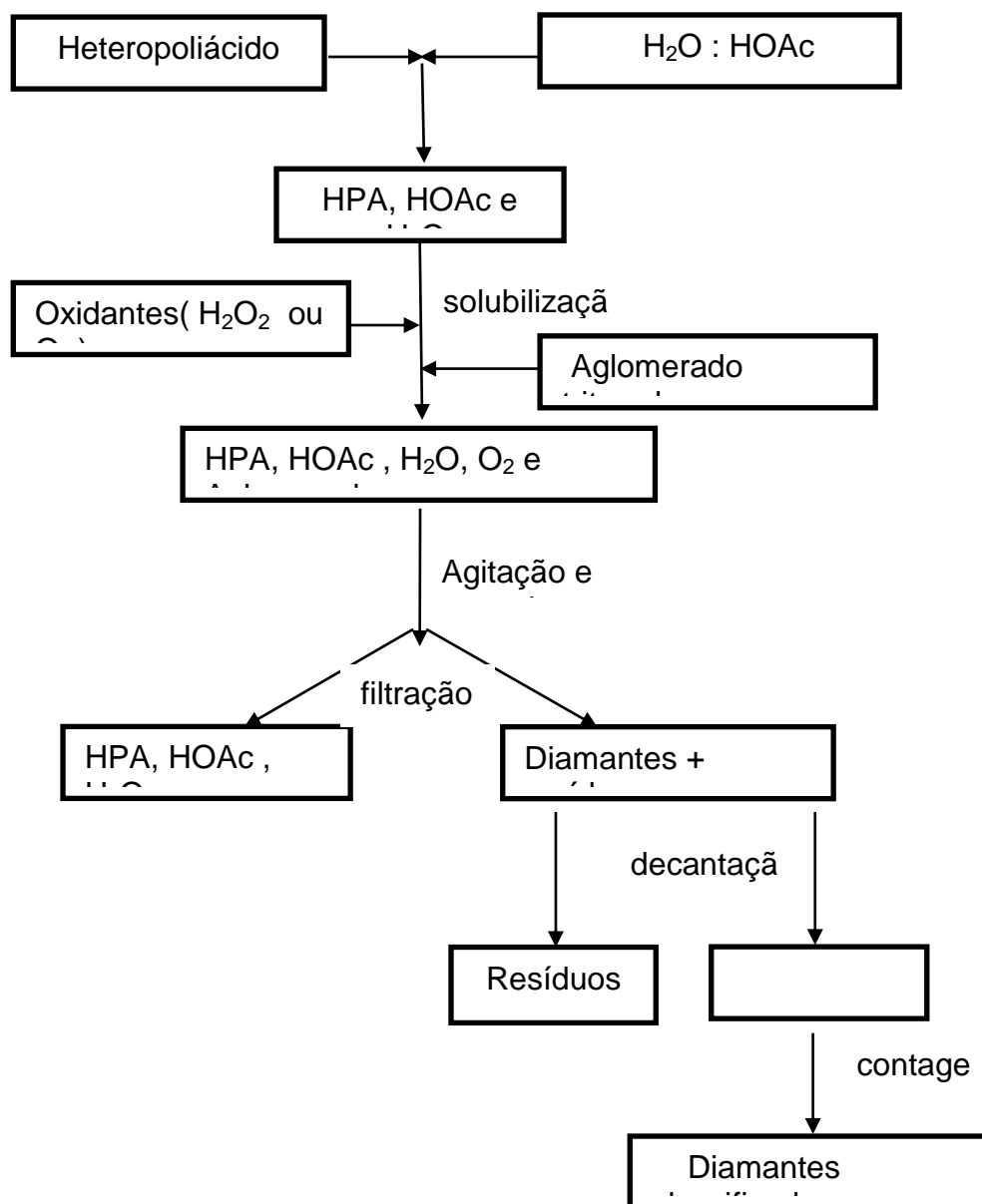


Figura 3.5 - Fluxograma do processo de purificação de diamante sintético por oxidação catalítica.

3.6 – Procedimento para análise dos resultados da purificação

Após a aplicação do método fez-se uma filtragem da solução, obtendo duas fases (resíduo líquido e uma fase sólida contendo diamante e resíduos). A fase sólida passou por uma lavagem com água pura separando através de diferença de densidade os diamantes dos resíduos, obtendo duas fases: diamantes puros e resíduos sólidos.

O processo de purificação obteve três fases no total: Fase 1- Diamante puro; Fase 2 – Resíduos sólidos; Fase 3 – Resíduos líquidos (Figura 3.6).

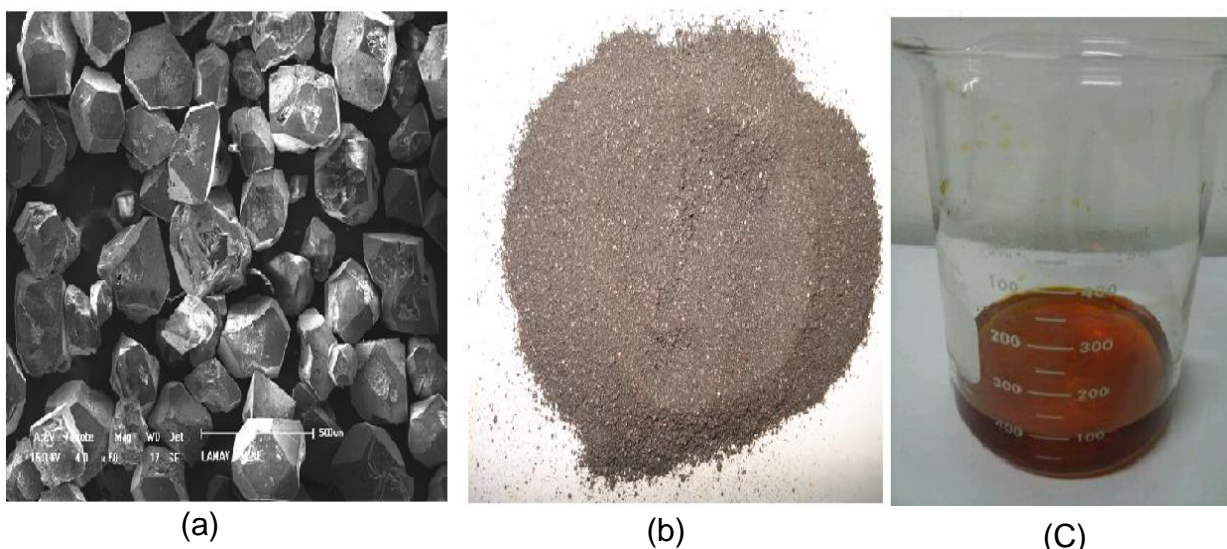


Figura 3.6 - Imagens das fases. (a) diamante, (b) resíduo sólido e (c) resíduo líquido.

Estas fases foram analisadas por técnicas diferentes, para avaliar o desempenho do método e o comportamento do Heteropoliácido na purificação dos diamantes sintéticos.

3.6.1 - Análise dos resultados obtidos após a purificação dos diamantes

As análises das substâncias geradas após o processo de purificação dos diamantes, mostrou ser de extrema importância na determinação da viabilidade e da eficácia do método proposto bem como da viabilidade da reutilização dos resíduos gerados no processo de purificação.

3.6.2 - Difração de Raio-X

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética com um comprimento de onda compreendido entre 1 a 100 nm, tornando-se eficazes na interação com a estrutura cristalina dos materiais. A difração de Raios-X é uma técnica analítica não destrutiva que permite identificar as fases cristalinas presentes num material (sólido ou em pó). A técnica consiste em direcionar um feixe de raios-x de comprimento de onda conhecido sobre a superfície do material.

Da interação dos raios - x com o material, alguma radiação é difundida de forma coerente (pelos átomos do material) e o feixe é então difratado. Para tal, é necessário satisfazer certas condições estabelecidas pela lei de Bragg . Esta lei relaciona a distância entre dois planos paralelos consecutivos de uma família de planos d_{hkl} , com o ângulo entre o plano (hkl) e a direção do feixe incidente θ , sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente e n um número inteiro que define a ordem da reflexão (Cowley, 1975).

A difração de Raios-X teve como objetivo identificar as composições dos resíduos resultantes do processo de purificação dos diamantes, identificar a presença de diamantes nas amostras após sínteses, que teve como matéria prima os resíduos e identificar as substâncias formadas quando aplicado o Heteropoliácido no grafite e na liga separadamente.

Nos ensaios, foi utilizado um difratômetro modelo XRD 7000, fabricado por Shimadzu, sob os seguintes parâmetros:

- Ângulo 2θ de 10 a 120 °;
- Passo de varredura: 2 ° / min (sob temperatura ambiente).

De posse dos difratogramas gerados, as identificação dos picos no espectro de raios-x foram efetuadas, utilizando fichas do JCPDS (“Joint Committee for Powder Diffraction Standards”).

3.6.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Essa técnica permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia e sua organização microestrutural. O microscópio apresenta um intervalo bastante abrangente na sua escala de observação, variando da ordem de grandeza de milímetro (mm) ao nanômetro (nm). A análise teve como objetivo investigar as superfícies dos cristais de diamantes verificando a presença ou não de outros materiais às superfícies dos mesmos. Um microscópio de varredura fabricado pelo Shimadzu, modelo Super Scan SSX-550, disponível no LAMAV/CCT/UENF, foi utilizado nestas análises.

3.6.4- Espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia (EDS)

Aliando a espectrometria de raios-x por dispersão de energia com a microscopia eletrônica de varredura, consegue-se, além da determinação qualitativa, a determinação quantitativa da composição de uma amostra. A utilização do MEV como técnica complementar mostra-se de grande importância e versatilidade, tanto para o estudo da microestrutura, possibilitando a obtenção de imagens com alta resolução, como também o estudo de propriedades do material e sua análise química.

Utilizando um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) modelo SSX-550 (LAMAV/CCT/UENF) acoplado ao MEV, através do escaneamento dos raios X característicos foi possível obter informações dos constituintes de cada amostra.

3.6.5- Procedimento para análise dos diamantes após a purificação

Após a purificação os diamantes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura MEV. Esta técnica serviu para observar com mais detalhes as superfícies dos diamantes purificados pelo método oxidativo catalítico, com análise microestrutural avaliando a efetividade da purificação através dos componentes encontrados na superfície dos diamantes. Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV), com aumentos variando de 50X a 300X. As imagens obtidas através de elétrons secundários (“SE – *Secondary Electrons*”) bem como por elétrons retroespalhados (“BSE – *back scattered electrons*”) – permitiram a observação das diferentes fases por diferenças dos números atômicos dos elementos.

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X–EDS (espectrômetro acoplado ao MEV), foi utilizada para análise química semi-quantitativa sobre regiões de interesse das amostras, e também para realização do mapeamento com raio-x característicos dos elementos químicos eventualmente presentes na superfície dos diamantes, permitindo assim a identificação das impurezas na superfície dos diamantes. A análise química por EDS foi realizada com o auxílio de um espectrômetro por dispersão de energia (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, SSX-550, disponível no LAMAV/CCT/UENF, foi realizada a microanálise pontual e em linha.

Desta forma foram obtidas informações referentes a, composição química da amostra de forma qualitativa e, a distribuição de elementos químicos presentes através do mapeamento por raio-x característicos dos constituintes metálicos.

3.6.6- Procedimento para análise dos resíduos sólidos

Conforme mencionado no Capítulo 2, na síntese de diamante forma-se um aglomerado composto de diamantes, grafite e ligas metálicas, parte do grafite e liga metálica que não são transformados em diamantes foram separados e considerados resíduos da purificação, após serem separados e secos em estufa com temperatura em torno de 100 °C, Os resíduos sólidos (grafite e liga metálica) foram analisados por técnicas de raio-x e análise química (DSE) para verificar-se a ocorrência ou não de transformações, e se estarão aptas a serem reutilizadas em mais uma síntese de diamante.

3.6.7 – Procedimento para análise da fase líquida

Para análise da fase líquida foi utilizado a Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP). Esta técnica de análise utiliza plasma de alta frequência acoplado indutivamente como fonte de luz, sendo ideal para a análise de amostras em solução. O espectrômetro de emissão ICP é amplamente conhecido pela velocidade e precisão nas análises, viabilizando um significativo aumento do número de amostras e elementos analisados. Atende a uma ampla gama de análises, desde à análise de ultra - traços até altas concentrações.

A utilização da ICP proporcionou um conhecimento dos elementos constituídos no resíduo líquido, dando assim a possibilidade de reutiliza-lo evitando gerar resíduos e permitiu elucidar nova forma de aplicação do mesmo.

3.7 - Caracterização e reutilização dos resíduos do processo de purificação

Para a reutilização dos resíduos provenientes do processo de purificação oxidativo catalítico deste trabalho, fez-se a caracterização dos resíduos da purificação através da análise por difração de raio-x (DRX), análise química por EDS para os resíduos sólidos, e Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP) para os resíduos líquidos.

A análise por difração de raio-x (DRX) teve como objetivo a caracterizar qualitativamente o material. Nesta análise procedeu-se a identificação das substâncias presentes, propondo-se uma nova aplicação do material considerado

como resíduo. O equipamento utilizado foi um difratômetro Shumadzu, que utiliza a radiação de $\text{CuK}\alpha$, com filtro de níquel. Os parâmetros utilizados para a análise do material foram: voltagem de 35 kV, corrente de 40 mA, 2θ variando de entre 10 a 140° , com passo de varredura de $2^\circ/\text{min}$, em temperatura de ambiente.

Após a caracterização e confirmação de haver apenas carbono grafite e diamantes (tamanho inferior a $10\mu\text{m}$) nos resíduos sólidos, nova síntese foi programada utilizando os mesmos como matéria prima para a produção de diamantes. Os parâmetros utilizados foram: pressões de 4,5 GPa e temperaturas de 1300°C , com tempo de síntese de 10 minutos. Utilizou-se também a liga de Ni-Mn e pó de grafite residual como matéria prima. Foram realizados cinco ciclos de síntese obtendo-se 5 amostras. Todas elas passaram por análise de difração de raio-x posteriormente, com o intuito de confirmar a produção de diamantes.

Já o resíduo líquido após análise de ICP, que identificou os elementos constituintes da solução do processo de purificação, foram reutilizados 7 vezes em novas purificações, acrescentando-se apenas peróxido de hidrogênio na solução durante a aplicação.

Após a purificação dos diamantes com a solução residual procedeu-se análise por MEV, afim de verificar a eficiência da reutilização do resíduo líquido através da visualização da superfície dos diamantes.

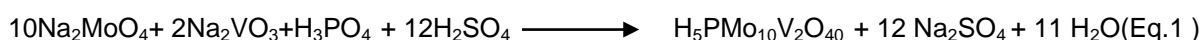
3.8 - Procedimento de verificação da atuação do Heteropoliácido

Para fins de verificação da atuação do Heteropoliácido no grafite e na liga metálica, realizou-se aplicação do HPAs no grafite puro e na liga pura, averiguando-se a diferença de peso inicial e final das 2 amostras. Os parâmetros utilizados nestas aplicações para a solução inicial teve os seguintes níveis: concentração de HPAs $1,5 \times 10^{-2}$, relação de solvente 1:1 (H_2O e HOAc), massa de aglomerado 2 gramas, tempo de duração 6 horas e temperatura da reação 100°C . Na análise dos resultados utilizou-se DRX, para identificar os componentes formados na reação.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1- Síntese do Heteropoliácido (HPA)

Para preparação do HPA utilizado no presente trabalho, inicialmente, determinou-se as quantidades estequiométricas, em massa, de cada um dos sais empregados na síntese. A reação de síntese do HPA $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ está representada pela Equação 1.



A massa molecular do HPA e dos sais precursores, empregados na síntese e a massa do produto obtido estão mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Massa molecular dos sais empregados nas sínteses dos HPAs.

Compostos	Massa Molar (g)	Massa utilizada(g)	Massa Obtida (g)
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	241,95	14,0050	-
$NaVO_3 \cdot H_2O$	144,93	1,4008	-
H_3PO_4	98	0,6636	-
$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	1737,24	-	7,521

Os cálculos foram feitos para obtenção de 10 g de produto. A massa utilizada de $Na_2VO_3 \cdot 2H_2O$ apresentou 20% de excesso em relação à quantidade estequiométrica. Estudos demonstram que esse excesso é necessário para a incorporação dos átomos de vanádio na estrutura do HPA. (Tisigdinis, 1978).

A massa de ácido fosfórico foi convertida em volume (0,4 mL) e adicionada com o auxílio de uma pipeta graduada de 1 mL. Os compostos precursores dos HPAs foram solubilizados em 50 mL de água deionizada na seguinte ordem H_3PO_4 , $NaVO_3 \cdot H_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$. Aguardou-se a completa solubilização de cada composto antes da adição do composto seguinte. Após a solubilização de todos os compostos, adicionou-se H_2SO_4 concentrando gota a gota até pH = 2. Durante o processo de acidificação ocorre a formação do HPA, a qual pode ser acompanhada pela mudança da cor da solução que varia de incolor para amarelo pálido e

finalmente, vermelho intenso, no caso do $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$. A solução obtida foi submetida a refluxo por uma hora, para permitir a conversão do isômero β em α (Pettersson, 1994). Depois de resfriada a solução contendo o HPA foi transferida para um funil de separação contendo éter- etílico gelado. Um pequeno excesso de H_2SO_4 foi adicionado gota a gota, promovendo a transferência do HPA para fase etérea. A adição de excesso de ácido é necessária para a transferência de fase, pois o HPA deve estar protonado para ser solúvel em éter. Por se tratar de ácido forte, o HPA tende a estar ionizado em solução aquosa.

Uma vez transferido para fase etérea o HPA, forma com este um óleo denso que se separa em uma terceira fase distinta, mais densa que as demais, que se separa no fundo do funil, podendo ser recolhida. À solução etérea de HPA obtida foi acrescido cerca de 20 ml de água, e o éter foi evaporado por aquecimento. A solução de HPA assim obtida foi deixada cristalizar. O produto obtido foi triturado, seco em estufa a $100\text{ }^{\circ}C$ até massa constante e mantida em dessecador. Foram produzidos 7,521g de $H_5PMo_{10}V_2O_4$ que representam 75,21% de rendimento.

A confirmação da estrutura do HPA foi feita pela comparação dos picos espectrais de Infravermelho (IV) obtido para o composto sintetizado, com picos apresentados na literatura para o mesmo. Os sinais característicos dos Heteropoliácidos foram observados nos espectro I.V, confirmando a obtenção do mesmo. O espectro obtido é mostrado na Figura 4.1, as atribuições estão sistematizadas nas Tabelas 4.2.

Tabela 4.2: Tabela de comparação dos picos no espectro de I.V para o $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$. (N.A. Polotebnova, 1973)

Literatura	Obtidos	Atribuições
3300 -3400	3380	νH_2O
1600 - 1650	1614	νH_2O
1055 -1100	1062	$\nu P-O$

900 -1000	960	ν M-O
700 -850	779	ν M-O-M

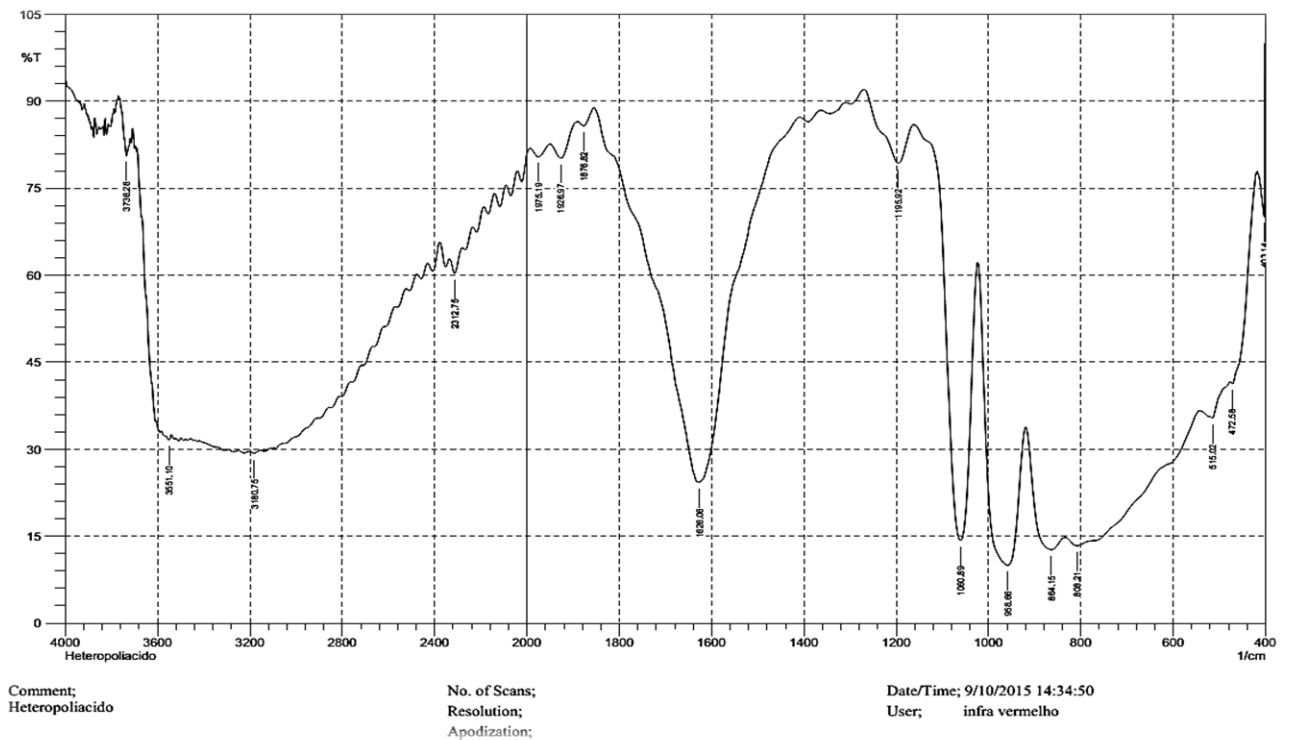


Figura 4.1- Espectro de infravermelho para o $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$, obtidos em pastilha de KBr (cm^{-1}).

4.2 – Análise estatística dos experimentos de purificação

A análise dos resultados do planejamento dos experimentos foi realizada com o auxílio dos programas computacionais (entrada e modreg). Para realizar os cálculos necessários, mediu-se o efeito das variáveis e níveis em termos de porcentagens de diamantes limpos. Portanto, contou-se o número de diamantes limpos e não limpos, sendo que a presença aparente de qualquer impureza superficial foi suficiente para classificar o diamante como não limpo. A Figura 4.2 (a) é apresenta o aspecto geral dos diamantes completamente limpos, e a Figura 4.2 (b) apresenta diamantes ocluídos nas impurezas.

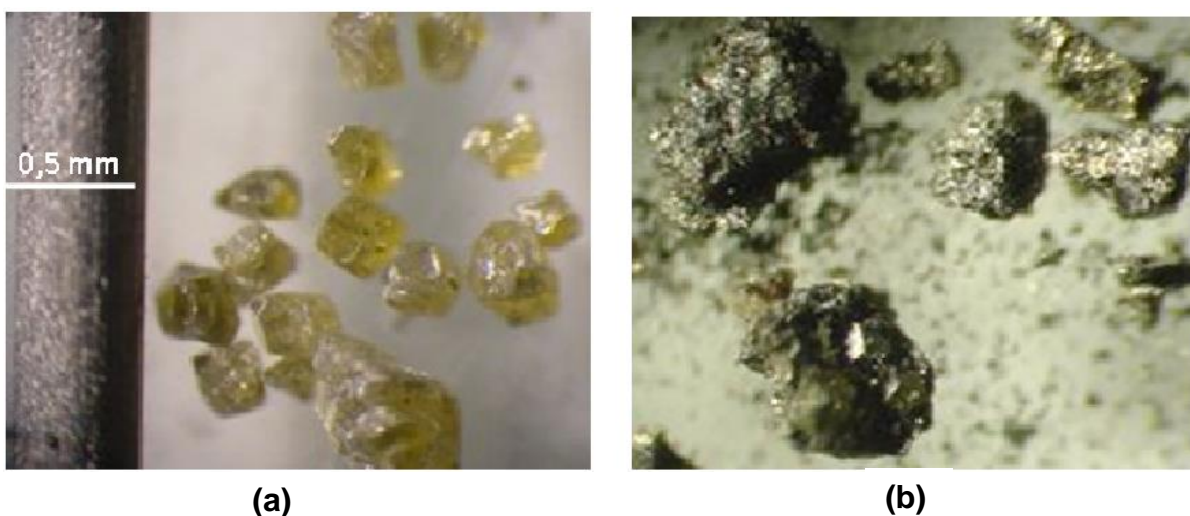


Figura 4.2- Diamantes limpos por processo oxidativo catalítico e diamantes ocluídos no meio reacional, respectivamente.

A contagem foi feita em microscópio neophot-32, no qual uma amostra de 1ct (0,2g) de diamantes foi colocada em uma placa de petri de modo aleatório (derramando-o). Todos os 24 ensaios foram fotografados e a partir de cada fotografia fez-se a contagem dos diamantes limpos e não limpos. Considerou-se uma margem de erro de $\pm 5\%$ na contagem, gerando uma coluna de resposta com base no percentual de diamantes limpos. O resultado da contagem está apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultado da contagem dos diamantes

Ensaio	% de diamantes limpos	Ensaio	% de diamantes limpos	Ensaio	% de diamantes limpos
1	69	9	75	17	64
2	64	10	49	18	61
3	73	11	59	19	57
4	74	12	62	20	63
5	49	13	47	21	35
6	72	14	55	22	63
7	66	15	68	23	80
8	67	16	48	24	84

4.3 – Análise dos resultados da purificação

Após serem submetidos ao método de purificação utilizando heteropoliácidos os aglomerados deram origem a três fases. Uma fase contendo apenas os diamantes já considerados limpos, outra fase contendo o resíduo sólido e uma terceira constituída do resíduo líquido. O tempo de duração de um processo na indústria pode ser crucial na escolha de um método, por este motivo foi o fator escolhido para separar os resultados obtidos nos processos de purificação. Cada uma das 24 reações sofreram separação das suas três fases após a aplicação do método, conforme descrito no Capítulo 3, e cada fase foi analisada separadamente de acordo com os objetivos de caracterização da mesma.

4.3.1 – Análises dos Diamantes Purificados via MEV/EDS

Após aplicação do método de purificação utilizando heteropoliácidos os diamantes foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O microscópio utilizado foi da marca Shimadzu, modelo SSx- 550, com aumentos variando de 50X a 300X, com Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-x, EDS (espectrômetro acoplado ao MEV). Esta técnica possibilitou analisar com mais detalhes as superfícies dos diamantes e a eficácia do método de purificação. Foi possível observar a existência de diferentes fases presentes nas superfícies dos diamantes, e realizar um mapeamento para identificar a presença de elementos diferentes do carbono formador do diamante bem como do oxigênio que é adsorvido na superfície dos diamantes proveniente do ar atmosférico.

4.3.1.1 - Experimentos com 4 horas de duração (21 e 22)

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram os diamantes que tiveram tempo de reação de quatro horas de duração, mas tiveram variação de outros fatores como (conc. de HPA, relação de volumes de solvente, massa de aglomerado).

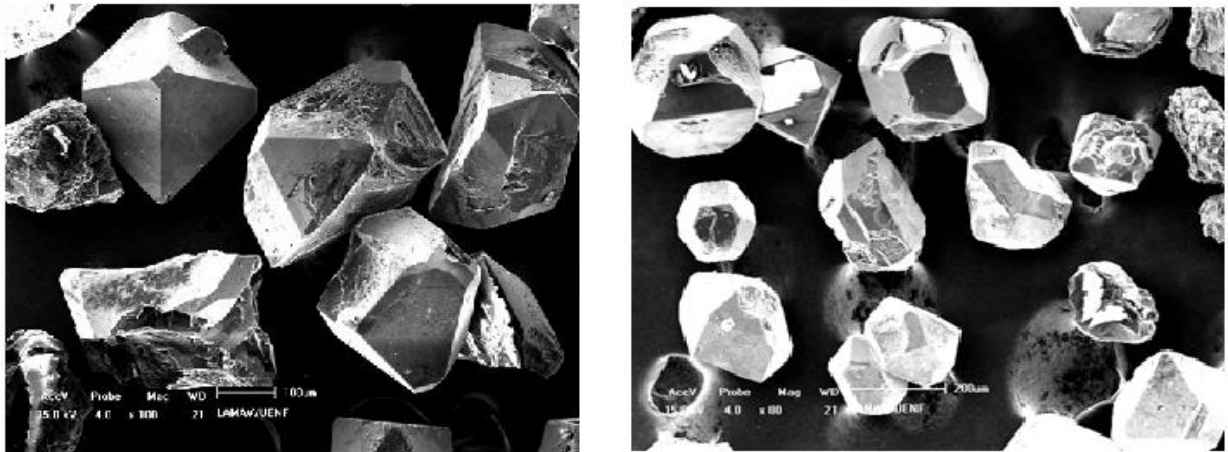


Figura 4.3 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 21.

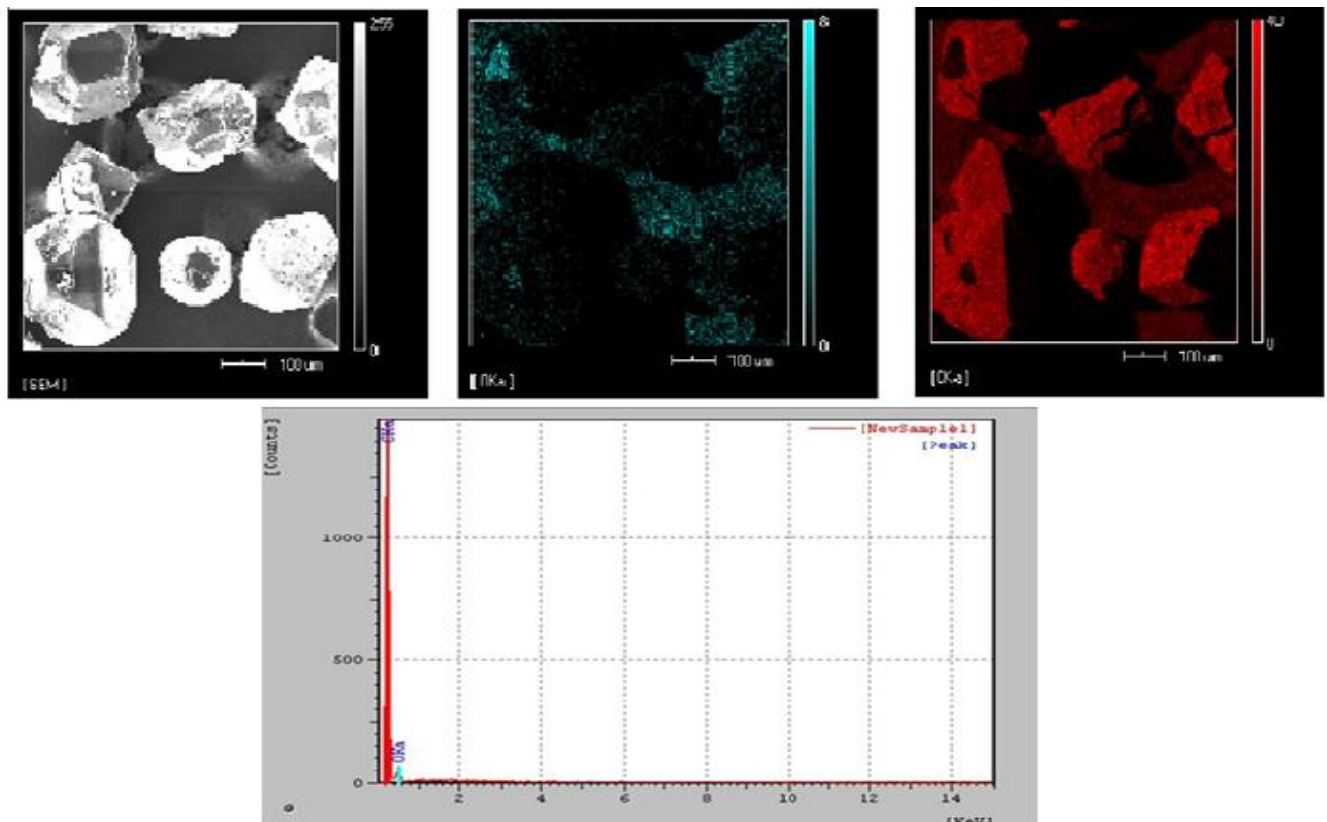


Figura 4.4 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 21.

Na análise feita através da micrografia pode-se observar que os diamantes se encontram livres de impurezas. Este resultado confirma a eficiência do método de purificação dos diamantes já que apresentaram apenas carbono e oxigênio nas superfícies.

Reação 22:

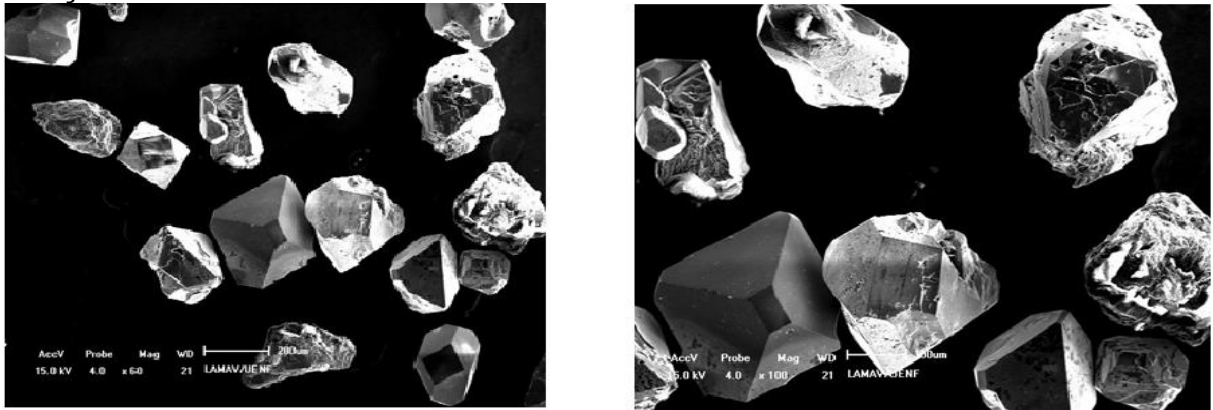


Figura 4.5– Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 22.

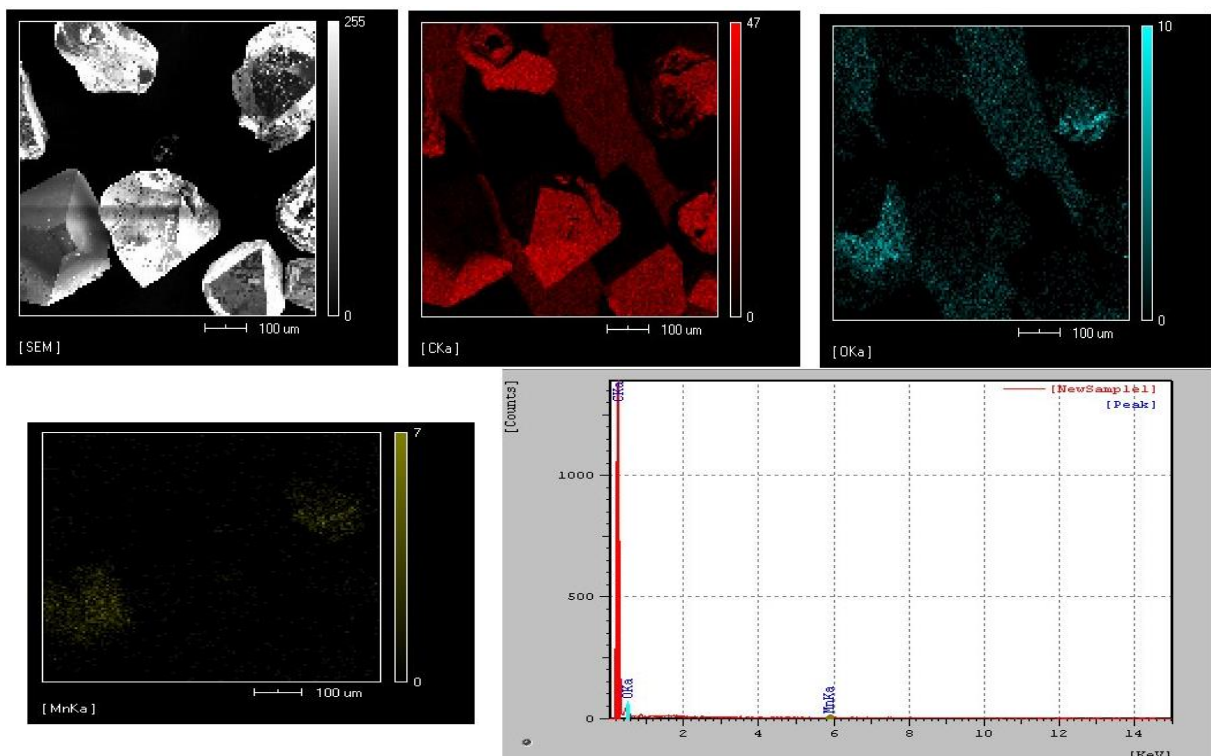


Figura 4.6 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 22.

Na Figura 4.5 pode-se observar a presença de impurezas em alguns cristais e pequenos cristais aderidos a superfície de outros maiores. A Figura 4.6 confirma a presença de impureza identificando-se manganês.

4.3.1.2- Experimentos com 6 horas de duração (2,4,6,8,10,12,14,16)

As Figuras de 4.7 à 4.22 mostram os diamantes que tiveram seis horas de duração, e variação nos outros fatores como (conc. de HPA, relação de volumes de solvente e massa de aglomerado).

Reação 2 :

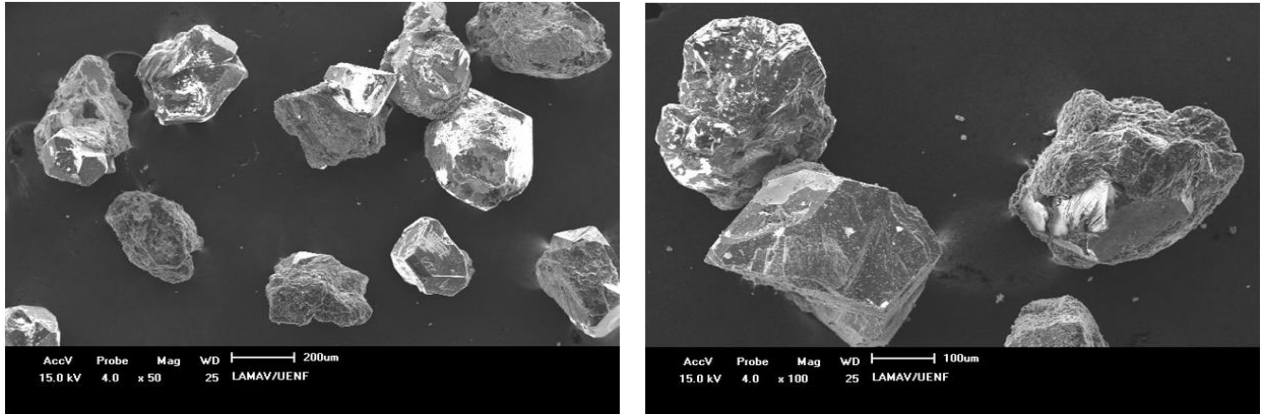


Figura 4.7 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 2, mostrando cristais de diamantes revestidos com impurezas.

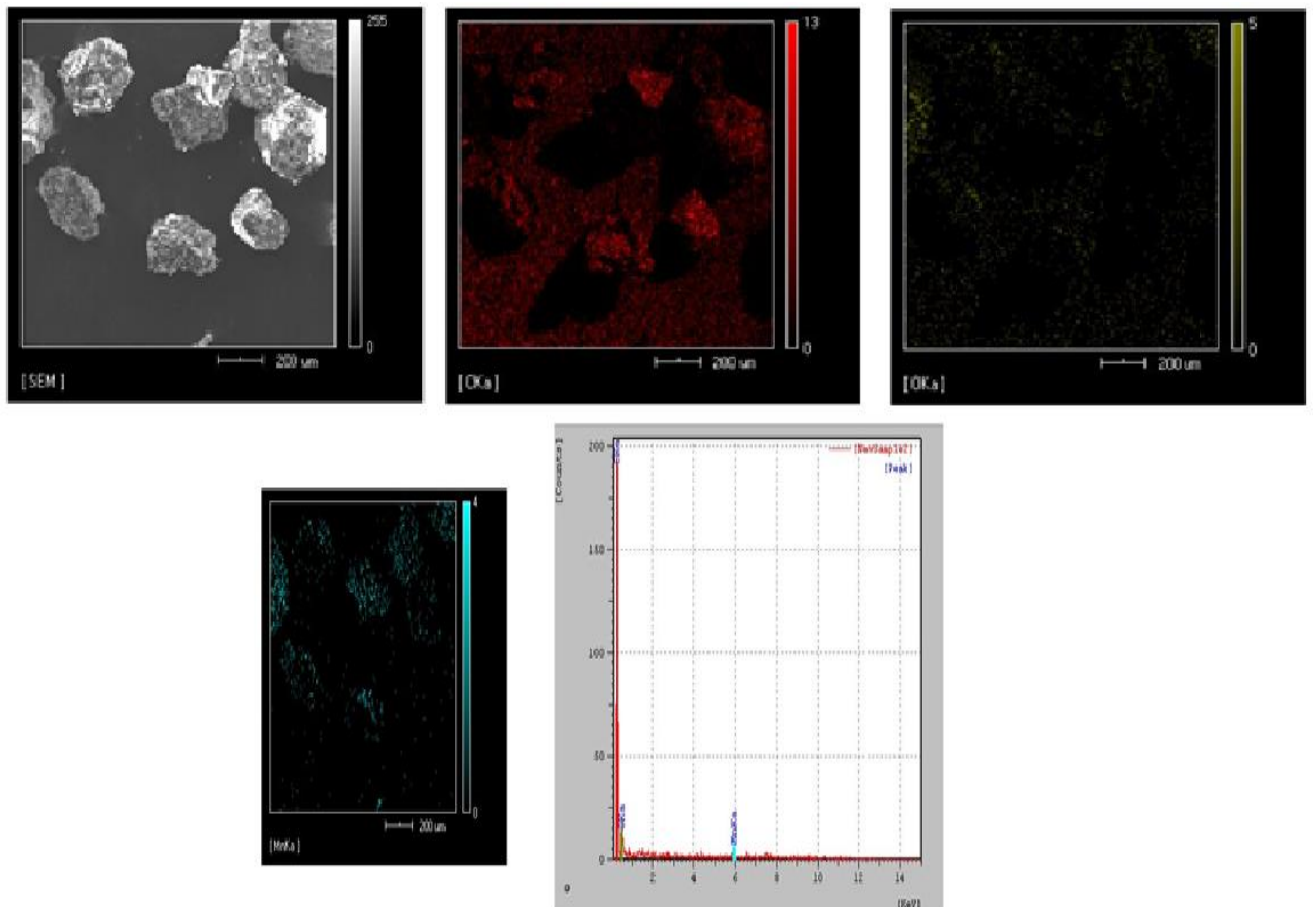


Figura 4.8 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 2.

A Figura 4.7 mostra cristais de diamantes com resíduos nas superfícies e incluídos no meio reacional, o que levaria a interferência na aplicação do mesmo. O mapeamento da Figura 4.8 mostra a presença de manganês na amostra comprovando a presença de impureza.

Reação 4:

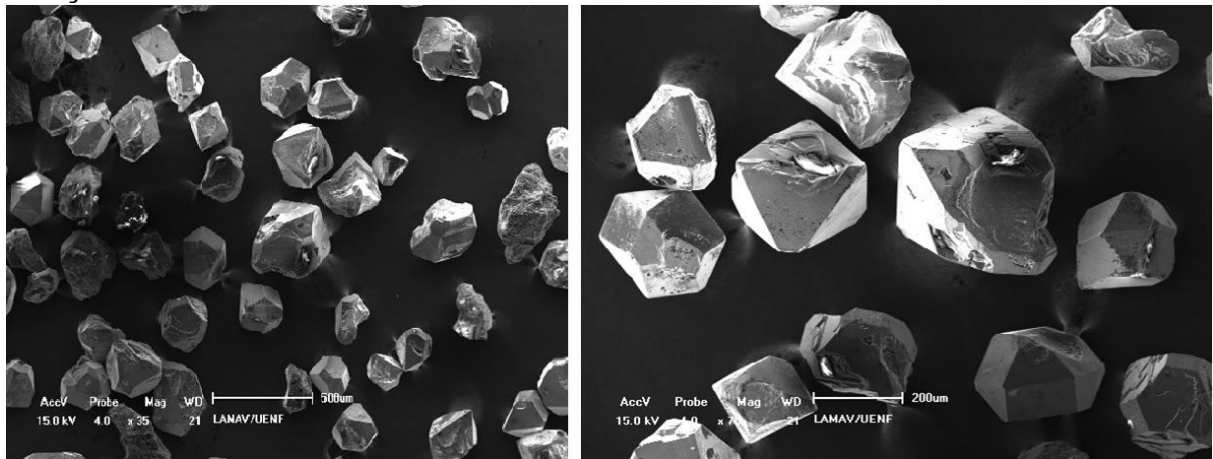


Figura 4.9 – Imagens das superfícies dos cristais de diamantes purificados de acordo com os parâmetros estabelecidos no experimento 4.

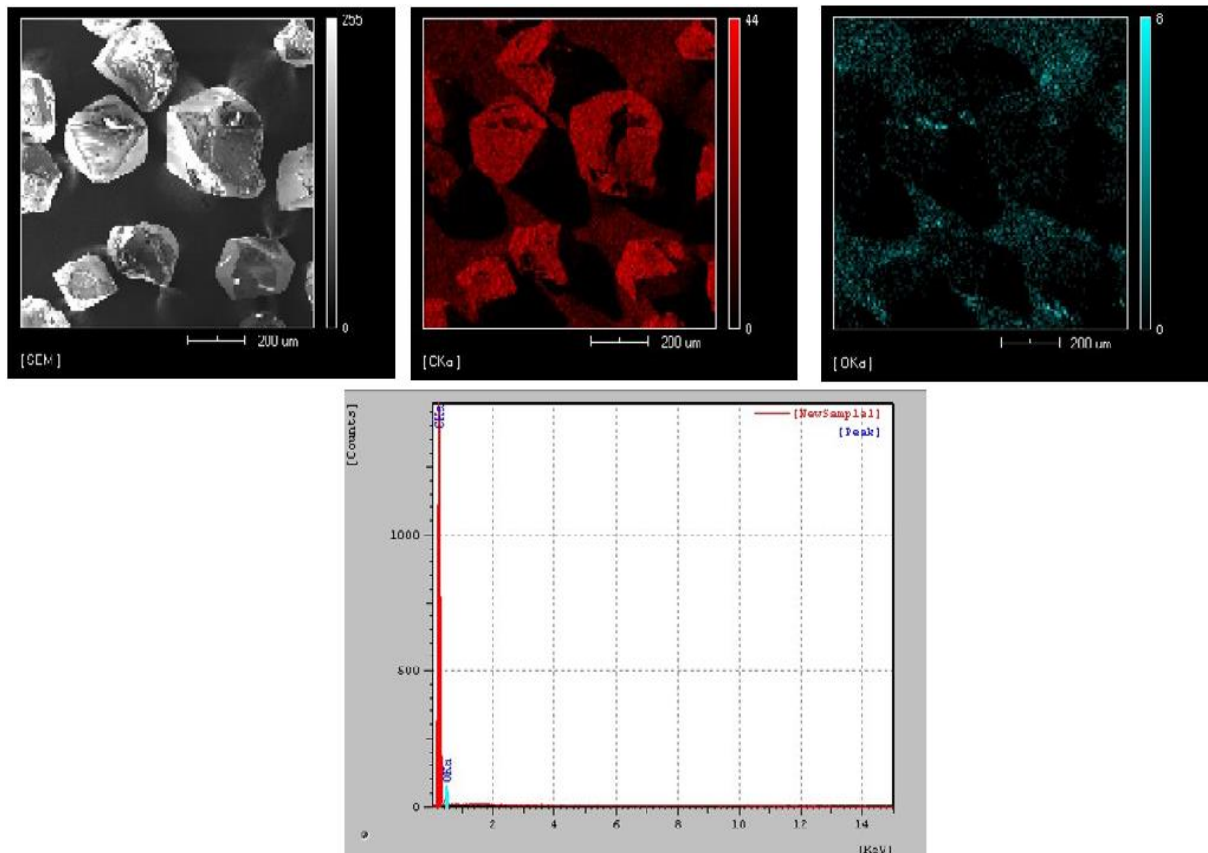


Figura 4.10 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os parâmetros estabelecidos no experimento 4.

O experimento que obedeceu os parâmetros da reação 4 mostrou-se satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento revelou a presença de apenas carbono e oxigênio, constituintes característicos do diamante puro.

Reação 6:

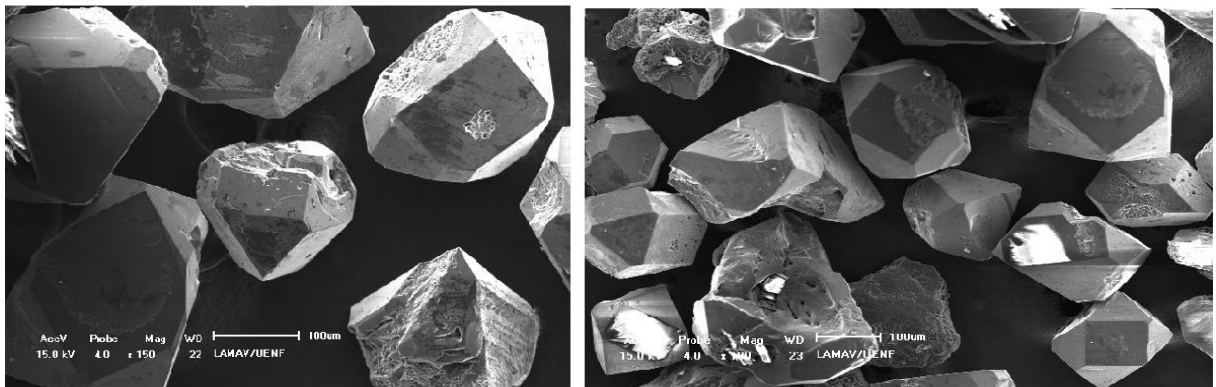


Figura 4.11 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 6, exibindo cristais de diamantes livres de impurezas.

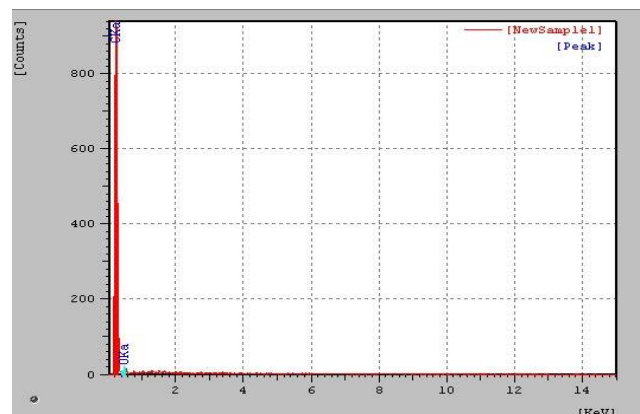
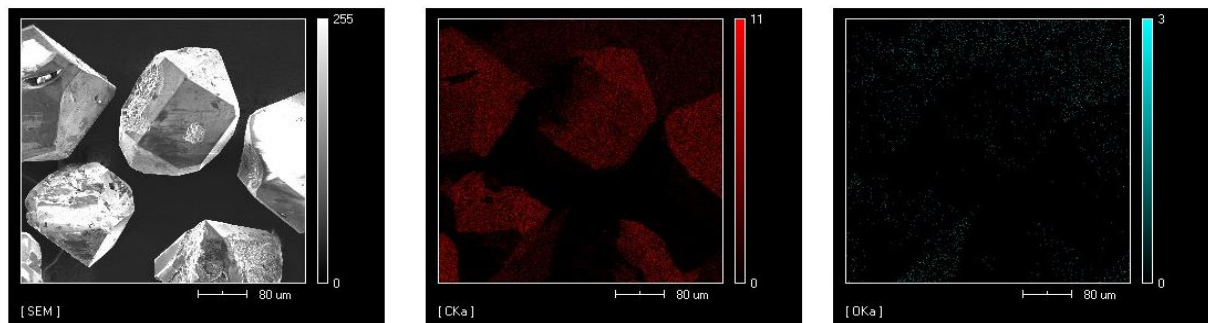


Figura 4.12 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 6.

O experimento que obedeceu os parâmetros estabelecidos na reação 6 mostrou-se satisfatório. A micrografia da Figura 4.11 mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento da Figura 4.12 revelou a presença de apenas carbono e oxigênio constituintes característicos do diamante puro.

Reação 8:

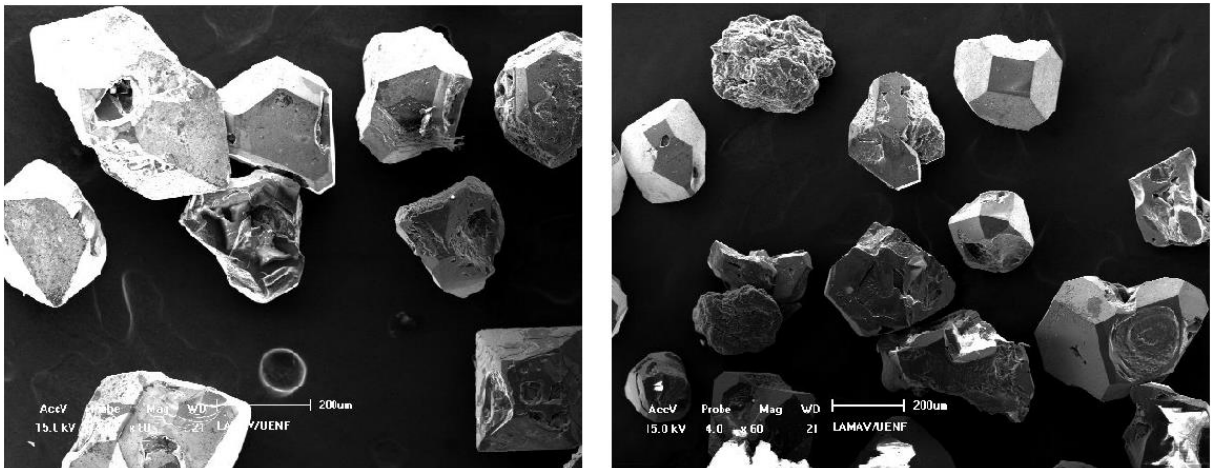


Figura 4.13 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 8, mostrando cristais de diamantes totalmente livres de impurezas.

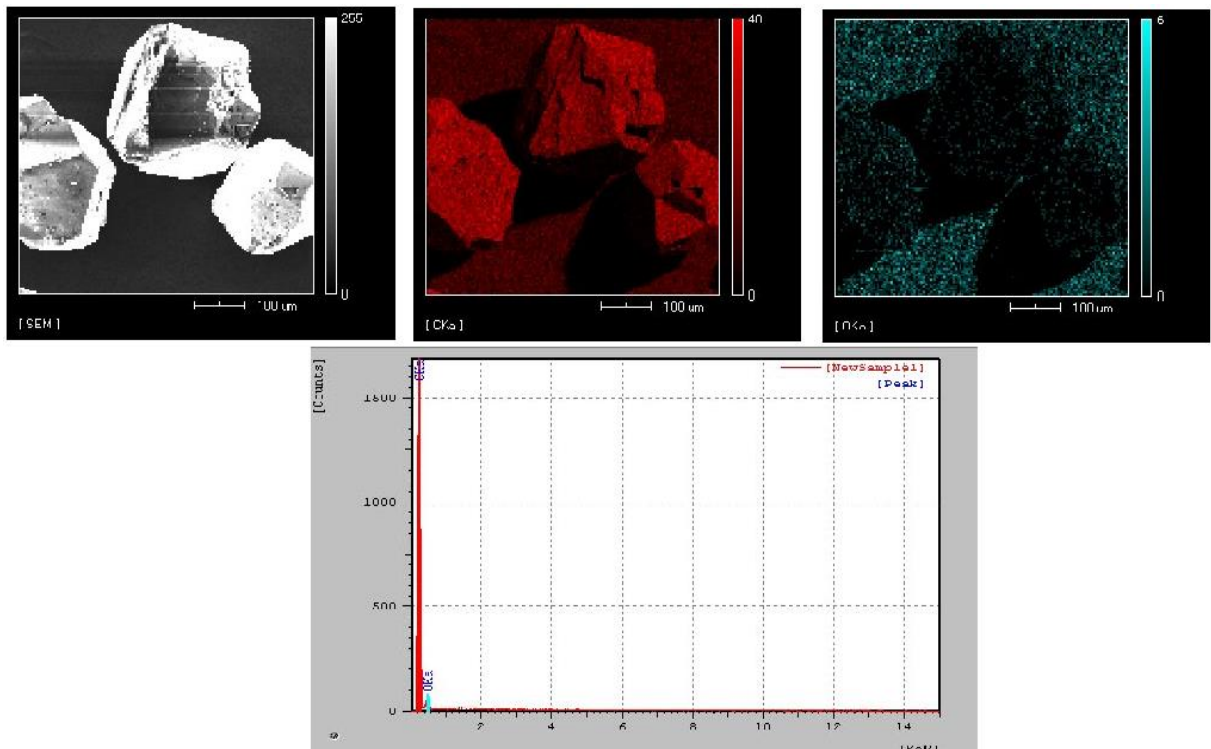


Figura 4.14 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 8.

O experimento que obedeceu os parâmetros estabelecidos na reação 8 mostrou-se satisfatório. A micrografia da Figura 4.13 mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento correspondente a Figura 4.14 revelou a presença de carbono e oxigênio, constituintes característicos do diamante puro.

Reação 10:

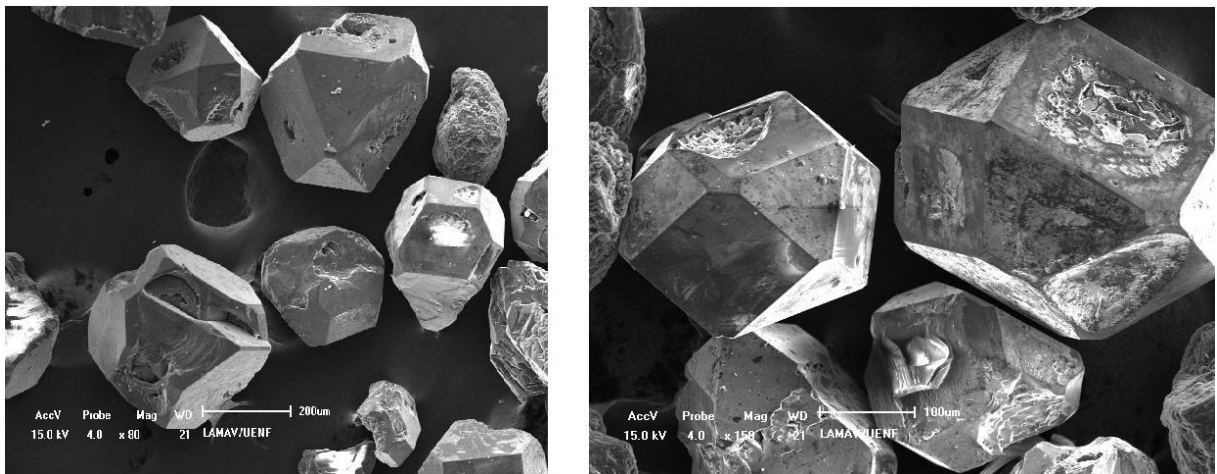


Figura 4.15 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 10.

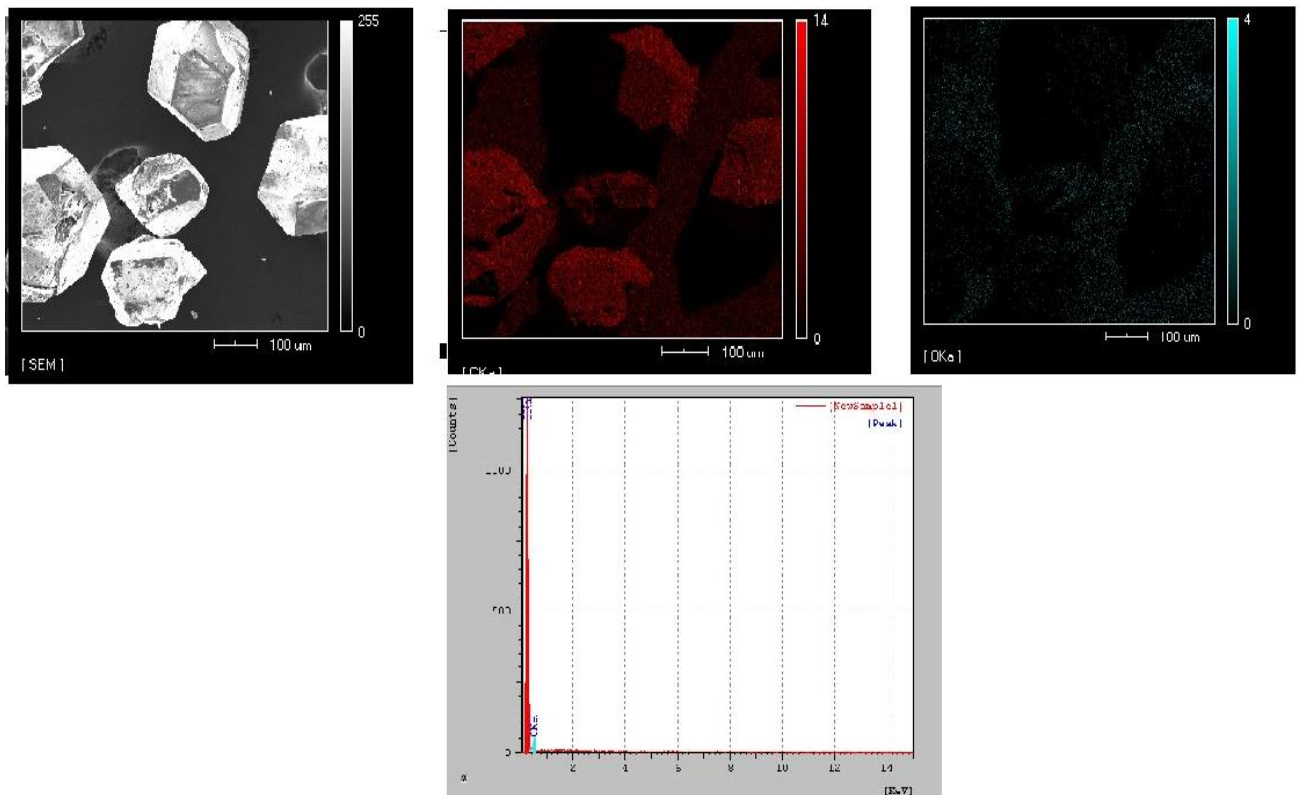


Figura 4.16 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 10.

O experimento que seguiu os níveis da reação 10 mostrou-se satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio constituintes característicos do diamante puro.

Reação 12:

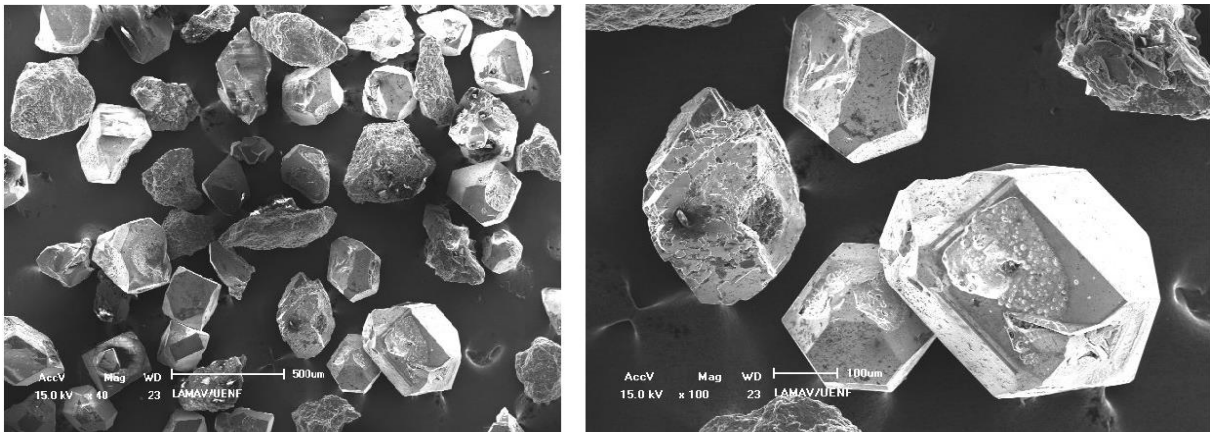


Figura 4.17 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 12.

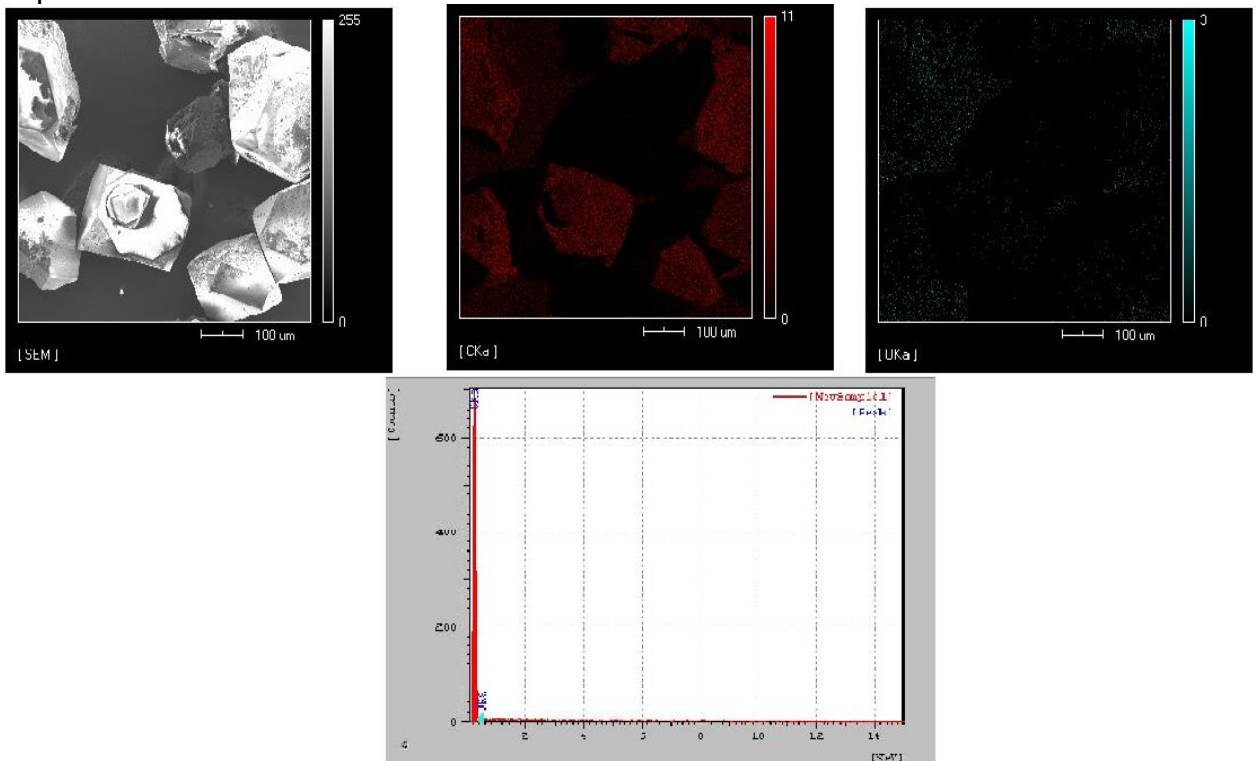


Figura 4.18 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 12.

O experimento que seguiu os níveis da reação 12 mostrou-se satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio constituintes característicos do diamante puro.

Reação 14:

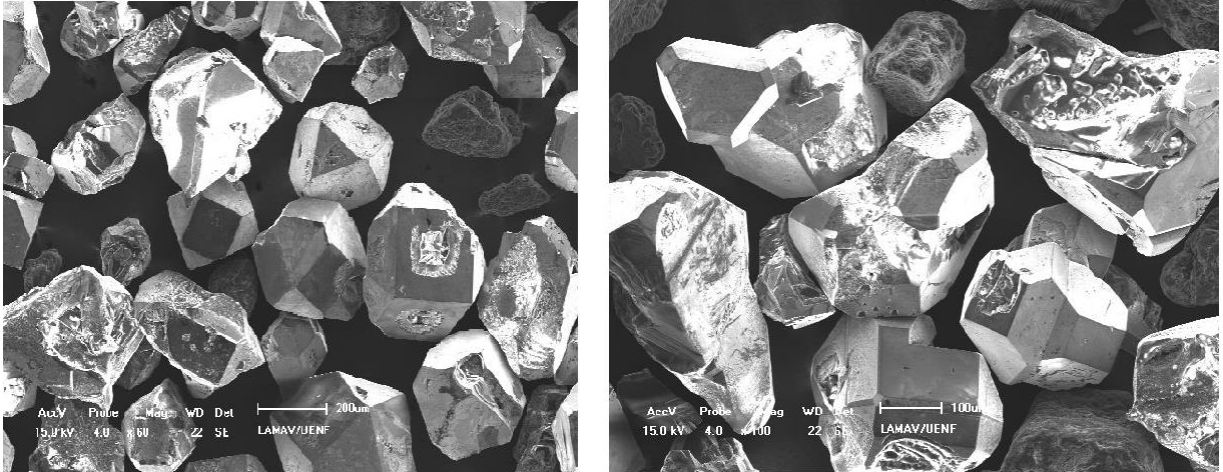


Figura 4.19 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 14.

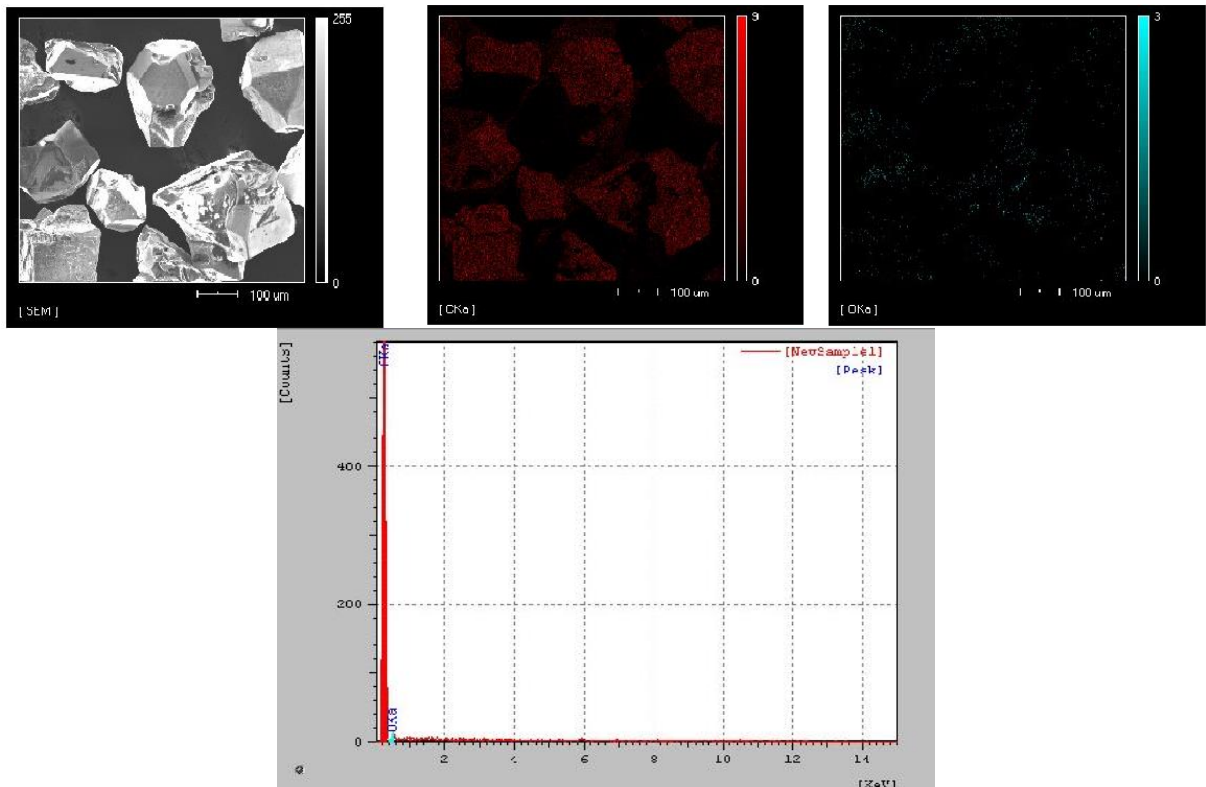


Figura 4.20- Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 14.

O experimento que seguiu os níveis da reação 14 mostrou-se satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio constituintes característicos do diamante puro.

Reação 16:

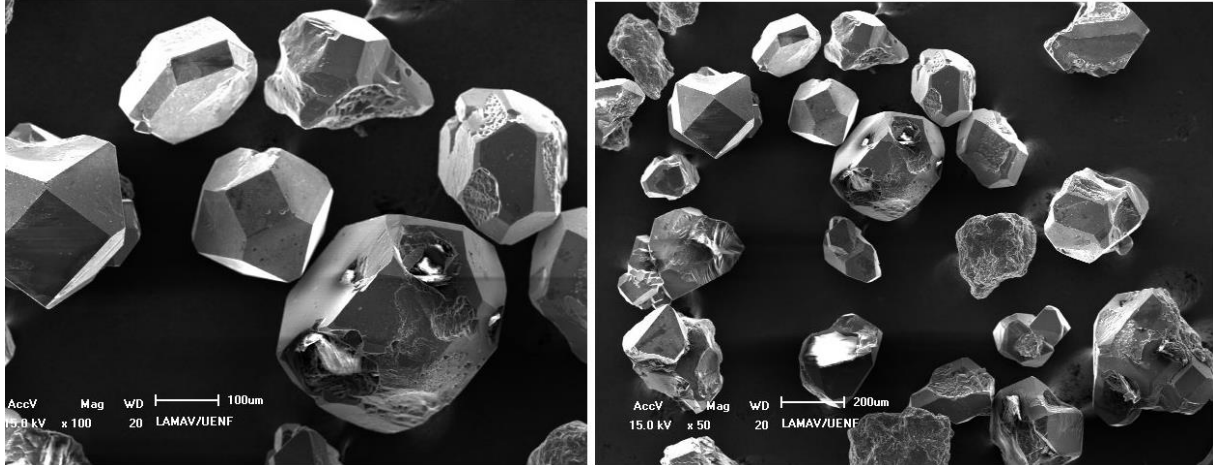


Figura 4.21 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 16.

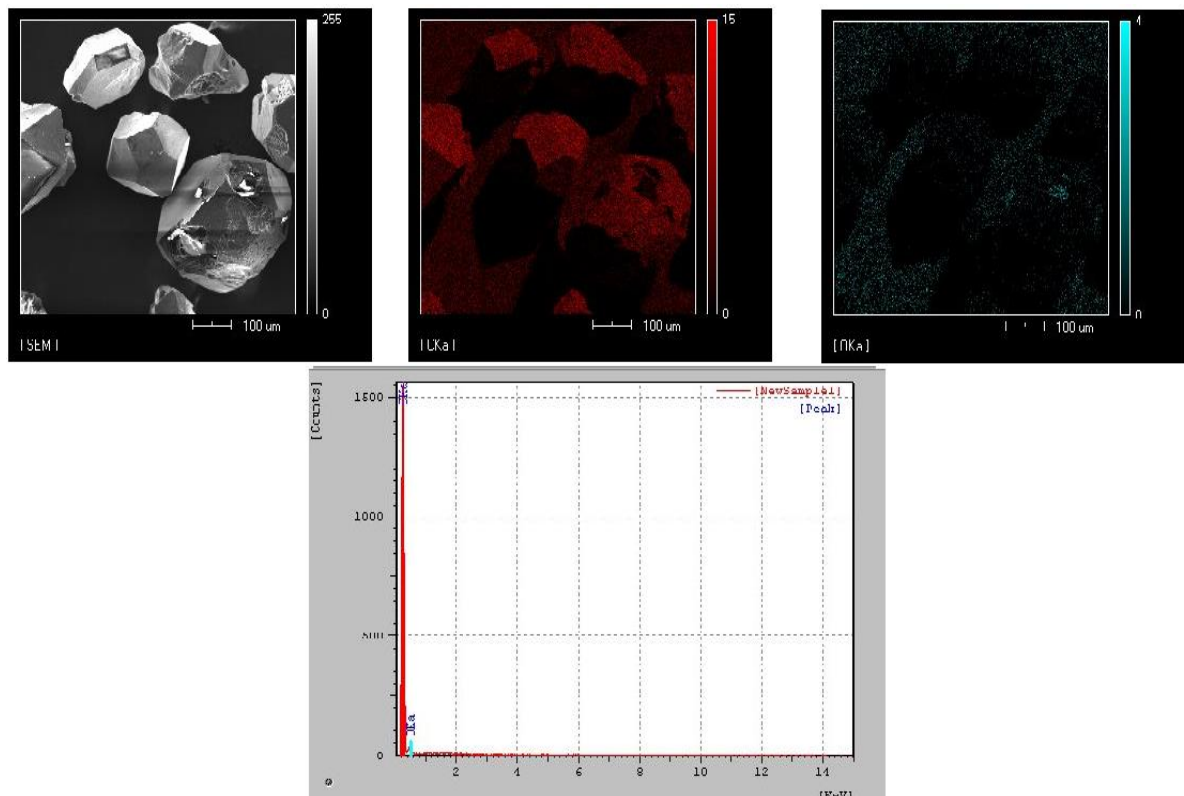


Figura 4.22 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 16.

O experimento que seguiu os níveis da reação 16 mostrou-se satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio constituintes característicos dos diamantes puros.

4.3.1.3- Experimentos com 9 horas de duração (17,18,23,24)

As figuras de 4.23 á 4.28 mostram os diamantes que tiveram nove horas de duração, mas tiveram variação de outros fatores como (conc. de HPA, relação de volumes de solvente, massa de aglomerado e temperatura de ocorrência da reação).

Reação 17 :

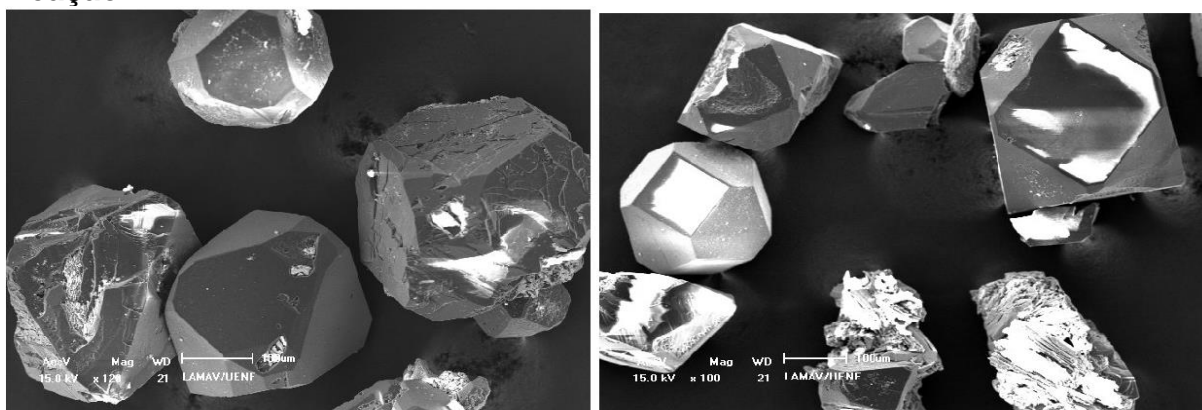


Figura 4.23 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis dos experimentos 17 e 18.

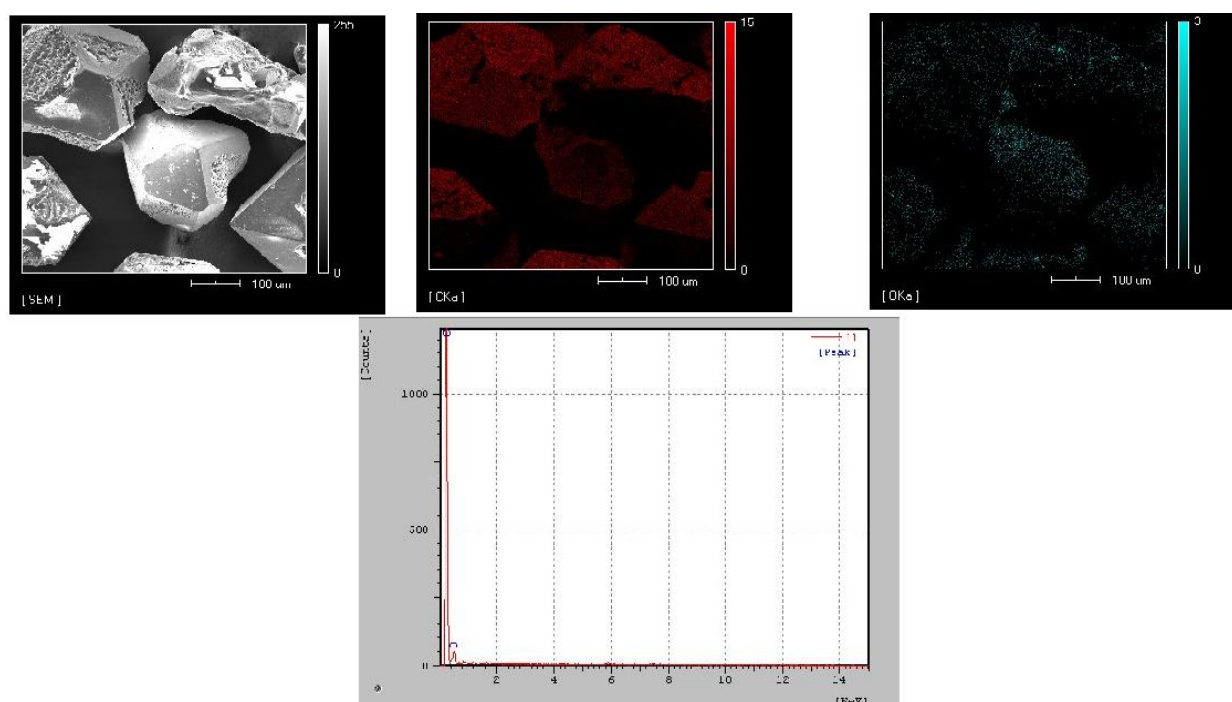


Figura 4.24 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 17.

Os experimentos que seguiram os níveis da reação 17 e 18 mostraram-se satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio constituintes característicos do diamante puro. Os níveis das reações 17e 18 foram idênticos e, portanto tiveram comportamentos iguais.

Reação 23 :

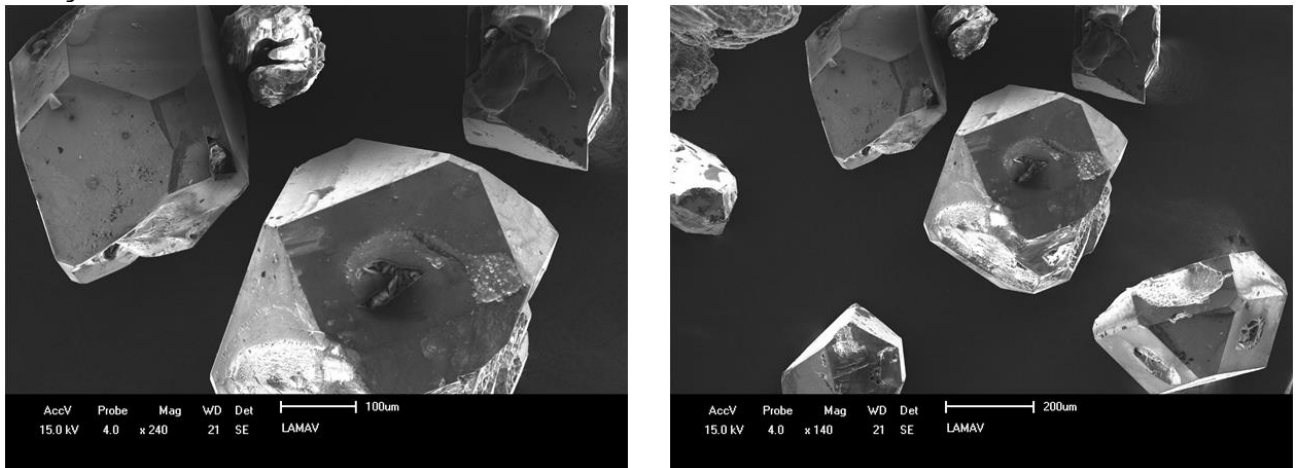


Figura 4.25 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 23.

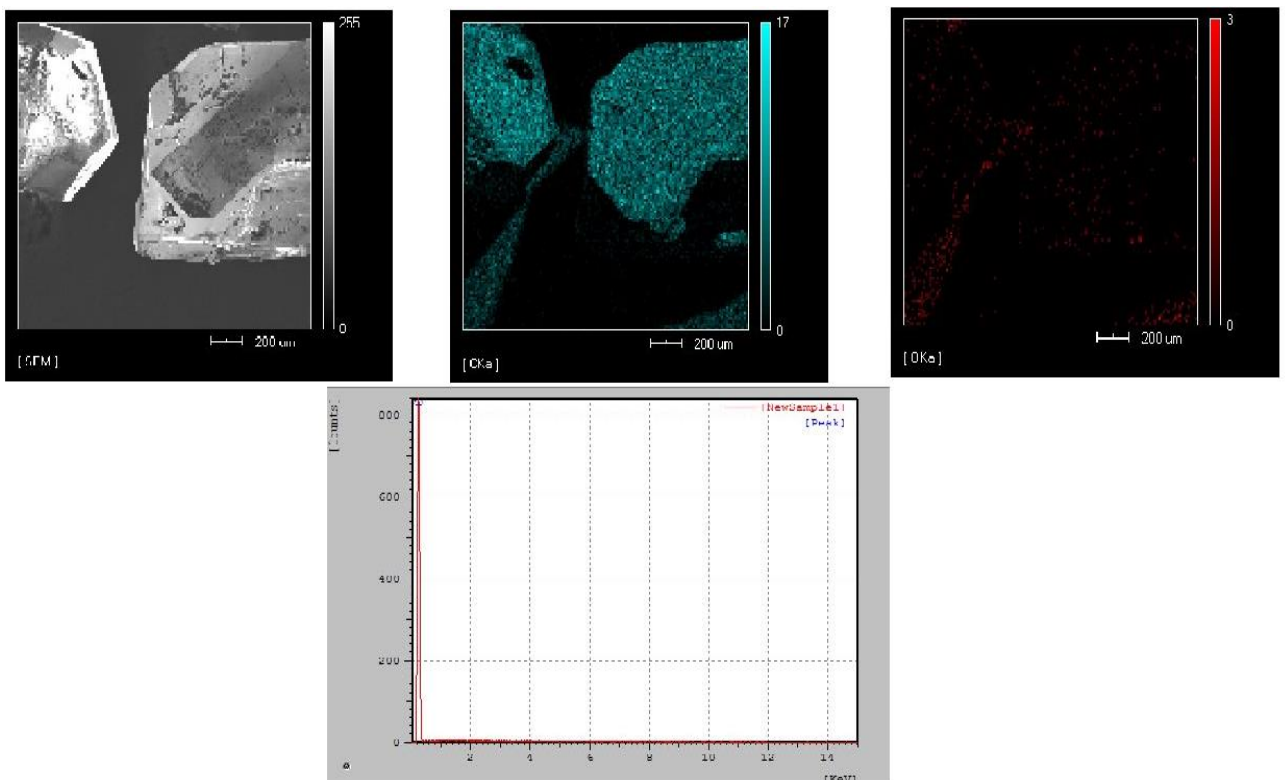


Figura 4.26 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 23.

O experimento que seguiu os níveis da reação 23 mostrou-se bastante satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio constituintes característicos do diamante puro.

Reação 24 :

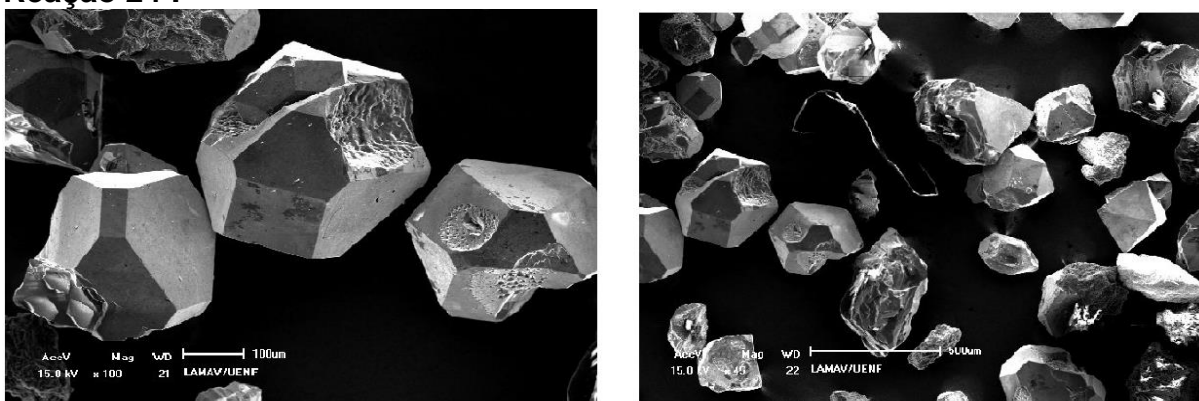


Figura 4.27 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 24.

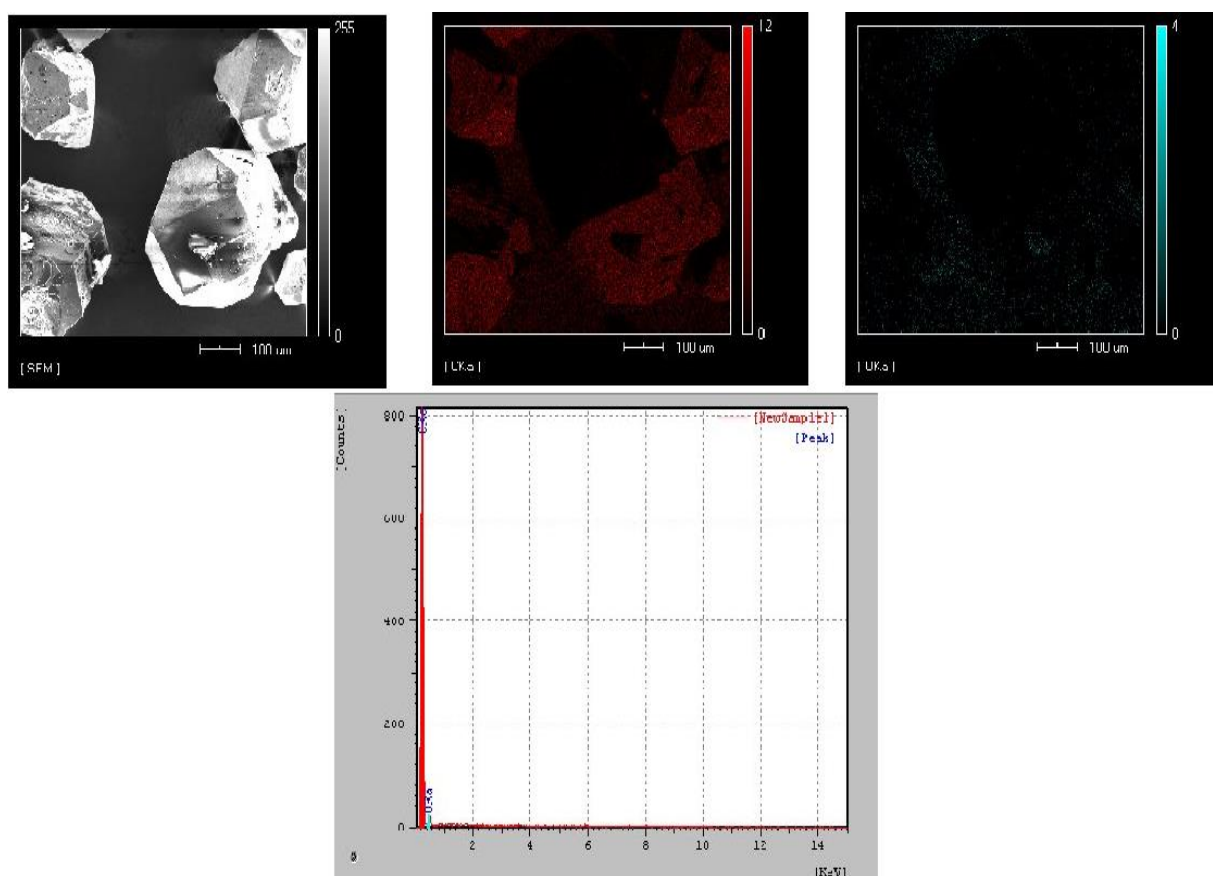


Figura 4.28 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 24.

O experimento que seguiu os níveis da reação 24 mostrou-se bastante satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio constituintes característicos do diamante puro.

4.3.1.4 – Experimento com 12 horas de duração (1,3,5,7,9,11,13,15)

As Figuras de 4.29 á 4.44 e mostram os diamantes que tiveram doze horas de duração, mas tiveram variação de outros fatores como (conc. de HPA, relação de volumes de solvente, massa de aglomerado e temperatura de ocorrência da reação).

Reação 1:

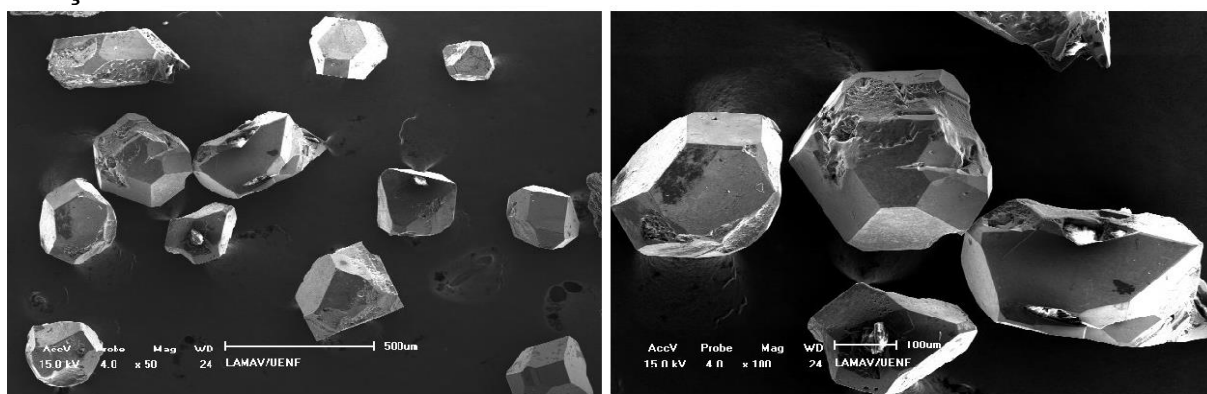


Figura 4.29 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 1.

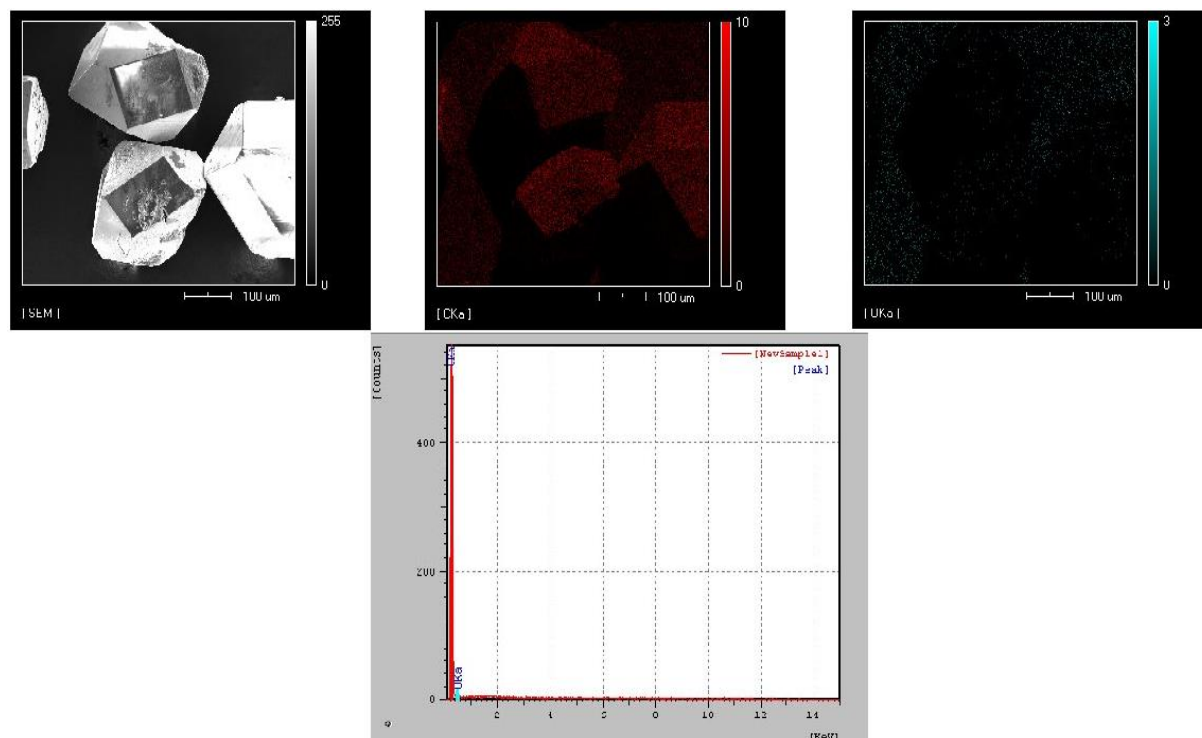


Figura 4.30 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 1.

O experimento que seguiu os níveis da reação 1 mostrou-se bastante satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio como constituintes .

Reação 3:

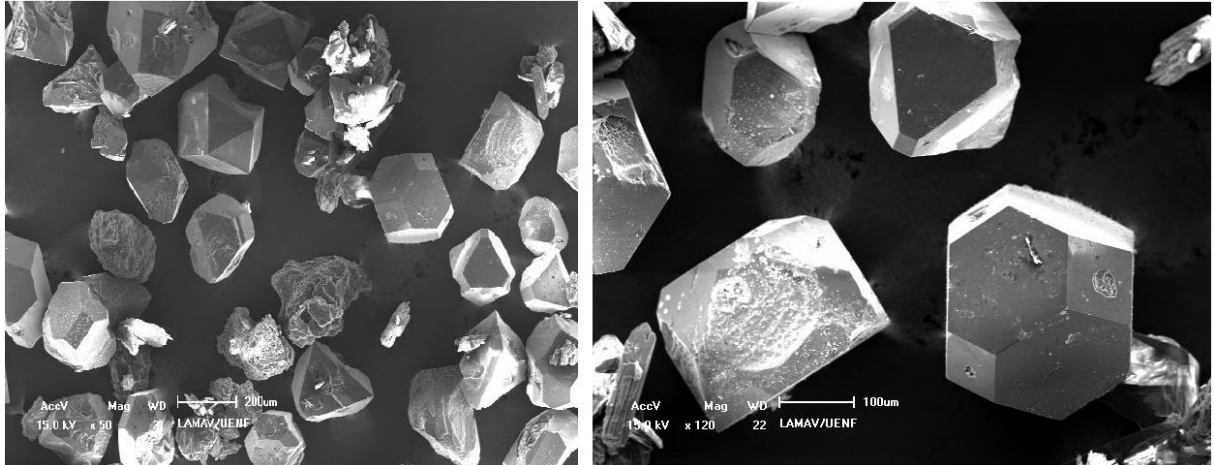


Figura 4.31– Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 3.

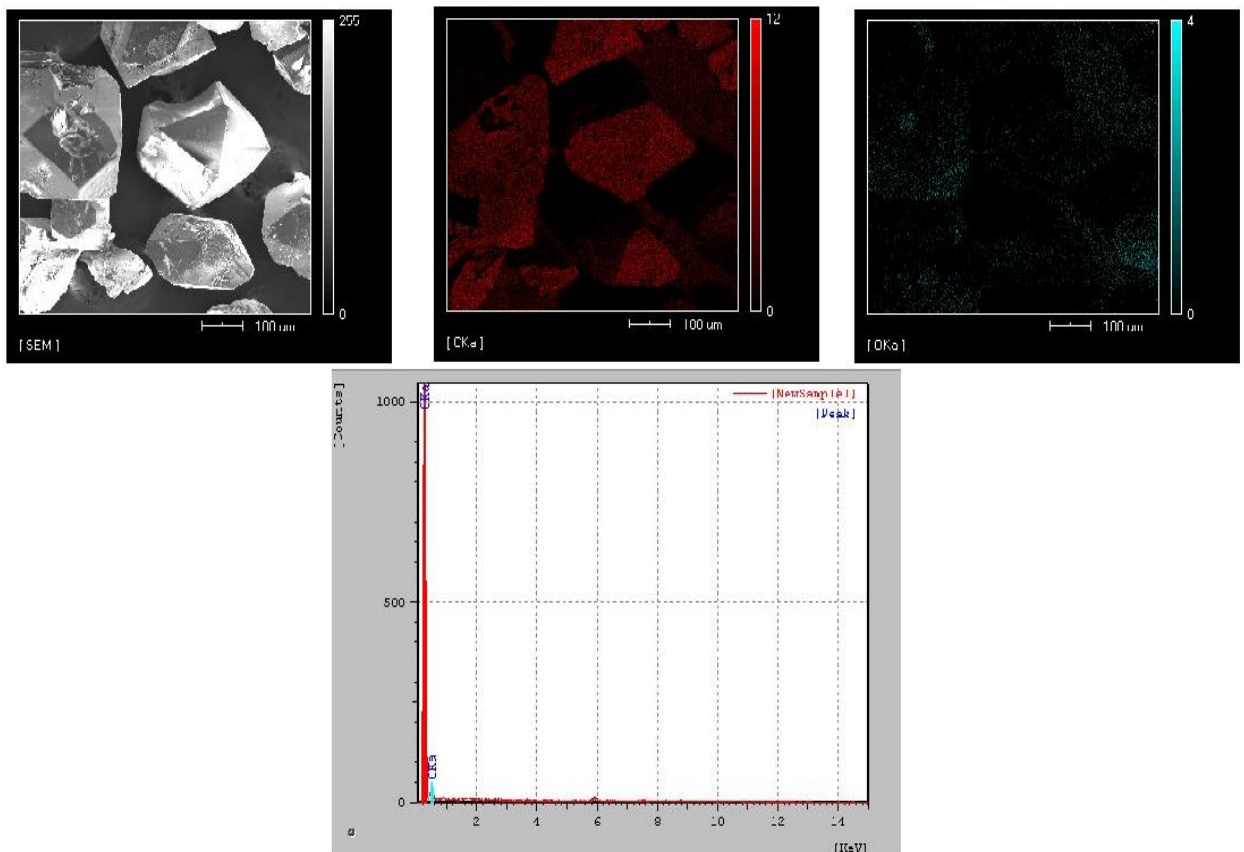


Figura 4.32- Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 3.

O experimento que seguiu os níveis da reação 3 mostrou-se bastante satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio como constituintes.

Reação 5:

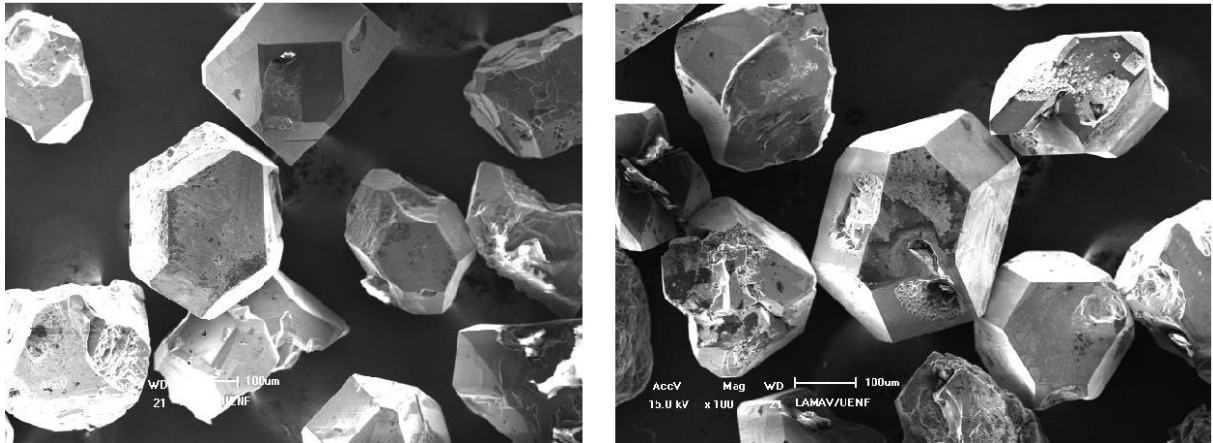


Figura 4.33 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 5.

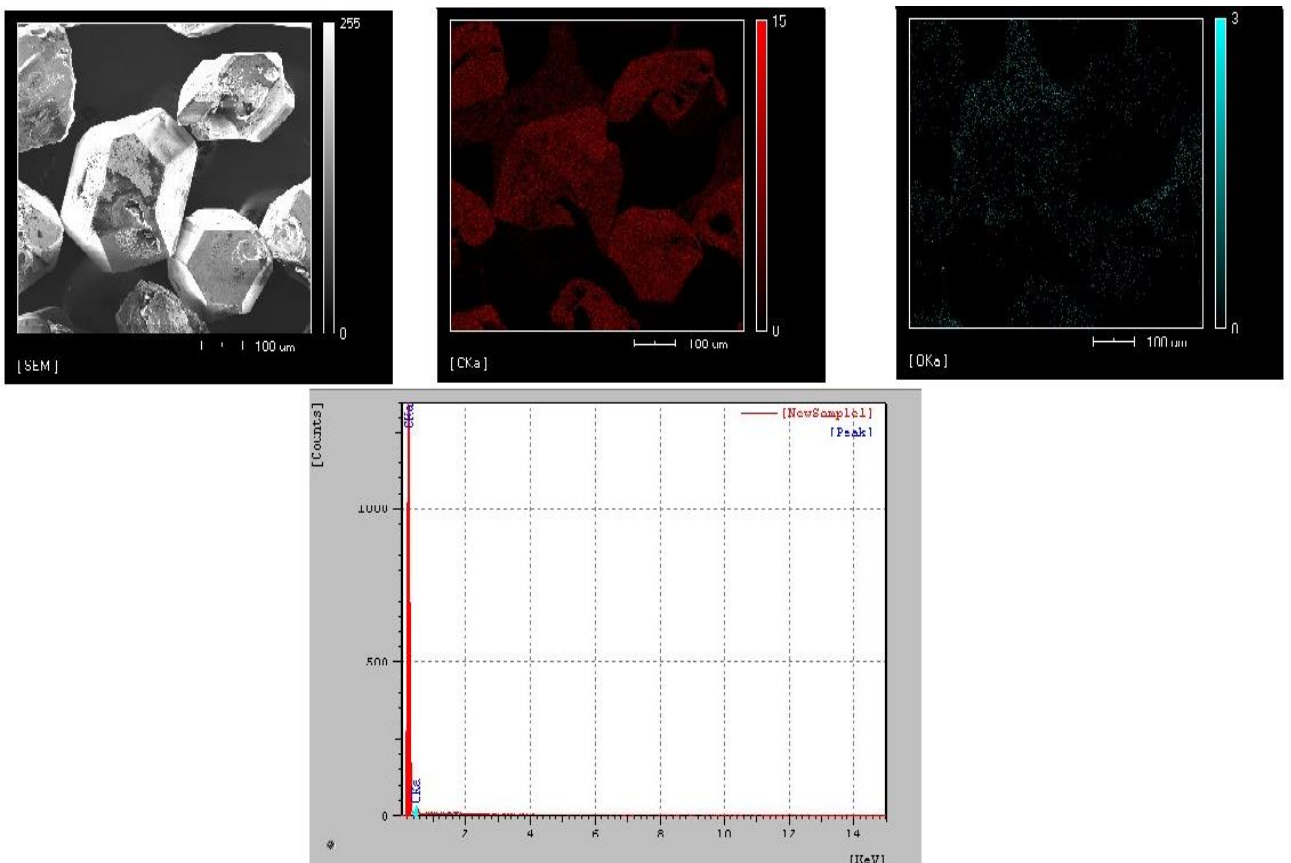


Figura 4.34– Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 5.

O experimento que seguiu os níveis da reação 5 mostrou-se bastante satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio como constituintes.

Reação 7:

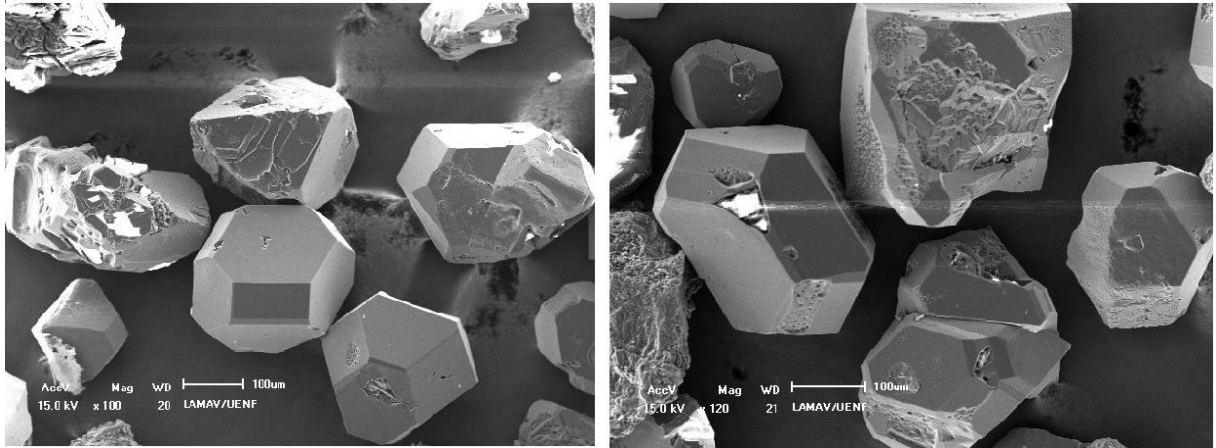


Figura 4.35 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 7.

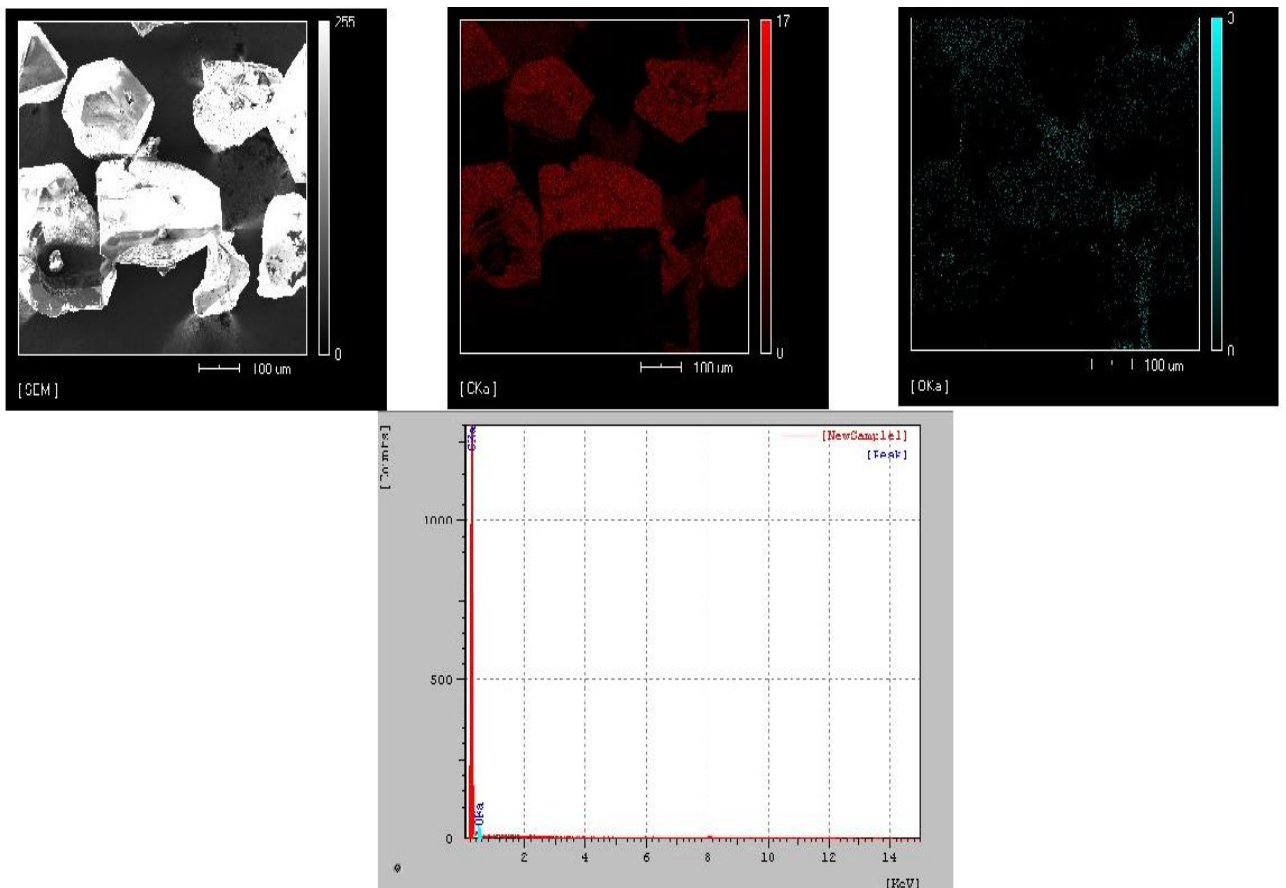


Figura 4.36– Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 7.

O experimento que seguiu os níveis da reação 7 mostrou-se bastante satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio como constituintes.

Reação 9:

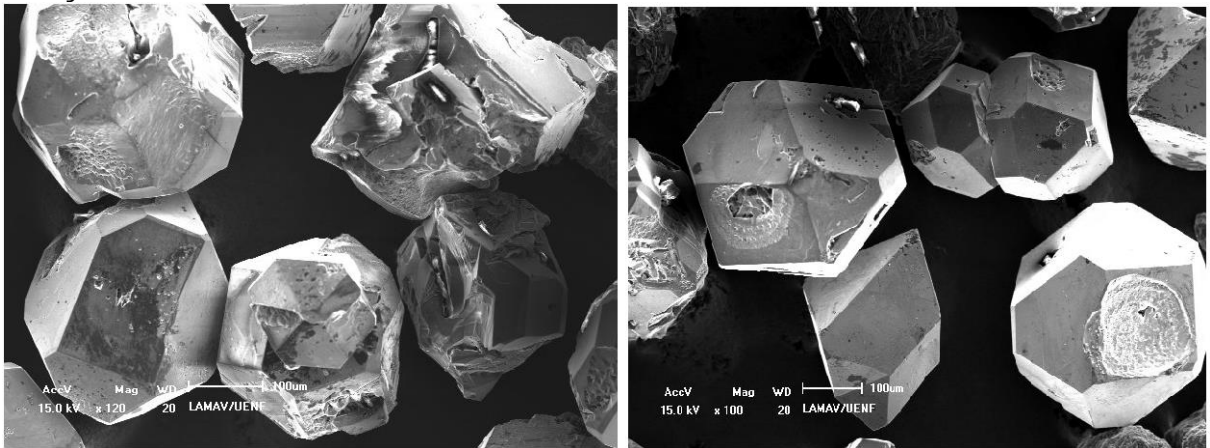


Figura 4.37 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 9.

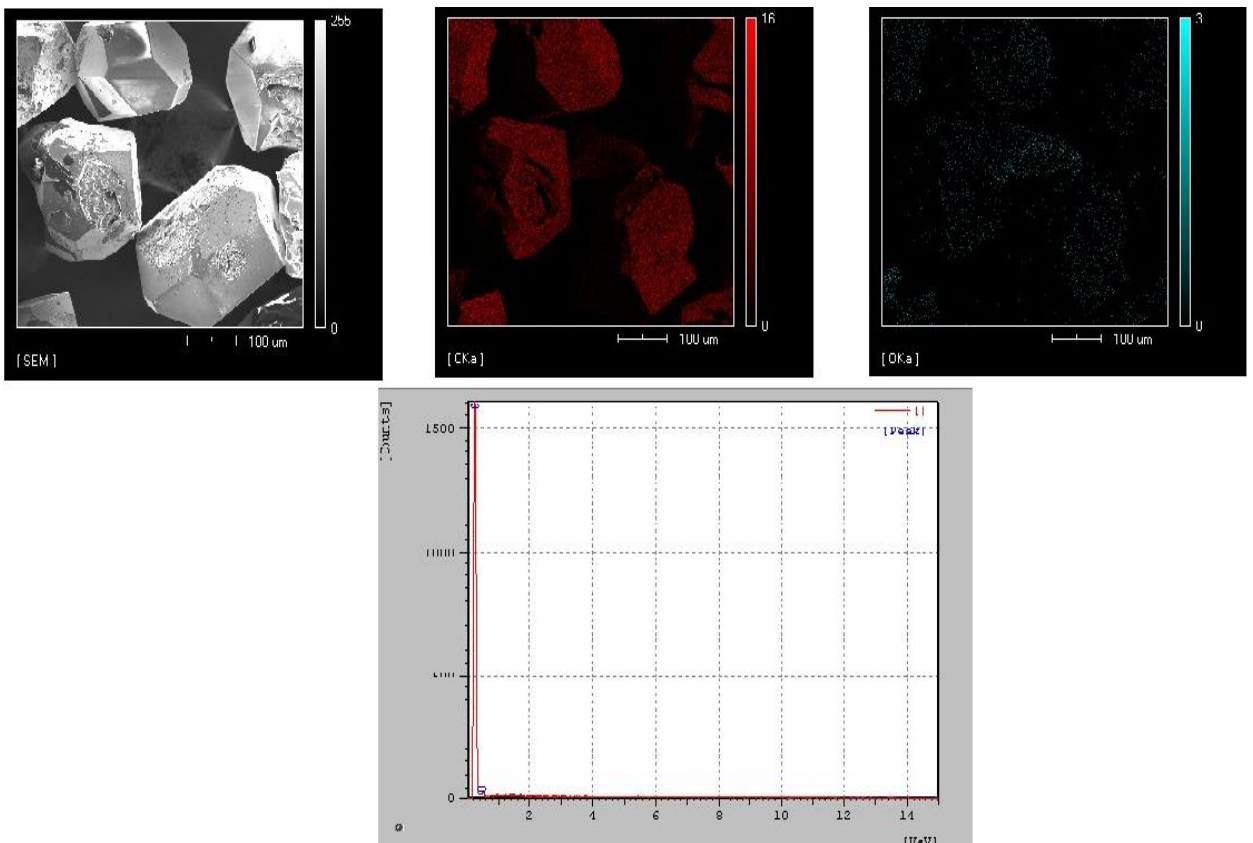


Figura 4.38 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 9.

O experimento que seguiu os níveis da reação 9 mostrou-se satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio como constituintes.

Reação 11:

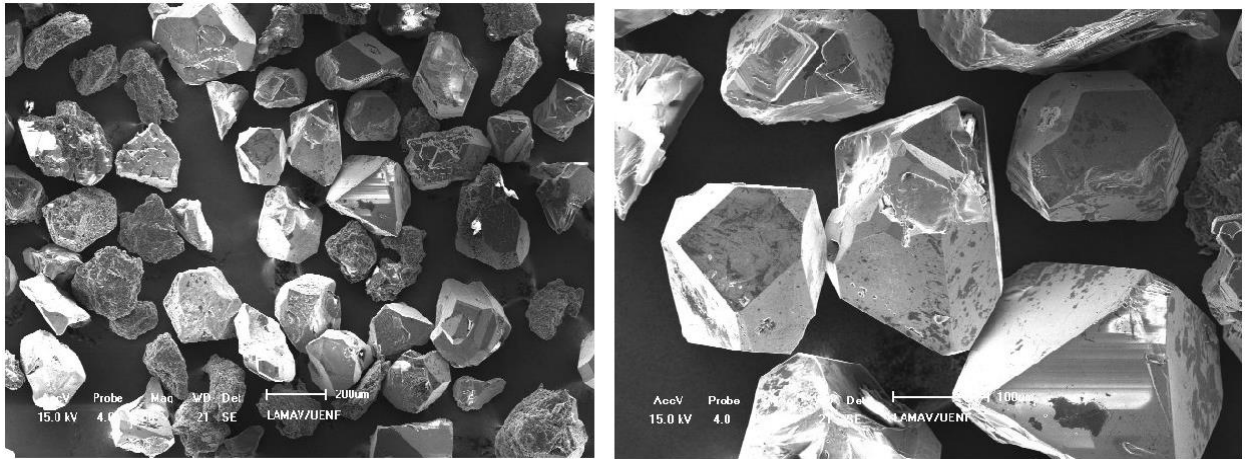


Figura 4.39 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 11.

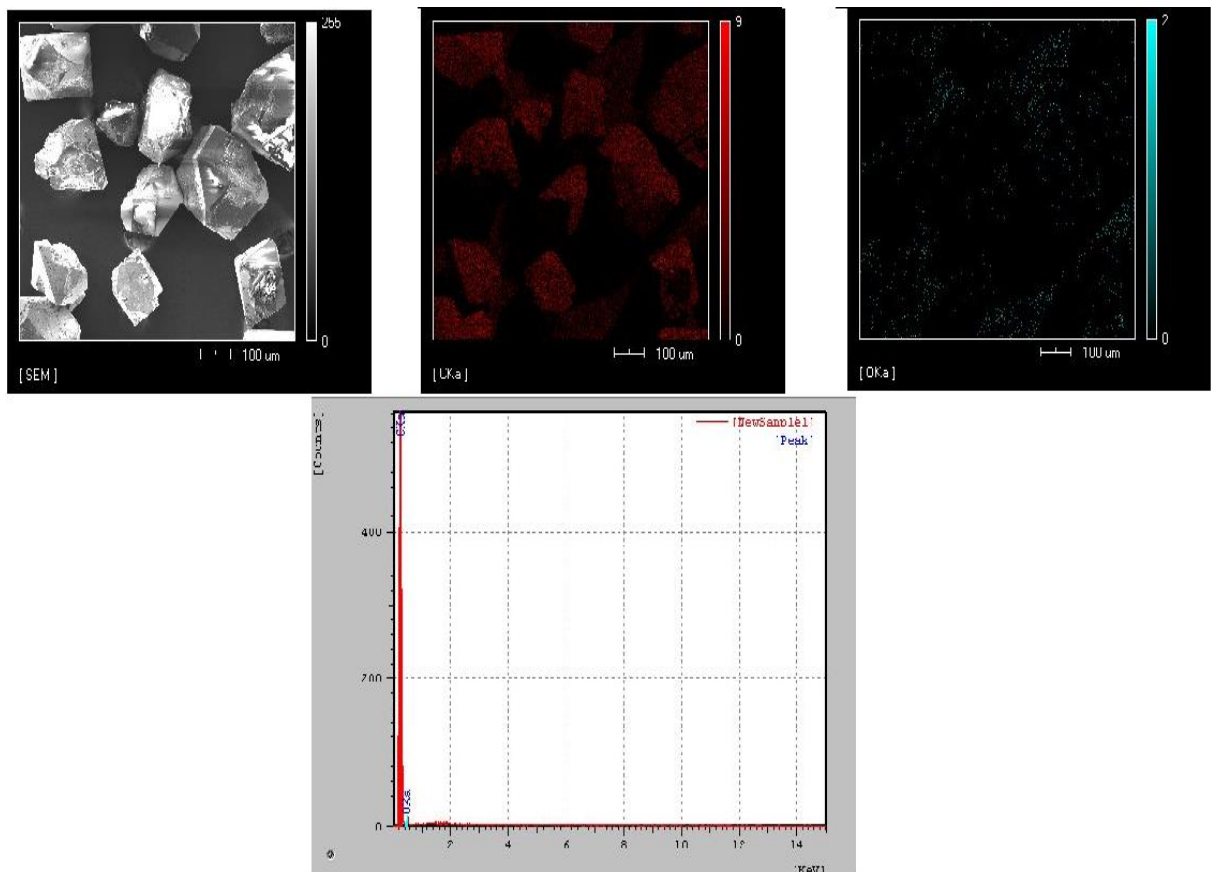


Figura 4.40 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 11.

O experimento que seguiu os níveis da reação 11 mostrou-se satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio constituintes característicos dos diamantes puros.

Reação 13:

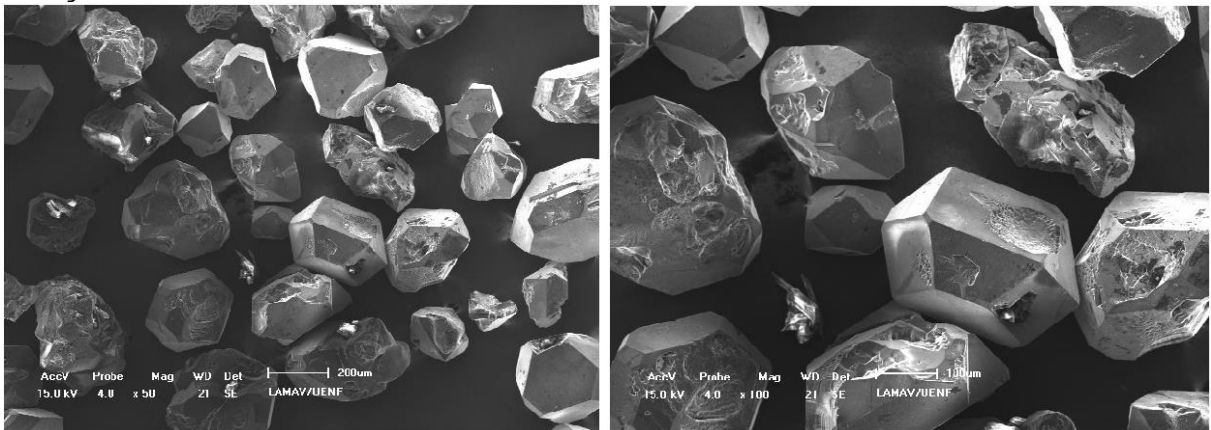


Figura 4.41 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 13.

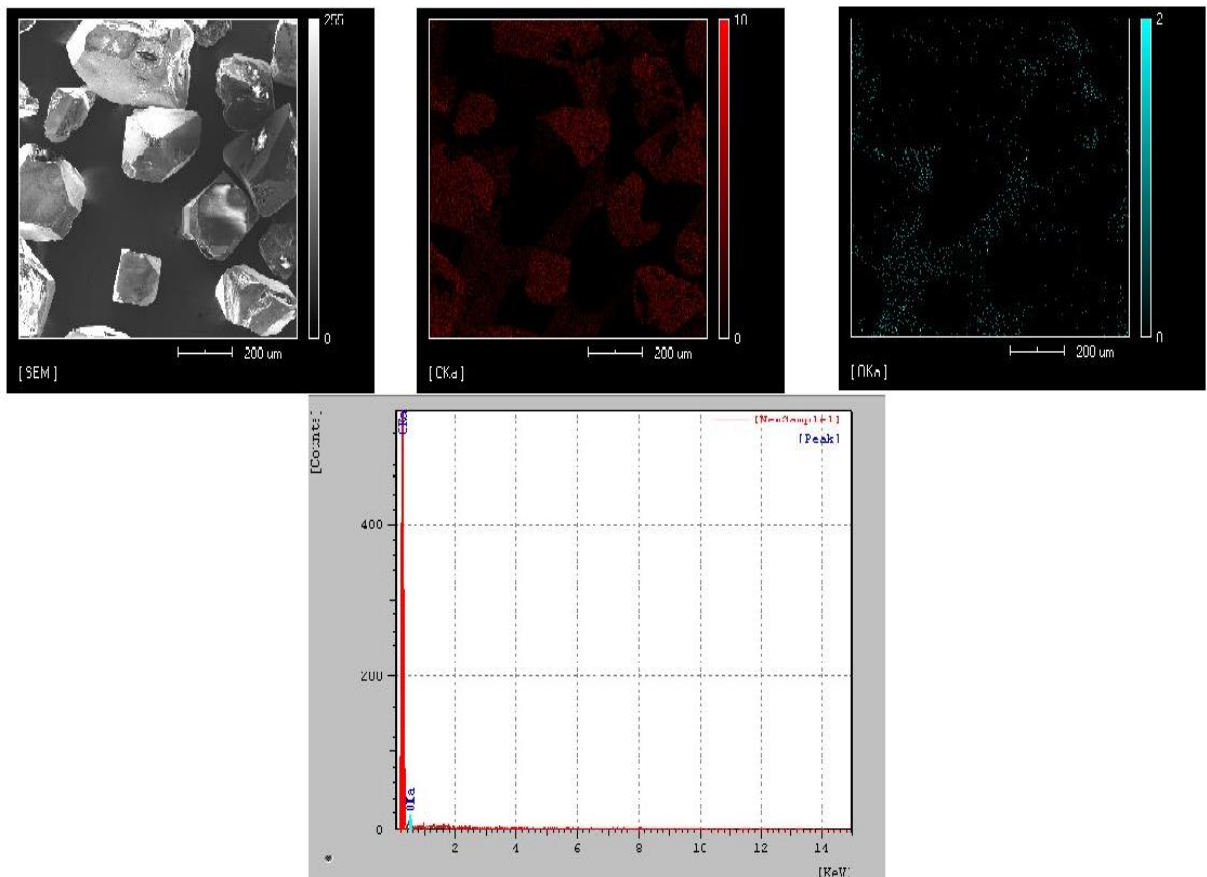


Figura 4.42– Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 13.

O experimento que seguiu os níveis da reação 13 mostrou-se satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio como constituintes .

Reação 15:

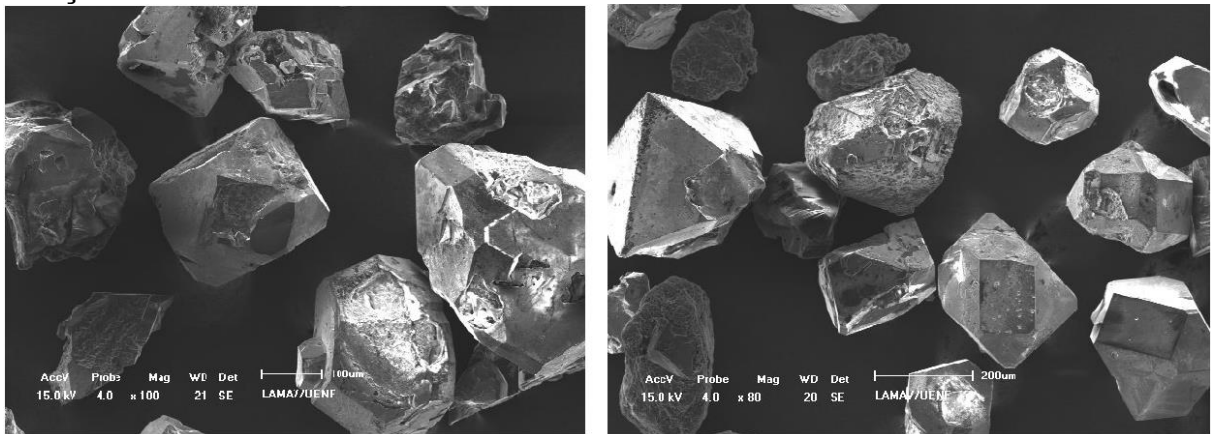


Figura 4.43 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 15.

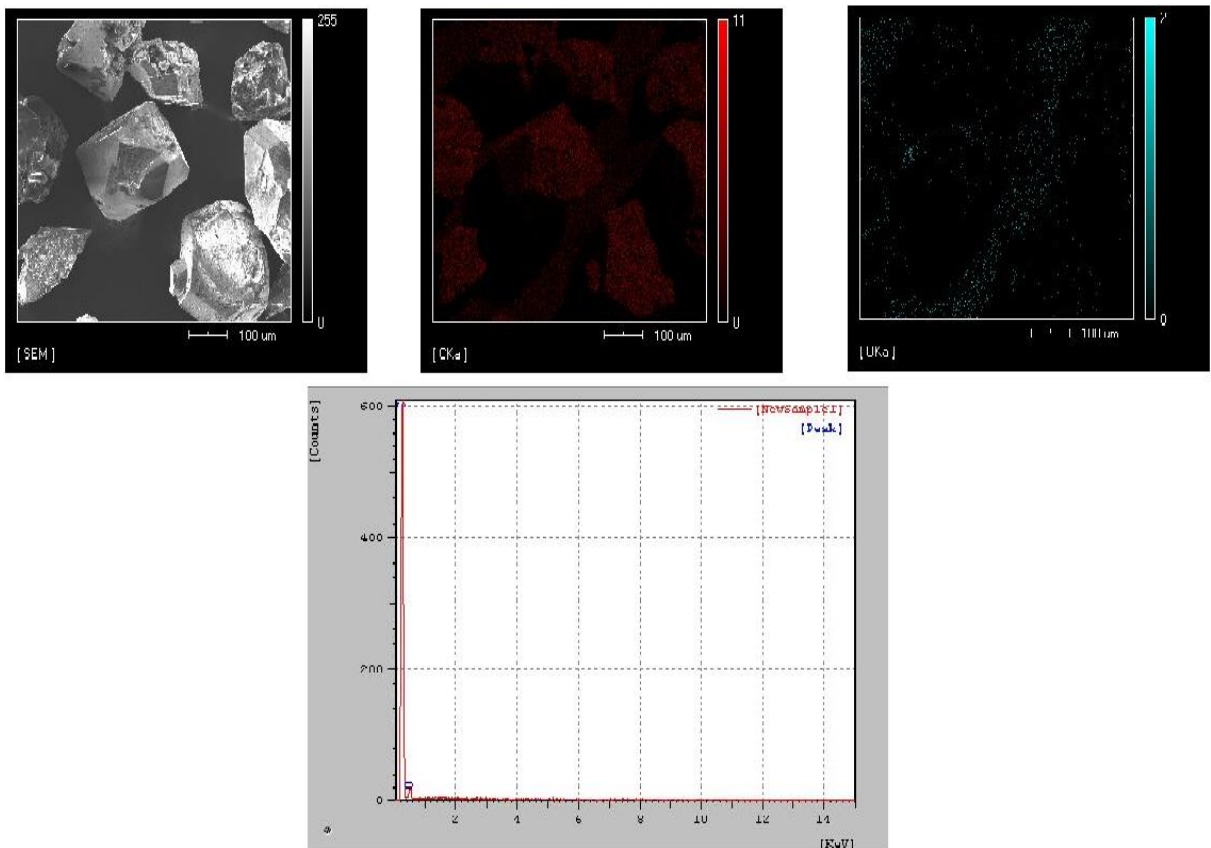


Figura 4.44 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 15.

O experimento que seguiu os níveis da reação 15 mostrou-se satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio constituintes característicos dos diamantes puros.

4.3.1.5- Experimentos com 14 horas de Duração (19 e 20)

As figuras 4.45 e 4.48 mostram os diamantes que tiveram quatorze horas de duração, mas tiveram variação de outros fatores como (conc. de HPA, relação de volumes de solvente, massa de aglomerado e temperatura de ocorrência da reação).

Reação 19:

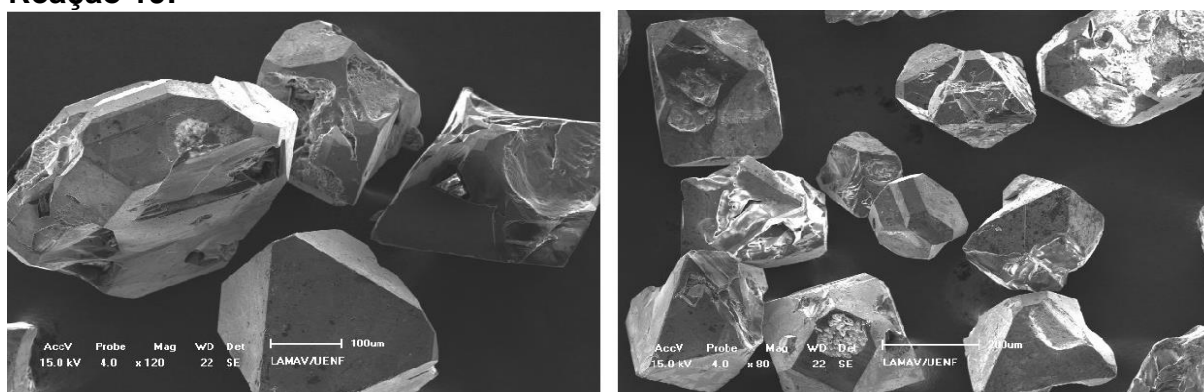


Figura 4.45 – Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 19.

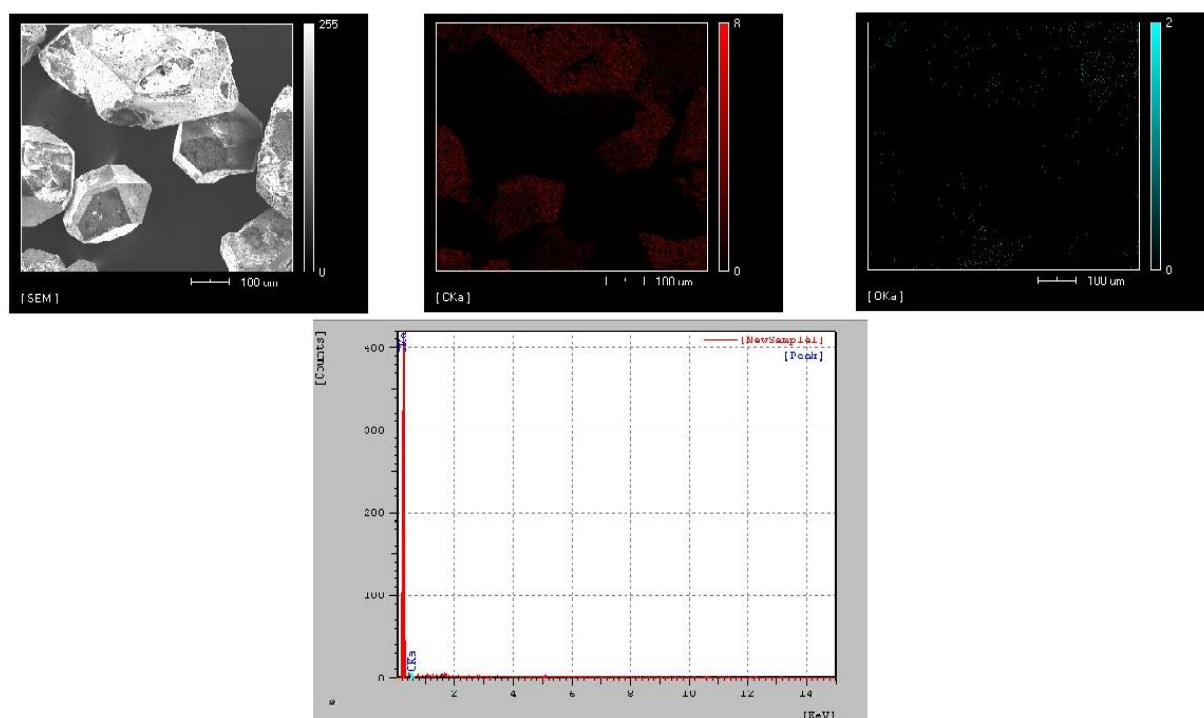


Figura 4.46 – Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 19.

O experimento que seguiu os níveis da reação 19 mostrou-se satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio constituintes característicos dos diamantes puros.

Reação 20:

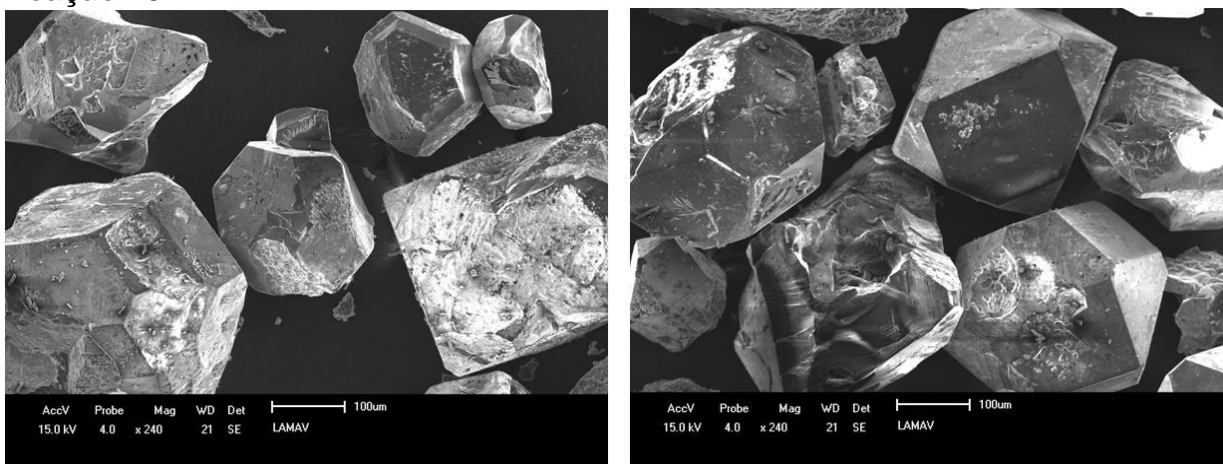


Figura 4.47 Imagens das superfícies dos cristais purificados com os níveis do experimento 20.

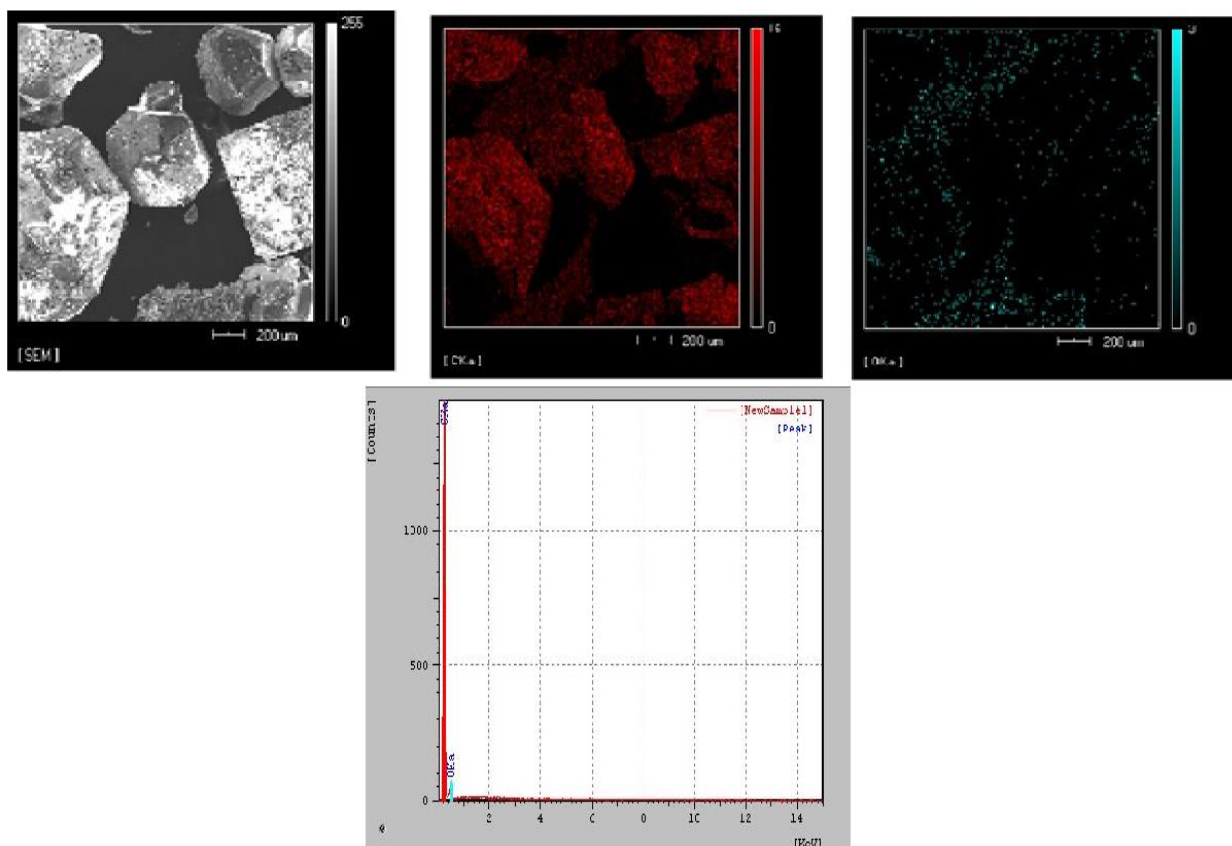


Figura 4.48– Microscopia da área mapeada relativa aos diamantes purificados de acordo com os níveis do experimento 20.

O experimento que seguiu os níveis da reação 20 mostrou-se satisfatório, a micrografia mostra diamantes totalmente livres de impureza e o mapeamento a presença de apenas carbono e oxigênio constituintes característicos do diamante puro.

Com a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível avaliar a eficiência do método oxidativo catalítico de purificação de diamante sintético utilizando o heteropoliácido em uma faixa ampla de atuação, tendo em vista que a pureza dos diamantes mede-se de acordo com a limpeza da área superficial e 91,7 % dos experimentos planejados obtiveram diamantes totalmente livres de impurezas superficiais.

Os diamantes que foram purificados com tempos de duração igual ou superior a nove tiveram melhores resultados, ou seja, tiveram diamantes com as superfícies totalmente limpas, mesmo variando outros fatores, o que permite afirmar que o tempo realmente teve influência significativa no processo. Contudo não se deve descartar a importância das outras variáveis, já que nos tempos de 4 e 6 horas obteve-se resultados expressivos, ou seja, 50% e 87,5% respectivamente de sucesso na purificação.

O tempo de nove horas ou mais de duração do processo permitiu obter diamantes livres de impureza. Contudo, observou-se que a combinação do tempo com outras variáveis contribuiu para que o processo apresentasse, melhores resultados. Portanto é possível afirmar que o sucesso de um dado um experimento pode ser planejado de acordo com a necessidade ou interesse, bastando realizar a combinação certa de variáveis e níveis. Este tópico será melhor discutido na análise estatística do modelo matemático gerado pelo planejamento.

No caso da indústria de materiais de polimento, onde o grau de pureza exigida para os diamantes não é tão elevado, os diamantes podem ser purificados, de acordo com a demanda, ou seja, pouco tempo, pouco gasto de materiais e energia. Pode-se utilizar processos de purificação com aplicações com 4 horas de duração, concentração de heteropoliácido acima de $1,5 \times 10^{-2}$, relação de solvente 1:3 e obter bons resultados da purificação.

4.3.2 – Análises dos Resíduos Sólidos

Após a aplicação do processo oxidativo catalítico os resíduos sólidos foram analisados por difração de raio-x, com o intuito de verificar a composição do material sólido gerado. A síntese do diamante é feita a partir de uma mistura de carbono grafite e liga catalítica (Mn-Ni-C), que não é 100% transformada em diamante. A parcela não transformada em diamante compreende os resíduos. Dai, sugere-se a necessidade de propor uma nova aplicação aos resíduos, fazendo com que o processo tenha uma conotação ambientalmente correta, sem descartar os resíduos no meio ambiente.

A identificação da composição química dos resíduos sólidos, permite planejar uma nova aplicação a estes materiais, além disso ajuda na tentativa de propor um mecanismo para reação ocorrida no processo de purificação de diamantes sintético utilizando heteropoliácidos, tendo em vista as propriedades químicas diferentes do carbono grafite e das ligas utilizadas.

As análises foram separadas seguindo o fator tempo de duração do processo:

4.4.1- Reações com duração de 4 horas

As reações 21 e 22 foram aquelas que tiveram tempo de duração de 4 horas, mas tiveram variação de outros fatores como (*conc. de HPA, relação de volumes de solvente, massa de aglomerado*). A Figura 4.49 mostra os difratogramas obtidos para os resíduos destas reações.

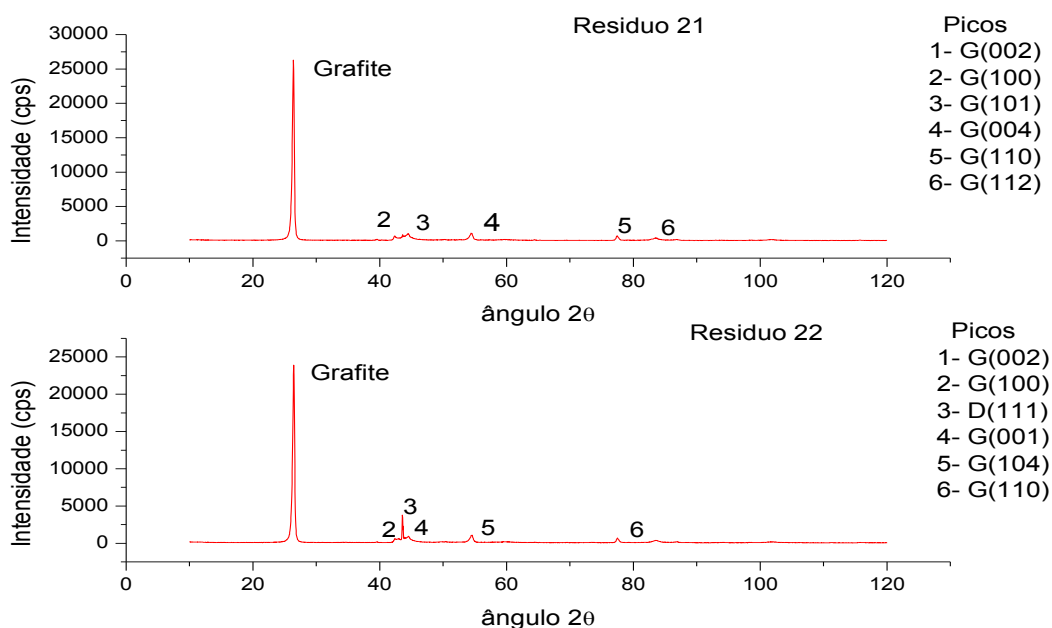
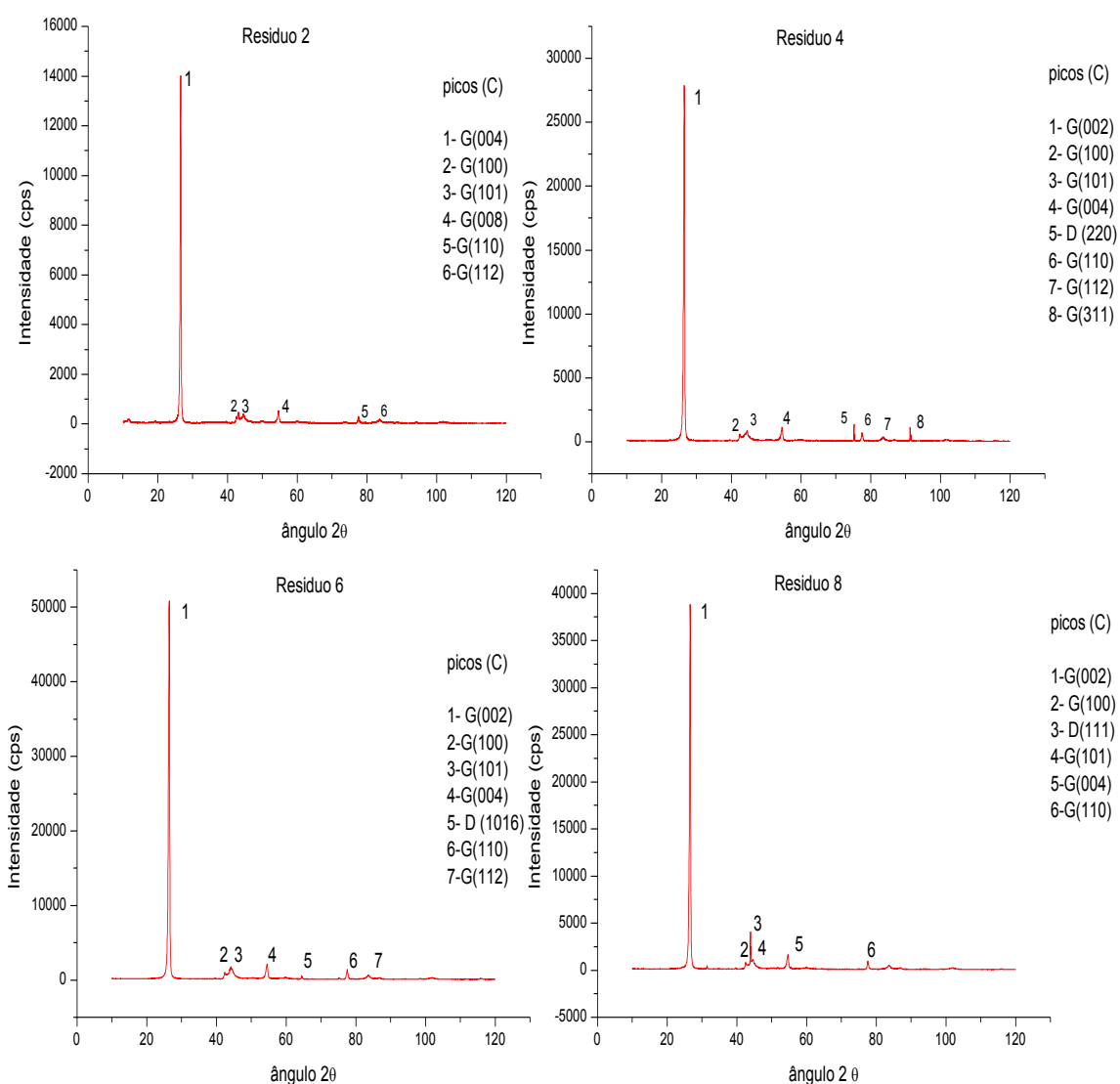


Figura 4.49- Difratogramas realizados nas amostras que seguiram os níveis das reações 21 e 22.

O difratograma da reação 21 mostra a presença de apenas carbono grafite no resíduo, bem dentro do esperado, já o difratograma da reação 22 mostra a presença adicional de vestígio de diamantes, que provavelmente são oriundo da separação dos resíduos sólidos dos diamantes.

4.4.2- Reações com duração de 6 horas

As reações 2,4,6,8,10,12,14 e 16 foram aquelas que tiveram tempo de duração de 6 horas, mas tiveram variação de outros fatores como (*conc. de HPA, relação de volumes de solvente, massa de aglomerado*). A Figura 4.50 mostra os difratogramas obtidos para os resíduos destas reações.



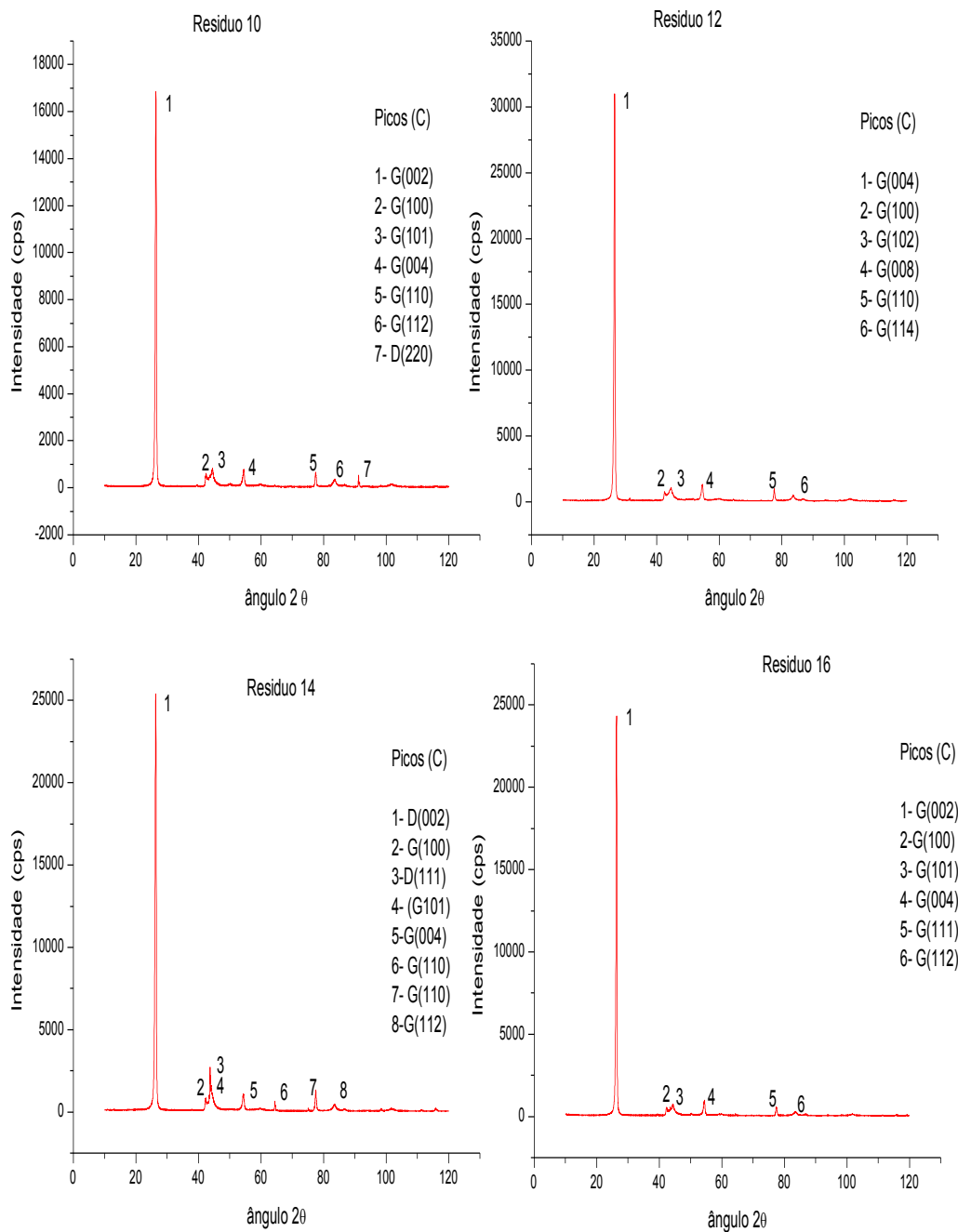


Figura 4.50 – Difrátogramas das reações que ocorreram com um período de duração de 6 horas.

Os três dos difratogramas das reações com duração de seis horas mostram a presença de carbono grafite no resíduo sem a presença de diamantes e cinco apresentaram vestígio de diamantes.

4.4.3- Reações com duração de 9 horas

As reações 17,18,23 e 24 foram as quais tiveram tempo de duração de 9 horas, mas tiveram variação de outros fatores como (*conc. de HPA, relação de volumes de solvente, massa de aglomerado e temperatura de ocorrência da reação*), sendo as reações 17 e 18 ponto médio dos experimentos. A Figura 4.51 mostra os difratogramas obtidos para os resíduos destas reações.

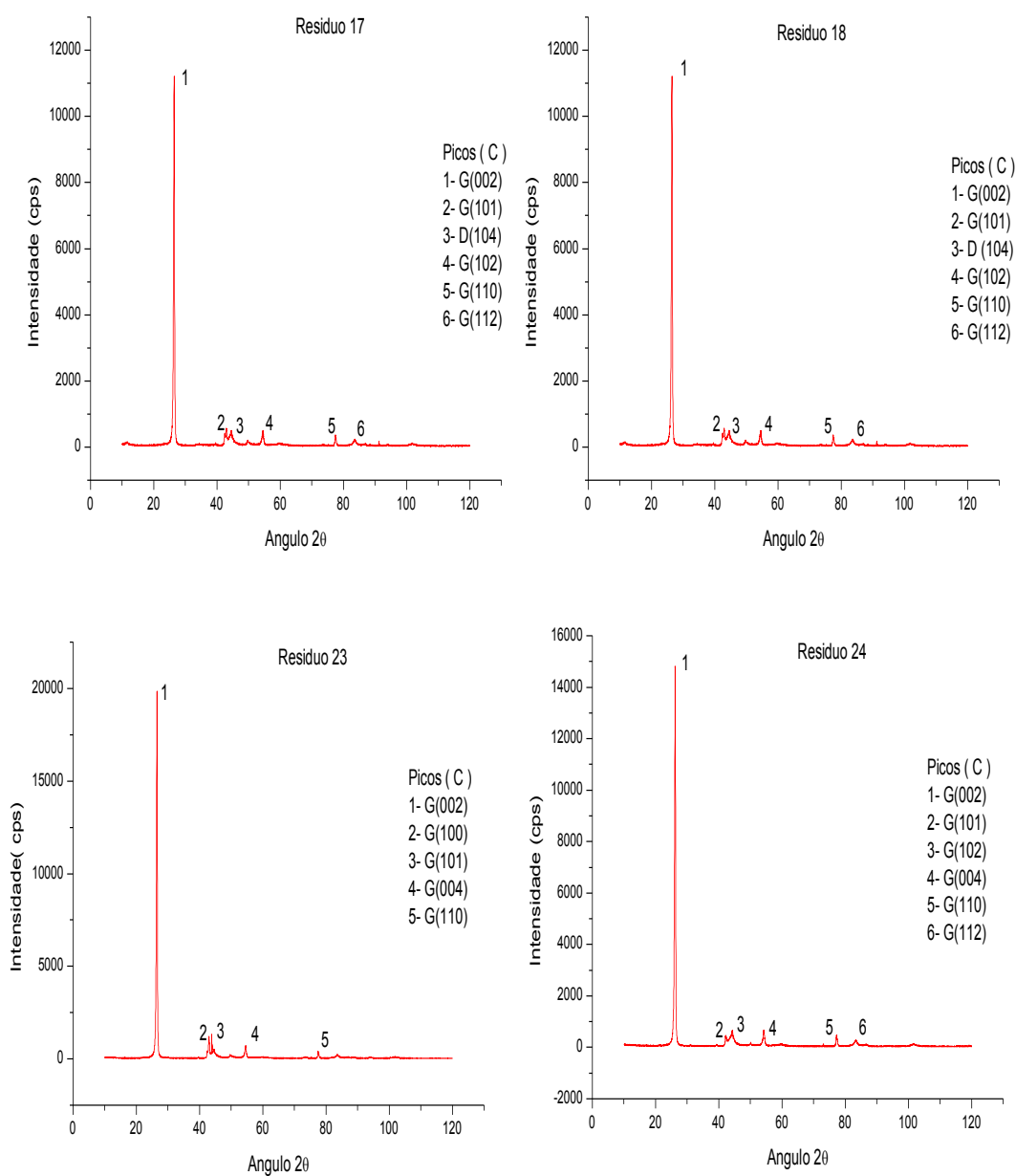
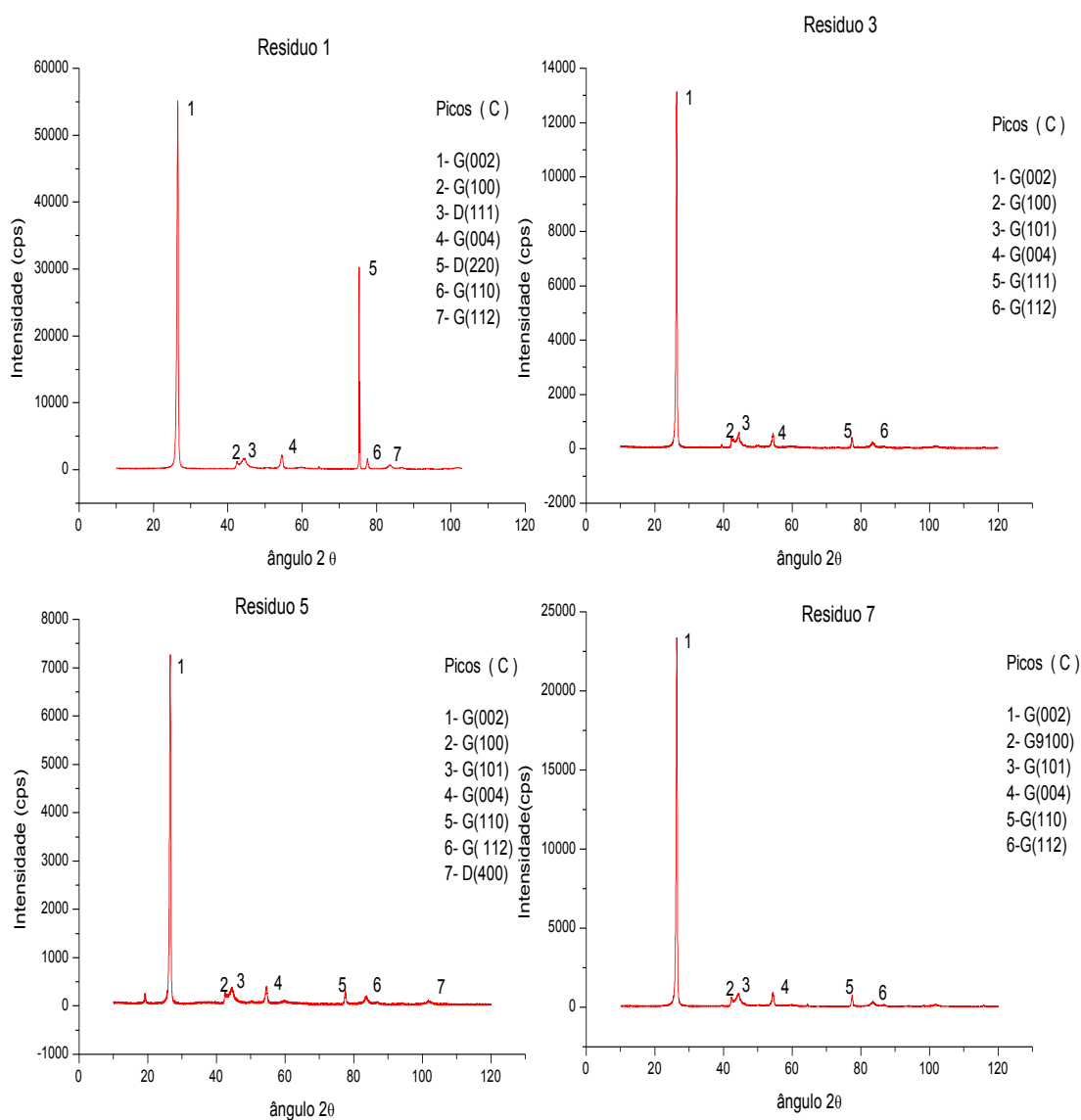


Figura 4.51 – Difratogramas das reações que ocorreram com um período de duração de 9 horas.

Os difratogramas das reações com duração de nove horas mostram a presença de apenas carbono grafite no resíduo (23 e 24) e vestígio de diamantes nas reações (17 e 18), substâncias características dos resíduos sólidos.

4.4.4- Reações com duração de 12 horas

As reações 1,3,5,7,9,11,13 e 15 foram as quais tiveram tempo de duração de 12 horas, mas tiveram variação de outros fatores como (*conc. de HPA, relação de volumes de solvente e massa de aglomerado*). A Figura 4.52 mostra os difratogramas obtidos para os resíduos destas reações.



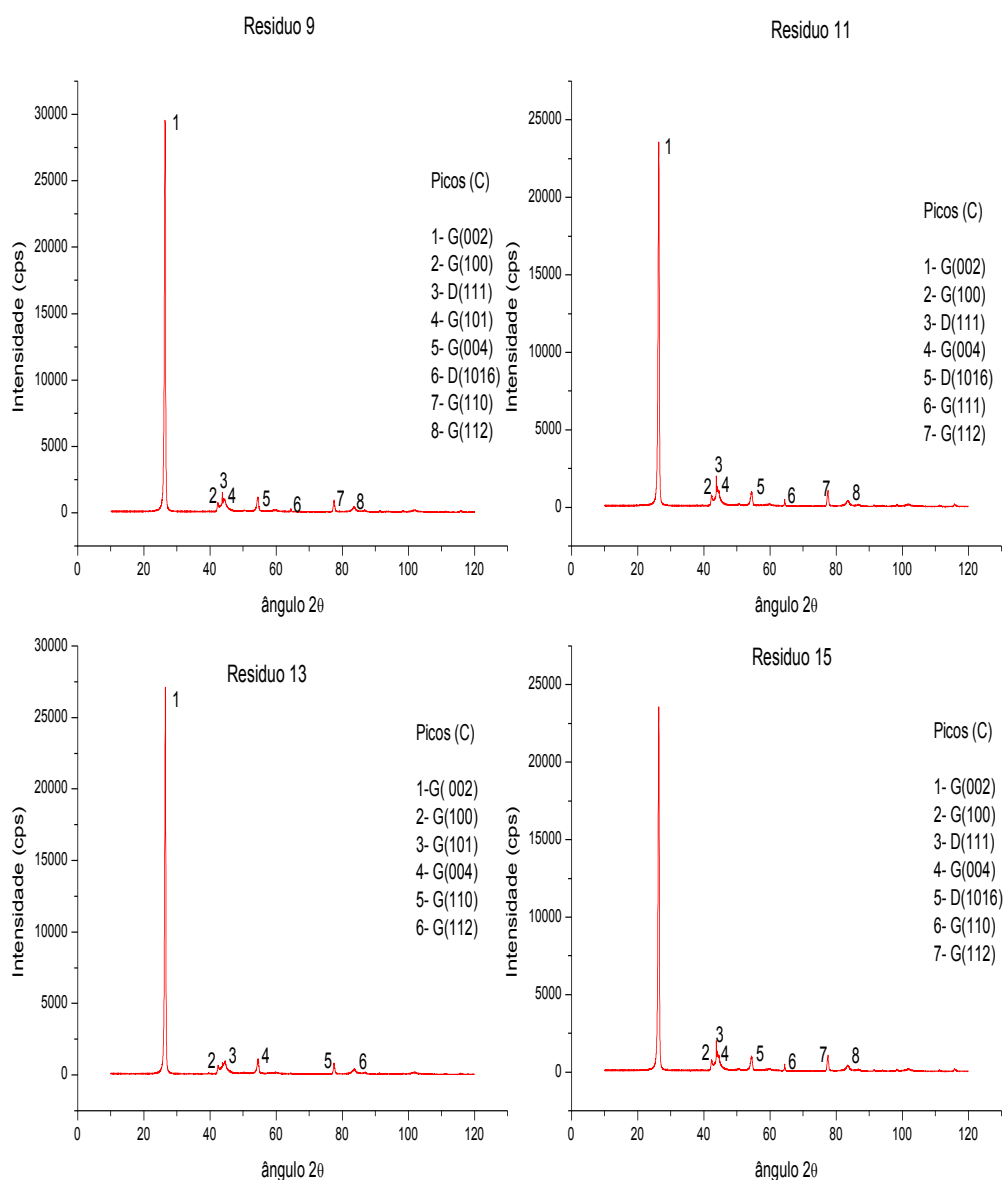


Figura 4.52 – Difratoformas das reações que ocorreram com um período de duração de 12 horas.

Alguns difratogramas das reações com duração de doze horas mostram a presença de apenas carbono grafite no resíduo (3,7,13) e as demais vestígio de diamantes.

4.4.5- Reações com duração de 14 horas

As reações 19 e 20 foram as quais tiveram tempo de duração de 14 horas, mas tiveram variação de outros fatores como (*conc. de HPA, relação de volumes de solvente e massa de aglomerado*), A Figura 4.53 mostra os difratogramas obtidos para os resíduos destas reações.

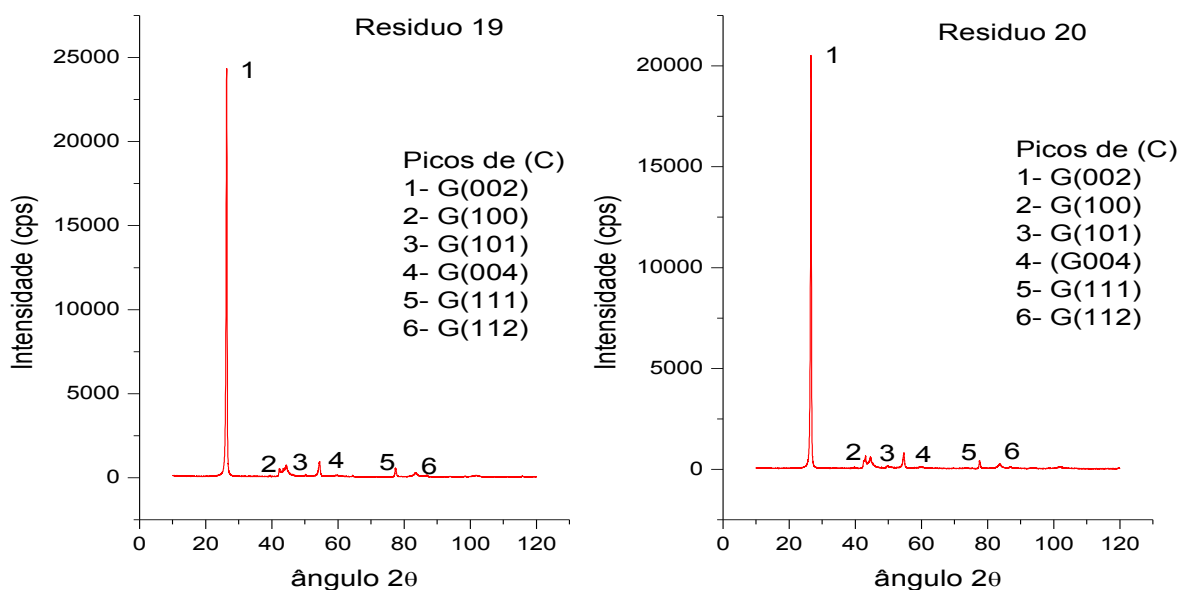


Figura 4.53 – Difratoogramas das reações que ocorreram com um período de duração de 14 horas.

Os difratogramas das reações com duração de 14 horas mostraram a apenas a presença de carbono grafite no resíduo, sem vestígio de diamantes.

A partir das análise de difração de raio-x foi possível identificar a composição do química dos resíduos sólidos, que apresentaram carbono grafite proveniente da não transformação total da mistura reativa em diamantes. Composições com uma pequena quantidade de diamantes, provavelmente surgiram no momento de separação dos diamantes e dos resíduos do processo, através de lavagem com água pura, levando em consideração a diferença de densidade entre o diamante e o grafite.

Sabe-se que o diamante é o material de interesse nesse processo e o grafite material considerado resíduo. Ambos são formados a partir do mesmo elemento (carbono), dependendo apenas do arranjo cristalino que estes carbonos se organizam. Esse arranjo estrutural depende das condições de pressão e temperatura para que ocorra um processo alotrópico de mudança no arranjo dos carbonos. Aplicações deste material em uma nova síntese de diamante a partir do resíduo sólido, deixa o processo de purificação sem resíduos sólidos, o que torna o método ambientalmente correto e mais atrativo. A indústria atual tem a necessidade de aplicar a chamada tecnologia verde, ou seja, aquela sem geração de resíduos.

4.5 – Reutilização dos Resíduos Sólidos

A reutilização do carbono grafite residual oriundo da separação dos diamantes puros e da fase sólida, que contém uma quantidade expressiva de carbono grafite, como confirmado nas análises de DRX dos resíduos foi realizada através de 4 sínteses.

Os aglomerados foram sintetizados no Laboratório de Materiais Avançados LAMAV-UENF, nos dispositivos de alta pressão (DAP) em pressão de 4,5 GPa e temperatura de 1300°C. Utilizou-se a liga de Ni- Mn e pó de grafite residual como matéria prima, Colocou-se a mistura reativa dentro do espaço de trabalho das prensas hidráulicas com forças axiais de 500 até 30.000 ton, com tempo pré estabelecido em torno de 10 minutos. Após a sínteses o material foi analisado por difração de raio-x e confocal.

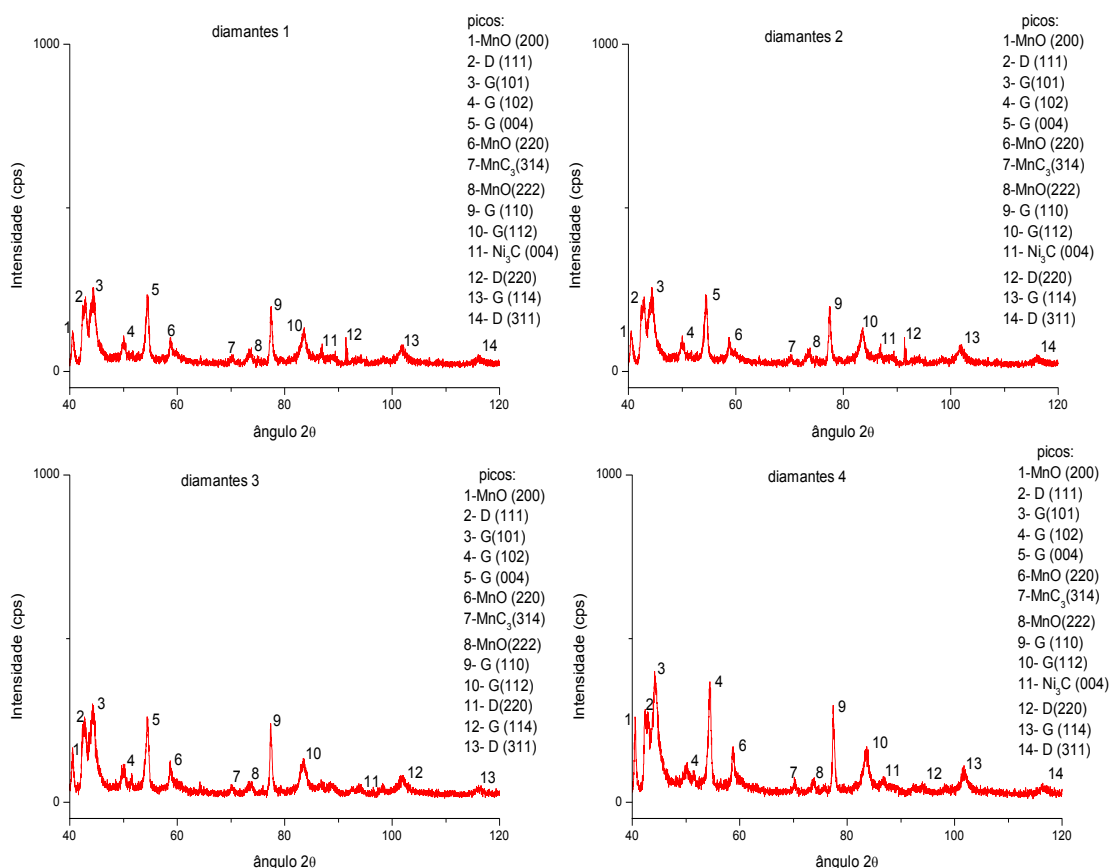


Figura 4.54 – Difratomogramas dos diamantes sintetizados a partir do grafite residual como matéria prima.

Os difratograma apresentado na Figura 4.54, confirma a presença de diamantes nas amostras sintetizadas utilizando o grafite residual como matéria prima. Este resultado mostrou ser viável utilizar o resíduo do processo de purificação de diamantes sintético em outras síntese diminuindo assim o custo de produção e tornando o método não gerador de resíduos sólidos poluentes .

Os diamantes sintetizados a partir do grafite residual foram purificados com o método oxidativo catalítico utilizando heteropoliácido, com 4 horas de duração, concentração de heteropoliácido de $1,5 \times 10^{-2}$, relação de solvente 1:1, e analisado no Confocal permitindo-se averiguar algumas características visuais desses diamantes, como cor e morfologia, que podem dar indícios de uma suposta aplicação futura desses diamantes Figura 4.55.

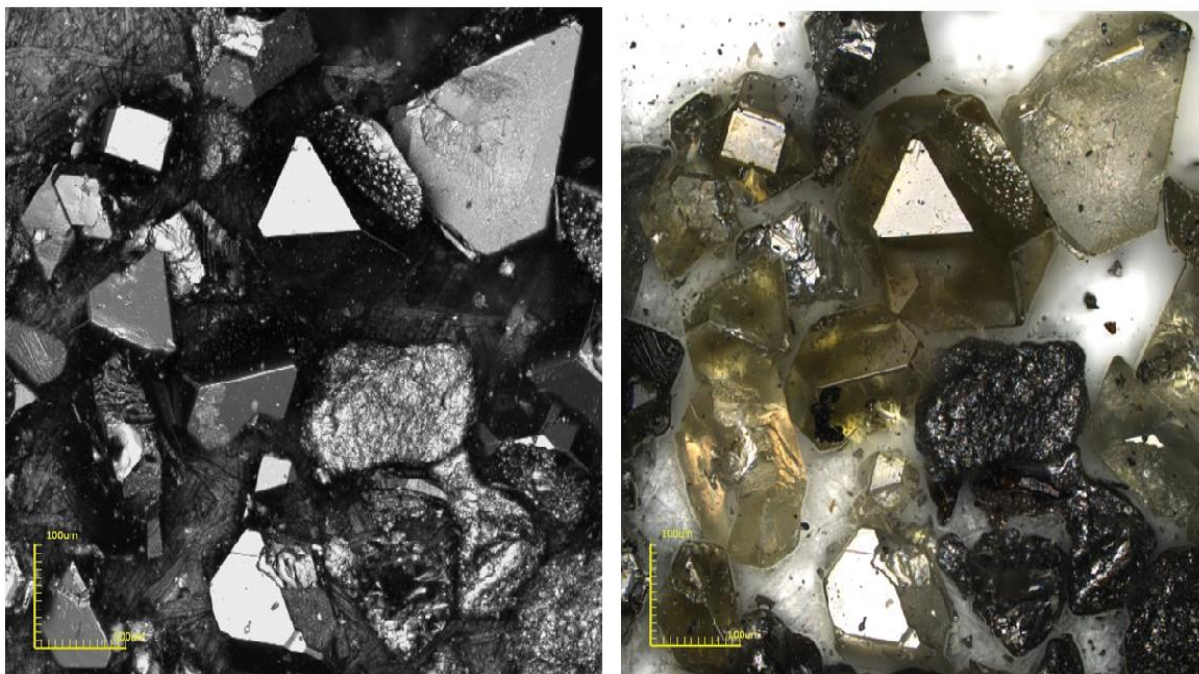


Figura 4.55 - Diamantes sintetizados com grafite residual como matéria prima.

Como pode-se observar os diamantes apresentam coloração amarela, pouco facetados e o que tudo indica bastante friáveis (confirmação com outras técnicas), características semelhantes aos sintetizados com grafite industrial, diamantes indicados para na aplicação como produtos para polimento.

4.6 – Análises dos resíduos líquidos

Para análise da fase líquida foi utilizado a Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP). Esta técnica de análise tornou possível identificar traços dos seguintes elementos (Tabela 4.4):

Tabela 4.4 - Resultados das análises de obtidas por ICP para os resíduos líquidos.

Reação	M_(aglo)	Mn	Ca	Ni	S	P	Mo	V
	(g)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
1	3	10948	54,57	7510	176	632	14073	1693
2	3	1331	5,57	888	65	1519	6451	1061
3	1	1693	13,18	1391	97	1688	12493	1553
4	1	1465	3,54	1004	81	411	9696	1149
5	3	2448	19,93	1918	91	428	10208	1145
6	3	1541	3,92	1050	84	349	10030	1186
7	1	1512	5,05	1102	100	1501	11834	1385
8	1	1979	4,71	1325	91	491	12787	1520
9	3	2424	16,51	1604	82	320	8059	949
10	3	11809	34,44	8626	191	959	17378	2044
11	1	2310	15,11	1559	79	267	7650	913
12	1	2785	25,19	2039	102	561	12138	1439
13	3	7663	21,68	4572	103	317	7762	923
14	3	7230	15,08	4610	99	332	9329	1104
15	1	2622	9,05	1708	81	1504	7072	1051
16	1	1973	5,45	1272	70	277	7087	887
17	2	2661	8,86	1780	78	316	8470	1036
18	2	2812	8,27	1750	37	181	2552	315
19	2	3176	130,82	1945	43	184	2890	352
20	2	2716	9,35	2334	66	353	5562	670
21	0,5	1252	4,12	814	78	354	9774	1192
22	0,5	960	3,45	488	30	235	2858	296
23	4,5	4666	13,21	2631	118	531	11288	1120
24	4,5	3680	11,08	2095	101	421	9089	898

Os resultados obtidos no ICP estão dentro do esperado, os quais apresentam traços de Níquel (Ni) e Manganês (Mn) oriundos da liga catalítica utilizada na mistura reativa da síntese dos diamantes e Cálcio (Ca) proveniente do dispositivos de alta pressão (gaxeta) que reverte o aglomerado e ajuda a conseguir as pressões e temperaturas necessárias para transformação do carbono grafite em diamante. E consequentemente deixando resíduos de cálcio nos aglomerados.

O enxofre (S) é possivelmente traço do processo de extração do heteropoliácido que ocorre com uma pequena acidificação da solução de heteropoliácido com H_2SO_4 no processo de síntese do HPA. Promove-se a transferência do HPA para a fase etérea, onde o HPA forma um óleo denso que pode ser recolhido e aplicado no método de purificação.

O fosforo (P), Molibdênio (Mo) e vanádio (V) são elementos que surgem da estrutura do Heteropoliácido ($H_5PMo_{10}V_2O_{40}$), que sofre redução para promover a limpeza dos diamantes e oxidação pelo oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio para voltar a sua estrutura inicial, tornando-se um catalisador e dando a possibilidade de fazer diversas aplicações.

Embora não exista na ABNT uma norma que defina as quantidades destes elementos que possam ser considerada como poluente, o órgão orienta que a indústria esteja atenta as questões ambientais, e procure a utilizar métodos que seja além de economicamente viáveis também sejam ambientalmente corretos. Para deixar este método ainda mais dentro deste perfil, os resíduos líquidos foram reutilizados em outras purificações utilizando o método oxidativo catalítico de purificação de diamantes sintéticos.

4.6.1 – Reutilização dos Resíduos Líquido

A recuperação dos resíduos líquidos foram feitas utilizando a mesma solução de HPA em mais sete aplicações, fazendo a simples adição de peróxido de hidrogênio na solução residual, tendo ciência que os heteropoliácidos podem ser reoxidados por oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio (Song,2004), e que seu estado oxidado ou reduzido é perceptível pela mudança de coloração da solução (estado reduzido verde ou azul intenso e estado oxidado vermelho).

Sete lotes de diamantes passaram pelo método oxidativo catalítico de purificação de diamantes sintéticos, reutilizando a mesma solução de Heteropoliácido. Após purificação os diamantes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos encontram-se nas figuras abaixo, que mostram diamantes purificados com solução que seria descartada..

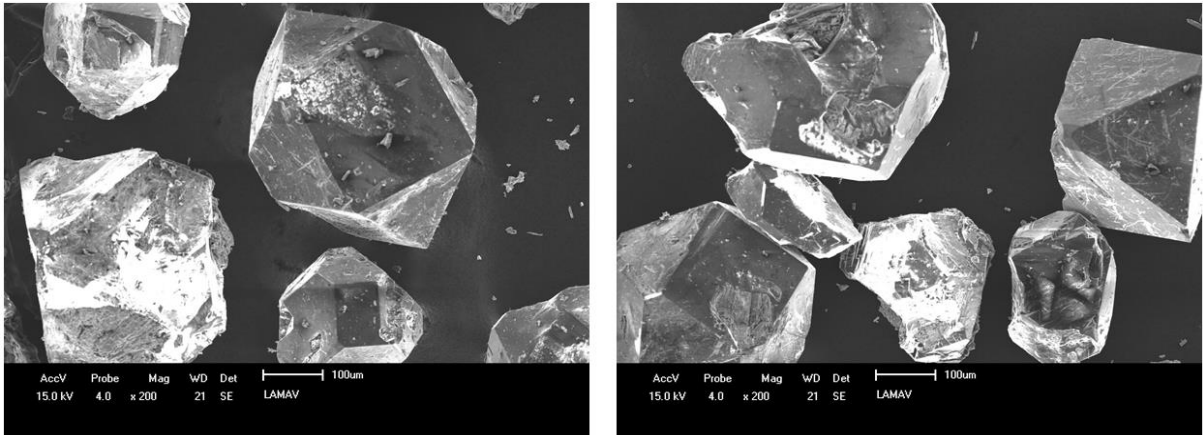


Figura 4.56 - diamantes purificados na primeira reutilização da solução

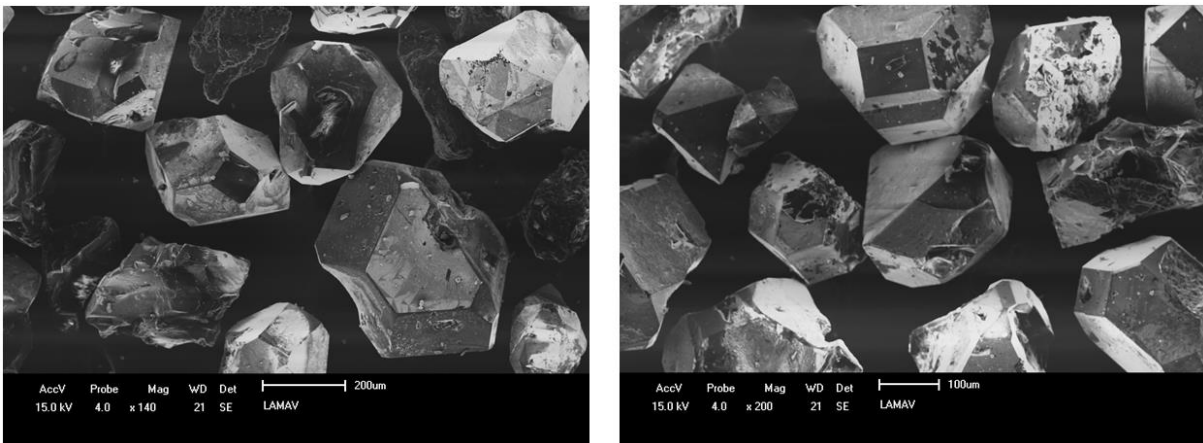


Figura 4.57 - Diamantes purificados na segunda reutilização da solução.

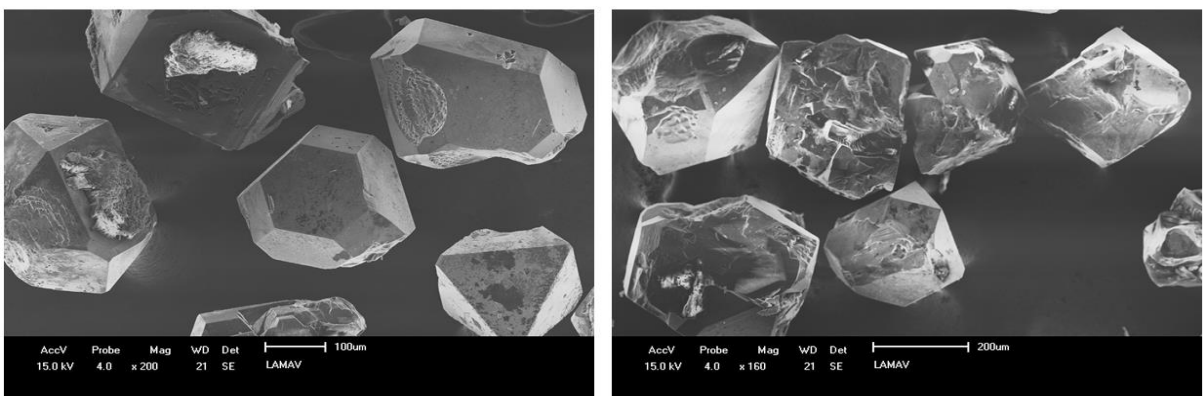


Figura 4.58 : Diamantes purificados na terceira reutilização da solução.

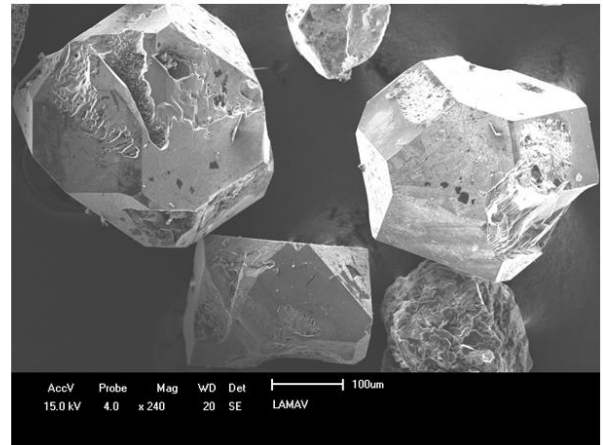
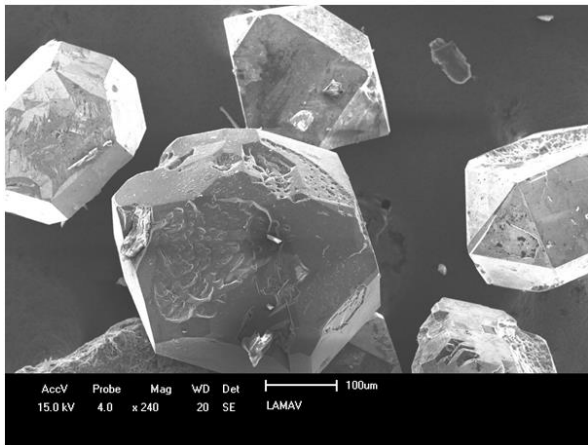


Figura 4.59 - Diamantes purificados na quarta reutilização da solução.

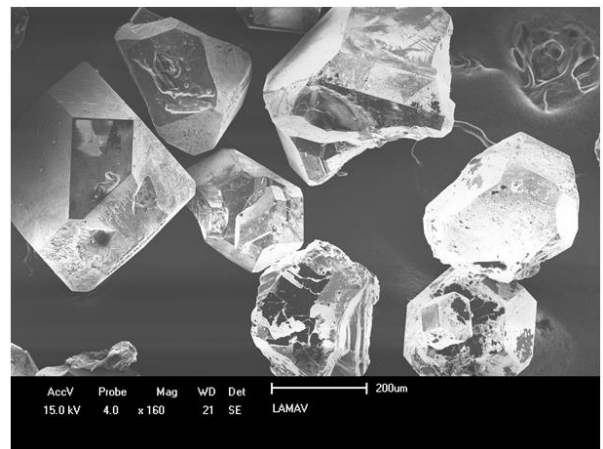
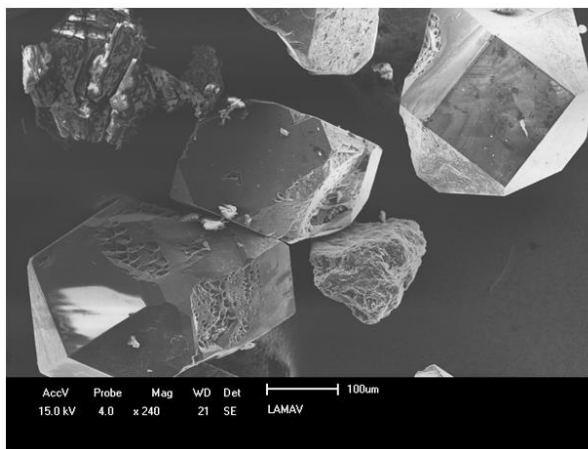


Figura 4.60 - Diamantes purificados na quinta reutilização da solução.

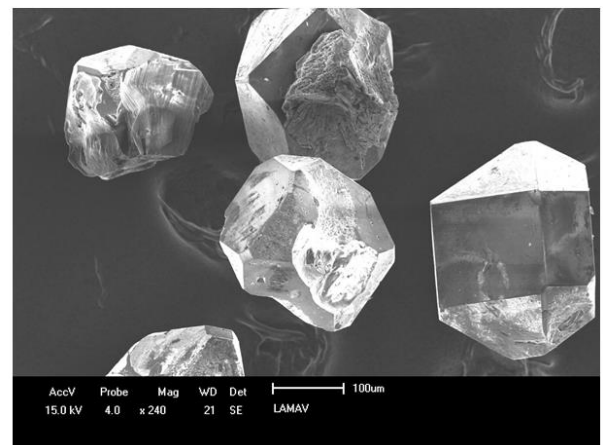
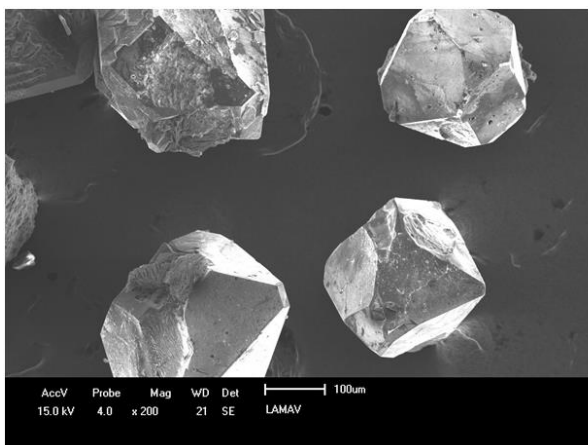


Figura 4.61 - Diamantes purificados na sexta reutilização da solução.

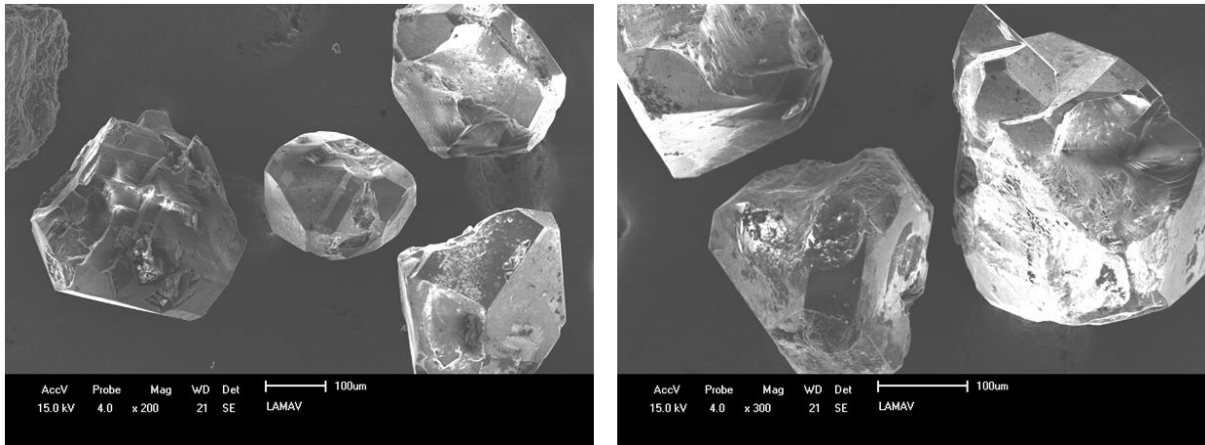


Figura 4.62 - Diamantes purificados na sétima reutilização da solução.

A solução inicial teve os seguintes níveis: concentração de HPA $1,5 \times 10^{-2}$, relação de solvente 1:1 (H_2O e HO_{AC}), massa de aglomerado 2 gramas e tempo de duração 6 horas. A reutilização deu-se com a adição de peróxido de hidrogênio no decorrer da purificação e no final fazendo-se uma filtração da solução para ser reaplicada.

Como pode-se ver nas micrografias obtidas por MEV, com aumentos variando de 50 a 300 vezes obteve-se diamantes com as superfícies totalmente livres de impurezas, típico de diamantes puros, comprovando assim a eficiência na reutilização da solução residual, e confirmando, que o HPA pode ser reutilizado várias vezes no processo de purificação, sem gerar resíduos.

4.7 – Verificação da interação do Heteropoliácido com o grafite e a liga separadamente.

Para verificar como o Heteropoliácido está reagindo no processo de purificação, novos experimentos foram realizados aplicando o mesmo na liga Ni-Mn pura e no grafite puro separadamente, seguindo os seguintes níveis: concentração de HPA $1,5 \times 10^{-2}$, relação de solvente 1:1 (H_2O e HO_{AC}), massa de liga ou grafite 2 gramas e tempo de duração 6 horas, com a adição de peróxido de hidrogênio no decorrer da purificação.

Após o processo os materiais foram filtrados, secos em estufas a $100^{\circ}C$ e pesados. A massa da liga variou de 2,0 g para 0,395 g e a do grafite de 2,0 para 2,15 g, os materiais foram analisados por difração de raio-x com o intuito de verificar as substâncias formadas nessas aplicações, como pode-se ver nas Figuras 4.63 e 4.64 dos difratogramas abaixo:

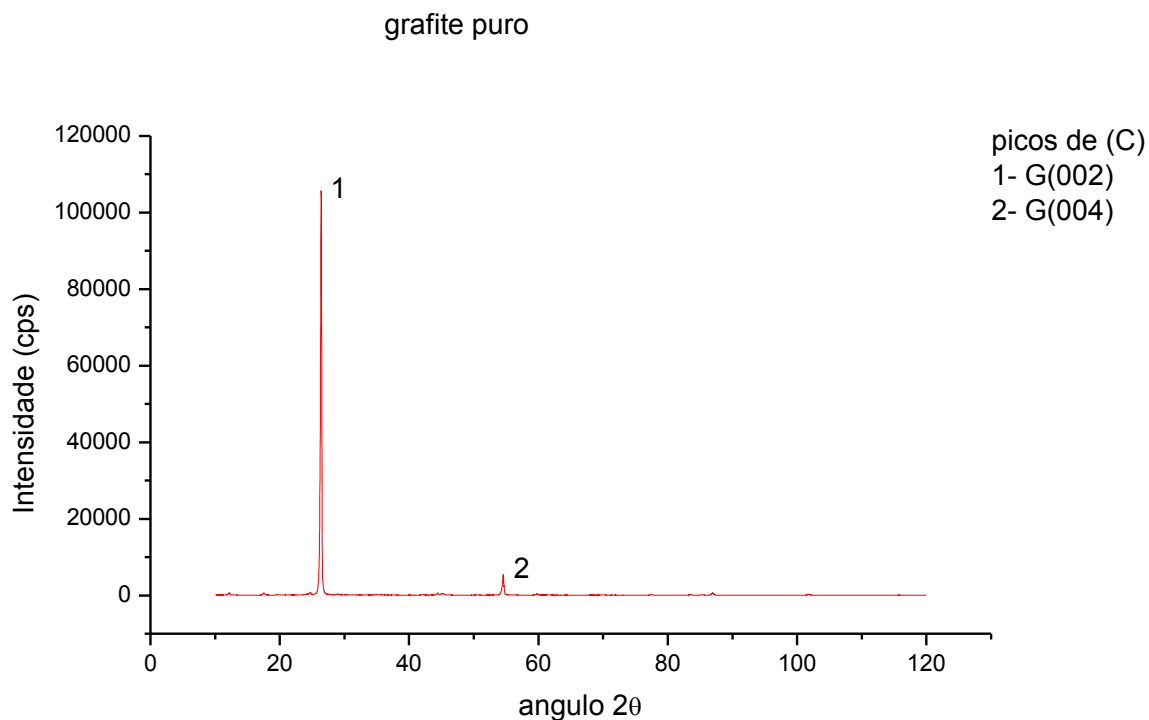


Figura 4.63 - Difratoograma do produto da reação utilizando HPA no grafite puro.

Apesar do difratograma mostrar a presença de apenas carbono grafite na amostra, o que significaria a não interação do heteropoliácido com o grafite, a diferença de peso inicial e final, mostra que pode ter ocorrido uma migração dos metais do HPA para os espaços interplanares do grafite, deixando o peso final maior que o inicial.

Para verificar a atuação do heteropoliácido com a liga pura novos experimentos foram realizados aplicando o mesmo na liga Ni-Mn pura. Após análise por DRX, gerou-se o difratograma apresentado na Figura 4.64.

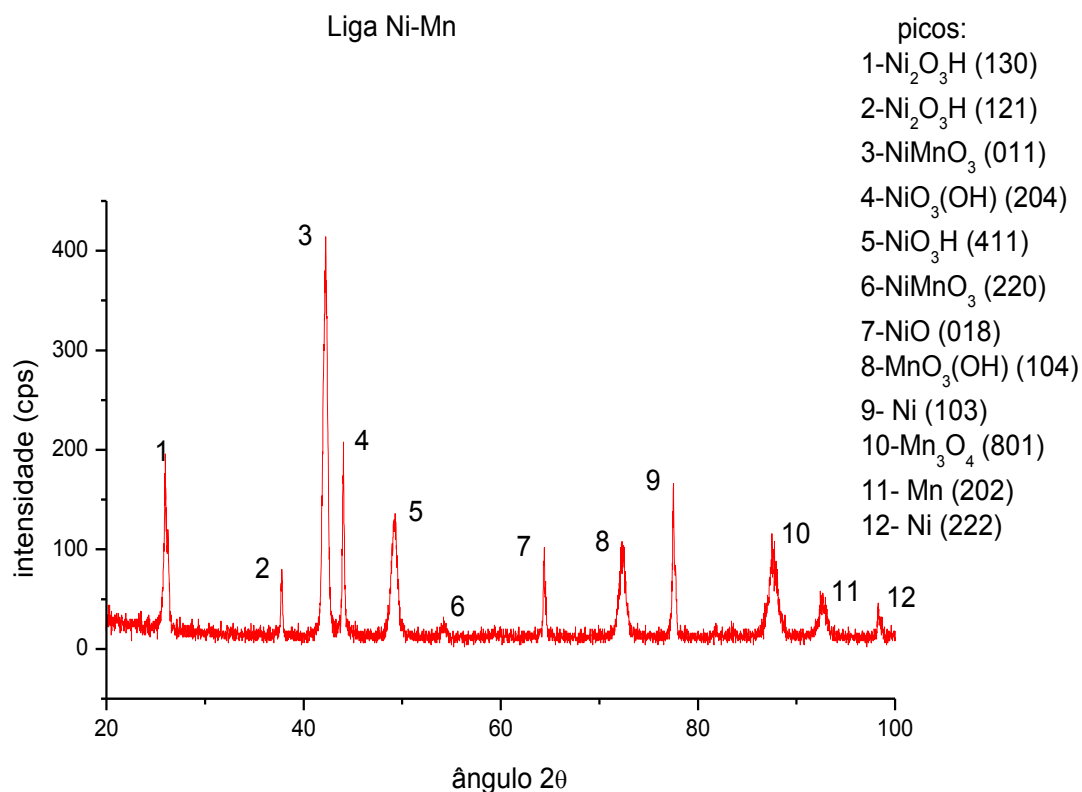


Figura 4.64 - Difratoograma da reação utilizando HPA na liga Ni-Mn.

Este difratograma mostra que na utilização do heteropoliácido com a liga pura ocorre reações formando compostos à base de Níquel (Ni) e Manganês (Mn), que sofreram oxidação, hidroxilação ou permaneceram na forma metálica, sem a formação de compostos a base dos elementos formadores do HPA (fósforo (P), Vanádio (V), Molibdênio (Mo)), indicadores que possibilitam afirmar a interação do heteropoliácido como catalisador.

4.8 – Obtenção e análise do modelo matemático

Conforme descrito na metodologia, para a obtenção do modelo matemático, foi utilizado o programa Modreg. A análise do modelo inicia-se pela avaliação do gráfico gerado pela diferença entre os valores calculados pelo modelo e os valores experimentais. Este gráfico está apresentado na Figura 4.65. Segundo dados da literatura especializada (Barros, 1995), para que o modelo possa ser considerado como qualitativamente ajustado, essa diferença. Deve gerar um gráfico com pontos aleatoriamente distribuídos.

Essa condição é perfeitamente atendida conforme pode ser constatado na Figura 4.65.

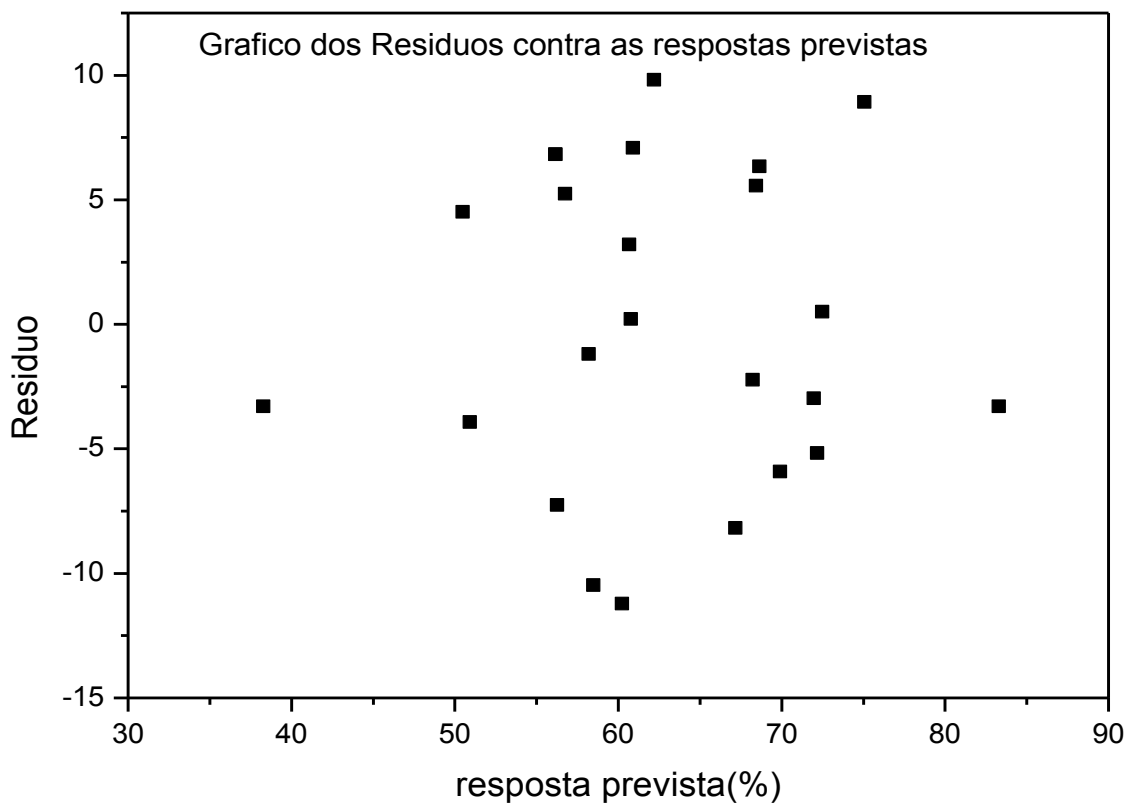


Figura 4.65 – Distribuição dos resíduos em função da resposta prevista

A etapa seguinte consiste na análise da variância e cálculo do erro experimental para obtenção dos coeficientes das variáveis. Estas etapas são feitas a partir dos dados mostrados na Tabela 4.5

Tabela 4.5 – Análise da variância

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Media Quadrática	Teste F
Regressão	2120.1000	14	151.4357	1.4827
Resíduos	919.2334	9	102,1370	
Falta de ajuste	914.7334	8	114.3417	25.4093
Erro Puro	4.5000	1	4.5000	
Máxima de variância explicável = 99,8519				

De acordo com a Tabela 4.5 o modelo é adequado e estatisticamente significativo. Para um nível de confiabilidade de 95%, obteve-se 99,85% para a máxima variância explicável.

Após os cálculos descritos na metodologia, obteve-se o modelo geral que descreve o processo de purificação proposto:

$$Z = 60,78 + 4,25x_1 + 3,49x_2 - 2,12x_3 + 1,12x_4 + 11,81x_1^2 + 3,2393x_3^2 - 12,4878x_4^2 - 1,5905x_1x_4 + 2,8666x_2x_3 + 1,9974x_2x_4$$

O objetivo deste modelo consiste em fornecer mapas empíricos ou gráficos de contorno. Estes mapas ilustram a forma pela qual os fatores, que podem ser controlados pelo pesquisador, influenciam a variável resposta. Conforme pode ser observado o modelo apresenta quatro variáveis. Para a construção das superfícies de resposta e dos gráficos das curvas de nível, é necessário que se fixem dois dos fatores. Para facilitar a análise inicialmente foi arbitrado que X_1 (conc. HPA) e X_2 (relação solvente) fossem fixados no nível médio (0). Assim, substituindo os valores de X_1 e X_2 por zero obtém-se a seguinte equação:

$$Z = 60,78 - 2,12x_3 + 1,12x_4 + 3,24x_3^2 - 12,48x_4^2$$

As curvas de nível e a superfície gerada por esta equação estão apresentadas nas figuras 4.66 e 4.67.

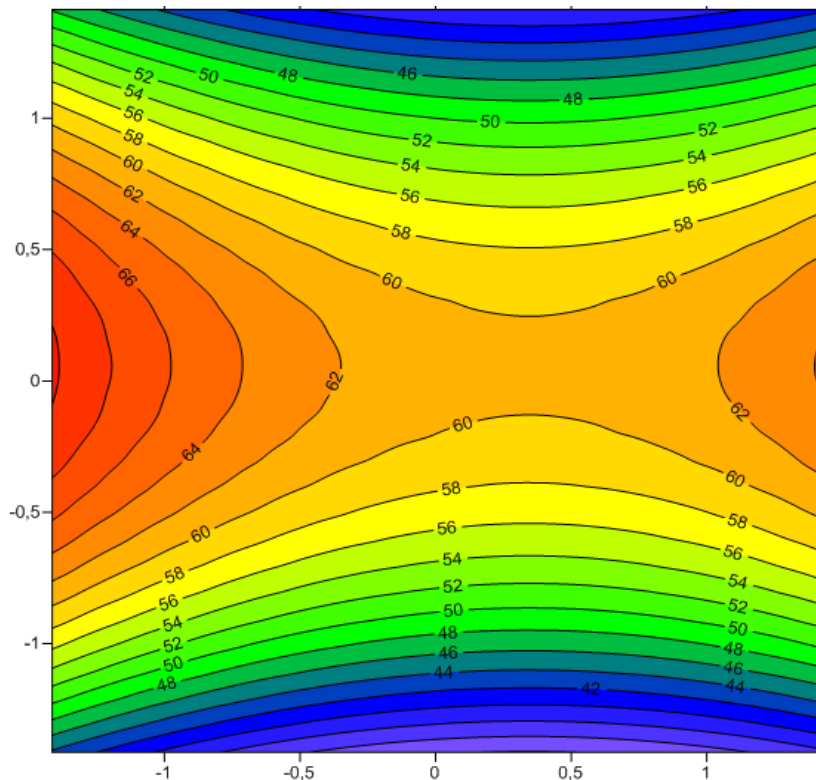


Figura 4.66 – Curvas de nível geradas para X_1 e X_2 fixos no nível médio (0).

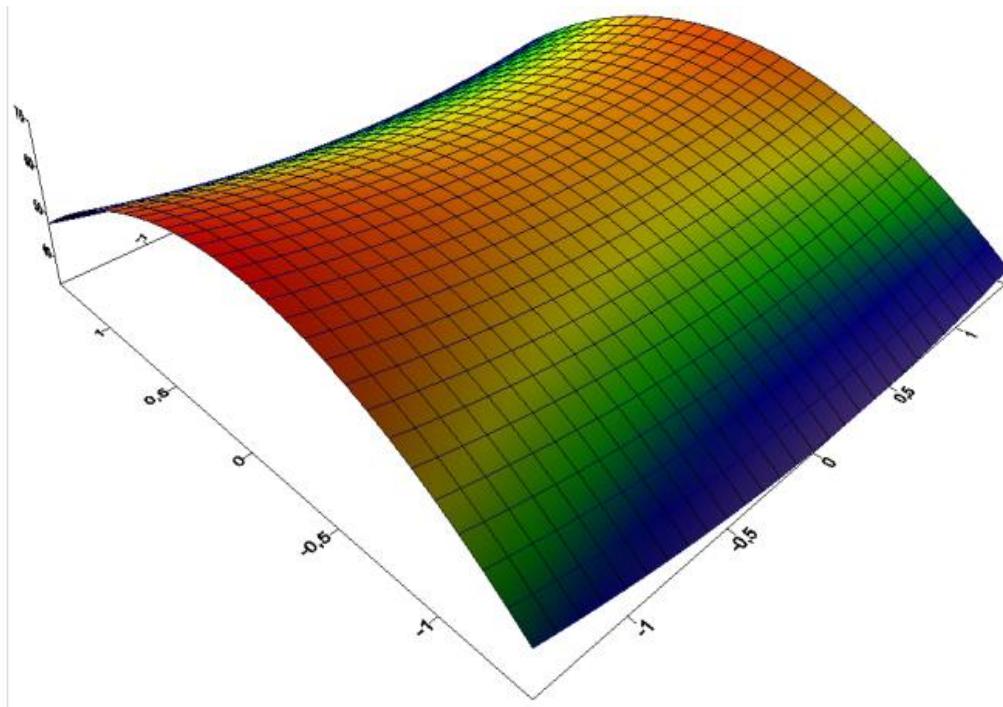


Figura 4.67 – Superfície gerada para para X_1 e X_2 fixos no nível médio (0).

O mesmo procedimento foi feito fixando para X_3 (massa do aglomerado) e X_4 (tempo de duração do processo) fixos no nível médio (0). A equação obtida esta apresentada a seguir, sendo as curvas de nível e a superfície gerada mostradas nas figuras 4.68 e 4.69, respectivamente.

$$Z = 60,78 + 4,25x_1 + 3,49x_2 + 11,81x_1x_2$$

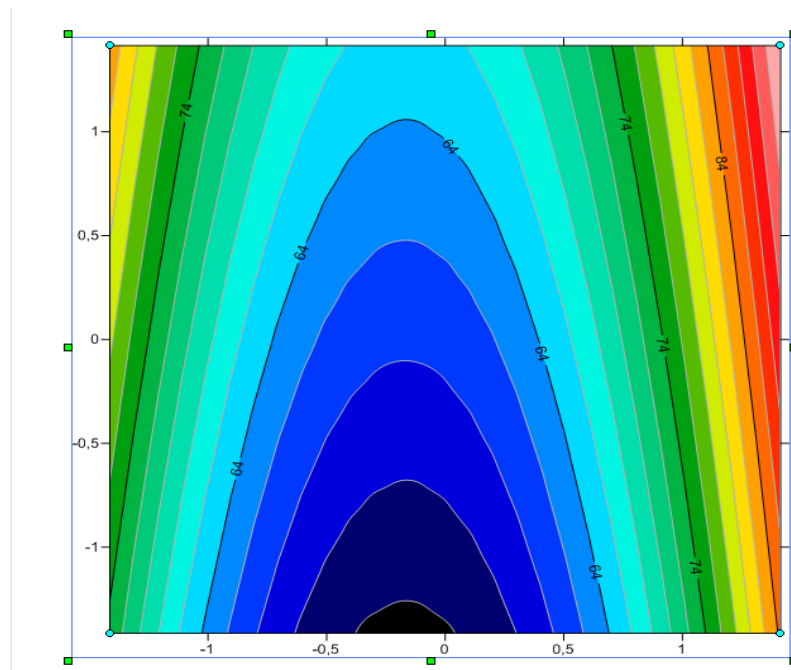


Figura 4.68 - Curvas de nível geradas para X_3 e X_4 fixos no nível médio (0).

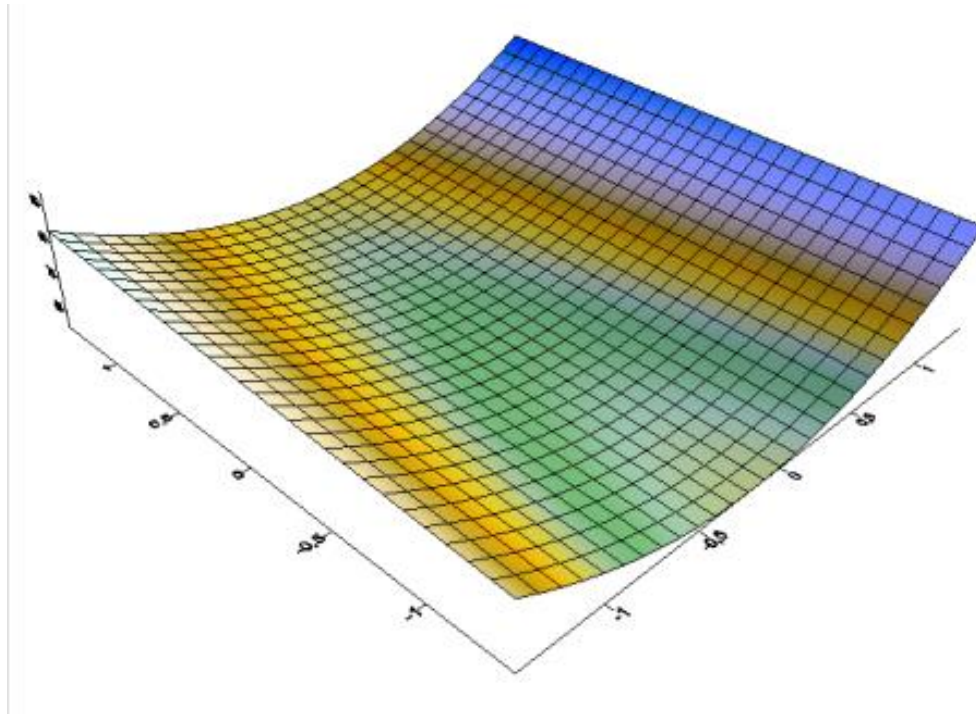


Figura 4.69 - Superfície gerada para X_3 e X_4 fixos no nível médio (0).

Da análise dos gráficos apresentados nas Figuras 4.68 e 4.69, segue que várias combinações, dentro do intervalo estudado, podem ser extraídas para otimizar o processo:

1. Pode-se utilizar o tempo mínimo (4h) com quantidade mínima de aglomerado (0,5g) para concentração e solvente no nível médio. Essa combinação pode gerar um rendimento máximo em torno de 70%.
2. Utilizando-se todos os fatores no nível médio, obtém-se um rendimento máximo de 60,78%.
3. Para tempo médio (9h) e massa de grafite no nível médio (2g) obtém-se, para as maiores concentrações do heteropoliácido ($(3 \times 10^2 \text{ M/L})$) o rendimento pode chegar a 100%.

Assim, diante deste contexto, pode-se inferir que a melhor condição para o uso do método proposto a combinação 3 é a mais indicada.

Capítulo 5 – Conclusão

Foi possível concluir que em 91% dos experimentos obteve-se diamantes com as superfícies completamente limpas, utilizando o método proposto nas diferentes faixas de atuação das variáveis : concentração de HPAs, relação de solvente, massa de aglomerado e tempo de duração do processo.

Foi verificado que o heteropoliácido não reage com o grafite residual.

Foi comprovado a interação do heteropoliácido com a liga metálica.

Foi confirmado a possibilidade de reuso da solução inicial em sete vezes, provando que o heteropoliácido pode ser utilizado em varias aplicações para purificação.

Foi desenvolvido um modelo matemático que descreveu, em termos estatisticamente significativos o processo proposto. A partir dele pode-se concluir as melhores condições foram para tempo médio (9h) e massa de grafite no nível médio (2g) e para as maiores concentrações do heteropoliácido (3×10^2) o rendimento pode chegar a 100%.

Foi possível concluir que o grafite residual oriundo da purificação utilizando heteropoliácido pode ser reutilizado como matéria prima para nova de síntese de diamante.

Os diamantes obtidos a partir do grafite residual possuem características distintas, em comparação com os diamantes obtidos a partir do grafite inicial, tais como morfologia melhorada e coloração mais clara.

5.1- Sugestões para Trabalhos Futuros

- ✓ Avaliação da eficiência do método proposto em diamantes obtidos a partir de outros sistemas, tais como Fe-Ni-C; Fe-Co-C, Fe-Cu-C e outros.
- ✓ Estudar a cinética e o mecanismo do processo de purificação a partir de heteropoliácidos.
- ✓ Estudo das propriedades físico-químicas dos diamantes sintetizado a partir dos resíduos da purificação.

Capítulo 6 – Referências Bibliográficas

- Anastas, P. T. e Warner, (1998). *J. C. Green Chemistry: Theory and practice*, Oxford, Nova York.
- Almada, Felipe de Castro, (2009) *Estudos e Implementação de métodos de Purificação de diamantes Sintéticos Ambientalmente corretos no setor de materiais superduros – Universidade estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro- UENF. LAMAV [RJ: s.n].*
- Almeida, Luciana Lezira Pereira; (2012). *Desenvolvimento de matrizes metálicas no sistema Ni-Fe-Cu-Sn com aditivos para aplicação em serras de corte de rochas ornamentais*, x, 151 f.: il. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF. LAMAV [RJ: s.n],
- Arason, S. S. Lemont and J. Weiner. *J. Inorg. Chem.* 10 6 (1971), p. 1296.
- Azevedo, A. F., Ferreira, N. G. (2005). *Nanodiamond films for applications in aeronautics and space technology. New Chemical*, v. 29: 133-134.
- Bradley, R.S. *Synthetic diamond. In the Manufactured Carbon* by H.W. Davison et al. Pergamon Press – Oxiford, (1966) pp103.
- Bezrukov, G. N. et al. (1979) *Phase equilibrium (transformations) under high P-T parameters. The Properties of Diamond.* Edited by E.Field.- Academic Press. London, p. 403-424.
- Bovenkerk, H.P., Bundy, F.P., Hall, H.J., Strong, H.M. e Wentorf, R.H. (1959) *Preparation of diamond. Nature* 184, p. 1094-1098.
- Bruns, R.E.; Barros Neto, B.; Scarminio, I.S. (1995). “ *Planejamentos e otimizações de experimentos*, Campinas, editora da Unicamp, 1 edição.
- Bundy F. P. (1989) *Behavior of elemental carbon upto very high temperatures and pressures. High Pressure Science and Technology. Proceedings of the XI AIRAPT International Conference, Kiev, v.1, p. 326-332.*
- Bundy, F.P., Hall, H.J., Strong, H.M. and Wentorf, R.H. *Man – diamonds. Nature*, 176,(1955) pp 51-54.
- Cannon, P., Colin, E. T. (1965) *In GM Schwab (Ed) Reactivity of Solids*, 362p.

- Cardoso, L. A.M., Gomes Júnior, W. A., Gonzaga, A. R. E., Aguiar, L. M. G. e Andrade, H. M. C., (2004) Friedel-Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over sílica-supported heteropolyphosphotungstic acid (HPW/SiO₂), J. Mol. Catal. A:Chemical, v. 209, p. 189-197.
- Chemical Reviews, 1998, vol. 98, No. 1, 1 – 389.
- Choudhary, D., Bellare, J. (2000) Manufacture gem quality diamond: a review. Ceramics International, n.6, p. 73 – 83.
- Corma, A., (1995) Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions, Chem. Review, v. 95, p. 559-614,
- Departamento Nacional de produção Mineral (DNPM), Sumario mineral. Economia Mimeral. Estatistica Mineral – Brasil. Brasilia.Ed. Ed Departamento de produção Miral. Ed. ISSN0101 2053, CDU 338.622(81) “1995” (058), Cdd 338.2998105, (2003) pp 60-61.
- D’ Evelyn, M. P., Industrial Diamond- Technical Information Series. GE Superabrasives Report Number LFN 2001-17, (2001) pp.3.
- Epifanov, V. I., Pesina, A. Ya., Zycov, L. V. (1971) Tecnologia do Tratamento dos Diamantes. Ed. Nauka, Moscou, p.80
- Field, J. E. (1992) The properties of natural and synthetic diamond. Ed. London, p. 597-598.
- Field, J.E. (1979). “Properties of Diamond”. Akad. Press. Londres, pp. 674.
- Ferreira, D. F. G. de C.,(2014) Sínteses de diamantes no sistema Ni-Mn-C dopados com Carbonato de Cálcio via altas pressões e altas temperaturas. Dissertação de Mestrado no curso de engenharia e ciência dos materiais UENF. Campos dos Goytacazes.
- Ferreira, N. G. et al., (2002). Electrochemical activity of boron-doped diamond electrodes grown on carbon fiber cloths. Diamond and Related Materials, v. 11: 657-661.
- Gary, A.A. Putyatin, I.V. Nikolaskaya and Ya.A. Kalashnikov, Chemical methods for the separation of diamonds from synthesis products,. Sverkhverd Mater. Mosk Moscow 1 (1982), p. 101 (em Russo) .
- Gomes Júnior, W. A., Cruz, A. P. S., Cardoso, L. A. M., Gonzaga, A. R.E., Nery, M. S., Aguiar, L. M. G. e Andrade, H. M. C., Acilação Friedel-Crafts do

2-metoxinaftaleno com anidrido acético utilizando o ácido dodecafosfotúngstico (HPW) como catalisador, 26ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, CT016, Poços de Caldas-MG, 2003.

- Greenwood N.N and A. Earnshaw. (1997), Chemistry of the Elements (2nd ed.), Butherworth-Heinemann Publishers , p. 645.
- Hall, H., T. (1964). High pressure temperature apparatus, Conference on Metallurgy at High Pressure, (1964) pp. 133-179.
- Inovação tecnológica.com.br/noticia.php?artigo=0101160040516 acesso 22/03/ 2011
- Jessup, R. S., Rossini, F. D. (1938) Synthetic Diamond. Journal Research Nat. Bur., n.21, p.491n.21, p.49
- Keita, B. L. Lando; Activation of electrode surface/ application to the electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction, J. Electroanal. chem; 191 (1995) 411.
- Kindlein, W.Jr. (1999). “Obtenção e Caracterização de Pó de Diamante Sintético por Altas Pressões”. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais. PPGEM. (1999) pp. 9-18.
- Kirch, Herlmut . Mineralogia aplicada para engenheiros, estudantes, traduzido pelo prof. Rui ribeiro Franco. Sao Paulo. Poligono, ed da universidade de São Paulo, 1972.
- Konstanty, J. (2003).”Factors affectina Diamond Retention in Stone Sawblade segments”. V 250-pp13-20-2003.
- Kozhevnikov, I.V (1987) “Advances in catalysis by Heteropolyacids”, Russ. Chem. Rev 56,811.
- Kozhevnikov, I. V., (2002) Catalysts for fine chemical synthesis: Catalysis by polyoxometalates, v. 2, Wiley, Chichester-England.
- Koz'menko, O. A., Vins, V. G., (2009). Métodos de purificação completa de diamantes. Laboratoriya. Diagnostika materialov, Zavodskaya vol. 45, No. 14, pp 30-31.
- Leipunskii, O.I. (1939) Sobre diamantes artificiais ., Juspekhi khimii, vol.8, PP. 1519.(em Russo).

- Lévy-Clément, C. et al., (2003). Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated wastewater. *Diamond and Related Materials*, v. 12:606-612.
- Mantel, C.L., (1969) *Carbon and Graphite hand book*. Interscience Publishers, USA, pp 670-690.
- Marcelino. C. H. M, Skury,A.L.D, Passoni, Luis César. Heteropoliácido; (2007). Aplicado a Processo Catalítico para Purificação de Diamantes Sintéticos. 29º reunião da sociedade brasileira de Química (SBQ), 2007.
- Marcelino, Carlos Henrique Mendes (2011) Aplicação de processo oxidativo catalítico na purificação de diamantes. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.
- Misono M., (2000). Acid catalysts for clean production. *Green aspects of heteropoliácids catalysts*, *Surf. Chem. and Catal*, v.3, p. 471-475, 2000.
- Misono, M., (1987) “heterogeneous catalysis by Heteropoly compounds of Molibdenum and Tungsten “, *catal. Rev.Sci. Eng.*, 29 (1987) 269.
- Niedblaska, A. (1990 a) Investigation of the Process of Diamond Formation. *High Pressure Research. International Journal*, n. 5, p. 708. Niedblaska, A. (1990 b) In *Science and Technology of New Diamond*. KTK Scientific Publishers, edited by S. Saito, M. Yoshikawa M, O. Fukunaga, Tokyo, 229 p.
- Niemann, T. et al., (2008). Image quality in conventional lumbar spine radiography evaluation using the post-processing tool Diamond View. *European Journal of Radiology*.
- Nogueira, P. P. (2005). Avaliação da espessura da camada híbrida em dentes decíduos preparados com ponta diamantada, broca carbide e ponta CVD para ultra-som utilizando sistema adesivo autocondicionante. Tese (Mestrado em Dentística) – Taubaté – SP, Universidade de Taubaté – UNITAU, 65p.
- Oliveira, L., J., Bobrovnitchii, G., S., Filgueira, M., (2007). Processing and characterization of impregnated diamond cutting tools using a ferrous metal matrix. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 25,pp. 328-335.

- Oliveira, S. S. S., (2010). Obtenção de Diamantes no sistema Ni-Mn-C Dopados com Zinco via Aplicação de Altas Pressões e Altas Temperaturas. Tese de Doutorado em engenharia e ciência dos mate. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, [RJ : s. n].
- Padrões JCPDS (2006). CD-ROM
- Palatnik, L. S., Gladkikh, L. I. (1972) Mechanism of Structural Transformation in Carbon-Metal System. Sov Physic-Doklady. V.16, n.9, 763p
- Passoni, L. C. (1998). oxidação catalítica direta de benzeno a fenol utilizando paládio e heteropoliácido / Tese de doutorado – universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. [SP : s. n].
- Petrova, N. I, (1987). “Base físico-químico para extração dos diamantes do produto de síntese por sais fundidos”. Síntese dos minerais, Editora Nedra, Urss.(em Russo)
- Petterson, L., Andersson, I., Selling, A., Grate J.H; “ characterization of the isomeric Keggin Decamolybdodivanadophosphato ions in Aqueous solution by ^{31}P and ^{51}V NMR”, inorg. Chem., 33 (1994) 982.
- Pleskov, Y. V. et al., (1998). Synthetic semiconductor diamond electrodes: The comparative study of the electrochemical behaviour of polycrystalline and single crystal boron doped films. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 455: 139-146.
- Polotebnova, N. A., Cheu, N. V., Kal'nibolotskaya V. V., properties of vanadomolybdophosphoric Acids with varying concentration of Molybdenum and vanadium', Russ. J. Inorg. Chem; 18 (1973) 216.
- Pouryousefi Dargah, Fatemah (2015)., Development of On-Line Analytical Technique for Determination of Composition of CO₂-Loaded Formulated Amine Solvents Based on the Liquid Thermo physical Properties for a Post-Combustion CO₂ Capture Process., <http://ourspace.uregina.ca:8080/handle/10297/5815> acesso: 25/09/2015
- Putyatin A.A, I.V. Nikolaskaya and Ya.A. Kalashnikov, Chemical methods for the separation of diamonds from synthesis products,. Sverkhverd Mater. 1 (1982), p. 101 (em Russo).

- Rodrigues, Q.F.S.F; (2011). Estudo do processo de síntese de diamantes utilizando o sistema Ni-Mn-C com adição de ferro / dissertação de mestrado em engenharia e ciência dos materiais– UENF-LAMAV. [RJ:93].
- Ron Abramshe, (2009). Effective cleaning methods and best practices of synthetic industrial diamond. Saint Gobain, www.warrenamplex.com.
- Ruff, O. (1917) “Über de Bildung Von Diamantes”. Z. Anorg. Chem., 6, BD9, n.2, pp73-104.
- Schwegler, M. A., Jansen H.M., van Veldhuizen R.J.J., van Bekkum, H. Recent (1987-1993) developments in heteropolyacid catalysts in acid catalyzed reactions and oxidation catalysis”, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* (1994).
- Sideris Junior, Apóstolos Jean. (2013). Obtenção e caracterização de compósitos diamantados para aplicação em serras de corte de gnaisses. Tese Doutorado, UENF-. 170.:il.
- Skury A.L.D., (2001) ”Estudos de parâmetros do processo de formação doa diamantes e elaboração de procedimento experimental para produção a parti de grafites nacionais no sistema Ni–Mn-C” tese de doutorado. Univesidade estadual do Note Fluminense, 226.
- Skury,A.L.D; Bobrovnitchii, G.S;Monteiro, S.N.. (2004) *Diamond and Related Materials*, 13, 9, P 1638-1644.
- Skury,A.L.D; Bobrovnitchii, G.S; Monteiro, S.N.. (2004) the role of the ‘graphitation degree’ on the high pressure- high temperature Diamond syntheses. *Diamond and Related Materials*, , 12, pp1999- 2002.
- Smith, R. N. (1990) *User’s Guide to Industrial Diamonds*.
- Sonin, V. M., *et al.* (1988) Temperatura mínima de síntese do diamante nos sistemas metal carbono. *Izvestia na URSS. Ser Neoganitcheskie Materialy*. V. 24, n. 5, p. 743-746.
- Spain, I. L., Paauwe, J. (1977) *High Pressure Technology: Application and Process*. Ed. Marcel Dekker Inc. New York and Basel, v. 2, p.125-433.
- Song, I.K. M.A. Barteau /*Journalof molecular catalysis A: chemical* 212 (2004) 229-236.

- Sque, S. (2003) Structure of diamond. University of Exeter; <http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/sque/diamond/structure> em 02/02/10.
- Strong, H.M. (1963) Catalytic Effects in the Transformation of Graphite to Diamond. *Journal Chem. Phys.* V. 39, 2057p.
- Sumiya, H. Nakamoto, Y., Shimizu, K., Irifune, T., Yagi, T., (2007). Special Issue of the Review of High Pressure Science and Technology, vol. 17, p. 14.
- Tsigdinos, A.G. Heteropoly compounds of molybdenum e tungsten, *top. Curr.chem.*, 76 (1978) 1.
- Turkevich, V. Z. (2002). "Phase diagrams and synthesis of diamond." *International Journal Pressure Research*.
- Ulrich, R. O. (1930) Study on Growth Grains of Diamond with High Quality under HPHT. *Science Bulletin*, n.7, p. 21 – 35.
- Vereschagin, L. F., Yakovlev, E. N., Buchnev, L. M. (1977) Conditions for the thermodynamic-equilibrium of diamond with carbon materials. *High Temperature and High Pressure*, n. 15, p. 268 – 272.
- Wang, Q. S., Hua, Y., Shong, C., 2004. Improvement of resin-bonded diamond abrasive products. *Diamond & Abrasives Engineering* 4, 25-30.
- Wentorf, R.H. (1965) *Advances In Chemical Physics Iv. Interscience. Diamond Synthesis.* New York, p. 365,.
- <http://www.oviedo.es/personales/carbon/curiosidades/diamantes.htm> acesso em 20/06/2012