



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Inversão de fase modificada aplicada à produção de membranas de
 $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ em molde impresso em 3D**

Thiago Winicio Rocha Lima

Orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Camila Pacelly Brandão de Araújo

Natal/RN

Junho/2025

Thiago Winicio Rocha Lima

Inversão de fase modificada aplicada à produção de membranas de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$
em molde impresso em 3D

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza e Co-orientado pela Prof.^a Dr.^a Camila Pacelly Brandão de Araújo.

Natal /RN
Junho/2025

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Horácio Nicolas Solimo - - Engenharia Química -
EQ - CT

Lima, Thiago Winicio Rocha.

Inversão de fase modificada aplicada à produção de membranas de $Ce_2(WO_4)_3$ em molde impresso em 3D / Thiago Winicio Rocha Lima. - Natal: UFRN, 2025.

122f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, RN, 2025.

Orientação: Carlson Pereira de Souza.

Coorientação: Camila Pacelly Brandão de Araújo.

1. Tungstato de cério - dissertação. 2. Molde impresso 3D - dissertação. 3. Membrana tubular helicoidal - dissertação. I. Souza, Carlson Pereira de. II. Araújo, Camila Pacelly Brandão de. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 549.76

Thiago Winicio Rocha Lima

Inversão de fase modificada aplicada à produção de membranas de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ em molde impresso em 3D.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química pela UFRN, sob a orientação do Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza e Co-orientado pela Prof.^a Dr.^a Camila Pacelly Brandão de Araújo.

Aprovado em 17 de junho de 2025

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza
Orientador – UFRN

Prof.^a Dr.^a Camila Pacelly Brandão de Araújo
Co-orientadora – UFRN

Prof.^a Dr. Osvaldo Chiavone Filho
Examinador Interno – UFRN

Dr.^a Liana Franco Padilha
Examinadora Externa ao Programa – UFRN

Dr.^a Maitê Medeiros de Santana e Silva
Examinadora Externa à Instituição

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Maria de Fátima Lima (ex-doméstica) e Francisco das Chagas Lima (pescador e operador de salina aposentado), por serem meus exemplos de consciência de classe, de integridade, de luta e meus motivadores para que buscasse a mudança de nossa realidade. Aos meus irmãos, Sirlene Lima dos Santos e Francisco Sandro Lima, por terem sido meus cuidadores na infância, pelo amor, pelas orações e torcida pelo nosso sucesso. E ao meu esposo, Francisco Cavalcanti, por todo o amor e compreensão. Esta realização exigiu de mim muito comprometimento, esforço e superação... e com carinho e gratidão o dedico a vocês.

AGRADECIMENTOS

Tenho um coração imensamente grato pelo dom da vida e pela saúde. Ao Criador do Universo, pela nossa concepção e evolução biológica, intelectual e espiritual... pelas boas vibrações, energias, sentimentos e pensamentos que me atraem conquistas e realizações como esta.

À coordenação do PPGEQ, agradeço por ter aberto a possibilidade de áreas afins concorrerem à vaga de mestrado em engenharia química e logo me proporcionado essa expansão de conhecimento, desenvolvimento e realização pessoal.

Agradeço imensamente a todos que, com suas colaborações, conhecimentos e técnicas, tornaram possível a realização deste trabalho. Cada contribuição, por menor que pareça, foi fundamental para o seu sucesso.

A todos os Professores que me lecionaram os componentes obrigatórios do programa, devo meu agradecimento, pois foram essenciais para minha integração na engenharia química. Principalmente, à Prof.^a Dr.^a Camila Araújo, em fenômenos de transporte; ao Prof. Dr. Osvaldo Chiavone, em termodinâmica química; e ao Prof. Dr. Domingos Fabiano Souza, de métodos matemáticos em engenharia química.

Gostaria de expressar minha gratidão aos meus orientadores Prof. Dr. Carlson Souza e a Prof.^a Dr.^a Camila Araújo. Desde o convite para conhecer e participar da linha de pesquisa do LAMNRC, o compartilhamento de experiências em pesquisa e escrita acadêmica, o suporte no diligenciamento dos recursos necessários, até o encorajamento para atender aos prazos do programa, que me fizeram superar as dificuldades em conciliar o meu regime de trabalho e carreira, de autocuidado e bem-estar com os estudos e compromissos de um pós-graduando.

Sou grato ao Prof. Dr. André Moriyama, pela atenção e iluminação em dirimir dúvidas acerca da síntese de materiais e seus ensinamentos em softwares de caracterização.

A toda turma dos pós-graduandos e da iniciação científica do LAMNRC. Especialmente aos meus amigos, a doutoranda Ila Gabriele Azevedo e o mestrando Lucas Franklin Lima, pela ajuda recíproca, pelo compartilhamento de ideias de melhorias em nossas pesquisas, pelo acolhimento e busca conjunta de soluções em momentos de adversidades.

Aos meus companheiros ingressantes de 2023.1 do PPGEQ, Gabriel Lago, Bruna Félix e Alliny Lima e a doutoranda Rita Silva, muito obrigado pela troca de conhecimento, a parceria nos grupos de trabalho e pela amizade.

Aos laboratórios da UFRN que deram suporte na execução em algumas etapas deste trabalho, como na caracterização de amostras e outros processos unitários. Obrigado ao

LABPMOL, LAMTRE, LABCIM, DEMAT, NUPPRAR, LAPFIMC e LMCME.

Agradeço a parceria das empresas distribuidoras Master Polymers e SYENSQO pelo fornecimento dos polímeros, e da empresa VOI3D LTDA pela ajuda na modelagem em 3D.

A todos minha família e familiares que tiveram votos sinceros nas minhas conquistas.

Por fim, agradeço substancialmente a minha amada mãe, Maria de Fátima Lima, pelas orações e preces em prol de nossa proteção e vitórias. A sua fé move-nos além-mar.

“Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade, sendo nosso dever particular ajudar aqueles a quem pensamos que podemos ser mais úteis.”

Marie Curie

RESUMO

As mudanças climáticas causadas pelas emissões de gases do efeito estufa (GEE) já afetam diversas regiões do planeta, manifestando-se em eventos extremos. O gás metano (CH_4) destaca-se devido ao seu alto potencial de aquecimento no curto prazo, o que exige pesquisa e investimento em tecnologias de remoção diretamente nas fontes de emissões. Há estudos acerca do desenvolvimento de reatores de membranas cerâmicas catalíticas (e.g. perovskitas, tungstatos) para conversão do metano em produtos como o gás de síntese ($\text{CO}+\text{H}_2$), insumo de outras cadeias produtivas e de energia. Embora haja avanços, para desenvolver membranas de conformações inovadoras são necessárias mais investigações, pois a geometria da membrana desempenha um papel crucial na eficiência dos processos que envolvam a separação de gases. Este trabalho propôs a produção e caracterização de membranas cerâmicas densas em forma de disco e tubular helicoidal de tungstato de cério ($\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$). Este foi sintetizado através do método de complexação combinada EDTA-Citrato, tipo sol-gel. Obteve-se o precursor de tungstênio (WO_3) através da lixiviação ácida do concentrado de scheelita, minério de tungstênio. O processo de fabricação das membranas envolveu a fundição por inversão de fase, na qual foram testados os polímeros polissulfona (PSU), polietersulfona (PESU ou PES), polietersulfona com fibra de vidro (PES+f) e polifenilsulfona (PPSU) em molde projetado e impresso em 3D. O precursor WO_3 e o pó cerâmico de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ foram caracterizados pelas técnicas de fluorescência de raios X (FRX), que reportou as proporções elementares; de difração de raios X (DRX), que confirmou as fases desejadas com picos indexados às cartas padrão ICSD 050727 e ICSD 401920; e de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que mostrou as fotomicrografias com morfologias características desses materiais. O PES em pó apresentou melhor solubilidade em NMP num tempo de 20 min e temperatura de 25 °C. A conformação das membranas verdes em geometria em disco e em tubo helicoidal verdes foram obtidas com o *slurry* de 72% de carga cerâmica de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$. A análise termogravimétrica e avaliação dilatométrica determinaram a temperatura de queima do polímero PES, na faixa de 600 °C, e o patamar de sinterização das membranas de 1.000°C por 7 h. As membranas sinterizadas apresentaram assimetria desejada com boa densificação no fundo e poros superficiais e boa distribuição dos elementos. Os resultados destacam o potencial do material para aplicações assimétricas, dependendo de otimizações em geometrias tubulares para melhorar a estabilidade mecânica e teste de permeabilidade ao oxigênio e de conversão do metano num reator de membrana.

Palavras-chave: Membrana tubular helicoidal, molde impresso 3D, tungstato de cério.

ABSTRACT

Climate change driven by greenhouse gas (GHG) emissions is already impacting regions worldwide, manifesting through extreme weather events. Methane (CH_4) stands out due to its high short-term warming potential, necessitating research and investment in technologies for direct removal at emission sources. Studies have explored catalytic ceramic membrane reactors (e.g., perovskites, tungstates) to convert methane into syngas ($\text{CO}+\text{H}_2$), a feedstock for industrial and energy applications. Despite progress, further investigations into innovative membrane geometries are critical, as geometry plays a crucial role in gas separation efficiency. This study developed and characterized dense ceramic membranes of cerium tungstate ($\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$) in disk and helical tubular configurations. $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ was synthesized via the EDTA-Citrate sol-gel complexation method. A tungsten precursor (WO_3) was obtained through acid leaching of scheelite concentrate (a tungsten ore). Phase inversion casting was employed, testing polysulfone (PSU), polyethersulfone (PES), glass fiber-reinforced PES (PES+f), and polyphenylsulfone (PPSU) polymers in a custom 3D-printed mold. WO_3 and $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ powders were characterized by X-ray fluorescence (XRF) for elemental composition, X-ray diffraction (XRD) confirming phases via ICSD 050727 and 401920 reference patterns, and scanning electron microscopy (SEM) revealing material morphologies. PES powder exhibited optimal solubility in NMP at 25°C (20 min). Green membranes (disk and helical tube) were formed using a slurry with 72% ceramic loading. Thermogravimetric and dilatometric analyses determined polymer burn-off at 600°C and sintering at $1,000^\circ\text{C}$ for 7 h. Sintered membranes displayed desired asymmetry, with dense bases, surface pores and a good uniform element distribution. Results underscore the material's potential for asymmetric applications, contingent on optimizing tubular geometries for mechanical stability and testing oxygen permeability and methane conversion in membrane reactors.

Keywords: Helical tubular dead-end membrane, 3D printed mold, cerium tungstate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de diferentes estágios do processo sol-gel: do precursor ao produto.	27
Figura 2 – Coordenação comum do ligante EDTA com metais.....	28
Figura 3 – Possibilidade de coordenação tridentado citrato-metal.....	28
Figura 4 – Fluxograma da síntese pelo método de complexação combinado EDTA-Citrato...29	
Figura 5 – Curvas TG/DTG para a decomposição do precursor xerogel de $Ce_2(WO_4)_3$ em diferentes taxas de aquecimento (2,5 e 10 °C.min ⁻¹).....	30
Figura 6 - Esquema de um reator de membrana catalítica com permeado.....	31
Figura 7 – Etapas da interação de permeação O ₂ -Óxido.....	32
Figura 8 – Vantagens do reator de membrana tubular helicoidal.....	34
Figura 9 – Índice de mistura vs Re comparando microcanal helicoidal (dc= 1,5 mm, p= 15 mm, di= 1,0 mm) com comprimento equivalente de canal reto. E distribuição da concentração de oxigênio de saída em Re = 100.....	34
Figura 10 – (A) Diagrama de fases de sistema ternário polímero-solvente-não solvente a temperatura fixa, relevante para o processo NIPS. Possibilidade de cinco regiões diferentes: líquido homogêneo (I), coexistência líquido-líquido (II), coexistência sólido-líquido (S-L) (III), coexistência sólido-líquido-líquido (IV) e outra coexistência S-L (V). (B) Um diagrama de fase esquemático para um sistema ternário polímero-solvente-não solvente a diferentes temperaturas, caso TIPS.....	40
Figura 11 – Diagrama de fases de momentos de desmisturas (a) instantânea e (b) atrasada. ..	41
Figura 12 – Fotos de microscópio óptico da interface solução de polímero/água em 0 s, 10 s, 20 s, 40 s após contato com água.....	42
Figura 13 – Reservas de tungstênio no mundo em 2023.....	44
Figura 14 – Forma cristalográfica bipiramidal tetragonal da scheelita com os eixos e índices de Miller dos planos a) vista em perfil e b) vista de topo.	45
Figura 15 – Estrutura da scheelita.	46
Figura 16 – <i>Dashboard</i> da evolução do valor da produção beneficiada do tungstênio no Brasil.	47
Figura 17 – Fluxograma do beneficiamento da Mina Brejuí.....	48
Figura 18 – Rotas de lixiviação da scheelita.	50
Figura 19 – Célula unitária monoclinica $Ce_2W_3O_{12}$, juntamente com os dois poliedros de tungstênio. Projeção de AWO_4 ao longo de [111] (A= roxo, W= verde) e de $Ce_2W_3O_{12}$ ao longo de [110] (Ce= azul, W= verde, Ce ausente com relação à	

estrutura da scheelita = cubos azuis-claros).	52
Figura 20 – Medição elétrica para CWO tratado a 1000 °C. a) Diagramas de Nyquist típicos de impedância elétrica, com um zoom mostrando o segundo semicírculo b) Dependência de frequência da condutividade para diferentes temperaturas em gráficos ln-ln em temperaturas baixas e altas respectivamente. c) Dependência da temperatura da condutividade nos modos AC e DC, e d) Dependência de temperatura dos parâmetros s.	53
Figura 21 – Potencial de Aquecimento Global (Global Warming Potential - GWP).	54
Figura 22 – Conversão do metano em reforma úmida x reforma seca.....	55
Figura 23 – Principais etapas procedimentais do estudo.....	58
Figura 24 – Fluxograma da metodologia de síntese do tungstato de cério.....	66
Figura 25 – SOLUÇÃO 1 com os aparatos de síntese.	67
Figura 26 – SOLUÇÃO COLOIDAL em evaporação/gelificação.....	68
Figura 27 – Xerogel formado.	68
Figura 28 – Xerogel pré-calcinado.	69
Figura 29 – Representação do sistema do reator a membrana do Laboratório LAMNRC.	71
Figura 30 – Dimensões dos tubos concêntricos do reator.	71
Figura 31 – Esquema de operação do reator de membrana e as reações químicas envolvidas.72	
Figura 32 – Impressora 3D ELEGOO Saturn 4k.....	73
Figura 33 – Representação do método de fabricação de membrana cerâmica de fundo cego através de fundição por inversão de fase em molde de extrusão.....	75
Figura 34 – (A) ácido tungstico seco da lixiviação e (B) WO ₃ da calcinação subsequente.	78
Figura 35 – Curvas de perda de massa TG (%) e da diferencial DTG (%/min) para a 79	
Figura 36 – Difratoogramas das amostras do WO ₃ lixiviado (WO ₃ (L)), WO ₃ analítico (WO ₃ (PA)) e carta padrão (ICSD 50727).	83
Figura 37 – Fotomicrografias de MEV em 5.000x e 20.000x dos pós de WO ₃ lixiviado (L) e de WO ₃ padrão analítico (PA).	84
Figura 38 – Difratoogramas da amostra de CWO sintetizado e carta padrão ICSD 401920.	87
Figura 39 – Distribuição do tamanho de grãos da amostra CWO pela equação de Scherrer... 89	
Figura 40 – Fotomicrografias obtidas do MEV-FEG da amostra de CWO sintetizado pelo método de complexação combinada ETDA-Citrato. Ampliações (a) 250x, (b) 500x, (c) 1.000x, (d) 2.000x, (e) 10.000x e (f) 20.000x.	90
Figura 41 – EDS da amostra de CWO sintetizado.	92
Figura 42 – Mapeamento elementar por EDS da amostra de CWO sintetizado.	93

Figura 43 – <i>Design</i> do conjunto do molde de extrusão.	94
Figura 44 – Dimensões das peças do molde projetado. (P01) corpo cilíndrico,.....	95
Figura 45 – Molde impresso 3D em resina AnycuBIC.	96
Figura 46 – Viscosidade (η) versus taxa de cisalhamento dos slurries: (A) PES+f2350P NWO, (B) PPSU 1350P NWO, (C) PSU 3150P NWO, (D) PESU 3600P NWO, (E) Mesclagem dos comportamentos reológicos.	100
Figura 47 – Curvas TG/DTG de decomposição do slurry de polímero ligante PESU 3600P, PVP e Na ₂ WO ₄	102
Figura 48 – Curva dilatométrica de Ce ₂ (WO ₄) ₃ em 1.050 °C por 1h de patamar.....	104
Figura 49 – Imagem da membrana sinterizada de Ce ₂ (WO ₄) ₃ em disco (A) e fotomicrografias: (B) da seção transversal superior e (C) da base adensada.	105
Figura 50 – Imagem da membrana tubular helicoidal sinterizada de Ce ₂ (WO ₄) ₃ em (A) e fotomicrografias: (B) superfície da seção transversal com magnitude 50x, (C) seção intermediária ampliação 250x e (D) região densificada ampliada 4.000x.	107
Figura 51 – Espectro EDS da membrana em disco de Ce ₂ (WO ₄) ₃	108
Figura 52 – Mapeamento elementar por EDS da amostra da membrana em disco de Ce ₂ (WO ₄) ₃ . (A) fotomicrografia da amostra, (B) distribuição espacial dos elementos. (C) distribuição individual de oxigênio (vermelho), (D) cério (amarelo) e (E) tungstênio (azul).	109
Figura 53 – Espectro EDS da membrana em tubo helicoidal de Ce ₂ (WO ₄) ₃	110
Figura 54 – Mapeamento elementar por EDS da amostra da membrana tubular helicoidal de Ce ₂ (WO ₄) ₃ . (A) fotomicrografia da amostra, (B) distribuição espacial dos elementos. (C) distribuição individual de cério (amarelo), (D) oxigênio (vermelho) e (E) tungstênio (azul).	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre viscosidade, K de Fikentscher e peso molecular do PVP.....	38
Tabela 2 – Reagentes.....	60
Tabela 3 – Vidrarias e aparatos.....	61
Tabela 4 – Equipamentos.....	62
Tabela 5 – Teores de óxidos obtidos do FRX das amostras de scheelita pré-lixiviação, scheelita pós-lixiviação e WO ₃ comercial de pureza analítica.....	81
Tabela 6 – Composição elementar semiquantitativa por FRX do CWO sintetizado.....	85
Tabela 7 – Composição atômica (%) do CWO sintetizado vs. teórica.....	86
Tabela 8 – Condições de solubilidade dos polímeros ligantes em solvente NPM 99,5%.....	97

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivo geral.....	22
1.2	Objetivos específicos	22
2	ASPECTOS TEÓRICOS	24
2.1	Materiais cerâmicos catalíticos — propriedades e aplicações.....	24
2.2	Técnicas de síntese de materiais cerâmicos de Ln-W-O (Ln= Lantanídeos) .	25
2.2.1	Método de complexação combinado EDTA-Citrato (síntese tipo sol-gel).....	26
2.3	Reatores de membrana catalítica (CMRs)	30
2.3.1	Membrana cerâmica densa permeável ao oxigênio (OPMs)	32
2.3.2	Geometria da membrana.....	33
2.4	Fabricação de membrana cerâmicas	35
2.4.1	Extrusão com fundição por inversão de fase.....	36
2.4.1.1	Solventes e polímeros aplicáveis à inversão de fase.....	37
2.4.1.2	Termodinâmica do sistema - solvente, não-solvente, polímero.....	39
2.4.2	Morfologia e geometria da membrana cerâmica.....	42
2.5	Tungstênio	43
2.5.1	A scheelita (CaWO₄)	44
2.5.1.1	Produção e beneficiamento da scheelita (CaWO₄) no Rio Grande do Norte ..	46
2.5.1.2	Processo de beneficiamento da scheelita da Mina Brejuí	48
2.5.1.3	Hidrometalurgia da scheelita por Lixiviação ácida.....	49
2.5.2	Tungstato de cério (Ce₂(WO₄)₃)	51
2.6	Oxidação catalítica parcial do metano	54
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	57
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1.1	Materiais.....	60
3.1.2	Métodos.....	63
3.1.2.1	Etapa 1 — Obtenção e caracterização do precursor WO₃.....	63
3.1.2.1.1	Determinação da concentração de scheelita pré-lixiviação.....	63
3.1.2.1.2	Lixiviação ácida do concentrado de scheelita	63

3.1.2.1.3	Calcinação do ácido tungstico	64
3.1.2.1.4	Caracterização do WO ₃	64
3.1.2.2	Etapa 2 — Síntese e caracterização do tungstato de cério	65
3.1.2.2.1	Quantificação e pesagem dos precursores e outros reagentes.....	65
3.1.2.2.2	Procedimento de síntese.....	65
3.1.2.3	Etapa 3 — Concepção do molde em impressora 3D.....	70
3.1.2.3.1	Concepção do molde de extrusão	70
3.1.2.4	Etapa 4 — Seleção do polímero ligante e reologia dos <i>slurries</i>	73
3.1.2.4.1	Preparação das soluções poliméricas:.....	73
3.1.2.4.2	Reologia dos <i>slurries</i> de fundição:.....	74
3.1.2.5	Etapa 5 — Fabricação e caracterização das membranas cerâmicas por inversão de fase	74
3.1.2.5.1	Extrusão com fundição por inversão de fase.....	74
3.1.2.5.2	Sinterização das membranas	76
3.1.2.5.3	Caracterização das membranas sinterizadas.....	76
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1	Etapa 1 — Obtenção e caracterização do precursor WO ₃	78
4.1.1	Análise termogravimétrica (TG/DTG) do intermediário H ₂ WO ₄	78
4.1.2	Análise de espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) do WO ₃	80
4.1.3	Análise por difração de raios-X (DRX) do WO ₃	82
4.1.4	Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do WO ₃	84
4.2	Etapa 2 — Síntese e caracterização do tungstato de cério.....	85
4.2.1	Análise de espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) e dispersão de energia (EDX) do CWO	85
4.2.2	Análise por difração de raios-X (DRX) do CWO	86
4.2.2.1	Tamanho de grão através do método de Scherrer	88
4.2.3	Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) do CWO.....	89
4.3	Etapa 3 — Concepção do molde em impressora 3D.....	94
4.3.1	Concepção do molde de extrusão	94
4.4	Etapa 4 — Seleção do polímero ligante e reologia do <i>slurries</i>	96
4.4.1	Preparação das soluções poliméricas	96
4.4.2	Reologia dos <i>slurries</i> de fundição	98
4.4.3	Análise termogravimétrica (TG/DTG) do polímero PESU 3600P	101

4.5	Etapa 5 — Fabricação e caracterização das membranas cerâmicas de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ por inversão de fase.....	103
4.5.1	Análise dilatométrica do corpo verde de tungstato de cério.....	104
4.5.2	Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) das membranas cerâmicas de tungstato de cério sinterizadas	105
4.5.2.1	Mapeamento elementar por espectroscopia por energia dispersiva (EDS).108	
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	114
5.1	Conclusões	114
5.2	Perspectivas para trabalhos futuros	115
	REFERÊNCIAS.....	116

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

O avanço industrial, tecnológico, econômico e social observado no último século, impulsionado pela desenfreada demanda de consumo de uma população mundial que atingiu 8 bilhões em novembro de 2022, conforme estimou as Nações Unidas (ONU), e continua a crescer, trouxeram consigo uma deterioração ambiental que ameaça os sistemas essenciais para o desenvolvimento sustentável e a sobrevivência dos seres vivos, não excludente à raça humana.

Há décadas que estudos sobre os impactos ambientais advindos desses avanços são realizados por organizações não-governamentais, ambientais e instituições de ensino e de pesquisa alertam acerca a população suas consequências: mudanças climáticas, escassez de recursos naturais, desertificação, queimadas florestais, extinção de espécies, desequilíbrio ecológico e enchentes. Um evento do tipo dessa última atingiu grande parte do Estado do Rio Grande do Sul, no Brasil, de abril a junho de 2024, deixando 169 pessoas mortas, 44 desaparecidas e 629,2 mil expulsas de casas (GLOBO, 2024). O qual mobilizou a comunidade brasileira e mundial em solidariedade e incitou a reflexão acerca da vulnerabilidade e iminente possibilidade de cataclismo ambiental.

Além de alertar, essas organizações, no caso da ONU, encorajam as nações através de agendas e metas (Agenda 21, Objetivos de Desenvolvimento do Milênio - ODM) a serem cumpridas até 2015, globalmente e localmente, a fim de solucionar problemas socioambientais. O ODM, em seu objetivo número 7, estava o viés de respeito ao meio ambiente, porém, pouco foi feito no decorrer do horizonte meta.

Em curso, a Agenda 2030 e o Objetivos de Desenvolvimento Sustentável - ODS, representam mais uma tentativa para que as nações juntem esforços rumo a um desenvolvimento mais comedido e resiliente às condições atuais da Terra. Conforme os ODS adotado em 2015 (ONU, 2015) pelos países-membros das Nações Unidas, em seus objetivos 07, 12 e 13, deve-se buscar, respectivamente: energia acessível, confiável, sustentável e moderna; padrões sustentáveis de consumo e produção; e medidas urgentes para combater as mudanças climáticas e seus impactos.

Nesta perspectiva, as indústrias química e petroquímica são fundamentais para a estrutura energética, para a mitigação de problemas ambientais e para a economia global. Existe uma necessidade urgente de gerenciar o consumo de energia e minimizar os resíduos por meio de tecnologias inovadoras de engenharia de processos (WEI *et al.*, 2013).

Uma reação química acoplada com separação e desenvolvimento de novos catalisadores colaboram para tal. Os reatores de membrana têm potencial de mudar fundamentalmente os processos químicos. Por exemplo, a aplicação de membrana em uma reação química poderia quebrar a limitação de equilíbrio termodinâmico por remoção seletiva do produto e a taxa de reação pode ser mantida com uma alta conversão de reagente. Portanto, não só os recursos naturais podem ser utilizados eficientemente, mas também a economia do processo de reação química pode ser melhorada.

A produção e caracterização de membranas cerâmicas têm sido amplamente estudadas na indústria e na academia devido à sua ampla gama de aplicações em diferentes áreas, como separação de gases, filtração e em reatores catalíticos. Entre os materiais utilizados na fabricação de membranas cerâmicas, o $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ (tungstato de cério) tem se destacado por suas propriedades catalíticas e estabilidade térmica em altas temperaturas, o que lhe confere aplicabilidade em reforma de hidrocarbonetos como o gás metano (CH_4).

Conforme Cano, Costa e Nesi (2009), no Brasil há exploração do minério do metal tungstênio, a scheelita (CaWO_4), e seus principais depósitos estratiformes estão localizados no estado do Rio Grande do Norte (RN), região do Seridó. Nesta região, a Mineradora Tomaz Salustino a obtém através de beneficiamento e metalurgia extrativa, no entanto, as técnicas de concentração utilizadas apresentam baixa recuperação de finos, especialmente no caso das mesas vibratórias, que produzem concentrados na faixa de 60 μm a 200 μm , gerando toneladas de rejeitos (ANDRADE, 2017).

Logo, têm-se a oportunidade de utilizar o concentrado para obtenção de um dos precursores do pó ($\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$) cerâmico da membrana, o trióxido de tungstênio (WO_3), com a possibilidade de ganho de escala e contribuindo para desenvolvimento de uma economia circular e sustentável no RN.

Nesse contexto, por sua vez, a oxidação parcial do metano tem despertado interesse devido à sua importância na produção de hidrogênio e na redução de emissões de gases poluentes. A utilização de membranas cerâmicas tubulares de fundo cego de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ pode ser uma alternativa promissora para esse processo, pois apresentam alta seletividade e estabilidade em condições de alta temperatura e pressão.

No entanto, apesar do potencial provável dessas membranas, ainda há desafios e investigações a serem realizadas em relação à sua produção e caracterização. O método de fundição por inversão de fase modificada tem sido amplamente utilizado para a produção de

membranas cerâmicas, porém, são necessários mais estudos e aprimoramentos para a otimização do processo e obtenção de membranas com mais resistência mecânica sem perda das propriedades de condutividade elétrica e eletrônica para permeabilidade ao gás oxigênio.

O método de inversão de fase possibilita a fabricação de membrana cerâmica em uma geometria tubular bem mais apropriado para aplicação em separação de oxigênio e reação em reator de membrana, pois reduz a quantidade de reagente que poderia desviar-se da membrana sem mesmo reagir por um ganho de área efetiva da membrana e aumento da turbulência e transferência de massa dos fluidos gases-reagentes (LIU; ANNALAND; GALLUCCI, 2020).

A aplicação da membrana cerâmica de tungstato de cério para a oxidação de hidrocarbonetos já foi investigada em outros estudos (ARAB *et al.*, 2013); (SUGIURA *et al.*, 2016); (PASSOS *et al.*, 2020) e tem grande potencial de expandir-se como alternativa de material catalítico dessas reações para se reduzir os gases do efeito estufa e obter energias mais limpas, como na produção de gás de síntese e do gás de hidrogênio verde via oxidação parcial do metano (CH₄). Neste trabalho foram propostas conformações geométricas em disco e tubular helicoidal, mais eficiente para aplicação em reações de oxidação com separação de oxigênio nessas membranas.

Dessa forma, esse trabalho contribui para o avanço do conhecimento científico e tecnológico na área de produção e caracterização de membranas cerâmicas, aplicáveis a transformação de gases de efeito estufa para geração de energia de menor impacto ambiental, caso da oxidação parcial do metano para produção de gás de síntese (syngas) e/ou de hidrogênio verde, otimizando a exploração de recursos naturais através do uso do concentrado de mineradoras da região, de modo que, colabore para o alcance dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável - ODS de nº 7, 12 e 13 da Agenda 30 (ONU, 2015). Ainda, espera-se que os resultados obtidos possam servir de base para futuros estudos e outras aplicações industriais de caráter mais sustentável, como na captura de CO₂ e otimização de célula a combustível.

Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar membranas cerâmicas de Ce₂(WO₄)₃ pelo método de fundição por inversão de fase modificada, utilizando diferentes parâmetros de fabricação. Além disso, será investigada a influência desses parâmetros em suas propriedades, como densificação, formação de microcanais (*finger-like channels*), porosidade interconectada e resistência mecânica.

A síntese do pó cerâmico de tungstato de cério mediante o método já consistente de

complexação combinada de EDTA-Citrato, e através do precursor óxido de tungstênio obtido do concentrado de scheelita (CaWO_4) por lixiviação, traz ainda mais à pesquisa o viés de sustentabilidade, impulsiona o aprimoramento de uso eficiente dos recursos, tenta fechar o ciclo desta atividade econômica e de modo exploratório a engaja em tratados ambientais internacionais de urgência como posto acima.

1.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar membranas cerâmicas de tungstato de cério por meio do método de fundição por inversão (separação) de fase modificada em molde impresso em 3D, com o beneficiamento do concentrado de scheelita.

1.2 Objetivos específicos

1. Obter o precursor trióxido de tungstênio (WO_3) a partir do concentrado de scheelita por hidrometalurgia.
2. Sintetizar e caracterizar o pó cerâmico de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ via método de complexação EDTA-Citrato.
3. Conceber uma configuração do molde de impressão 3D em resina para produção da membrana em forma de disco e de tubo helicoidal de fundo cego.
4. Avaliar a solubilidade dos polímeros, a reologia da lama de fundição (*slurry*), a proporção de carga cerâmica e seus efeitos sobre a produção da membrana cerâmica por inversão de fase modificada.
5. Avaliar o efeito da conformação das membranas, por inversão de fase, sobre suas propriedades morfológicas de adensamento, porosidade com formação de canais e a distribuição dos átomos.

Capítulo 2
Aspectos Teóricos

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Materiais cerâmicos catalíticos — propriedades e aplicações

Os materiais cerâmicos costumam ser formados por dois ou mais elementos, dos quais um deve pertencer ao grupo dos não-metais, enquanto o outro pode ser um metal ou não. Essa combinação de elementos confere às cerâmicas uma variedade de propriedades únicas e valiosas para diversas aplicações em processos químicos industriais (MORIYAMA, 2011). Aqueles com propriedade catalítica desempenham um papel crucial em vários setores, incluindo energia, produtos farmacêuticos e produtos químicos (LIU, 2004).

A catálise pode aumentar a eficiência e a sustentabilidade ambiental dos processos industriais, melhorando as taxas de reação, a seletividade e as capacidades de reciclagem. Ela desempenha um papel vital na indústria química, contribuindo tanto para o seu sucesso econômico como para a sustentabilidade ambiental, com mais de 75% de todas as transformações químicas industriais empregando catalisadores (FADHEL *et al.*, 2010).

Além disso, os materiais cerâmicos oferecem excepcional estabilidade térmica, química e mecânica, o que os torna adequados para diversas aplicações catalíticas, incluindo processos de alta temperatura (BOURY *et al.*, 2019). Os catalisadores à base de cerâmica oferecem vantagens como resistência à corrosão, alta área superficial e estrutura de poros ajustável (CHEN; DONG; YUE, 2022); (POTEMKIN *et al.*, 2018); (BYSTRZANOWSKA; PETKOV; TOBISZEWSKI, 2019).

As propriedades evidenciam as razões pelas quais o interesse de se explorar os materiais cerâmicos e suas aplicações em processos químicos vem aumentando. Há pesquisas com o composto cerâmico de $Ce_2(WO_4)_3$, acerca de sua síntese e suas propriedades aplicáveis à reação de oxidação parcial catalítica heterogênea do metano, de modo que seja potencialmente uma carga cerâmica catalítica de um reator de membrana cerâmica permeável ao oxigênio.

Fadhel *et al.* (2010) expõe que a catálise heterogênea é amplamente utilizada em aplicações industriais devido à facilidade de separação e menores custos operacionais; Liu (2004), indica que as propriedades de um catalisador podem ser classificadas como dinâmicas, físicas e químicas. As propriedades dinâmicas concentram-se no comportamento catalítico durante a reação, como atividade, seletividade e estabilidade. As propriedades químicas incluem o estado químico dos componentes individuais, acidez e composição e estrutura da superfície e da interface. As propriedades físicas incluem área superficial, estrutura dos poros, forma e tamanho dos componentes individuais, densidade e propriedades mecânicas, como

resistência ao atrito e resistência ao esmagamento (LIU, 2004). O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos comercialmente viáveis requer uma abordagem multidisciplinar, considerando todas elas e avaliando-as cuidadosamente.

É vantajoso aplicar o pó cerâmico catalítico sinterizado além de forma de disco, em conformação tubular como reator a membrana, pois, desta forma, em reações heterogêneas gás-sólido, aumenta-se sua área superficial de contato, evita-se perda do catalisador com o fluxo do gás e sua deterioração por atrito (e.g.: em leito fluidizado).

2.2 Técnicas de síntese de materiais cerâmicos de Ln-W-O (Ln= Lantanídeos)

Há uma variedade de métodos de síntese para materiais cerâmicos, cada um com seu procedimento característico que conferem aos seus produtos propriedades peculiares. A escolha da técnica a ser utilizada para a fabricação de um determinado material cerâmico deve considerar a aplicação pretendida do material, bem como os custos de produção associados (MORIYAMA, 2011).

A metodologia de síntese é uma das etapas essenciais na produção materiais cerâmicos de alta qualidade e para obtenção majoritária da fase cristalina de interesse, pois reflete diretamente nas propriedades físico-químicas dos materiais produzidos como sua estrutura, composição, tamanho de partícula (médio dos grãos) e morfologia (PASSOS, 2018); (GOPAL *et al.*, 2023); (RASAKI *et al.*, 2021).

Passos (2018) e Rasaki (2021) acentuam que o controle dos parâmetros de síntese está intrinsecamente ligado à metodologia empregada, abrangendo os parâmetros como pH, temperatura, reagentes, concentração, tempo de síntese e agitação durante a reação. Obedecer às condições de produção descritas pela metodologia adotada é crucial para alcançar a escala micro ou nanométrica dos materiais cerâmicos pretendidos.

Para síntese de cerâmicas na forma de óxidos metálicos mistos (MMOs) à base de Ln-W-O, Salehabadi (2022) apresenta uma interessante revisão sobre métodos químicos convencionais por via seca e por via úmida como mencionados abaixo.

O método químico a seco, ou de estado sólido, é o processo mais simples para produzir materiais monocristalinos e policristalinos, já que as reações ocorrem em uma única fase e em alta temperatura. Apesar de envolver poucos parâmetros operacionais, essa técnica é comparativamente lenta, complexa no controle e exige uma quantidade significativa de energia, variando entre 500 e 2000 °C. Logo, não é cineticamente e termodinamicamente favorável e o tratamento térmico em alta temperatura pode decompor os produtos desejados (Ben Smida et

al., 2020) apud (SALEHABADI, 2022).

Enquanto no método químico úmido, há diversas técnicas (e.g. precipitação química, deposição química em banho (CBD), adsorção e reação sucessivas da camada iônica (SILAR), deposição eletroquímica, microemulsão, hidrotermal, solvotermal, poliol e sol-gel) para preparar uma vasta gama de nanomateriais em temperaturas inferiores às dos métodos químicos secos, envolvendo várias reações químicas das espécies precursoras que resultam na nucleação e subsequente formação de nanomateriais (SALEHABADI, 2022). Esses métodos envolvem etapas como mistura de reagentes, hidrólise, condensação e desidroxilação, com um tratamento térmico final reduzido em comparação à via sólida.

Os métodos de sol-gel, co-precipitação e hidrotermal estão entre as técnicas com rotas de síntese que oferecem um alto grau de controlabilidade e reprodutibilidade para fabricação de nanomateriais 2D, e são particularmente adequados para a produção de cerâmicas à base de óxidos mistos Ln-W-O devido a sua alta homogeneidade química e controle de microestrutura (SALEHABADI, 2022) (PATEL; MUNJAL, 2021).

Neste estudo, a síntese do $Ce_2(WO_4)_3$ foi realizada através do método de complexação combinando o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e o ácido cítrico (Citrato), técnica cuja eficácia foi previamente comprovada por (ARAB *et al.*, 2013; PASSOS *et al.*, 2020) na produção do material cerâmico análogo, o tungstato de cério. Este procedimento é classificado como uma técnica de sol-gel, onde o co-precipitado é obtido por meio de uma reação de complexação. Os fundamentos desta metodologia de síntese serão explorados adiante e explicados em detalhe no capítulo metodologia experimental.

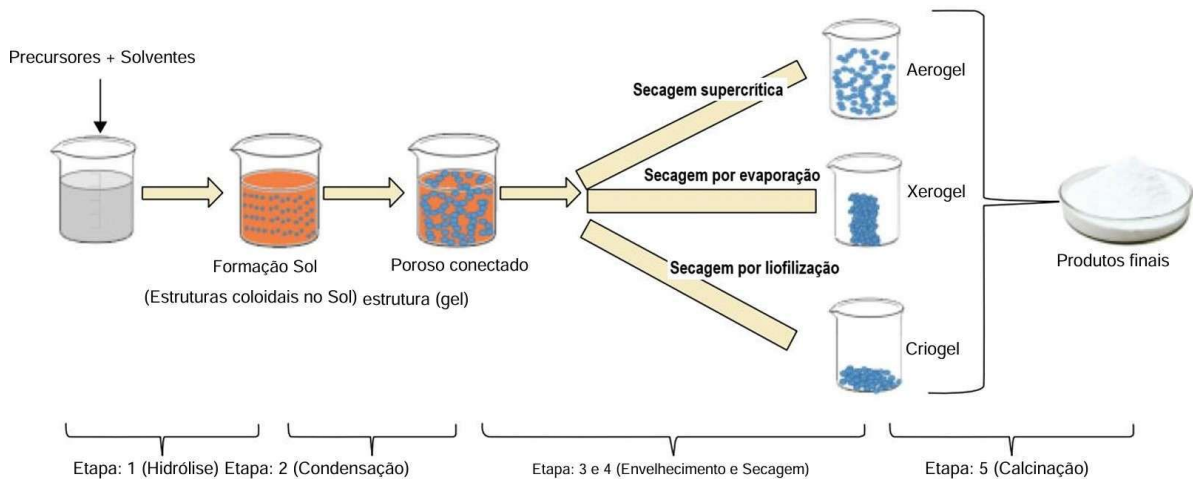
2.2.1 Método de complexação combinado EDTA-Citrato (síntese tipo sol-gel)

O processo de síntese sol-gel compreende a criação de uma suspensão coloidal inorgânica, conhecida como “sol”, que é posteriormente gelificada. Após a gelificação do sol, a fase líquida resultante é denominada “gel”, que possui uma estrutura de rede tridimensional. Para obter nanopartículas (NPs) altamente cristalinas, é necessário um aquecimento adicional do gel (YILMAZ; SOYLAK, 2020).

Essa técnica possui uma taxa lenta de nucleação e crescimento de nanopartículas, o que permite um maior controle sobre a composição, morfologia e estrutura do material desejado. Sendo assim, a rota sol-gel é considerada promissora para síntese de materiais cerâmicos à base de óxidos metálicos mistos, como o $Ce_2(WO_4)_3$.

O princípio básico do método sol-gel é a hidrólise e a policondensação de precursores de metais, como alcóxidos e sais inorgânicos (no caso deste trabalho). A polimerização das espécies monoméricas no sol leva à formação de uma rede tridimensional que evolui continuamente em direção a um estado vítreo (AIROLDI; FARIAS, 2004); (CAO *et al.*, 2012). A Figura 1 abaixo apresenta os estágios do processo sol-gel até o produto final.

Figura 1 – Esquema de diferentes estágios do processo sol-gel: do precursor ao produto.



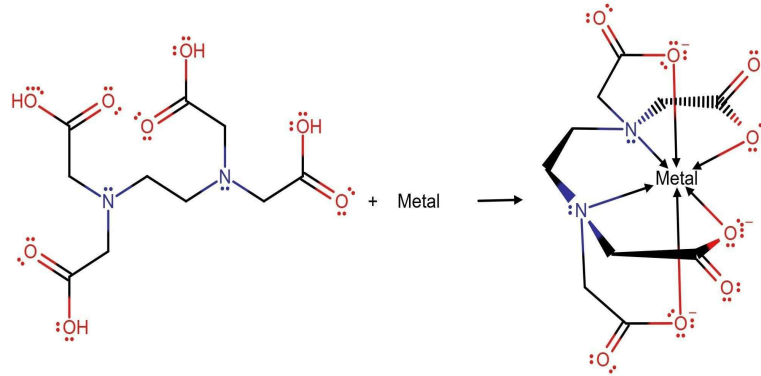
Fonte: Adaptado e traduzido de Bokov *et al.* (2021).

Na síntese do tipo sol-gel pelo método de complexação combinando EDTA-Citrato, os agentes complexantes ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e o ácido cítrico (Citrato) são misturados em quantidades adequadas nas soluções de sais como nitratos, acetatos, cloretos e alguns óxidos de metais previamente preparados com o solvente apropriado (e.g. água destilada, amônia), que, em vez de, comumente sofrer hidrólise na presença de um catalisador (ácido ou base) formando hidroxilas reativas (OH^-) (BRASIL *et al.*, 2015), sofrem uma complexação polimerizada (GAOKE *et al.*, 2006).

Neste processo, como pode ser visualizado na Figura 2, o EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) é o agente de coordenação com maior capacidade de complexação de íons metálicos (SONG *et al.*, 2010), possuindo seis pontos de coordenação, que incluem dois grupos aminas com pares de elétrons desemparelhados e quatro grupos carboxilas que disponibilizam também pares de elétrons após a desprotonação de suas hidroxilas, logo é denominado de ligante hexadentado. Entretanto, Bezerra Neto (2021) pontua que os quelatos formados podem se desestabilizar caso haja excessos de íons hidrônio (H_3O^+) ou íons hidroxilas livres (OH^-) alterando o pH de

estabilidade do meio coloidal. Em complemento, utiliza-se combinadamente o ácido cítrico como um agente complexante auxiliar.

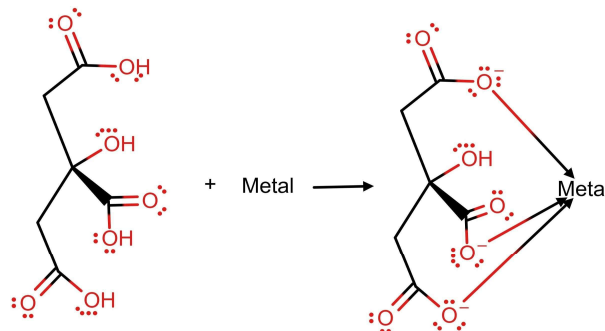
Figura 2 – Coordenação comum do ligante EDTA com metais.



Fonte: Elaboração própria.

O ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) possui três grupos carboxilas e um grupo hidroxila em sua estrutura, o que o torna um ligante α -hidroxicarboxílico. A coordenação do citrato é complexa, e embora seja frequentemente descrito como um ligante tridentado, sua natureza exata ainda não é totalmente compreendida (CASTRO, 2017).

Figura 3 – Possibilidade de coordenação tridentado citrato-metal.



Fonte: Elaboração própria.

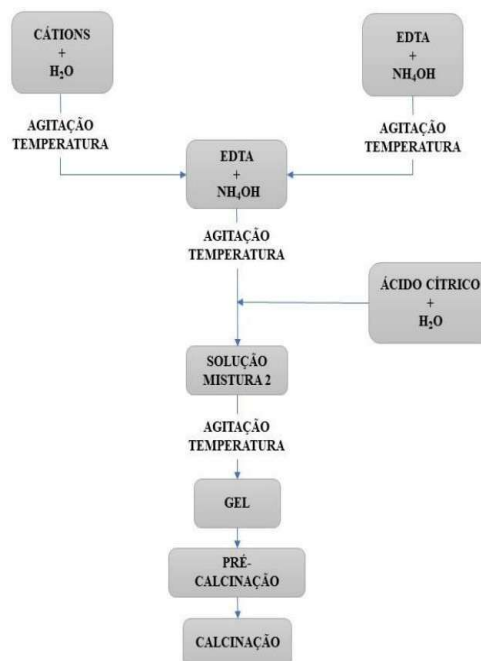
No entanto, Huta (2012) *apud* Castro (2017) atesta que a hidroxila alcoólica presente no ácido cítrico, apesar de ter um pKa elevado (14,4), pode se ionizar em condições altamente básicas, conferindo ao ácido cítrico a capacidade de atuar como um ligante polidentado, ampliando assim sua versatilidade como agente quelante. A Figura 3, exemplifica uma das possibilidades de coordenação tridentado do citrato-metal.

O efeito combinado EDTA-Citrato forma o sol precursor, um sistema quelado de complexos estáveis com os íons metálicos numa estrutura molecular, impedindo a precipitação e favorecendo a homogeneidade química do material para uma melhor dispersão e interação desses íons em nível molecular até a etapa de condensação (polimerização) (YILMAZ; SOYLAK, 2020); (WARD; KO, 1995). O sol sob aquecimento perde massa por evaporação do solvente, aumenta sua viscosidade e então torna-se um gel precursor.

A revisão de Bezerra Neto (2021) acerca do método de síntese por complexação combinada EDTA-Citrato, apresenta o fluxograma das etapas simplificadas desta técnica, conforme a Figura 4, que foram utilizados na metodologia dos trabalhos de Patra *et al.* (2011), de Moriyama (2013, 2011), de Passos (2018, 2020) e outros 23 trabalhos citados naquela revisão, o que evidencia a consolidação e eficácia do método.

O gel formado, por sua vez, então é resfriado e seco sob temperatura e pressão atmosférica, sendo denominado de xerogel (NAYAK; DAS, 2018). Há uma pré-calcinação do xerogel para retirada de água, amônia e outros voláteis. Em seguinte, é novamente aquecido numa calcinação controlada do xerogel para promover a cristalização e a formação da rede cristalina. Esse tratamento térmico é fundamental para eliminar os compostos orgânicos residuais e induzir a nucleação e o crescimento dos cristais do material desejado (SOMALU et al., 2018); (BOKOV et al., 2021).

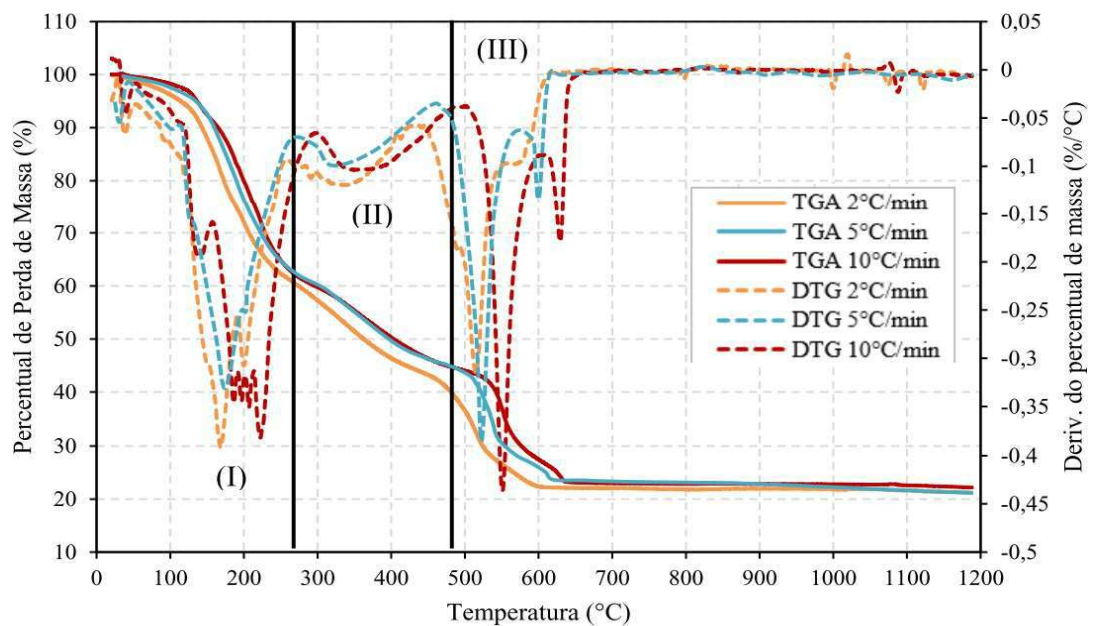
Figura 4 – Fluxograma da síntese pelo método de complexação combinado EDTA-Citrato.



Fonte: Bezerra Neto (2021).

Na síntese do tungstato de cério pelo método EDTA-Citrato, Passos *et. al.* (2020) observou que a temperatura de pré-calcinação (230 °C) corresponde à temperatura encontrada nas análises de TG/DTG exatamente próximo ao primeiro patamar de perda de massa conforme pode ser observado na zona (I) na Figura 5 da curva de TG/DTG de decomposição do precursor xerogel de tungstato de cério.

Figura 5 – Curvas TG/DTG para a decomposição do precursor xerogel de $Ce_2(WO_4)_3$ em diferentes taxas de aquecimento (2,5 e 10 °C.min⁻¹).



Fonte: Passos (2018).

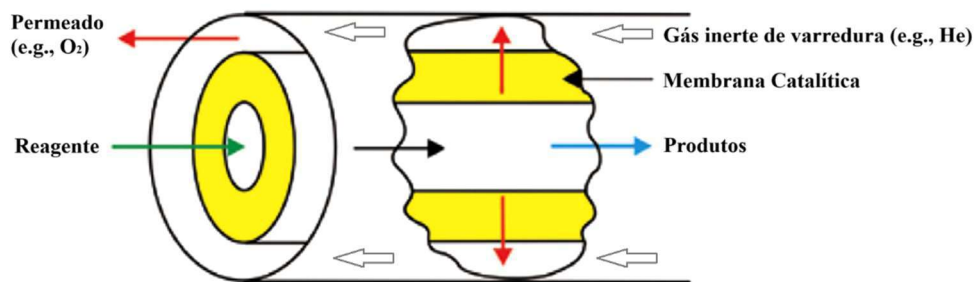
A temperatura de calcinação foi 1000 °C, por segurança, na zona (III) distante do início de patamar de massa contínua, costumeiramente de acordo com os perfis obtidos nas análises de TG/DTG. Em todos os procedimentos, o tempo de calcinação foi fixado em 5h, tempo que se mostrou suficiente para eliminação das fases secundárias das amostras.

2.3 Reatores de membrana catalítica (CMRs)

A tecnologia de membranas se destaca por permitir separações em condições amenas e com baixo consumo energético. Além disso, as propriedades das membranas podem ser personalizadas e os sistemas são facilmente adaptáveis a diferentes escalas (CAPIZZANO; MACEDONIO; DRIOLI, 2022).

Os reatores de membrana (MRs) são sistemas racionais que integram reações químicas com separação para aumentar a conversão. Comumente usados nos casos em que uma reação envolve alguma forma de catalisador e dois grupos principais de MRs podem ser identificados: o reator de membrana inerte (IMR) e o reator de membrana catalítica (CMR). A membrana de um CMR é quimicamente ativa, pois o catalisador é depositado diretamente na membrana ou feitas com um material contendo catalisador, como zeólita e membranas cerâmicas metálicas. Frequentemente, um fluxo de gás de varredura com o objetivo de reduzir a concentração do componente permeante é aplicado no lado do permeado para promover a passagem de tais espécies através da membrana, conforme Figura 6 (CAPIZZANO; MACEDONIO; DRIOLI, 2022).

Figura 6 - Esquema de um reator de membrana catalítica com permeado.



Fonte: Adaptado de Capizzano *et al.* (2022).

As principais reações investigadas por meio de CMRs são produção de hidrogênio, reações de oxidação parcial, hidrogenações parciais e reações de decomposição. A modelagem de sistemas CMR é uma tarefa complexa devido ao fato de que tanto a(s) reação(ões) quanto a separação ocorrem na membrana. Isso significa que os balanços de materiais associados aos CMRs devem incluir termos cinéticos, de difusividade e geométricos de membrana, simultaneamente (CAPIZZANO; MACEDONIO; DRIOLI, 2022)

As funções de uma membrana em uma RM são basicamente distinguidas em separador para a remoção seletiva de um ou mais produtos da mistura de reação, distribuidor para distribuir e controlar a adição de reagentes no volume do reator, e contator para otimizar o contato entre reagentes e fases catalisadoras ou não miscíveis (PURKAIT *et al.*, 2020).

2.3.1 Membrana cerâmica densa permeável ao oxigênio (OPMs)

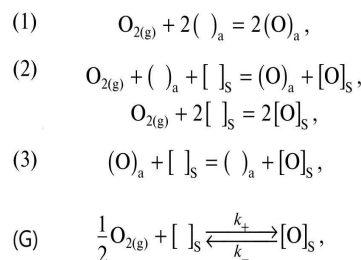
A separação por membrana tem recebido atenção considerável devido ao seu menor consumo de energia e processo mais simples. Tendo em vista o importante *status* do hidrogênio na produção de produtos químicos, a produção de células de combustível e semicondutores, os reatores de membrana para separação e produção de hidrogênio têm sido amplamente investigados.

Em reatores de membrana catalítica (CMRs) baseados em membranas permeáveis ao oxigênio (OPMs). O oxigênio permeia através do OPM impulsionado pelos gradientes de pressão parcial de oxigênio entre os dois lados do OPM, que possibilita o seu consumo no lado permeado, a depender da aplicação, pela reação de oxidação parcial de hidrocarbonetos e para produção de hidrogênio e células a combustível (CAI *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2021).

Sadykov *et al.* (2019) realizaram uma análise abrangente dos dados de transporte de oxigênio em diferentes materiais utilizados em células de combustível de óxido sólido e membranas catalíticas. Para isso, empregaram técnicas modernas de troca isotópica de oxigênio, combinadas com análises da fase gasosa, permitindo uma caracterização precisa dos mecanismos de transporte de oxigênio nesses materiais.

A interação entre o oxigênio molecular (O_2) e a superfície dos óxidos segue um mecanismo dissociativo, composto por três etapas principais: (1) fisissorção do O_2 na superfície; (2) quimissorção e dissociação da molécula de O_2 em átomos de oxigênio; e (3) incorporação dos átomos de oxigênio na rede cristalina do óxido, substituindo íons de oxigênio em posições de rede; e (G) é o processo global. Esse processo pode ser representado pelas seguintes equações na Figura 7, onde $(\)_a$ representa o sítio de superfície de adsorção vazio, $[\]_s$ a vacância de oxigênio na superfície, $(O)_a$ e $[O]_s$ são os átomos de oxigênio adsorvido e de superfície, respectivamente. As constantes (k_+ e k_-) são cinéticas das reações direta e reversa, reciprocamente (SADYKOV *et al.*, 2019).

Figura 7 – Etapas da interação de permeação O_2 -Óxido.



Fonte: Adaptado de Sadykov *et al.* (2019).

Tungstatos e molibdatos de lantanídeos ($\text{Ln}_{28-x}\text{M}_x\text{O}_{54+\delta}$, Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Er...) (M = Mo, W), com sua tripla condutividade (protônica, eletrônica e, em alguns casos, iônica com vacância de oxigênio dependendo dos gradientes de $p\text{O}_2$ e $p\text{H}_2\text{O}$ e da temperatura), demonstram um grande potencial para a produção de membranas eficientes para a separação de hidrogênio. A alta permeabilidade de hidrogênio nesses materiais, que pode atingir valores de até $10^{-1} \text{ mL de H}_2 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, os torna atrativos para aplicações em tecnologias de energia limpa (SADYKOV *et al.*, 2022) (ESCOLÁSTICO *et al.*, 2013). A alta mobilidade de oxigênio e a elevada condutividade protônica, induzida pela dopagem com lantânio e molibdênio, em tungstatos de neodímio, os tornam candidatos promissores para aplicações em células a combustível de óxido sólido (ESCOLÁSTICO *et al.*, 2013).

Membranas com condução mista iônica e eletrônica (MIEC) são de materiais que possibilitam a separação do oxigênio do ar por meio de processos tanto iônicos quanto eletrônicos. A combinação de condutividade iônica e eletrônica nesses materiais de tungstato, especialmente em altas temperaturas, juntamente com sua resistência a ambientes ácidos, os torna materiais altamente adequados para processos de conversão de energia, como em células a combustível de óxido sólido (SOFCs), e para a produção de hidrogênio de alta pureza em membranas de separação de hidrogênio (BESPALCO *et al.*, 2019).

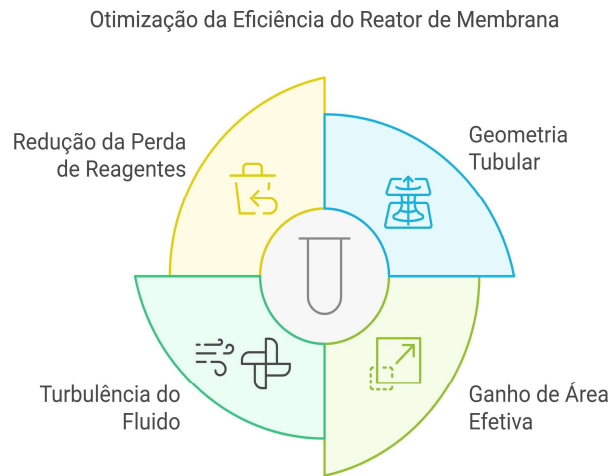
2.3.2 Geometria da membrana

A área superficial efetiva da membrana é um fator determinante no desempenho. A geometria planar, apesar de sua simplicidade, limita a área de contato entre o reagente e a membrana, reduzindo a eficiência do processo. Para aprimorar a separação, é necessário explorar geometrias que maximizem a área superficial e promovam uma melhor mistura do reagente com a membrana (LIU; ANNALAND; GALLUCCI, 2020).

A maior relação área/volume, a grande estabilidade térmica e a facilidade de vedação, especialmente em altas temperaturas, contribuem para um desempenho superior e maior durabilidade. Além disso, a vedação em apenas uma extremidade (fundo cego) e a compatibilidade de expansão térmica simplificam a montagem e a manutenção dos módulos (ZHANG *et al.*, 2015).

A geometria tubular helicoidal das membranas oferece diversas vantagens (Figura 8) tornando-as uma opção interessante para aplicações industriais.

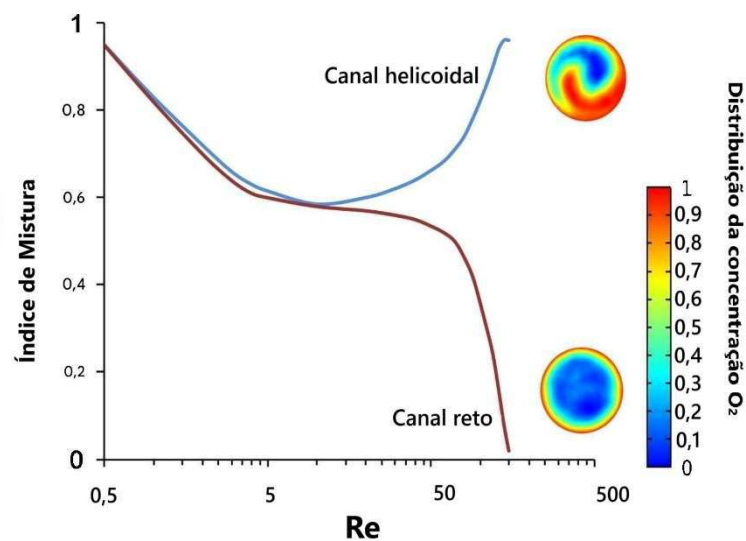
Figura 8 – Vantagens do reator de membrana tubular helicoidal.



Fonte: Elaboração própria.

Jani, Wessling e Lammertink (2011) estudaram a influência geométrica na mistura em membrana porosa helicoidal a partir de simulações de dinâmica de fluidos computacionais (CFD). Foi observado maior absorção de oxigênio para o microcanal helicoidal em comparação com o canal reto. Quanto ao índice de mistura, em um microcanal helicoidal, é melhorado em comparação a um reto quando o Número de Reynolds (Re) é aumentado, conforme Figura 9.

Figura 9 – Índice de mistura vs Re comparando microcanal helicoidal ($d_c = 1,5$ mm, $p = 15$ mm, $d_i = 1,0$ mm) com comprimento equivalente de canal reto. E distribuição da concentração de oxigênio de saída em $Re = 100$.



Fonte: Adaptado de Jani, Wessling e Lammertink (2011).

Essa performance deve-se ao desencadeamento de fluxos secundários transversais resultantes da interação entre forças inerciais e centrífugas, que é aumentada à medida em que o fluido retorna da parede externa à interna do canal/tubo em velocidade mais elevada (JANI; WESSLING; LAMMERTINK, 2011). Em vista disso, esse efeito pode ser explorado em processos que empregam membranas tubulares de paredes helicoidais, buscando melhorar a eficiência da transferência de massa.

2.4 Fabricação de membrana cerâmicas

A produção de membranas cerâmicas segue um processo, normalmente, que compreende em três etapas sequenciais. Inicialmente, uma suspensão concentrada de partículas cerâmicas é preparada. Em seguida, essa suspensão é moldada na geometria desejada, formando o precursor da membrana. Por fim, o precursor é submetido a um tratamento térmico, conhecido como sinterização, para promover a densificação e a formação da estrutura porosa da membrana. A funcionalidade e a seletividade da membrana podem ser ainda mais refinadas através da deposição de camadas adicionais (ISSAOUI; LIMOUSY, 2019).

A escolha do método ideal depende da aplicação específica, da estrutura da membrana almejada e dos materiais utilizados. Entre os processos mais comuns, destacam-se a fundição por deslizamento, que consiste em depositar uma suspensão cerâmica em um molde poroso; a fundição por fita, onde uma suspensão é depositada em uma superfície móvel para formar uma fita cerâmica; a prensagem, que utiliza força para compactar o pó cerâmico em um molde; a fundição por congelamento, que envolve a solidificação de uma suspensão cerâmica por congelamento; e a extrusão, que permite a formação de perfis complexos através da passagem de uma pasta cerâmica por uma matriz. A extrusão também pode ser realizada com fundição por inversão de fase.

As membranas cerâmicas brutas são secas, à temperatura ambiente ou em estufa, e então tratadas sob condições de alta temperatura, geralmente em uma baixa taxa de rampa de aquecimento para evitar a formação de rachaduras na camada cerâmica, até a temperatura de sinterização do material usado.

O processo de extrusão tem sido comumente usado para preparar diferentes membranas cerâmicas. As amostras obtidas sinterizadas mostram superfícies homogêneas isenta de macro defeitos (ISSAOUI; LIMOUSY, 2019).

2.4.1 Extrusão com fundição por inversão de fase

A extrusão é um método convencional para produzir membranas cerâmicas, amplamente utilizadas para a fabricação de configuração tubular. Neste método, um agente plastificante e um agente ligante são necessários para a produção de uma polpa cerâmica com características reológicas (plasticidade, grau de endurecimento após secagem etc.) para tornar possível a forma por extrusão (ISSAOUI; LIMOUSY, 2019).

A inversão de fase, um método amplamente utilizado na produção de membranas poliméricas, pode ser desencadeada por dois mecanismos principais: a adição de um não-solvente (NIPs) ou o ajuste da temperatura (TIPs). A escolha do método e as propriedades dos solventes utilizados exercem um papel crucial na determinação das características finais da membrana, como densificação e espessura, uma vez que influenciam tanto os aspectos termodinâmicos quanto cinéticos do processo (ISMAIL *et al.*, 2022).

O método TIPs, apesar de permitir uma gama mais ampla de polímeros e solventes, demanda um maior consumo de energia para a obtenção de uma solução polimérica homogênea, em comparação ao método NIPs. Isso se deve à necessidade de aquecimento para induzir a separação de fases.

O método NIPs, para fabricação de membrana cerâmica, consiste em moldar uma pasta cerâmica em uma solução polimérica e, em seguida, submergi-la em um banho de água. Essa imersão provoca a troca do solvente orgânico da solução polimérica por água, levando à formação de duas fases: uma rica em polímero e outra pobre. A fase rica em polímero solidifica a pasta, enquanto a fase pobre é removida por secagem, deixando grandes poros na estrutura resultante (HE *et al.*, 2014); (BIKEL *et al.*, 2010).

A microfabricação por separação de fases é um processo no qual a solução de polímero é moldada em um molde estruturado. As soluções de polímero molham a característica no molde. Após a solidificação, as características no suporte são replicadas (BIKEL *et al.*, 2010)

O processo de inversão de fase tem início na interface entre a lama cerâmica e a água, progredindo gradativamente para o interior da amostra. Essa transformação resulta em uma fita verde com uma estrutura de duas camadas bem definidas: uma camada superior, caracterizada por grandes poros semelhantes a dedos, que proporciona à membrana a resistência mecânica necessária; e uma camada inferior, densa e sem grandes poros, responsável pela função de separação. Essa estrutura assimétrica é mantida mesmo após a queima a altas temperaturas (FANG *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2014). Um desafio é balancear a fluidez da pasta com a formação de uma estrutura porosa adequada (LIU; ANNALAND; GALLUCCI, 2020)

Liu *et al.* (2022, 2020) desenvolveu um processo de fundição por inversão de fase, permitindo a formação direta de membranas tubulares sem saída. Essa técnica, tradicionalmente utilizada na indústria polimérica, foi estendida para a produção de membranas cerâmicas com estrutura assimétrica.

Para maximizar o fluxo de oxigênio em membranas, é crucial reduzir sua espessura até um limite crítico. Membranas assimétricas, com uma camada seletiva fina sobre um suporte poroso, aliam alta permeabilidade à resistência mecânica. Essa abordagem é amplamente utilizada em membranas planas, mas ainda pouco explorada em membranas tubulares, que oferecem vantagens como facilidade de vedação e melhor distribuição de tensões (XING *et al.*, 2018).

2.4.1.1 Solventes e polímeros aplicáveis à inversão de fase

Além de serem capazes de dissolver polímeros e aditivos, mantendo boa processabilidade, os solventes usados na fabricação de membranas devem ser compatíveis com a técnica de inversão de fase, que se tornou a técnica de fabricação de membrana polimérica dominante na indústria e na academia desde sua invenção por Loeb e Sourirajan em 1963 (ISMAIL *et al.*, 2022).

O N-metil-2-pirrolidona (NMP) é um solvente polar aprótico, ou seja, possui um momento de dipolo elétrico onde há separação de cargas positivas e negativas na molécula, e ao mesmo tempo, não possui átomos de hidrogênio ligados a átomos eletronegativos (como oxigênio ou nitrogênio) que possam formar ligações de hidrogênio. A ausência de ligações de hidrogênio confere ao NMP algumas propriedades únicas, como alta capacidade de dissolução de compostos orgânicos e inorgânicos.

Esse solvente, comumente é utilizado na indústria devido à sua alta capacidade de dissolver uma ampla variedade de polímeros, incluindo o polivinilpirrolidona (PVP), de natureza polar, e o polietersulfona (PES), de caráter apolar. Essa capacidade de solvatação se deve à sua estrutura molecular, que permite a formação de interações dipolo-dipolo com as cadeias poliméricas.

A polivinilpirrolidona (PVP) é um polímero sintético constituído por uma cadeia principal de átomos de carbono com grupos laterais de pirrolidona. Essa estrutura confere à PVP propriedades únicas, como alta solubilidade em água, capacidade de formar filmes resistentes e estabilidade sob diversas condições.

O valor de K de Fikentscher é um parâmetro crucial para caracterizar o peso molecular da PVP. Esse valor, derivado da viscosidade de soluções de PVP, permite comparar polímeros de diferentes pesos e selecionar o mais adequado para cada aplicação (DORNELAS *et al.*, 2008). A Tabela 1 apresenta essa relação para o PVP.

Tabela 1 – Relação entre viscosidade, K de Fikentscher e peso molecular do PVP.

Tabela 1. Relação entre viscosidade, K e peso molecular (M_n e M_w) para a PVP^[9].

Viscosidade em água cSt (PVP%)	Escala de valor K	M_n	M_w
7 (20)	13-19	10.000	12.000
25 (20)	26-34	40.000	55.000
50 (10)	50-62	220.000	400.000
400 (10)	80-100	630.000	1.280.000
7000 (10)	115-125	1.450.000	2.800.000

Fonte: Sigma Aldrich (2024). Disponível em:

<https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/marketing/global/documents/280/103/viscosity>.

Acesso em: 21 out, 2024.

O PVP K-30 é um polímero de médio peso molecular e é bem miscível com polietersulfona (PESU ou PES), polissulfona (PSU ou PSf) e polifenilsulfona (PPSU), ambas de natureza hidrofóbica devido suas estruturas apolares e forças de van de Waals, e, portanto, importantes ligantes utilizados em inversão de fase em água.

A teoria da reptação de De Gennes explica a dificuldade em separar misturas de PVP com polímeros hidrofóbicos (PHfobs). Nessas misturas, forma-se uma rede interpenetrada onde as cadeias poliméricas se entrelaçam de forma intrincada. Para que ocorra a separação, as cadeias poliméricas deveriam se desenredar e se mover através da rede, um processo extremamente lento segundo o modelo de reptação (LI *et al.*, 2010). Logo, essa mistura torna-se adequadas para diversas aplicações, como a produção de filmes e revestimentos, inclusive para os processos de inversão de fase via NIPs. Além de criar uma superfície hidrofílica, o aditivo PVP fornece uma porosidade percolante (BIKEL *et al.*, 2010).

Bikel et al. (2010), em seu estudo de inversão de fase do sistema PES/PVP/NMP/H₂O observou que a variação da concentração de PVP não alterou significativamente as propriedades das membranas obtidas. Por outro lado, com maior concentração de polímero ligante (PES), obteve-se níveis mais altos de compactação, indicados por membranas mais densas e finas, para

espessuras de fundição constantes. Essa relação, no entanto, apresentou limites definidos pelos tamanhos de poro mínimo e máximo atingíveis pelo processo.

Cineticamente, a viscosidade muito alta do sistema PHfobs/PVP/NMP pode dificultar a troca rápida de solvente e não-solvente (água) na interface da solução de água/polímero, levando ao pequeno atraso no início da precipitação por imersão, como constatou Li *et al.* (2010) para o caso do sistema PSf/PVP/NMP.

Polissulfona e polietersulfona, conhecidos como “polímeros de engenharia”, destacam-se por suas excelentes propriedades de formação de filme e são comumente empregados em membranas de micro e ultrafiltração, além de servirem como suporte em membranas compostas para processos mais exigentes, como nanofiltração, osmose reversa e separação de gases (MULDER, 2000).

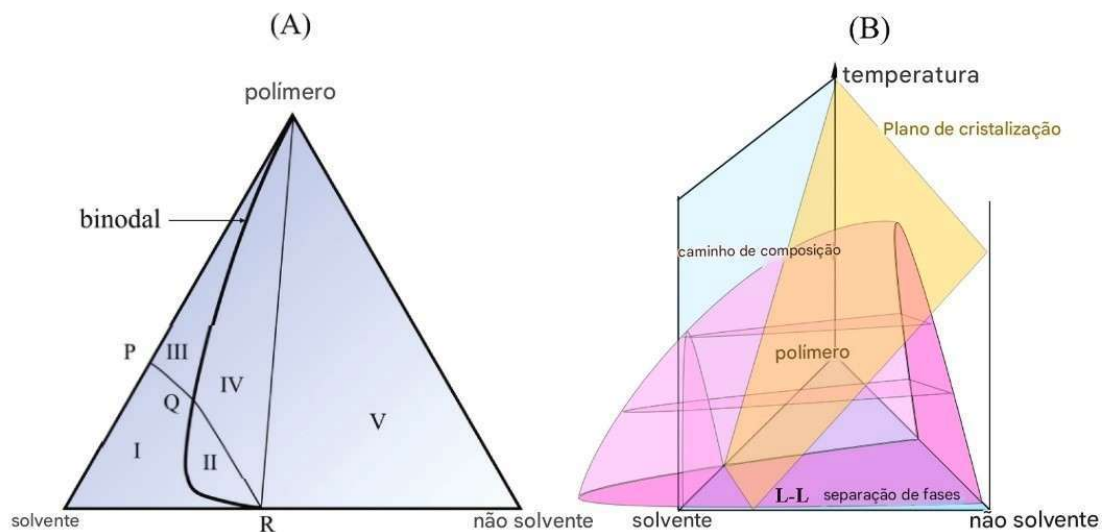
2.4.1.2 Termodinâmica do sistema - solvente, não-solvente, polímero

Nesses processos que envolvem inversão de fase, uma solução polimérica homogênea sofre uma mudança de estado termodinâmico ao entrar em contato com outra fase (líquida ou vapor), o que induz a formação de uma fase sólida (HE *et al.*, 2014). Após um certo tempo, a troca de solvente e não solvente prossegue até que a solução se torne termodinamicamente instável e ocorra a desmistura. Um filme polimérico sólido finalmente é obtido com uma estrutura assimétrica (LALIA *et al.*, 2013).

Os diagramas de fases termodinâmicos têm sido tradicionalmente a principal fonte de orientação para entender os processos de inversão de fase. Para abordar NIPS, é necessário um diagrama de fases que inclua pelo menos três componentes - polímero, solvente e não-solvente. Para sistemas que envolvem um quarto componente aditivo, como um polímero não-solvente ou aditivo, um diagrama de fases tetraédrico deve ser considerado (KHARE; GREENBERG; KRANTZ, 2005); (TANG *et al.*, 2021).

Este tipo de diagrama de fases (Figura 10) pode ajudar a entender e quantificar as fases que são formadas quando uma solução de polímero-solvente líquido (em algum lugar entre o vértice do solvente e o Ponto P) é misturada com um não-solvente em uma determinada proporção, como em um processo NIPS (TANG *et al.*, 2021).

Figura 10 – (A) Diagrama de fases de sistema ternário polímero-solvente-não solvente a temperatura fixa, relevante para o processo NIPS. Possibilidade de cinco regiões diferentes: líquido homogêneo (I), coexistência líquido-líquido (II), coexistência sólido-líquido (S-L) (III), coexistência sólido-líquido-líquido (IV) e outra coexistência S-L (V). (B) Um diagrama de fase esquemático para um sistema ternário polímero-solvente-não solvente a diferentes temperaturas, caso TIPS.

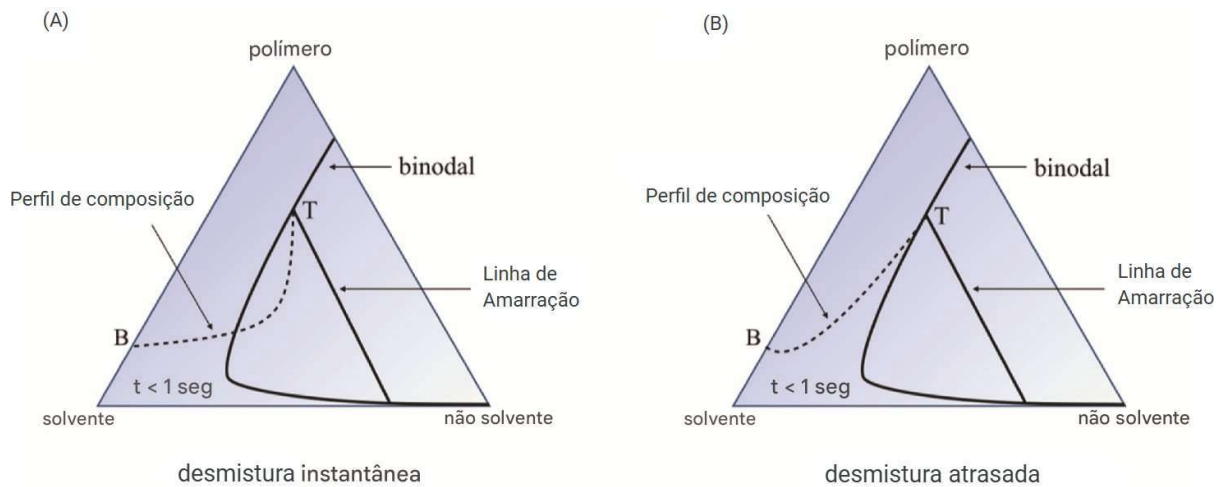


Fonte: Adaptado de Tang *et al.* (2021).

Em (A), exceto pela região homogênea (I) onde todos os componentes são miscíveis, e uma região onde ocorre a desmistura líquido-líquido (II), outras separações de fases (III, IV e V) também podem ser observadas. Geralmente, o foco está na região LLE (II) e na curva de cristalização (PQ). No entanto, um processo NIPS real é um pouco mais complexo, pois a desmistura sólido-líquido ocorre além da desmistura líquido-líquido. Em (B), pode-se imaginar o estudo de um processo híbrido TIPS/NIPS adicionando temperatura como um eixo fora do plano, criando assim um diagrama de fase tridimensional pela superposição de uma série de sistemas ternários isotérmicos.

Tang *et al.* (2021) enfatiza que sistemas com mais de dois componentes, a morfologia da membrana resultante dos processos NIPS é altamente sensível ao perfil de concentração durante a imersão no banho de coagulação. A Figura 11 ilustra como diferentes perfis de concentração, representados por caminhos de transferência (T-B) no diagrama de fase ternário, resultam em diferentes estruturas de poro na membrana final.

Figura 11– Diagrama de fases de momentos de desmisturas (a) instantânea e (b) atrasada.

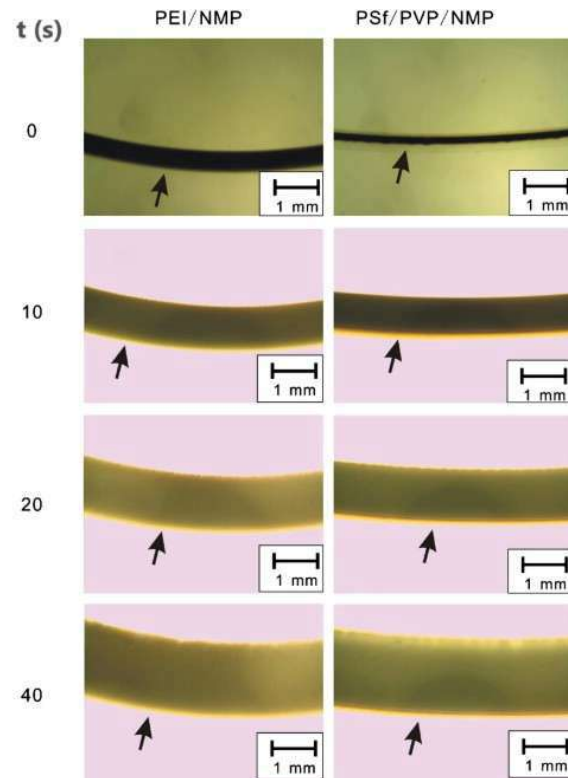


Fonte: Adaptado de Tang *et al.* (2021).

No caso (A), o perfil de composição cruza para a região binodal, e provavelmente para dentro da região espinodal, o que levaria a uma desmistura instantânea. É provável que isso produza uma membrana com uma subestrutura altamente porosa (com macrovazios semelhantes a dedos) e uma fina camada superior de pele. No caso (B), o perfil de composição não cruza a linha binodal, então o mecanismo de desmistura é diferente e a formação da membrana levaria muito mais tempo. É provável que isso produza uma membrana com uma camada superior comparativamente densa e uma subestrutura semelhante a uma esponja.

Li *et al.* (2010) ilustra na Figura 12 a observação do processo de inversão por imersão em não-solvente (água) do sistema PEI/NMP and PSf/PVP/NMP com as fotos de microscópio óptico da interface solução de polímero/água em 0 s, 10 s, 20 s, 40 s após contato com água.

Figura 12 – Fotos de microscópio óptico da interface solução de polímero/água em 0 s, 10 s, 20 s, 40 s após contato com água.



Fonte: Li *et al.* (2010).

Termodinamicamente, os PHfobs, fisicamente modificados, tornam-se hidrofílicos devido ao contato íntimo com um PVP solúvel em água. Assim, o sistema PHfobs/PVP/NMP é possibilitado de tolerar mais água do que o sistema bifásico PHfobs/NMP antes da separação de fases líquido-líquido (LI *et al.*, 2010).

Diagramas de fases fornecem uma visão estática da termodinâmica dos sistemas, porém a formação de membranas por inversão de fase também é influenciada por fatores cinéticos. As taxas de desmistura, agregação, gelificação e solidificação, refletem na determinação da estrutura da membrana.

2.4.2 Morfologia e geometria da membrana cerâmica

Pode-se distinguir dois tipos de membranas de acordo com as estruturas dos diferentes materiais de construção.

Membranas simétricas (isotrópicas) são densas ou porosas e geralmente se referem à membrana com um tamanho de poro relativamente uniforme com uma estrutura homogênea em toda a espessura. Já as membranas assimétricas apresentam gradiente de porosidade, com poros menores na superfície. Dividem-se em dois tipos: as homogêneas, com gradiente de porosidade no mesmo material, e as compostas, formadas por uma camada fina sobre um suporte poroso.

A classificação de acordo com a geometria da membrana tem dois grupos principais. O primeiro, membranas de folha plana, que são usadas na construção de módulos de folha plana, disco, enrolamento espiral, placa e estrutura. O segundo, membranas cilíndricas, que são usadas em módulos de fibra cilíndrica. Com base nas diferenças dimensionais, os seguintes tipos de membranas cilíndricas podem ser distinguidos: membranas tubulares com diâmetro interno maior que 10 mm; membranas capilares com diâmetro interno entre 0,5 e 10 mm; membranas de fibra oca com diâmetro menor que 0,5 mm (ISSAOUI; LIMOUSY, 2019).

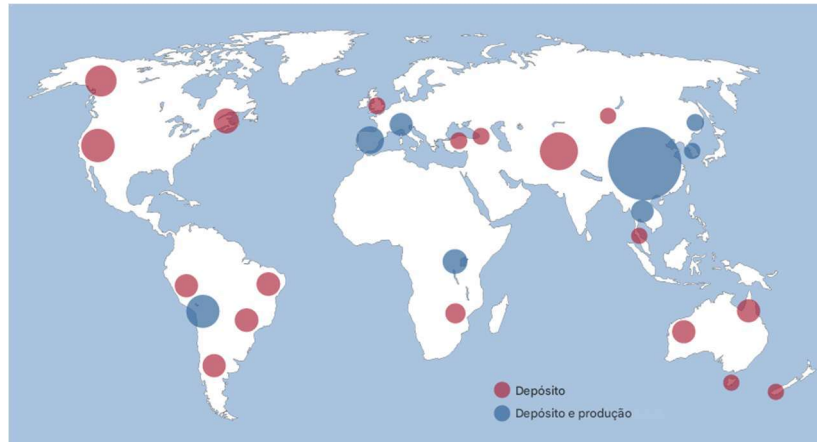
2.5 Tungstênio

O tungstênio (W), elemento químico do grupo 6 da tabela periódica, é um metal de transição que se destaca por sua elevada dureza (300 – 650 HV30), densidade ($19,25 \text{ g/cm}^3$), ponto de fusão ($3.422 \text{ }^\circ\text{C}$), condutividade térmica ($1,75 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$), baixa resistividade elétrica ($5,28 \mu\Omega.\text{cm}$) e resistência à corrosão. Embora seja relativamente raro na crosta terrestre, abundância de 0,00012%, é amplamente utilizado em diversas aplicações industriais.

De todos os minerais de tungstênio, a volframita [(Fe, Mn)WO₄] e a scheelita (CaWO₄) são os mais explorados comercialmente, concentrando a maior parte da produção mundial, fornecendo a matéria-prima para a produção de uma variedade de produtos, como ferramentas de corte, ligas metálicas, equipamentos de iluminação, produtos químicos inorgânicos (catalisadores), componentes eletrônicos e instrumentos para uso médico, odontológico e óptico. Minerais como a ferberita (FeWO₄) e a hubnerita (MnWO₄), embora também contenham tungstênio, possuem menor relevância econômica (CANO; COSTA; NESI, 2009).

A distribuição geográfica do tungstênio é ampla, conforme se vê na Figura 13 no mapa, com depósitos identificados em todos os continentes, exceto na Antártida. A China destaca-se como o maior produtor e detentor das maiores reservas mundiais desse metal, seguida por países como Vietnã e Rússia.

Figura 13 – Reservas de tungstênio no mundo em 2023.



Fonte: ITIA, 2024. Disponível em: <https://www.itia.info/supply-circularity/>. Acesso em: 22 out. 2024.

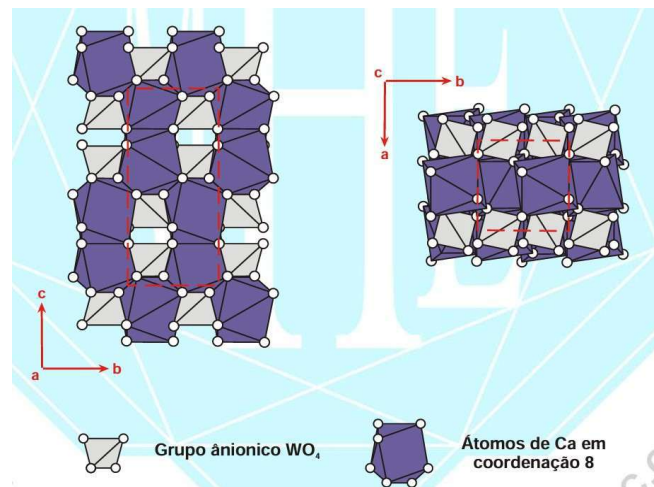
Segundo o Sumário de *Commodity* Minerais da *United States Geological Survey* (2024), referentes aos dados coletados de 2023, a China se manteve dominante na oferta mundial de tungstênio pela sua produção e exportação, contribuindo com mais de 80% para produção global do minério. Estima-se que a produção de concentrado de tungstênio fora da China tenha aumentado, mas permaneceu inferior a 20% da produção mundial. A sucata continuou a ser uma importante fonte de matéria-prima para a indústria mundial de tungstênio.

Naquele mesmo relatório, consta que as reservas globais de tungstênio são estimadas em 4,4 milhões de toneladas, das quais cerca de mais da metade (52%) estão na China. O consumo de tungstênio é fortemente influenciado pelas condições econômicas e pela atividade industrial. Em 2023, o consumo global de tungstênio diminuiu ligeiramente em relação a 2022, enquanto a China continuou a ser o principal consumidor mundial de tungstênio (USGS, 2024).

2.5.1 A scheelita (CaWO_4)

O minério scheelita, um tungstato de cálcio (CaWO_4), foi descoberta em 1781 no Monte Bispbergs klack na Suécia, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, do qual herdou seu nome. Devido à sua elevada densidade, o mineral foi inicialmente chamado de “*tung sten*”, ou “pedra pesada” em sueco, e posteriormente adotado para o metal extraído, tungstênio, que se tornou fundamental para diversas aplicações industriais já mencionadas (PASSOS, 2018).

Figura 15 – Estrutura da scheelita.



Fonte: MHE, 2017. Disponível em: <https://museuhe.com.br/site/wp-content/uploads/2018/02/Museu-HE-SCHEELITA-1.pdf>. Acesso em: 23 out. 2024.

Geralmente, forma agregados que variam de granulares a maciços. Os cristais costumam ser pseudo-octaédricos com formas modificadas. É raro encontrar cristais prismáticos bem formados, bipiramidais, com pirâmides de primeira ordem e, mais raramente, de segunda ordem, apresentando um aspecto octaédrico (MHE, 2024). É comum encontrá-la em depósitos estratiformes de skarns e rochas calcissilicáticas, além de veios hidrotermais.

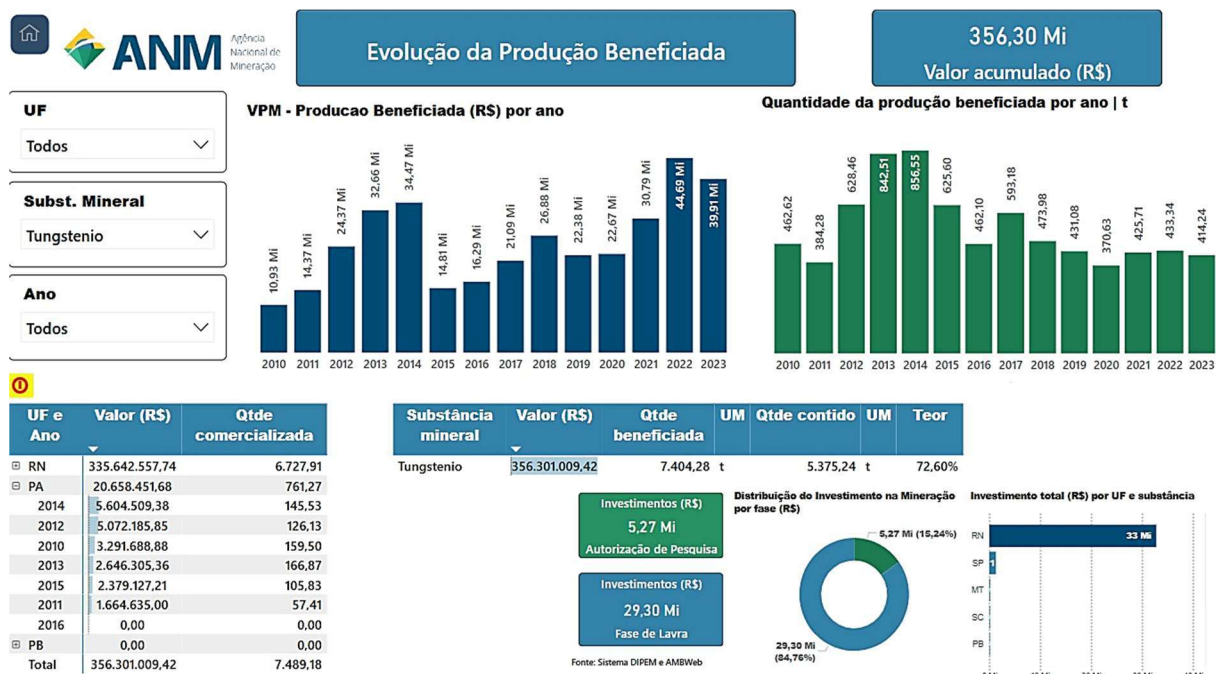
2.5.1.1 Produção e beneficiamento da scheelita ($CaWO_4$) no Rio Grande do Norte

No Nordeste brasileiro, a Província Scheelitífera do Seridó, situada na região Seridó dos estados do Rio Grande do Norte (RN) e da Paraíba (PB), destaca-se como a principal produtora de tungstênio, abrigando a maior parte das reservas nacionais em uma extensão de cerca de 20.000 km². (ANDRADE, 2017). Contudo, também são conhecidas ocorrências de scheelita em outros Estados, como no Ceará (CE) e Pernambuco (PE) (CANO; COSTA; NESI, 2009).

A história da mineração de scheelita no Rio Grande do Norte teve início em 1942, em meio ao contexto da Segunda Guerra Mundial, com a descoberta de uma jazida em São João do Sabugi. No entanto, foi a Mina Brejuí, localizada em Currais Novos, que se destacou, iniciando suas operações em 1943. A importância da Mina Brejuí foi consolidada com a construção de uma usina de beneficiamento em 1953, impulsionando a produção de tungstênio na região (ANDRADE, 2017)

A Mina Brejuí foi oficialmente constituída como empresa em 1954, adotando a denominação de Mineração Tomaz Salustino S/A. A produção de tungstênio na mina seguiu ativa até 1997, quando a queda na demanda global e a concorrência com os baixos preços do mercado chinês levaram ao encerramento das operações. No entanto, a crescente demanda chinesa por tungstênio, impulsionada pelo uso em superligas e aços especiais, revitalizou o mercado no início dos anos 2000. Em resposta a essa nova realidade, a Mina Brejuí retomou suas atividades em 2002 e permanece em operação até os dias atuais (BREJUÍ, 2024).

Figura 16 – *Dashboard* da evolução do valor da produção beneficiada do tungstênio no Brasil.



Fonte: ANM. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiODIyOWJ>. Acesso em: 20 out. 2024.

Conforme o painel interativo (Figura 16, *dashboards*) de dados econômicos da Agência Nacional de Mineração - ANM, o Rio Grande do Norte foi o único Estado nos últimos oito anos (2016-2023) que produziu o minério de tungstênio, e de 2010-2023 atingiu o valor da produção beneficiada acumulado de 335,64 Milhões de reais em valor nominal, como também foi o maior investidor de mineração de tungstênio, com aporte total nesse mesmo período em autorização de pesquisa e em fase de lavra de 32,79 milhões de reais no região do Seridó.

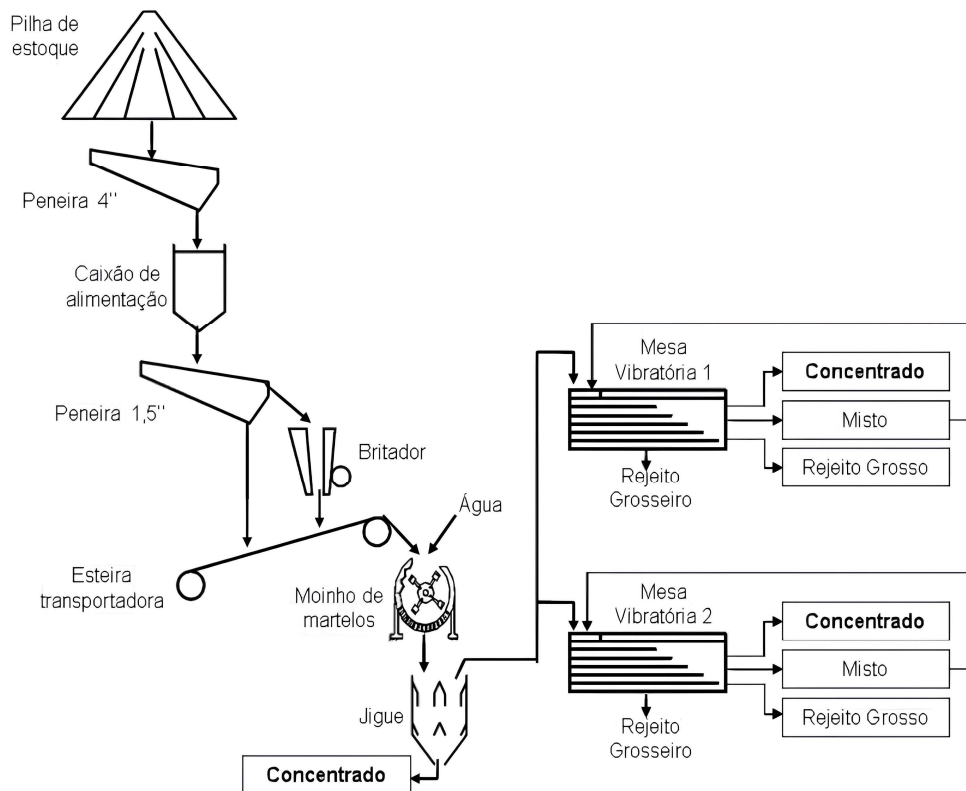
2.5.1.2 Processo de beneficiamento da scheelita da Mina Brejuí

Após a lavra, que consiste na extração do minério do subsolo, o material bruto (*Run of Mine* - ROM) passa por um processo de beneficiamento. Essa etapa tem como objetivo a redução do tamanho das partículas do minério (granulometria) e a separação do minério de valor (concentrado) dos materiais de menor interesse (rejeito ou ganga), através de processos físicos e/ou químicos (PIMENTA, 2021).

Próximo às minas, o minério de scheelita é triturado e submetido à concentração gravítica, aproveitando a maior densidade da scheelita em relação aos outros minerais. Jigues e mesas vibratórias são utilizados para separar as partículas maiores de 200 mesh Tyler (GODEIRO *et al.*, 2011).

O processo na Mina Brejuí compreende as etapas de classificação granulométrica, cominuição (britagem e moagem) e concentração gravimétrica. A concentração gravimétrica, que explora a diferença de densidade entre a scheelita e os minerais de ganga, é realizada por meio de jigagem e utilização de mesas vibratórias concentradoras.

Figura 17 – Fluxograma do beneficiamento da Mina Brejuí.



Fonte: Leite, Araújo e Santos (2007).

A Figura 17 apresenta o fluxograma que possui uma representação em detalhe das etapas. Inicia-se com a passagem do material ROM em peneiras de 4" (102 mm) e de 1,5" (38 mm) para a obtenção de frações granulométricas adequadas. Em seguida, as frações passantes são submetidas à cominuição em britadores e moinhos de martelo, com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas e liberar o mineral de interesse. O material cominuído segue então para o jig, onde ocorre a primeira etapa de concentração gravimétrica por estratificação do leito, gerando um concentrado primário. O rejeito da jigagem é direcionado às mesas concentradoras, que apresentam um movimento oscilatório longitudinal permitindo um fluxo gravitacional e uma distribuição final das partículas, resultando em um segundo concentrado (LEITE; ARAÚJO; SANTOS, 2007) (ANDRADE, 2017).

Segundo o estudo de Leite, Pereira e Santos (2007), as mesas vibratórias da Mina Brejuí, operando com a granulometria adequada, apresentam uma recuperação média de 60%, com potencial para atingir até 85%. O teor médio presente na produção beneficiada de 2023 foi de 68,58% de WO_3 (ANM, 2024).

2.5.1.3 Hidrometalurgia da scheelita por Lixiviação ácida

Após as etapas de concentração de minérios por métodos convencionais, o concentrado ainda pode passar por processos químicos de beneficiamento para obter uma mais alta pureza. Esse processamento envolve etapas de hidrometalurgia, que, por sua vez, permitem a recuperação seletiva e concentração elevada do metal de interesse pela sua dissolução (PAULINO *et al.*, 2012); (FERNANDES; MACHADO; LEITE, 2009).

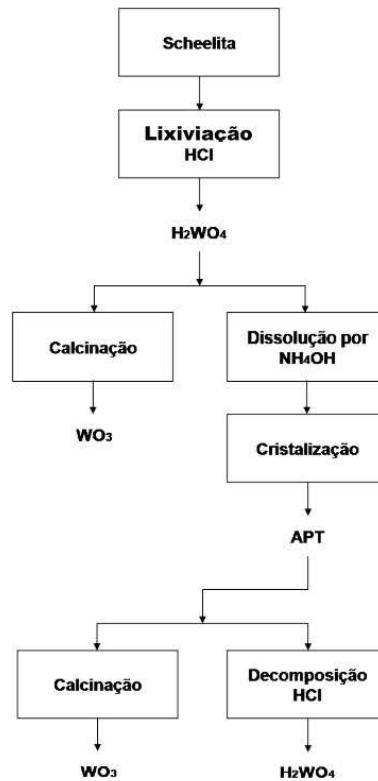
A hidrometalurgia compreende três etapas principais: lixiviação, purificação e recuperação. A lixiviação é a etapa fundamental, pois há a dissolução seletiva dos metais de interesse em um solvente (agente lixivante), seguida das etapas de separação sólido-líquido e purificação da solução. A seleção de um agente lixivante eficaz depende de diversos fatores, incluindo a capacidade de solubilizar rapidamente o material de interesse, a seletividade em extrair apenas o componente desejado, o seu custo de aquisição e possibilidade de regeneração (FERNANDES; MACHADO; LEITE, 2009).

A lixiviação do concentrado de scheelita visa aumentar sua pureza em teor trióxido de tungstênio (WO_3) e eliminar algumas impurezas solúveis provenientes da ganga, como sílica, ferro e manganês do tungstênio (que se dissolve como WO_4^{2-}) (LIMA *et al.*, 2024); (PAULINO *et al.*, 2012).

Durante a lixiviação ácida ou básica de CaWO_4 , o paratungstato de amônio (APT) é um composto intermediário obtido a partir da neutralização e cristalização da solução rica em tungstato. Conforme Fernandes, Machado e Leite (2009) “sendo a scheelita um óxido complexo (CaWO_4), o tratamento alcalino é feito pela solubilização do seu óxido ácido (WO_3), enquanto a abertura por via ácida se dá pela dissolução do seu óxido básico (CaO)”.

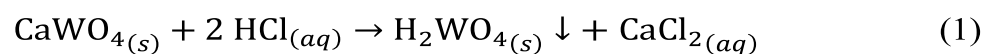
As principais limitações das rotas alcalinas são o elevado consumo de reagentes, as altas pressões de operação, a necessidade de materiais refratários e o controle preciso da temperatura (PAULINO *et al.*, 2012). A Figura 18 abaixo mostra o fluxograma das rotas simplificadas de lixiviação da scheelita.

Figura 18 – Rotas de lixiviação da scheelita.

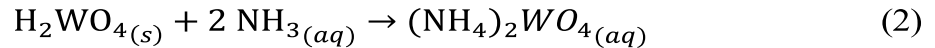


Fonte: Adaptado de Lassner e Schubert (1999) *apud* Fernandes, Machado e Leite (2009).

Através da rota da lixiviação ácida da scheelita, utilizando ácido clorídrico (HCl) como agente lixiviante, o mineral converte-se em ácido túngstico (H_2WO_4), que se precipita pela reação, conforme equação química 1 abaixo.



O ácido túngstico pode ser calcinado para obtenção do trióxido de tungstênio (WO_3) já de pureza mais elevada. Ou pode prosseguir em mais uma etapa de purificação dissolvendo-o em hidróxido de amônio (NH_4OH), a fim de separá-lo de impurezas mais solúveis acontecendo a solubilização do ácido túngstico conforme equação 2 a seguir (FERNANDES; MACHADO; LEITE, 2011).



A solução aquosa de tungstato de amônio perde concentração de amônia por evaporação e concentra WO_4^{2-} , cristalizando o paratungstato de amônio (APT) tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Lima *et al.* (2024) obteve o trióxido de tungstênio com pureza de 92,35% pela rota de lixiviação ácida do concentrado de scheelita, seguida da calcinação direta do ácido túngstico. O que indica efetividade da técnica empregada como uma alternativa prática e eficiente para concentração desse metal.

Moriyama (2011) corrobora com essa inferência, pois demonstrou a viabilidade da produção de tungstatos a partir de concentrados de WO_3 menos puro (92,17%) comparado aos de padrão analítico ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), porém, fundamenta que as impurezas não comprometeram a estrutura cristalina do material e, em alguns casos, contribuíram para a homogeneização do tamanho dos cristalitos.

2.5.2 Tungstato de cério ($\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$)

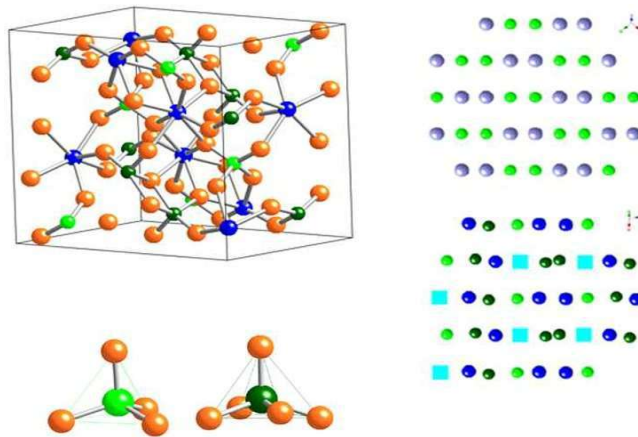
Tungstatos AWO_4 (A = cátion) com estrutura de scheelita são materiais versáteis, apresentando luminescência, condutividade mista e potencial catalítico para conversão de metano em produtos de alto valor agregado, como hidrocarbonetos e gás de síntese (ARAB *et al.*, 2013; PASSOS *et al.*, 2020).

As estruturas $\text{A}_2(\text{WO}_4)_3$, com cátions de terras raras trivalentes, podem ser consideradas como uma versão “defeituosa” da estrutura scheelita, com alguns cátions A ausentes. Essa estrutura é monoclinica, o grupo espacial $\text{C}2/c$, diferente da estrutura tetragonal clássica da scheelita. Logo, com a presença de cério trivalente na estrutura, o óxido $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ mostra-se promissor como catalisador para oxidação parcial do metano. A combinação de cério e tungstato, resulta em um melhor desempenho nessa reação, com a atividade catalítica diretamente relacionada à quantidade de cério presente (PASSOS *et al.*, 2020).

Passos *et al.* (2020) obteve a fase $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ pelo método ETDA-Citrato e calcinação a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ formando cristais bem definidos (número de padrão ICSD 401920). Evidenciou uma estrutura de scheelita distorcida monoclinica (grupo espacial C2/c , n° 15; parâmetros de célula $a = 0,768\text{ nm}$, $b = 1,19\text{ nm}$, $c = 1,17\text{ nm}$, $\beta = 109,36^\circ$). Em ordem decrescente de intensidade, os picos principais desta fase correspondem aos planos cristalinos $(22\bar{1})$, $(02\bar{3})$, (040) , (111) , (002) e (112) .

A valência 3^+ do cério induz a formação de pirâmides quadradas WO_5 , coexistindo com tetraedros WO_4 . A ausência de um terço dos cátions A resulta em uma estrutura lacunar monoclinica, com cavidades maiores se comparada à scheelita de SrWO_4 . A Figura 19 ilustra as projeções estruturais ao longo das direções $[111]$ e $[110]$.

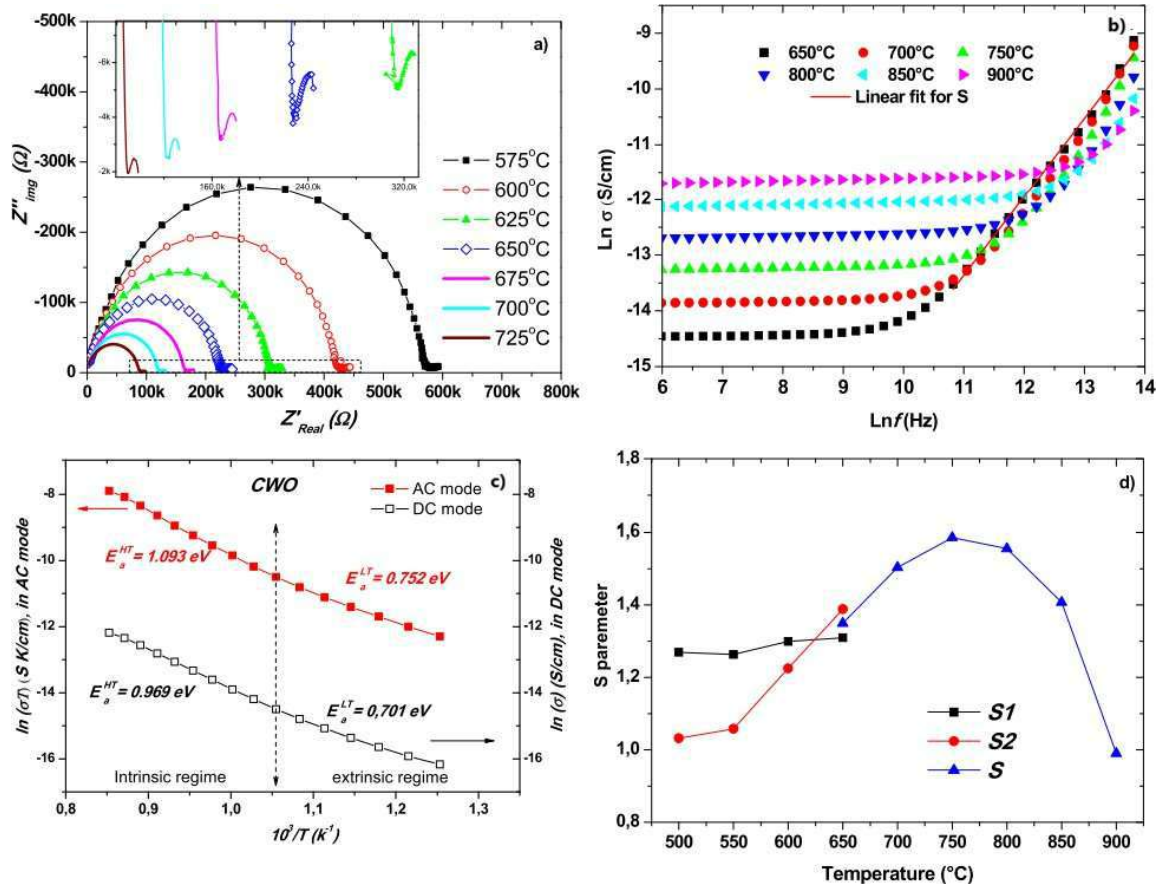
Figura 19 – Célula unitária monoclinica $\text{Ce}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, juntamente com os dois poliedros de tungstênio. Projeção de AWO_4 ao longo de $[111]$ (A= roxo, W= verde) e de $\text{Ce}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ao longo de $[110]$ (Ce= azul, W= verde, Ce ausente com relação à estrutura da scheelita = cubos azuis-claros).



Fonte: Passos *et al.* (2020).

A técnica de espectroscopia de impedância elétrica permite investigar como o material conduz corrente elétrica em diferentes frequências e temperaturas. As propriedades de condução da estrutura monoclinica de tungstato de cério (CWO) também foram investigadas por Passos (2020) nos modos de corrente AC/DC em várias temperaturas. A Figura 20 apresenta seus resultados.

Figura 20 – Medição elétrica para CWO tratado a 1000 °C. a) Diagramas de Nyquist típicos de impedância elétrica, com um zoom mostrando o segundo semicírculo b) Dependência de frequência da condutividade para diferentes temperaturas em gráficos ln-ln em temperaturas baixas e altas respectivamente. c) Dependência da temperatura da condutividade nos modos AC e DC, e d) Dependência de temperatura dos parâmetros s .



Fonte: Adaptado de Passos *et al.* (2020).

A condutividade aumenta com a frequência, especialmente em altas frequências. Isso indica que diferentes mecanismos de condução podem atuar em diferentes faixas de frequência. Foram observados dois mecanismos principais envolvidos na condução do CWO: o salto sobre barreira (HOB) e o tunelamento quântico mecânico (QMT). O HOB envolve o movimento de íons entre sítios vizinhos, superando uma barreira de energia. O QMT envolve o tunelamento de elétrons através de barreiras de potencial. Foi observado que a contribuição da condutividade AC é maior do que a condutividade DC, sugerindo a presença da condução iônica.

A estrutura lacunar do CWO, com a presença de vacâncias e distorções na rede cristalina, facilita o mecanismo HOB. É consistente com a estrutura de scheelita distorcida monoclinica lacunar $Ce_2W_3O_{12}$, onde coexistem 7 diferentes distâncias de ligação W–O e 8 diferentes distâncias Ce–O.

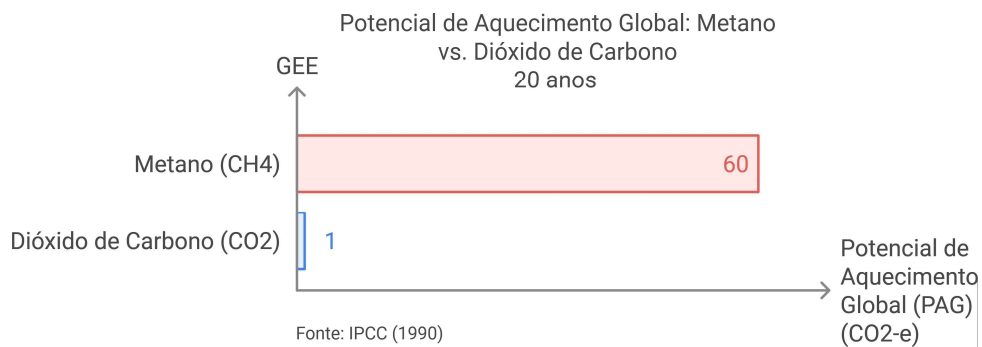
Arab *et al.* (2013) utilizando o método de síntese EDTA-citrato, prepararam os catalisadores SWO e CWO. Estes materiais foram posteriormente testados em reações de oxidação parcial do metano para a produção de gás de síntese. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de quartzo, inserido em um forno tubular horizontal, com temperaturas ajustadas entre 450 e 1000 °C.

Portanto, a espectroscopia de impedância elétrica revelou que o tungstato de cério ($\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$) é um material com alta condutividade iônica, devido à sua estrutura lacunar e à presença de sítios ativos na superfície. Essa propriedade torna o material promissor para aplicações catalíticas, como a oxidação parcial do metano.

2.6 Oxidação catalítica parcial do metano

O metano (CH_4), o mais simples dos hidrocarbonetos, é um gás incolor e inodoro que, sob condições ambientes, forma misturas altamente inflamáveis com o ar. Sua relevância ambiental reside em seu elevado potencial de aquecimento global, sendo cerca de 60 vezes mais eficaz na retenção de calor atmosférico do que o dióxido de carbono (MORIYAMA, 2011), ilustrado na Figura 21.

Figura 21 – Potencial de Aquecimento Global (Global Warming Potential - GWP).

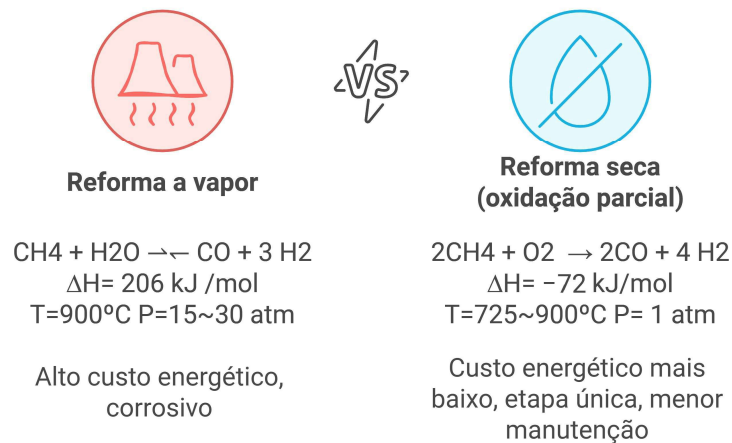


Fonte: Elaboração própria.

Uma forma de otimizar a cadeia de valor do gás natural é convertê-lo em produtos de maior valor agregado, como os combustíveis líquidos. Conforme Napolitano (2005), conversão do gás natural em gás de síntese (mistura de hidrogênio e monóxido de carbono), seguida da síntese de Fischer-Tropsch para produzir hidrocarbonetos de cadeia longa e, por fim, o processamento desses hidrocarbonetos em combustíveis líquidos.

A oxidação parcial catalítica do metano pode seguir duas vias principais, como se vê na Figura 22, baseado em Jiang *et al.* (2011) e Napolitano (2005). O mecanismo indireto, pela reforma a vapor d'água, endotérmica, conforme equação 3; e o mecanismo direto, onde o metano reage diretamente com o oxigênio para formar os produtos da oxidação parcial. Sob determinadas condições de reação e com a utilização de catalisadores específicos, é possível obter o gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) diretamente a partir do metano e do oxigênio, conforme a reação da equação 4, exotérmica, necessitando de menos energia.

Figura 22 – Conversão do metano em reforma úmida x reforma seca.



Fonte: Elaboração própria.



A busca por alternativas mais sustentáveis e economicamente viáveis para a produção de gás de síntese tem impulsionado o desenvolvimento de novas tecnologias. A utilização de membranas seletivas para a introdução de oxigênio nos reatores representa uma abordagem inovadora que pode reduzir significativamente os custos de produção, eliminando a necessidade de grandes plantas de separação de ar.

CAPÍTULO 3
METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Esse trabalho propôs a produção e caracterização de membranas cerâmicas em disco e tubular helicoidal, composto por tungstato de cério ($Ce_2(WO_4)_3$). As membranas foram fabricadas por meio do método de fundição por inversão (separação) de fase modificada utilizando um molde impresso em 3D. O precursor, trióxido de tungstênio (WO_3), obtido da lixiviação do concentrado de scheelita.

O procedimento experimental apoia-se na execução de cinco etapas principais descritas a seguir. A Figura 23 ilustra o fluxograma afunilado no qual são representados os produtos obtidos de cada etapa intermediária, fundamentais para fabricação das membranas na etapa final.

Etapas 1 — Obtenção do precursor WO_3 :

Primeiramente, foi realizado o processo de extração do tungstênio (W), em forma de ácido túngstico (H_2WO_4), por lixiviação ácida do concentrado de scheelita ($CaWO_4$) da Mineração Tomaz Salustino (Mina Brejuí, Currais Novos - RN), seguida da calcinação para obtenção do precursor trióxido de tungstênio (WO_3). O óxido obtido da síntese passa por caracterização da sua composição química, de suas fases cristalinas e morfologia mediante FRX, DRX, MEV, respectivamente.

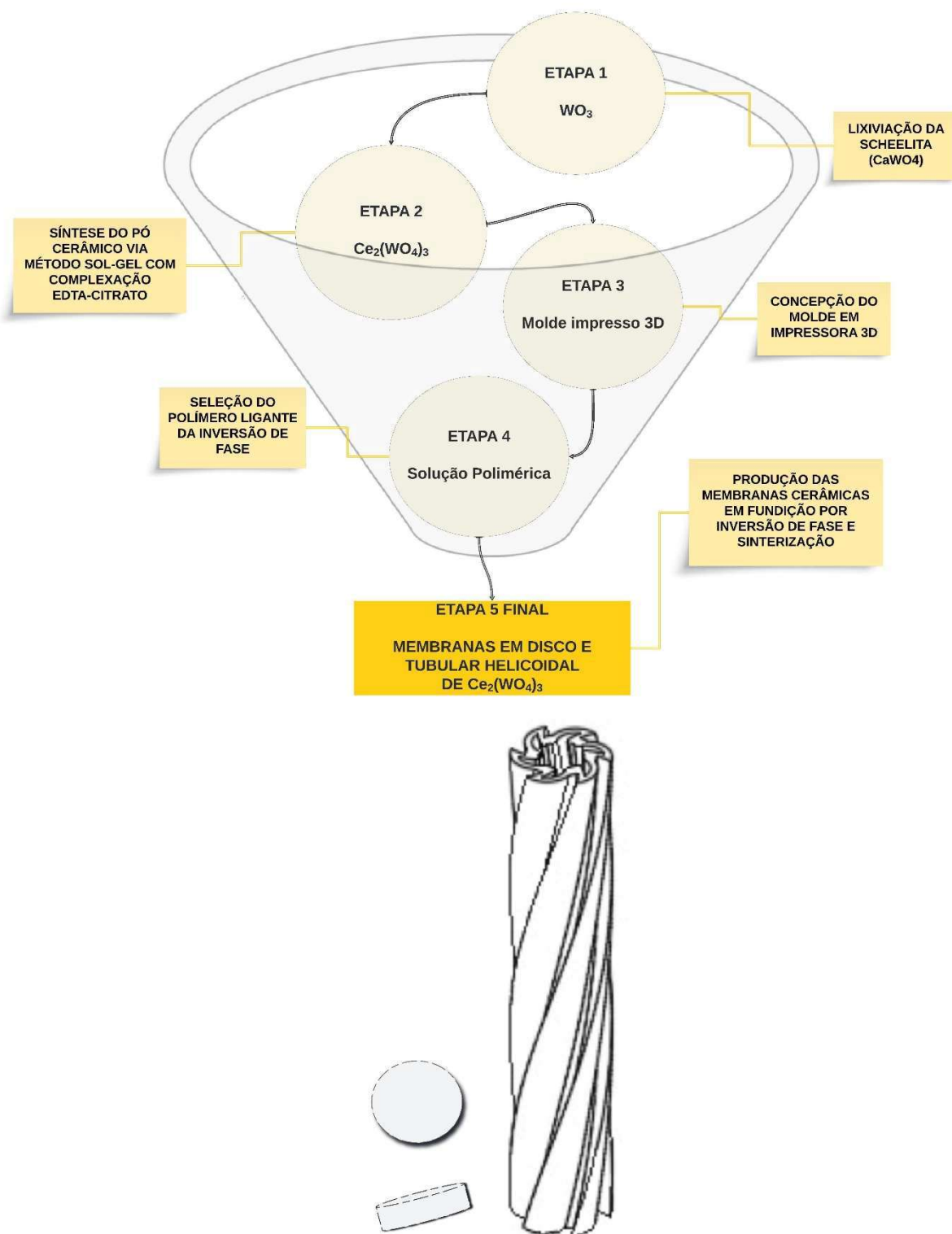
Etapas 2 — Síntese do tungstato de cério:

Por seguinte, o pó cerâmico de $Ce_2(WO_4)_3$ foi sintetizado conforme Passos *et al.* (2020), pelo método de complexação combinada EDTA-Citrato, tipo sol-gel, utilizando como precursores o nitrato de cério (III) hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) comercial e o trióxido de tungstênio (WO_3) proveniente da lixiviação da etapa 1, com pureza previamente avaliada. O pó cerâmico obtido foi submetido à caracterização por FRX, DRX e MEV-EDS.

Etapas 3 — Concepção do molde de extrusão em impressora 3D:

Nesta terceira etapa, um molde foi concebido para conformação de membranas em disco e tubular helicoidal. A arquitetura do molde foi projetada com o software de modelagem típico para impressora 3D e impresso em material que não confira rugosidade às peças.

Figura 23 – Principais etapas procedimentais do estudo.



Fonte: Elaboração própria.

Etapa 4 — Seleção do polímero ligante e reologia do *slurry*:

Na quarta etapa foi realizada a avaliação dos polímeros (polietersulfona – PESU, Veradel® 3600P; polietersulfona – PES+f, Paryls® F2350, polisulfona – PSU, Paryls® F3150; e polifenilsulfona – PPSU, Paryls® F3150) quanto à solubilidade em solvente orgânico 1-metil-2-pirrolidona (NMP, 99,5%) juntamente com o polímero de dispersão, o polivinilpirrolidona (PVP, Synth). Dentre os polímeros analisados, foi escolhida a solução polimérica que apresentou maior solubilidade no solvente orgânico e requereu menor quantidade de energia de solubilização. Além disso, foi avaliada a reologia de cada *slurry* preparado das quatro soluções poliméricas com carga cerâmica de tungstato de sódio (P. A., Synth).

Etapa 5 — Fabricação das membranas cerâmicas por inversão de fase:

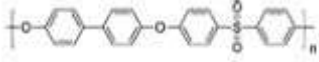
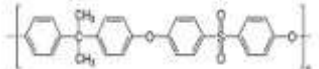

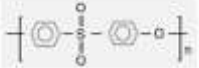
Nesta última etapa, as membranas cerâmicas de $Ce_2(WO_4)_3$ foram conformadas em fundição por inversão (separação) de fase modificada em molde 3D impresso na etapa 3. Foram ajustados o percentual da carga do pó cerâmico da etapa 2 e a reologia da lama de fundição. As membranas passaram por análise microestrutural em MEV-EDS, a fim de avaliar a formação de canais (poros), seu adensamento e distribuição das espécies químicas da fase de interesse.

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas mencionadas na seção anterior estão em detalhes abaixo, listando-se os materiais - reagentes (Tabela 2); vidrarias e aparatos (Tabela 3); e equipamentos (Tabela 4) utilizados nos procedimentos experimentais e nas técnicas analíticas de caracterização empregadas.

3.1.1 Materiais

Tabela 2 – Reagentes.

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Origem Fabricante	Utilização Etapa
Água deionizada	H ₂ O	99,99	LAMNRC	1 2 5
Concentrado de scheelita	CaWO ₄	71,8	Mina Brejuí	1
Ácido clorídrico**	HCl	37	ATRIOM	1
Nitrato de cério (III) hexahidratado**	Ce(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	99	Sigma/Aldrich	2
Trióxido de tungstênio	WO ₃	92,35	Etapa 1	2
Ácido etilenodiamino tetracético (EDTA ácido)*	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	99,99	Sigma/Aldrich	2
Ácido cítrico**	C ₆ H ₈ O ₇	99	Sigma/Aldrich	2
Hidróxido de amônia**	NH ₄ OH	27%	Êxodo	2
Acetona**	C ₃ H ₆ O	99,5	Êxodo	2
Resina líquida + fotoiniciador para impressão 3D	-	-	Anycubic	3
Metil-1-pirrolidona-2 (NMP)	C ₅ H ₉ NO	99,5	Synth	4 5
Polivinilpirrolidona PVP	[C ₆ H ₉ NO] _n	99	Synth	4 5
Polifenilssulfona PPSU 1350P		99	Paryls®	4 5
Polissulfona PSU 1350P		99	Paryls®	4 5
Polietersulfona PES+f 2350P		99	Paryls®	4 5
Polietersulfona PESU 3600P		99,5	Veradel®	4 5

Legenda: *P.A. = Puro para análise

**ACS = padrão de pureza para análise certificado pela *American Chemical Society*

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 3 – Vidrarias e aparatos.

Vibrarias e aparatos	Capacidade (mL)	Tamanho (mm)	Fabricante	Modelo	Utilização Etapa
Espátula plástica	-	l 180	NALGON	-	1 2 4 5
Almofariz e pistilo de ágata	100	l 120	QUALIVIDROS	-	2 4 5
Espátula metálica	-	l 120	METALIC	-	1 2 3
Barra magnética para agitação	-	l 120	KASVI	BALIS	1 2
Béquer	500 250 50	-	GLOBAL GLASS	-	1 2
Balão volumétrico	1000	-	VIDROLABOR	-	1
Bastão de vidro	-	l 300	LABORGLAS	-	1 2 4 5
Pipeta volumétrica	10	-	VIDROLABOR	-	1
Vidro de relógio	-	Ø 80	VIDROLABOR	-	2 4 5
Kitassato graduado	2000	-	SATÉLIT	-	1
Pipeta graduada	10	-	SATÉLIT	-	1 2
Proveta graduada	100	-	QUIMEX®	-	1 2 4
Pisseta graduada	500	-	NALGON	-	1 2
Funil de Buchner	580	Ø 125	CHIAROTTI	-	1
Mangueira de látex	-	l 420 Ø 15	VEB	-	1
Tubo tipo Falcon	50	l 116 Ø 32	KASVI	-	4 5
Papel indicador universal de pH	-	-	MERCK®	-	1 2
Papel filtro quantitativo	-	Ø 110	J PROLAB®	JP41	1
Termômetro de líquido em vidro	-	-	HG BRASIL®	QLI	1 2 4
Cadinho de porcelana	100	Ø 69	CHIAROTTI	-	1 2 5
Eppendorf	1	40	OCIPLEX	-	1 2

Legenda: l = comprimento

Ø = diâmetro externo

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 4 – Equipamentos.

Equipamentos	Fabricante	Modelo	Utilização Etapa
Agitador magnético com aquecimento	SATRA	AMCC	1 2 4
Agitador de tubos	PHOENIX	AP 56	4 5
Bomba de vácuo	TECNAL	TE-058	1
Moinho de bolas planetário	NANBEI	NXQM	1 2 4
Banho ultrassônico	LOGEN	SBDTN	4 5
Phmetro	DIGIMED	DM-22	1 2
Balança analítica	SHIMADZU	ATY224	1 2 4 5
Forno de sinterização	FORTELAB	FT	4 5
Forno mufla digital	EDG EQUIPAMENTOS®	EDGCON 3P	1 2
Termo-microbalança TG	NETZSCH	TG 209 F3 Tarsus®	1
Dilatômetro	Demat / LabCim	-	5
Difratômetro DRX	BRUKER®	D2 Phaser	1 2
Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV	ZEISS	SWIFTED 3000	1 2 5
Reômetro Viscosímetro	NETZSCH	Kinexus	5
Estufa de secagem	OLIDEF CZ	EEL42	1
Espectrômetro FRX ED	BRUKER®	S2 PUMA - SERIES II	1 2
Impressora 3D	ELEGOO	Saturn 4K	3
Espectrômetro portátil FRX	THERMO SCIENTIFIC™	XL3t	1

Fonte: Elaboração própria.

3.1.2 Métodos

3.1.2.1 Etapa 1 — Obtenção e caracterização do precursor WO₃

3.1.2.1.1 Determinação da concentração de scheelita pré-lixiviação

Para determinação da concentração de WO₃ e outros óxidos presentes no concentrado de scheelita, foi amostrada cerca de 1,0 g de sua massa em forma de pó em *ependorf* de 1,0 mL e submetido à análise química semiquantitativa de espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) em um espectrômetro portátil (Thermo Scientific™, modelo XL3t Analyzer) utilizando o detector high-performance semiconductor e um tubo de anodo de ouro (Au) com potência e corrente máxima de 50 kV e 200 µA, respectivamente.

3.1.2.1.2 Lixiviação ácida do concentrado de scheelita

A lixiviação ácida do concentrado de scheelita se sucedeu mediante o controle de parâmetros de concentração da solução lixiviante, da temperatura e do tempo de operação. Seguindo o procedimento descritos por (PAULINO *et al.*, 2012) (LEE *et al.*, 2013) e (FERNANDES; MACHADO; LEITE, 2009), a solução lixiviante utilizada foi o ácido clorídrico (HCl) de concentração de 6 mol/L, previamente preparada.

Inicialmente, uma massa do concentrado de scheelita foi pesada em balança analítica (SHIMADZU, modelo ATY224) e transferida para um béquer de 500 mL. Em seguida, foi adicionada ao béquer a solução de HCl (6 molar), numa razão mássica minério:ácido (1:5), de modo a garantir a completa imersão do sólido. Essa mistura foi aquecida e agitada por 4 horas, com ajuda de um agitador magnético com aquecimento (SATRA, modelo AMCC) numa temperatura controlada de 70 °C e agitação de 700 rpm. Ao término do tempo de agitação, a mistura da lixiviação foi filtrada transferindo-se para um sistema de filtração à vácuo (funil de Buchner, papel filtro quantitativo, kitassato, mangueira de látex e bomba de vácuo). Obteve-se um sólido retido de cor verde-escura, característica do ácido túngstico (H₂WO₄), produto precipitado resultante da lixiviação, conforme equação 1 apresentada na seção 2.5.1.3.

Logo em seguida, ainda no funil de Buchner, o ácido túngstico retido no papel filtro passou por sucessivas lavagens com pisseta contendo água destilada até o momento em que atingiu um pH≈6,0. Depois, seco em estufa (OLIDEF CZ, modelo EEL42) a temperatura de 80°C por 2 horas.

3.1.2.1.3 Calcinação do ácido túngstico

Quando seco, o pó de ácido túngstico amostrado em *ependorf* de 1,0 mL preenchendo 1/4 de seu volume (aprox. 30 mg) e encaminhado para análise termogravimétrica comum e diferencial (TG/DTG) em termo-microbalança (TG 209 F3 Tarsus®) na qual observou-se o perfil de decomposição térmica e se estabeleceu a temperatura de calcinação.

Após avaliação da curva da perda de massa na TG, foi definida a temperatura e tempo de calcinação do ácido túngstico, o qual foi levado em cadinho de porcelana para o forno mufla digital (EDG EQUIPAMENTOS®, modelo EDGCON 3P). O pó calcinado apresentou uma cor amarelo-canário indicativa do trióxido de tungstênio (WO₃), comparativamente ao comercial P.A/ACS.

3.1.2.1.4 Caracterização do WO₃

A caracterização do pó calcinado, para confirmar a concentração do trióxido de tungstênio, se deu através de análise química quantitativa de espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) por dispersão de energia (EDX) em um espectrômetro (BRUKER®, modelo S2 PUMA - SERIES II) utilizando o detector HighSense Silicon Drift Detector (HighSense SDD) e um tubo de paládio (Pd) com potência, voltagem e corrente máxima de 50 W, 50kV e 2 mA, respectivamente.

Também foi realizada uma análise qualitativa para determinação da fase e tipo da rede cristalina formada, através da técnica de difratometria de raios-X (DRX). Uma amostra em pó foi coletada em 01 *ependorf* de 1,0 mL completamente cheio e colocada em um difratômetro (BRUKER®, modelo D2 Phaser) equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre (CuK α , $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de níquel (Ni), corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV. A medição da difração ocorreu entre 10° a 80° no ângulo de 2 θ (2-teta), com tempo de permanência de 0,1 s a cada passo de 0,02° e a configuração do feixe de raios-X incidente através da fenda divergente com abertura de 0,6 mm e da fenda central em 1 mm. O difratograma foi analisado no *software* HighScore Plus, versão 3.0d (Malvern PANalytical LTDA®), comparando com as cartas disponíveis no banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (ICSD) e nos dados abertos de cristalografia (COD), como a carta padrão encontrada ICSD 050727 do WO₃.

3.1.2.2 Etapa 2 — Síntese e caracterização do tungstato de cério

3.1.2.2.1 Quantificação e pesagem dos precursores e outros reagentes

Primeiramente, as quantidades necessárias de precursores nitrato de cério (III) hexahidratado e de trióxido de tungstênio (da etapa 1) foram calculadas através da estequiometria da síntese, disponibilizando ao meio de reação a fração molar exata de cada íon metálico e de oxigênio que deveria estar presente na monofase cristalina formada, no caso, o tungstato de cério ($\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$). Considerou-se os pesos moleculares dos íons metálicos providos pelos precursores, e, nestes, observada a pureza para correção das massas pesadas.

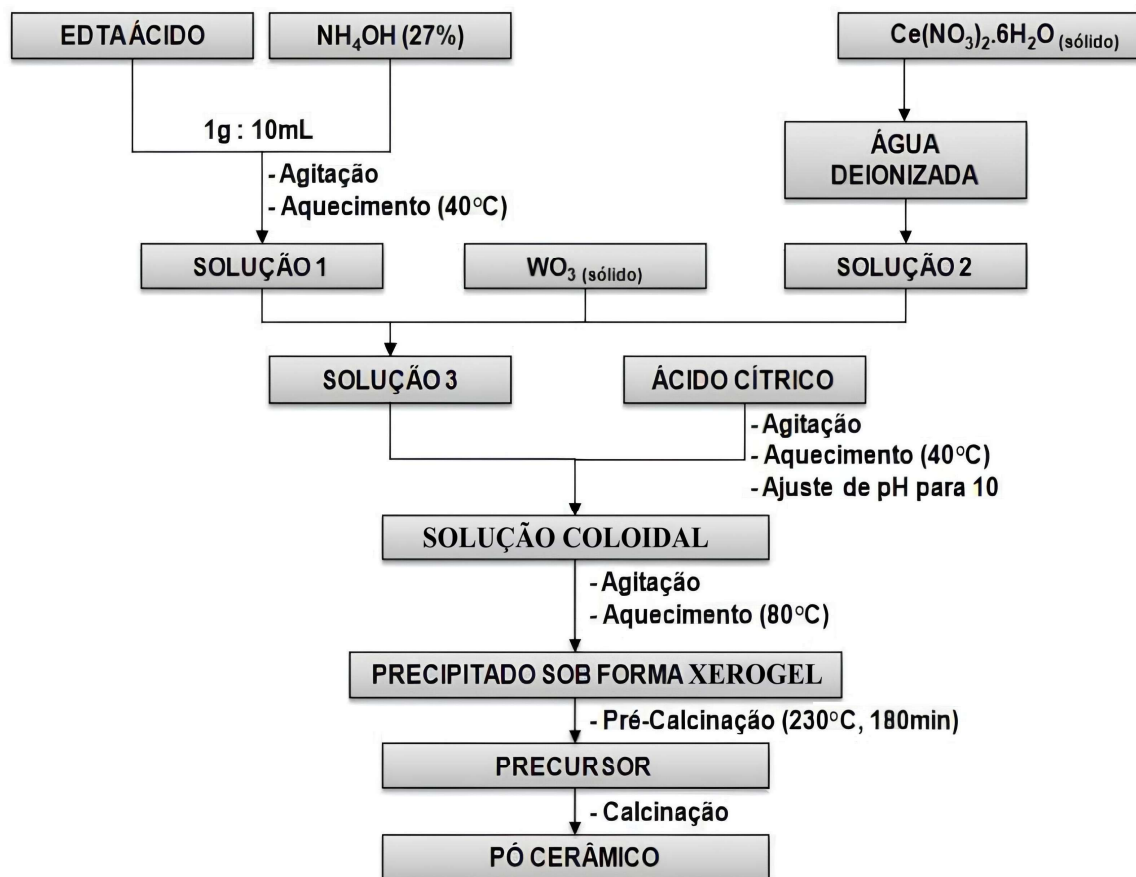
As quantidades dos agentes complexantes EDTA ácido e ácido cítrico obedeceram a razão molar 1:1,5:1 (EDTA ácido:ácido cítrico:íons metálicos totais). O volume de hidróxido de amônio para dissolução de massa EDTA ácido seguiu a proporção de 1 g: 10 mL. Esses parâmetros de síntese são alusivos da otimização de Patra *et al.* (2011) e foram aplicados para o preparo do pó de tungstato de cério nos trabalhos de Moriyama *et al.* (2013) e de Passos *et al.* (2020).

Determinadas as massas necessárias de cada reagente, pesou-se em balança analítica (SHIMADZU, modelo ATY224), sobre o vidro de relógio previamente tarado, e transferidas com auxílio de espátula metálica.

3.1.2.2.2 Procedimento de síntese

A Figura 24 esquematiza, de forma concisa, o procedimento experimental que foi utilizado na síntese do material tungstato de cério por meio do método de complexação EDTA-Citrato.

Figura 24 – Fluxograma da metodologia de síntese do tungstato de cério.



Fonte: Adaptado de Moriyama (2011).

Iniciou-se a síntese dissolvendo o de EDTA ácido, previamente pesado, em um béquer contendo hidróxido de amônia (27% v/v) na razão de 1 g para 10 mL. A solução foi mantida sob aquecimento (40 °C) e agitação (700 rpm) durante 15 minutos, garantindo a solubilização total do EDTA ácido. Esta solução denominou-se de SOLUÇÃO 1 (Figura 25).

Figura 25 – SOLUÇÃO 1 com os aparatos de síntese.



Fonte: Elaboração própria.

Quando decorrido o tempo de 15 min, foi adicionado à SOLUÇÃO 1, outra solução (SOLUÇÃO 2) preparada pela dissolução do nitrato de cério (III) hexahidratado em água deionizada. Logo em seguida, a fonte de tungstênio, o trióxido de tungstênio (WO_3), insolúvel em água, foi adicionada diretamente em forma de pó também à SOLUÇÃO 1. A mistura resultante das soluções 1, 2 e do trióxido de tungstênio, foi identificada de SOLUÇÃO 3, que se manteve sob constante agitação e aquecimento (40°) durante 15 minutos para garantir a homogeneidade da mistura. Previu-se a solubilidade parcial do trióxido de tungstênio que se decantou no fundo do béquer. A partir desta etapa, o pH foi acompanhado com o pHmetro (DIGIMED, modelo DM-22) ou papel indicador universal (Merck, pH 1-14,0).

Passados 15 minutos, uma solução de ácido cítrico previamente preparada em água deionizada foi adicionada à SOLUÇÃO 3 para o início da complexação dos íons metálicos disponíveis. Essa solução foi identificada como SOLUÇÃO COLOIDAL. Nesse momento houve uma queda do pH, logo adicionou-se hidróxido de amônio (27% v/v) aos poucos até que seja atingido o valor de 10, e a temperatura ajustada para 80°C . Entre 70 e 80°C decorreu a completa solubilização do trióxido de tungstênio.

Figura 26 – SOLUÇÃO COLOIDAL em evaporação/gelificação.



Fonte: Elaboração própria.

Nessas condições, a SOLUÇÃO COLOIDAL (Figura 26) foi mantida sob constante agitação evaporando as substâncias de menor pressão de vapor (NH_3 , H_2O), logo teve seu volume reduzido aumentando sua viscosidade. Após cerca de 3 horas de evaporação, o volume reduziu-se drasticamente e observou-se a formação de um precipitado sob forma de gel (xerogel), indicando que o processo de complexação polimerizada dos reagentes foi atingida. O xerogel (Figura 27) então foi transferido para um cadinho previamente tarado, aguardou-se o seu resfriamento até temperatura ambiente, para que a massa obtida da síntese fosse pesada para avaliação do rendimento da síntese.

Figura 27 – Xerogel formado.



Fonte: Elaboração própria.

- **Pré-calcinação e calcinação**

O xerogel foi submetido à pré-calcinação a uma temperatura de 230 °C por 180 minutos (3 horas) com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e sem controle de decréscimo de temperatura durante o resfriamento por limitação do forno mufla digital (EDG EQUIPAMENTOS©, modelo EDGCON 3P), com a finalidade de eliminar a água e amônia presentes em excesso e de evitar perda de material que possa transbordar do cadinho (PASSOS *et al.*, 2020) (MORIYAMA, 2011). Dessa etapa obteve-se um material de aspecto poroso, amorfo e de cor preta, denominado precursor (Figura 28). Foi calcinado a alta temperatura para a formação do pó cerâmico de tungstato de cério, com estrutura cristalina única. (PATRA *et al.*, 2011) (MORIYAMA, 2011).

Figura 28 – Xerogel pré-calcinado.



Fonte: Elaboração própria.

A fim de garantir a homogeneidade do material e facilitar as próximas etapas do processo, o precursor foi submetido a uma moagem manual em almofariz de ágata por 10 minutos. Essa etapa é fundamental para reduzir o tamanho das partículas e eliminar possíveis aglomerados, resultando em um pó fino e uniforme.

Em seguida, foi submetido a um tratamento térmico de calcinação a uma temperatura de 1000 °C por 900 min (15 horas) com mesma taxa de aquecimento da pré-calcinação, eliminando toda a matéria orgânica presente e permitindo a formação da fase desejada através da reestruturação dos arranjos atômicos. A permanência de 15 horas, teve a finalidade de se obter uma distribuição de tamanho de cristalino mais homogênea (MORIYAMA, 2011).

- **Caracterização do tungstato de cério**

A caracterização do pó calcinado, para confirmar a formação do tungstato de cério, se deu através de análise química quantitativa de espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) por dispersão de energia (EDX) em um espectrômetro (BRUKER®, modelo S2 PUMA-SERIES II) utilizando o detector HighSense Silicon Drift Detector (HighSense SDD) e um tubo de paládio (Pd) com potência, voltagem e corrente máxima de 50 W, 50kV e 2 mA, respectivamente.

Uma análise qualitativa para determinação da fase e tipo da rede cristalina formada, através da técnica de difratometria de raios-X. Uma amostra em pó foi coletada em 01 *ependorf* de 1,0 mL completamente cheio e colocada em um difratômetro (BRUKER®, modelo D2 Phaser) equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de níquel (Ni), corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV. A medição da difração ocorreu entre 10° a 70° no ângulo de 2θ (2-teta), com tempo de permanência de 0,6 s a cada passo de $0,01^\circ$ e a configuração do feixe de raios X incidente através da fenda divergente com abertura de 0,6 mm e da fenda central em 1 mm. O difratograma foi analisado no software HighScore Plus, versão 3.0d (Malvern PANalytical LTDA®), comparando com as cartas disponíveis no banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (ICSD) e nos dados abertos de cristalografia (COD), como a carta padrão encontrada ICSD 401920 do $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$.

A análise do difratograma permitiu a estimativa do tamanho de grão, utilizando ferramenta empírica como o método de Scherrer, amplamente empregados na caracterização de materiais.

Uma pequena porção da amostra foi dispersa em acetona P.A e colocada em placa de silício para caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV acoplado ao EDS, modelo SWIFTED 3000, ZEISS. Foi avaliada a morfologia, a distribuição dos tamanhos dos cristalitos, se restaram aglomerados e análises pontuais para verificação da composição.

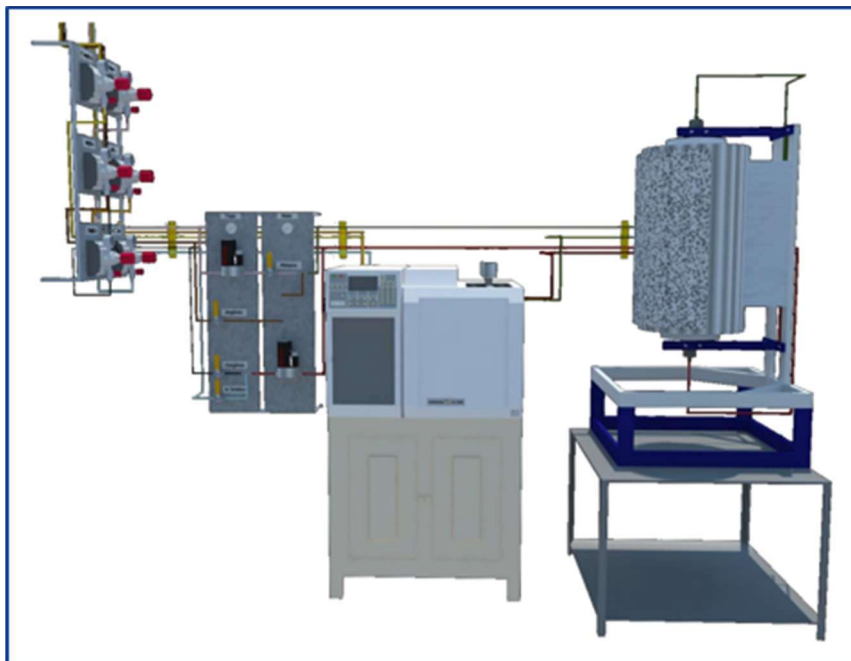
3.1.2.3 Etapa 3 — Concepção do molde em impressora 3D

3.1.2.3.1 Concepção do molde de extrusão

O molde de extrusão foi projetado visando atender a conformação necessária para produzir uma membrana em disco e outra tubular que fosse acoplada internamente ao tubo concêntrico interno de aço, do sistema reator (Figura 29) a membrana do Laboratório

LAMNRC, para oxidação parcial do metano.

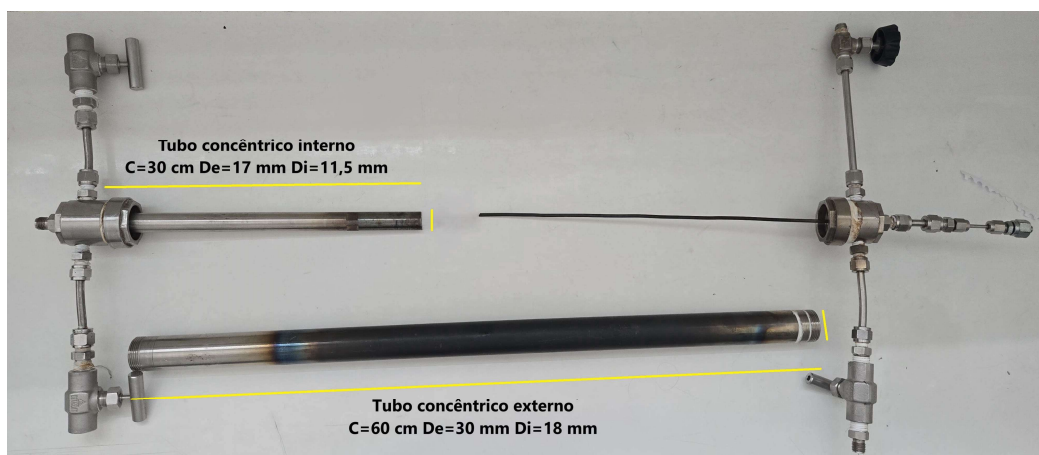
Figura 29 – Representação do sistema do reator a membrana do Laboratório LAMNRC.



Fonte: Passos (2018).

O tubo concêntrico externo tem um comprimento (C) de 60 cm, diâmetro externo (De) de 30 mm e diâmetro interno (Di) de 18 mm. O tubo concêntrico interno possui $C=30$ cm, $De=17$ mm e $Di=11,5$ mm, como vê-se na Figura 30.

Figura 30 – Dimensões dos tubos concêntricos do reator.



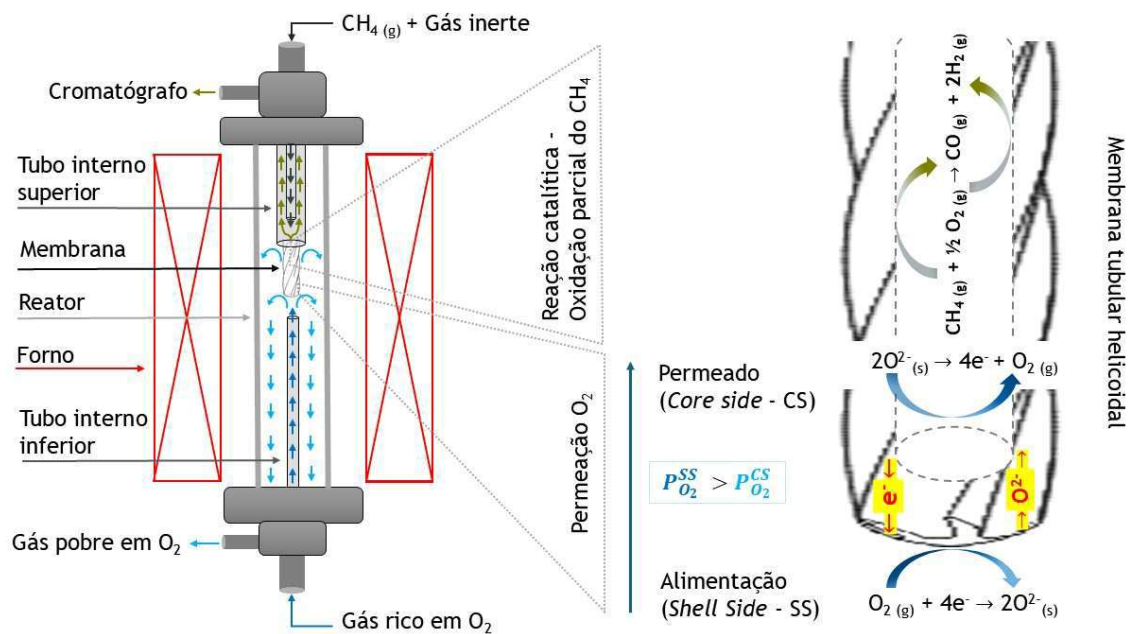
Fonte: Elaboração própria.

O extrusor é capaz de empurrar a lama (*slurry*) de fundição, composta de solução polimérica ligante e o pó cerâmico ($\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$) catalítico, conformando-a na geometria desejada pela extrusão imersa em água (não-solvente) na qual ocorre a inversão de fase.

A geometria planar (pastilha/disco) da membrana densa já utilizada em pesquisas anteriores no LAMNRC, obtida da prensagem, apesar de sua simplicidade, limita a área de contato entre o reagente e o seu caminho na parede da membrana. O disco assimétrico composto com canais porosos formados da fundição por inversão de fase facilita o caminho de transferência de massa do reagente.

Adicionalmente, em caráter experimental, uma membrana tubular de parede interna e externa helicoidal de fundo cedo (uma das extremidades selada) foi idealizada no intuito de explorar uma geometria que maximiza a relação superfície-volume e insere elementos de mistura (canais sinuosos) no reator para turbilhonar o fluxo, melhorando a transferência de massa facilitando a permeação do O_2 , e, internamente, uma maior zona de mistura do reagente e contato com os sítios ativos da membrana catalítica, onde ocorre a conversão. A Figura 31 esquematiza a operação do reator de membrana com a membrana tubular helicoidal selada no tubo interno superior do reator, indica os fluxos de entradas e saídas de gases, a reação de permeação do oxigênio e a reação catalítica de oxidação parcial do metano.

Figura 31 – Esquema de operação do reator de membrana e as reações químicas envolvidas.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 32 – Impressora 3D ELEGOO Saturn 4k.



Fonte: Topink. Disponível em: www.topink3D.com.br. Acesso em: 23 out. 2024.

O molde de extrusão foi arquitetado em *software* (FUSION 360, Autodesk, Inc.) de projetos de impressora 3D, considerando as dimensões do tubo concêntrico interno. A impressora 3D (Figura 32) de marca ELEGOO, modelo Saturn 4K, do tipo de grande escala, com velocidade de impressão 2-3s por camadas, resolução xy de 0,05 mm, precisão do eixo z 0,00125 mm e tecnologia de fotocura LCD UV.

3.1.2.4 Etapa 4 — Seleção do polímero ligante e reologia dos *slurries*

3.1.2.4.1 Preparação das soluções poliméricas:

As soluções poliméricas dos quatro polímeros ligantes (polietersulfona – PESU, Veradel[®] 3600P; polietersulfona – PES+f, Paryls[®] F2350; polissulfona – PSU, Paryls[®] F3150; e polifenilsulfona – PPSU, Paryls[®] F3150) disponibilizados comercialmente foram preparadas. As solubilidades foram testadas em solvente orgânico 1-metil-2-pirrolidona (NMP, 99,5%, Synth). Dentre os polímeros analisados, selecionou-se a solução, para preparação do *slurry* de fundição, avaliando sua solubilidade no NMP, menor energia requerida por aquecimento até solubilização para conceder à membrana assimétrica composta com adensamento e melhores canais de dedos.

Cada solução foi preparada adicionando 5,0 g do polímero ligante e 1,0 g do polímero de dispersão (polivinilpirrolidona – PVP, Synth), em 20 g do solvente orgânico NMP líquido, previamente contido em um tubo Falcon de 50 mL. A mistura foi agitada com uso de agitador de tubos (Phoenix, modelo AP 56) até a total solubilização dos polímeros. As soluções não solubilizadas em temperatura ambiente foram submetidas ao aquecimento em banho-maria até a temperatura de solubilização registrada.

3.1.2.4.2 Reologia dos *slurries* de fundição:

Também é avaliada a reologia de cada *slurry* preparado das quatro soluções poliméricas com cerca de 72% de carga cerâmica de tungstato. Sabe-se que não há interação química relevante na suspensão do pó cerâmico em solução polimérica, o que possibilita testar o comportamento de sua deformação preparando-o a partir do pó de tungstato de sódio (P. A., Synth), em vez do tungstato de cério sintetizado, corrigindo a massa pela densidade. Logo, evita-se o consumo excessivo de reagentes para síntese.

As medidas foram realizadas em um reômetro da marca Anton Paar, modelo MCR 92. utilizou-se um sensor com geometria do tipo cone-placa. Para cada amostra tomou-se uma alíquota de 1 mL. Todas as análises foram feitas com uma taxa de cisalhamento de 0,1 a 1000 s⁻¹ e temperatura de 25 °C.

3.1.2.5 Etapa 5 — Fabricação e caracterização das membranas cerâmicas por inversão de fase

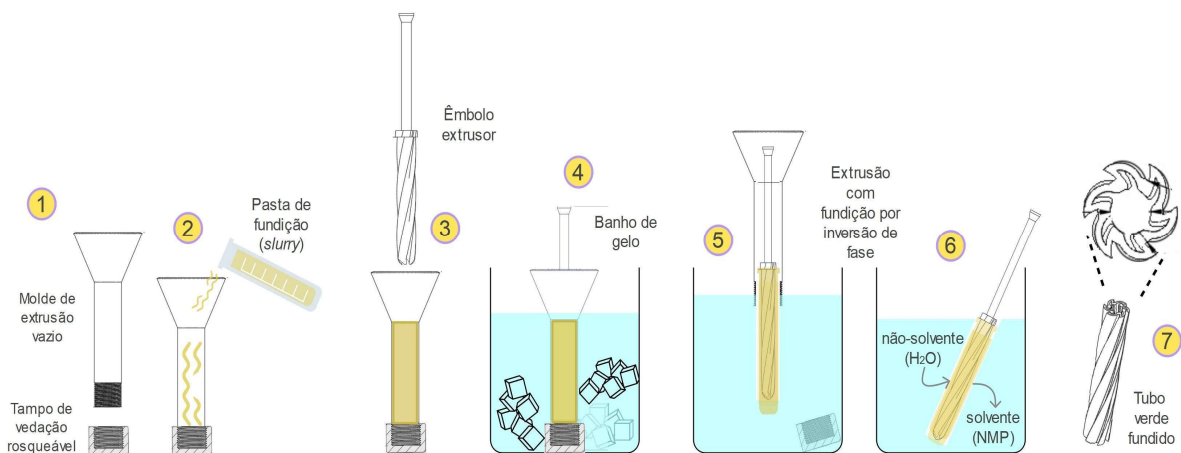
3.1.2.5.1 Extrusão com fundição por inversão de fase

As membranas cerâmicas foram fabricadas utilizando o pó cerâmico de tungstato de cério obtidos da etapa 2, da síntese pelo método EDTA-Citrato. O pó foi macerado manualmente com almofariz e pistilo de ágata por 25 minutos para homogeneização.

Para preparação do *slurry* de fundição, utilizou-se a solução polimérica selecionada na etapa 4. Em seguida, o pó cerâmico, previamente moído, foi adicionado à solução do polímero em uma proporção pré-determinada (70-80%) e misturada por 10 min. Após homogeneização, a mistura ficou em banho ultrassônico por 1 h para retirar as bolhas formadas, evitando má formação de canais na membrana comprometendo a estanqueidade aos gases e a resistência mecânica.

Quando verificado que a pasta de fundição estivera totalmente isenta de bolhas e/ou espumas, essa foi despejada no molde de extrusão, confeccionado na etapa 3. Antes disto, conforme ilustra a Figura 33, certificou-se se houve a vedação do fundo, tipo parafuso, do corpo do molde com o tampo rosqueável, para reter a pasta que será fundida (1). A pasta deve ter boa fluidez sendo transferida numa velocidade de escoamento lenta para evitar o ar preso no molde (2). O mesmo tampo foi utilizado como molde para a conformação da membrana em forma de disco.

Figura 33 – Representação do método de fabricação de membrana cerâmica de fundo cego através de fundição por inversão de fase em molde de extrusão.



Fonte: Elaboração própria.

Em (3), foi introduzido no molde preenchido com a pasta cerâmica, o êmbolo extrusor de corpo helicoidal, que se encaixa perfeitamente nas ranhuras, de mesma geometria, da parede interna do molde, o que faz fluir para cima a pasta remanescente, garantindo todo preenchimento do espaço entre o molde e o êmbolo.

Por seguinte (4), o conjunto (molde+pasta+êmbolo) foi levado à banho de gelo por 30 min, para reduzir a fluidez da pasta, pois adquirindo uma razoável viscosidade facilita a conformação da membrana de fundo cego quando entrar em contato com o meio não-solvente (água).

Posteriormente, em (5), o tampo do molde de fundição foi desrosqueado e o êmbolo de extrusor empurrado levando a pasta para o recipiente com água (não-solvente), e imediatamente acontece o processo de inversão de fase (6). Após 12 h em banho-maria na temperatura ambiente, o corpo verde solidificado da membrana de conformação tubular helicoidal (7) foi removido do êmbolo e seca por 48 horas a temperatura ambiente.

3.1.2.5.2 Sinterização das membranas

As membranas conformadas em disco e em tubo helicoidal por inversão de fase (corpos verdes) são sinterizadas em alta temperatura próxima do ponto de fusão de 1.089 °C do tungstato de cério, segundo a ChinaTungsten (2025) Anjana *et. al.* (2010), cerca de 1.000 °C, com tempo de sustentação de 7 h para coalescência das partículas e taxa de aquecimento de 5 °C/min para evitar tensões térmicas, esperando-se obter uma membrana parte porosa e parte densificada e estanque a gases com resistência mecânica suficiente.

3.1.2.5.3 Caracterização das membranas sinterizadas

As membranas passaram pela análise microestrutural em MEV, a fim de avaliar a formação de canais, seu adensamento e distribuição dos átomos. A distribuição dos elementos na seção transversal das membranas foi obtida com o mapeamento EDS acoplado a outro SEM (Phenom ProX).

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos cronologicamente no decorrer deste trabalho, desde as etapas de síntese de precursores até a fabricação das membranas e caracterização dos materiais, seccionados como seguiu-se no Capítulo 3.

4.1 Etapa 1 — Obtenção e caracterização do precursor WO_3

O concentrado de scheelita, majoritariamente de CaWO_4 , passou pelo processo de hidrometalurgia, descrita na seção 3.1.2.1, para extrair e concentrar o precursor trióxido de tungstênio (WO_3) via dissolução ácida, filtração e calcinação.

4.1.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG) do intermediário H_2WO_4

No processo de dissolução (lixiviação) ácida e filtração do concentrado de scheelita, obteve-se o intermediário ácido túngstico (H_2WO_4), como visto na Figura 34 em A, que foi seco e encaminhado para análise termogravimétrica comum e diferencial (TG/DTG) com a qual determinou-se a temperatura de calcinação para formação do WO_3 (Figura 33 em B).

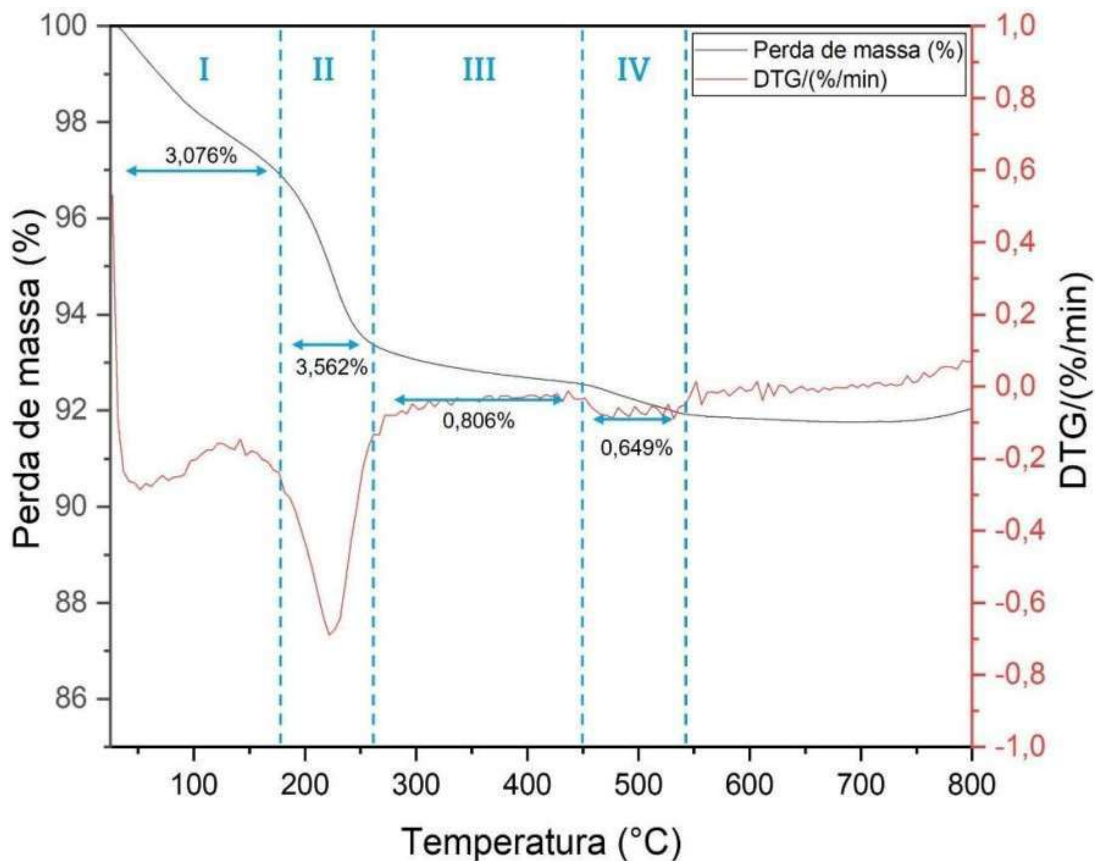
Figura 34 – (A) ácido túngstico seco da lixiviação e (B) WO_3 da calcinação subsequente.



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 35 apresenta as curvas de perda de massa (%) e DTG (%/min) do H_2WO_4 . Após avaliação, as curvas foram divididas em zonas I, II, III e IV. Zonas I e II indicam as perdas de água da amostra. Zonas III e IV indicam a estabilização da perda de massa e a formação do trióxido de tungstênio.

Figura 35 – Curvas de perda de massa TG (%) e da diferencial DTG (%/min) para a decomposição do H_2WO_4 .



Fonte: Elaboração própria.

Na zona (I), observou-se uma perda de massa de aproximadamente 3,08%, relacionada à evaporação da água adsorvida no ácido tungstico. Já na zona (II), correspondente à zona de desidratação, registrou-se a maior perda de massa 3,56%, acompanhada de um pico pronunciado próximo a 225 °C. Esse fenômeno pode estar associado à remoção de água coordenada – moléculas de água que atuam como ligantes em complexos metálicos – marcando o início da transformação de H_2WO_4 em WO_3 cristalino (c- WO_3). Na zona (III), registrou-se uma perda de massa de 0,81% em ampla faixa, de 260°C a 460°C, relacionada à transição de fase de c- WO_3 para m- WO_3 (trióxido de tungstênio monoclinico), além da remoção residual de

água coordenada. Por sua vez, a zona (IV) também apresentou perda de massa associada ao mesmo processo de conversão de c-WO₃ em m-WO₃, indicando continuidade na reorganização cristalina do material em temperaturas elevadas (CAO et. al., 2012) apud (LIMA *et al.*, 2024).

Avaliadas as curvas TG/DTG, determinou-se a temperatura de 700 °C e tempo de 6 horas para calcinação do ácido túngstico, zona na onde verificou-se de um platô na curva termogravimétrica indicando a conversão total em trióxido de tungstênio monoclinico sem mais liberação de componentes voláteis.

4.1.2 Análise de espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) do WO₃

O pó calcinado apresentou uma cor amarelo-canário, conforme observado na Figura 34 em B, indicativa do trióxido de tungstênio (WO₃), semelhantemente ao comercial P.A/ACS.

Para confirmação da concentração de WO₃ extraído e de outros traços de óxidos possivelmente contidos no minério, uma amostra foi submetida à análise química semiquantitativa de espectrometria por fluorescência de raios-X - FRX antes (pré-lixiviação) e depois (pós-lixiviação) do processo hidrometalúrgico. Para fins de comparação, também foi analisado o trióxido de tungstênio comercial, de pureza analítica (99%) da Sigma/Aldrich.

A Tabela 5 apresenta os resultados que identificam e quantificam os teores (percentuais) dos óxidos presentes nas amostras.

Tabela 5 – Teores de óxidos obtidos do FRX das amostras de scheelita pré-lixiviação, scheelita pós-lixiviação e WO₃ comercial de pureza analítica.

Óxidos	Scheelita pré-lixiviação (%)	Scheelita pós-lixiviação (%)	WO ₃ comercial de pureza analítica (%)
WO ₃	71,80	92,352	99,649
TiO ₂	0,27	0,588	0,000
Fe ₂ O ₃	3,4	4,103	0,000
CaO	6,91	1,196	0,000
SO ₃	2,0	0,084	0,070
MoO ₃	0,000	0,987	0,000
ZrO ₂	0,000	0,166	0,000
GeO ₂	0,000	0,432	0,281
ZnO	3,14	0,091	0,000
SiO ₂	4,95	0,000	0,000
Ta ₂ O ₅	2,79	0,000	0,000
P ₂ O ₅	4,01	0,000	0,000
NiO	0,73	0,000	0,000
Total	99,99	99,999	100,000

Fonte: Elaboração própria.

A análise dos resultados do FRX permitiu avaliar a eficiência da lixiviação ácida na purificação da scheelita, comparando-a com um padrão comercial. Para o analito principal, trióxido de tungstênio (WO₃), observou-se um aumento significativo em seu teor após o tratamento: de 71,80% para 92,35%, confirmando a eficácia do processo na concentração do tungstênio, elemento-chave para aplicações como precursor neste trabalho. Óxidos como SiO₂, Ta₂O₅, P₂O₅ e NiO, presentes na amostra pré-lixiviação, foram totalmente removidos, evidenciando a seletividade do processo. O teor permaneceu inferior ao comercial (99,64%), indicou a presença de impurezas residuais. Óxidos como TiO₂, Fe₂O₃ e CaO mantiveram-se na amostra tratada, possivelmente devido à resistência à lixiviação ou condições insuficientes para

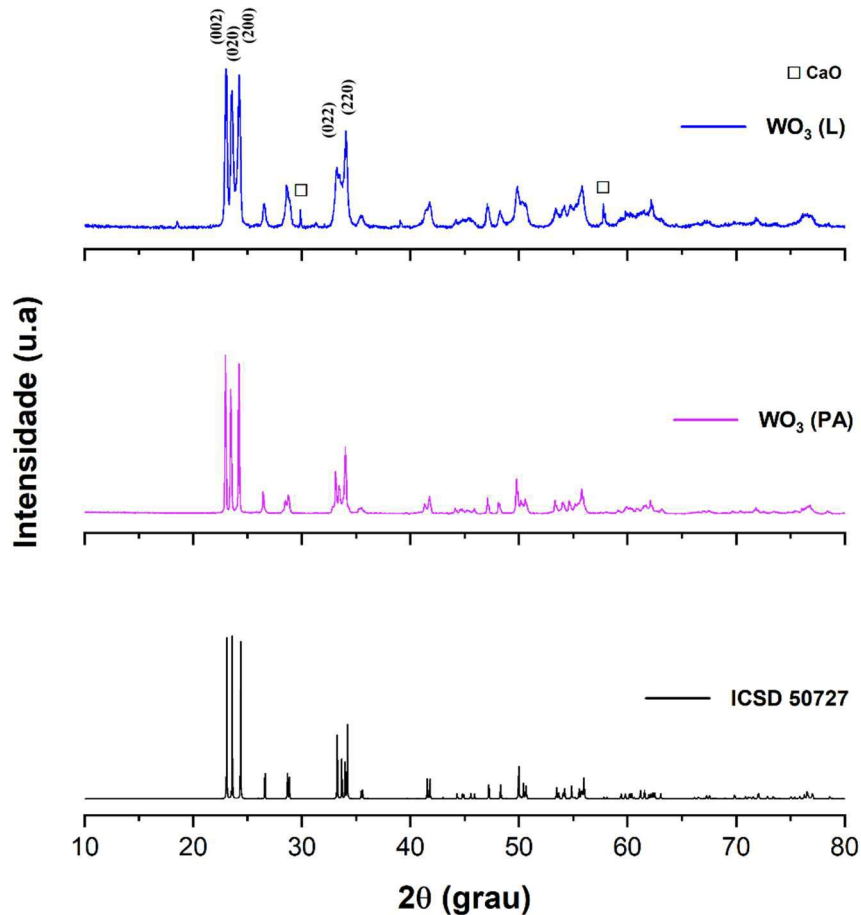
sua eliminação. Óxidos MoO_3 , ZrO_2 surgiram pós-lixiviação, sugerindo contaminação cruzada durante o processo ou substituições isomórficas na estrutura da scheelita, que dificultam a separação desses elementos. A trióxido de tungstênio apresentou WO_3 próximo a 100%, refletindo alta pureza. A presença de GeO_2 em ambas as amostras (comercial e pós-lixiviação) indica que esse óxido pode ser um contaminante intrínseco ou associado à mineralogia do minério.

Os resultados da FRX demonstram que a lixiviação ácida concentrou o tungstênio e removeu impurezas específicas. A scheelita purificada pode ser viável para membranas catalíticas à base de tungstênio, já que impurezas como Fe_2O_3 e CaO podem conferir resistência mecânica ou condutividade eletrônica, úteis em reações de oxidação de hidrocarbonetos. Essa afirmação é corroborada por Moriyama (2011), que evidenciou em seu trabalho a utilização de concentrado de tungstênio em concentrações médias de 92% de WO_3 para síntese de tungstatos, sem comprometer a estrutura cristalina, suas microcaracterísticas e inferiu que podem contribuir para homogeneização do tamanho de cristalito do material.

4.1.3 Análise por difração de raios-X (DRX) do WO_3

O pó de WO_3 foi analisado por difratometria de raios-X (DRX) para determinação da fase e tipo da rede cristalina formada. Também uma amostra do WO_3 comercial de pureza analítica foi analisada em DRX para fins de comparação. Os difratogramas do WO_3 da lixiviação (L) e o de pureza analítica (PA), como vistos na Figura 36, foram avaliados no software HighScore Plus, comparando com as cartas disponíveis no banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (ICSD) e nos dados abertos de cristalografia (COD).

Figura 36 – Difratogramas das amostras do WO_3 lixiviado (WO_3 (L)), WO_3 analítico (WO_3 (PA)) e carta padrão (ICSD 50727).



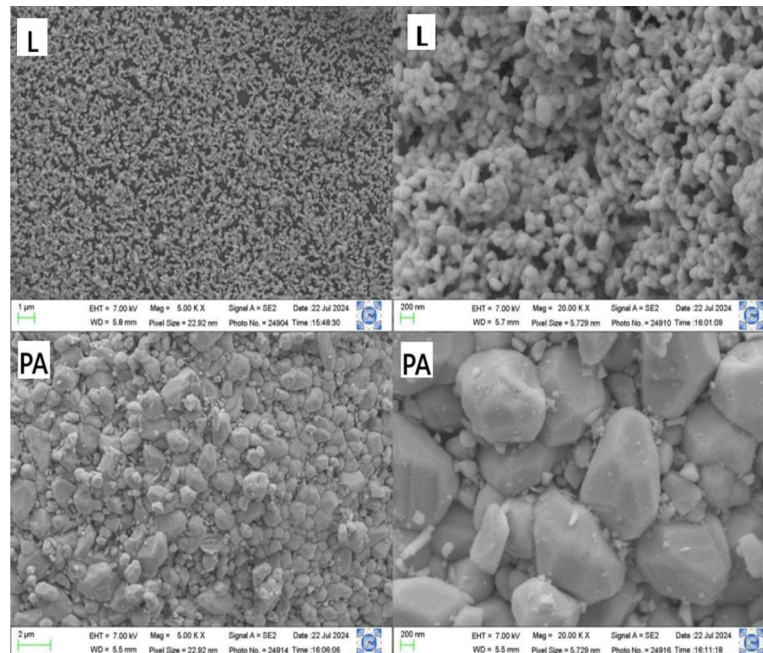
Fonte: Elaboração própria.

A análise qualitativa por DRX revelou a presença de fases cristalinas em toda a extensão angular 2θ analisada. Os picos principais observados (002), (020), (022), (022) e (220) em ambas as amostras foram indexados à fase monoclinica do WO_3 da carta padrão ICSD 50727, confirmando uma estrutura cristalina pertencente ao grupo espacial P21/n (n° 14). Apenas dois picos destacados em $29,85^\circ$ e $57,76^\circ$ não apresentaram correspondência com aquela carta de referência. Esses picos podem estar associados a componentes secundários presentes na amostra, como óxido de ferro (Fe_2O_3) ou óxido de cálcio (CaO), que, segundo análises complementares, constituem as fases minoritárias mais expressivas no sistema.

4.1.4 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do WO₃

A morfologia superficial do trióxido de tungstênio de alta pureza e do WO₃ obtido após lixiviação foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, com imagens capturadas em diferentes aumentos (Figura 37). As imagens revelaram que o WO₃ sintetizado neste trabalho apresenta partículas de tamanho reduzido e menor grau de aglomeração, características que favorecem o aumento da área superficial efetiva. A diminuição do tamanho de partícula e a redução da aglomeração podem estar associadas às condições controladas do processo de lixiviação, como tempo de contato prolongado ou etapas de lavagem sequenciais, que fragmentam as partículas e inibem a sinterização precoce. A maior área superficial do WO₃ lixiviado é vantajosa para aplicações que demandam atividade catalítica ou interfaces reativas, como em membranas permeáveis ou catalisadores heterogêneos.

Figura 37 – Fotomicrografias de MEV em 5.000x e 20.000x dos pós de WO₃ lixiviado (L) e de WO₃ padrão analítico (PA).



Fonte: Elaboração própria.

Em contraste, o WO₃ comercial exibiu partículas significativamente maiores e altamente agregadas, formando estruturas compactas. A agregação pronunciada sugere etapas de síntese ou calcinação em temperaturas elevadas, típicas de processos industriais padronizados, que priorizam rendimento em detrimento da morfologia controlada.

4.2 Etapa 2 — Síntese e caracterização do tungstato de cério

Conforme detalhado na seção 3.1.2.2 do Capítulo 3, a síntese do tungstato de cério utilizando o reagente WO_3 de menor pureza (92,35%) sucedeu-se pelo método de complexação EDTA-Citrato, otimizado por Patra *et al.* (2011) e aplicado nos trabalhos de Moriyama *et al.* (2013) e de Passos *et al.* (2020) com a mesma finalidade, obtenção da fase $Ce_2(WO_4)_3$, representada nas seções a seguir como CWO.

4.2.1 Análise de espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) e dispersão de energia (EDX) do CWO

A confirmação da composição química do pó sintetizado do tungstato de cério (CWO) se deu, inicialmente, através de análise química semiquantitativa de espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) por dispersão de energia (EDX). O resultado da composição elementar é reportado na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição elementar semiquantitativa por FRX do CWO sintetizado.

Z	Elemento (Símbolo)	Concentração (%)
74	Tungstênio (W)	68,72
58	Cério (Ce)	29,61
75	Rênio (Re)	0,56
78	Platina (Pt)	0,21
73	Tântalo (Ta)	0,17
13	Alumínio (Al)	0,16
15	Fósforo (P)	0,12
76	Ósmio (Os)	0,11
79	Ouro (Au)	0,08
77	Irídio (Ir)	0,07
16	Enxofre (S)	0,06
29	Cobre (Cu)	0,05
35	Bromo (Br)	0,04
72	Háfnio (Hf)	0,04
Total		100,00

Fonte: Elaboração própria.

Como esperado, o elemento dominante foi o tungstênio com 68,72%, e o cério como o segundo componente majoritário com 29,61%. A soma de suas concentrações corresponde a 98,33%, indicando alta pureza do material. Com esses dados, foi possível realizar uma comparação da composição atômica em porcentagem do tungstato de cério sintetizado com a composição atômica percentual teórica a partir de sua razão Ce:W em sua fórmula química.

Tabela 7 – Composição atômica (%) do CWO sintetizado vs. teórica.

Elemento	Composição atômica teórica do $Ce_2(WO_4)_3$ (%)	Composição atômica da amostra por FRX de $Ce_2(WO_4)_3$ sintetizado (%)	Diferença absoluta	$\Delta\%$ relativa
Tungstênio (W)	60	68,72	8,72	14,53
Cério (Ce)	40	29,61	-10,39	-25,98
Razão Ce:W	2:3 (0,67)	0,43	-0,24	-35,69

Fonte: Elaboração própria.

Na Tabela 7 comparativa têm-se a composição atômica do material da síntese *versus* composição atômica teórica. A proporção experimental de W (68,72%) é significativamente maior que a teórica (60%). Isso sugere a presença de fases secundárias ricas em W, como WO_3 não reagido ou outros compostos de tungstênio. Observou-se um teor de Ce (29,61%) inferior ao previsto (40%), o que supõe pesagem subestimada (corrigido em outras bateladas de síntese) do reagente nitrato de cério (III) hexahidratado, altamente higroscópico, dando proporções estequiométricas para formação de óxidos de cério além de tungstatos. Essas questões são discutidas e elucidadas complementarmente com os resultados do DRX e MEV-EDS.

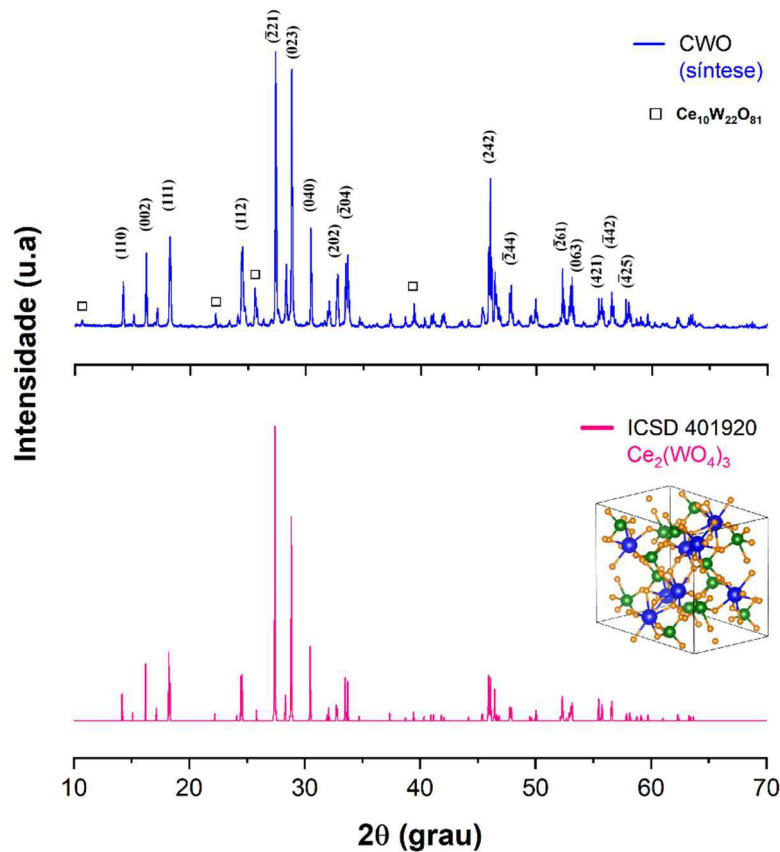
Quanto aos elementos traços que somam 1,67%, inferiores a 0,5% (e.g., Al, P, S, Cu, Au, Ir, S, Cu, Br) são irrelevantes, se tratando de uma análise realizada semiquantitativamente em pó solto (não pastilhado). Porém, pode-se julgá-los como contaminantes do processo de síntese, como impurezas de reagentes, como resultantes de substituições isomórficas ou até como identificação ambígua por interferência espectral, no caso do Hf (7,90 keV) e Ta (8,15 keV), os quais possuem proximidade energética de linhas $K\alpha$ e/ou $L\alpha$ de elementos leves.

4.2.2 Análise por difração de raios-X (DRX) do CWO

A fim de identificar e validar a fase e tipo de rede de cristalina esperada, o pó cerâmico da síntese de tungstato de cério (CWO) foi caracterizado pela técnica de difratometria de raios-X (DRX). O difratograma foi analisado por meio do software *HighScore Plus*, que efetuou a correspondência de picos das fases cristalinas formadas às cartas de referência disponíveis nas bases de dados *Inorganic Crystal Structure Database - ICSD* e *Crystallography Open Database - COD*.

A Figura 38 mostra o difratograma de raios-X do pó de CWO sintetizado conforme rota descrita na seção 3.1.2.2, que teve seus picos principais (110), (002), (111), (112), ($\bar{2}$ 21), (023), (040), (202), ($\bar{2}$ 04), (242), ($\bar{2}$ 44), ($\bar{2}$ 61), (063), (421), ($\bar{4}$ 42) e ($\bar{4}$ 25) indexados à carta padrão ICSD 401920, caracterizando-a como uma estrutura cristalina monoclinica do grupo espacial de Hermann-Mauguin C2/c (n° 15) correspondente ao composto desejado de tungstato de cério, $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$. A correlação entre os picos atingiu um *score* de 94 e uma inferência semiquantitativa de 75% desta fase na amostra.

Figura 38 – Difratogramas da amostra de CWO sintetizado e carta padrão ICSD 401920.



Fonte: Autor, 2025.

Picos secundários de baixa intensidade em 2θ nas posições $10,65^\circ$, $22,21^\circ$, $25,62^\circ$ e $39,38^\circ$ foram indexados à carta padrão ICSD 260095, que corresponde a um sistema cristalino ortorrômbico pertencente ao grupo espacial de Hermann-Mauguin P n m a (n° 62) de fórmula química $\text{Ce}_{10}\text{O}_{81}\text{W}_{22}$. Com *score* de 50 de correspondência entre os picos e fase

semiquantificada em 25% na amostra.

A formação majoritária da fase cristalina do tungstato de cério $Ce_2(WO_4)_3$ atesta o método de síntese e a aplicação do material para fabricação da membrana cerâmica que é o objeto maior do trabalho. Enquanto a fase secundária, em menor proporção, explica a divergência na razão Ce:W apresentada no resultado de FRX. Não obstante, essa estrutura de tungstato de terras raras (Ce^{3+}) também possui vacâncias que pode influenciar positivamente na propriedade da membrana, na condutividade iônica e estabilidade térmica.

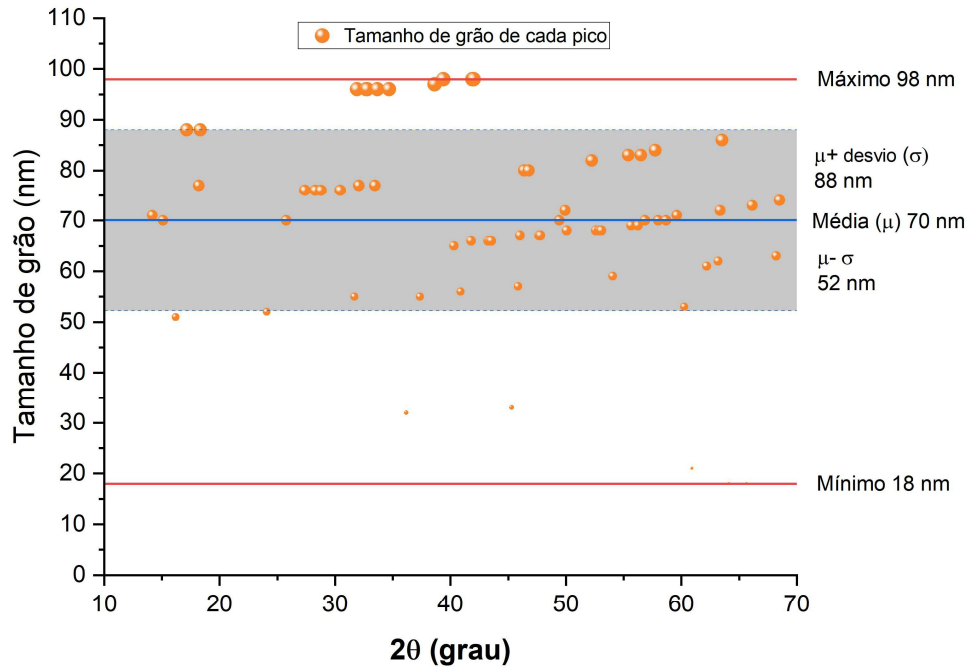
4.2.2.1 Tamanho de grão através do método de Scherrer

Com os dados do difratograma, foi permitida a estimativa do tamanho de grão médio utilizando o método empírico de Scherrer. A formulação de Scherrer estimou o tamanho médio de grão cristalino (D) de cada pico a partir da Equação 5 dada por

$$D = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad (5)$$

Onde, D é o tamanho médio de grão (em nm); K é o fator de forma adimensional (geralmente entre 0,9 e 1,0, dependendo da forma do cristal); λ é o comprimento de onda da radiação X (ex.: 1,54 Å para $CuK\alpha$); β é a largura a meia altura do pico (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) em radianos, após correção do alargamento instrumental; e θ (tetha) é o ângulo de Bragg correspondente ao pico analisado.

Figura 39 – Distribuição do tamanho de grãos da amostra CWO pela equação de Scherrer.



Observa-se na Figura 39, o gráfico de distribuição do tamanho de grão de cada pico. Chegou-se a um tamanho de cristalito médio de 70 nm, considerando todos os picos do difratograma em 2θ entre $10-70^\circ$, sendo uma distribuição relativamente homogênea. Portanto, o material sintetizado foi dado como nanoparticulado, que possibilita alta área superficial, aumento da atividade catalítica e interação molécula-alvo em suas aplicações.

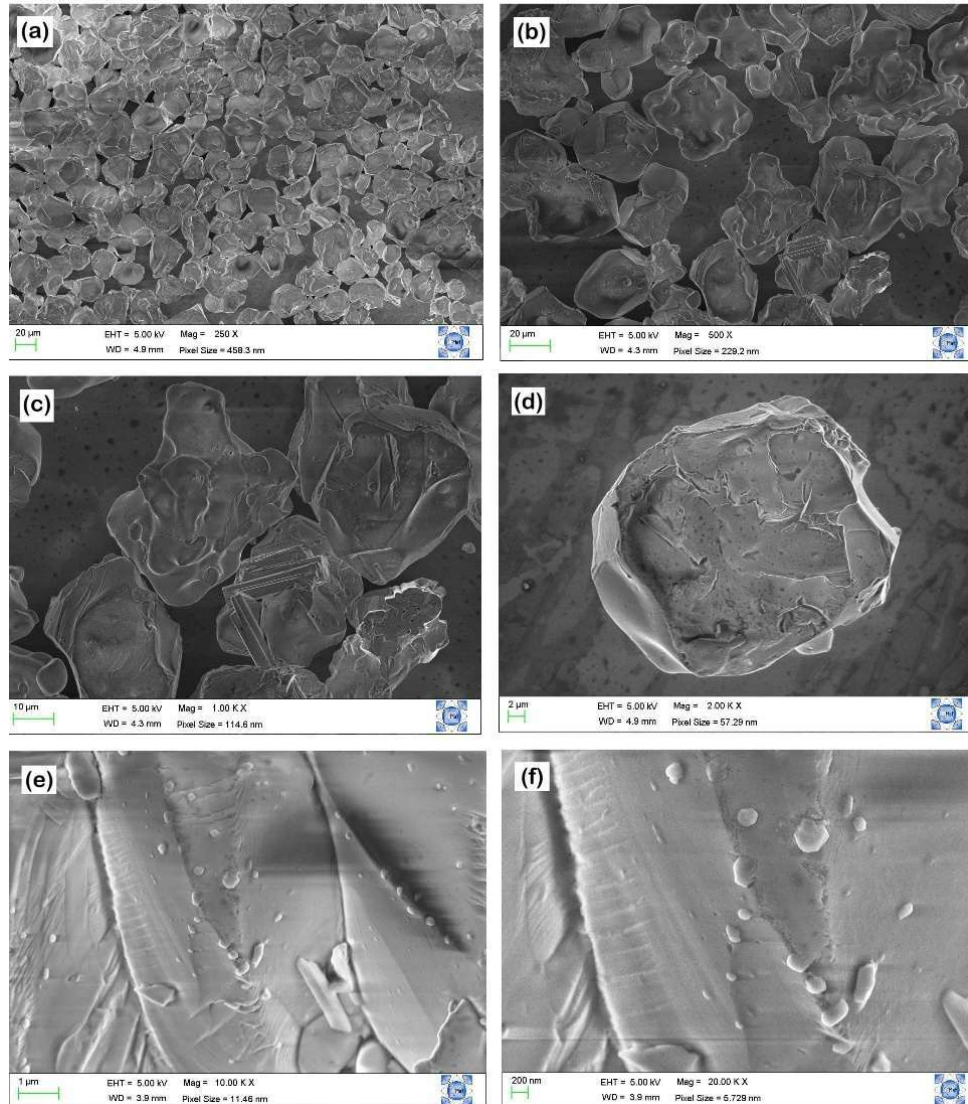
4.2.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) do CWO

Essa técnica permitiu avaliar a morfologia da amostra do tungstato de cério sintetizado pelo método de complexação combinada EDTA-Citrato. Foi preparada por dispersão em acetona e colocada em placa de silício para avaliação do cristalito.

Pode-se observar na Figura 40, seis fotomicrografias geradas pelo MEV-FEG com ampliações de 250x (a), 500x (b), 1.000x (c), 2.000x (d), 10.000x (e) e 20.000x (f). Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelam a morfologia e a nanoestrutura do

tungstato de cério em diferentes escalas de ampliação.

Figura 40 – Fotomicrografias obtidas do MEV-FEG da amostra de CWO sintetizado pelo método de complexação combinada ETDA-Citrato. Ampliações (a) 250x, (b) 500x, (c) 1.000x, (d) 2.000x, (e) 10.000x e (f) 20.000x.



Fonte: Elaboração própria.

Em (a), vê-se numa ampliação de 250x e escala de 20 μm , estruturas cristalinas de formas irregulares e relativamente aglomeradas, mas com muitos vazios observáveis entre si, os aglomerados primários (entre 5-10 μm) de partículas formam uma rede interconectada. A micrografia (b) com ampliação aumenta para 500x em mesma escala, permite identificar subunidades menores dentro do aglomerado (1-3 μm) com presença de regiões densas e poucos poros. Na micrografia (c), ampliada em 1.000x e escala de 1 μm , revela partículas individuais

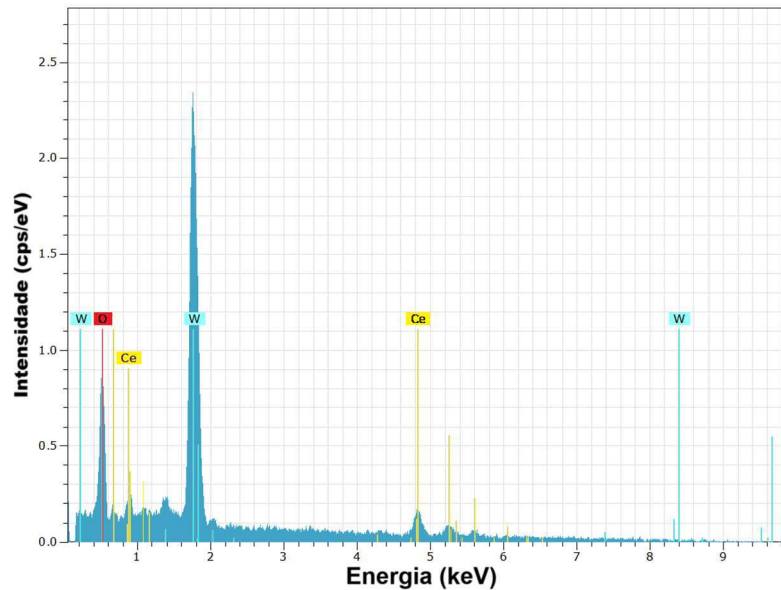
de formato irregulares e cristalitos aparentemente de estrutura laminar, a superfície tem rugosidade superficial evidente, possivelmente devido a etapas de síntese (precipitação ou calcinação). Em (d), ampliada em 2.000x, têm-se nanoparticulados entre de 200–300 nm agregados em estruturas maiores, com canais interparticulares com largura de 50–100 nm. Em (e), com 10.000x de ampliação, é possível ver estruturas cristalinas individuais de 50-100 nm com geometria poliédrica e baixa aglomeração. Em (f), ampliado em 20.000x e escala de 200 nm, é visto uma superfície lisa com bordas definidas e ausência de defeitos, com base na resolução do pixel (5,7 nm), estima-se tamanho de partícula de 20-50 nm, compatível com materiais nanocristalinos, sendo então convergente com o resultado do tamanho do cristalito estimado pelo método de Scherrer.

Observação das micrografias evidenciou os grupos de cristalitos em nanopartículas de que são predominantemente esféricas ou ovais com propensão à aglomeração, tipicamente de tungstato de cério, conforme Arab et al. (2013), quando obtido da metodologia EDTA-Citrato.

A técnica de Espectroscopia de raios-X com Dispersão de Energia - EDS integrado ao MEV-FEG também permitiu avaliar a composição do material quantificando os elementos químicos detectados. Estima-se a concentração relativa dos elementos com base na intensidade dos picos. Realizou-se as análises pontuais de EDS para verificar a correspondência química dos átomos e proporções na amostra em relação à composição da fase observada na difração de raios-X.

A Figura 41 exhibe o espectro EDS com os picos de energia em keV (quiloelétron-volt) detectados e suas intensidades em cps/eV (contagem por segundo/elétron-volt), característicos dos elementos químicos na amostra de CWO sintetizado. Nele, foram identificados: o pico principal em ~4,84 keV (linha $L\alpha$), o secundário em ~5,26 keV (linha $L\beta$) e o menos intenso em ~0,88 keV (linha $M\alpha$) correspondentes ao cério (Ce); o pico principal do tungstênio (W) em ~8,40 keV (linha $L\alpha$), seu secundário em ~9,67 keV (linha $L\beta$) e um moderado em ~1,77 keV (linha $M\alpha$); e o pico do oxigênio (O) em ~0,52 keV (linha $K\alpha$).

Figura 41 – EDS da amostra de CWO sintetizado.



Fonte: Elaboração própria.

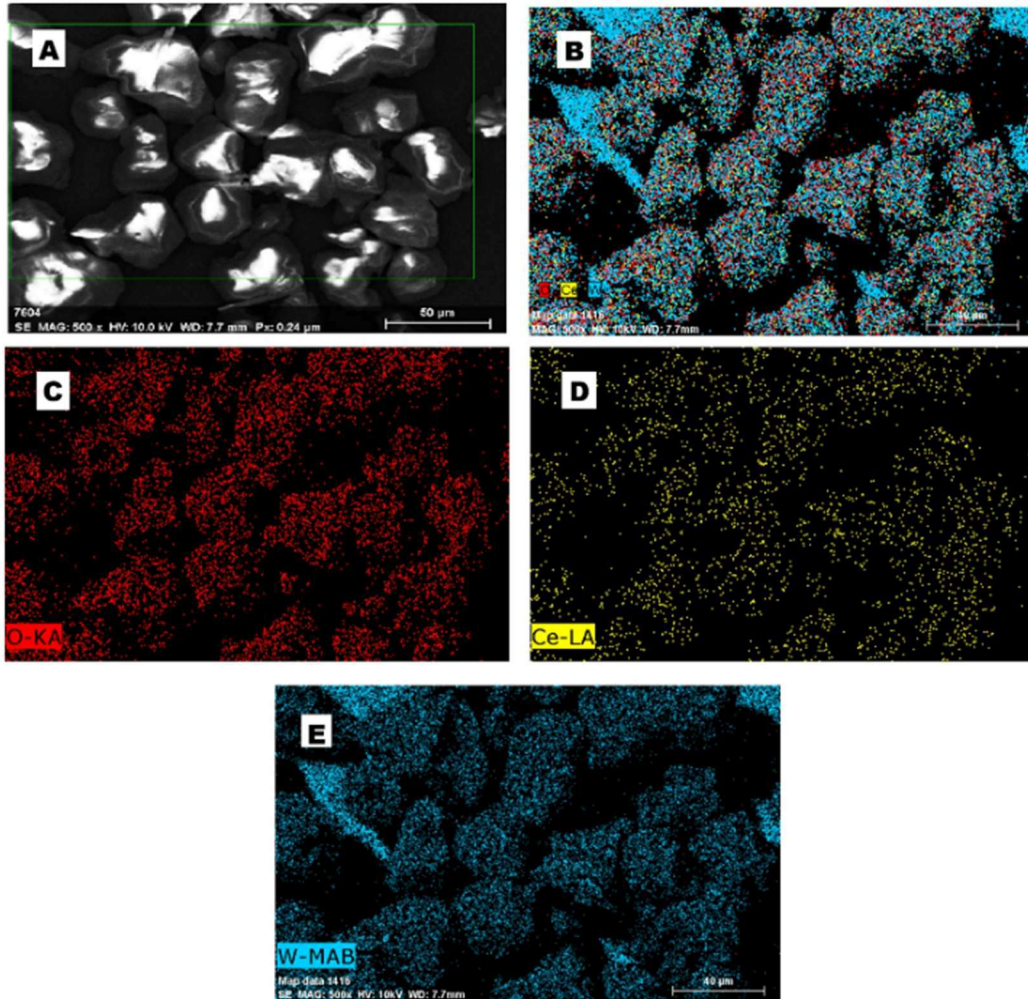
Em vista do equipamento está configurado sem a interferência de janela de berílio (Be) do detector, foi possível revelar o elemento oxigênio. Logo, pode-se fazer a comparação pela composição atômica teórica do $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ incluindo o oxigênio, ($\text{Ce} = 11,76\%$, $\text{W} = 17,65\%$ e $\text{O} = 70,59\%$), em relação a composição atômica percentual da amostra CWO reportada pelo EDS inferida pela intensidade dos picos, que apresentou $12,89\%$ para Ce, $17,53\%$ para W e $69,58\%$ para O, com respectivos desvios de $\pm 2,56$, $\pm 2,43$ e $\pm 1,37$. Vê-se a partir desta análise semiquantitativa que a composição real da amostra está próxima da composição teórica da fase esperada. O que também elucida a eficiência do método para obtenção do tungstato de cério.

A Figura 42 apresenta o mapeamento elementar por EDS da fotomicrografia da amostra em pó do CWO em (A), com foco na distribuição espacial dos elementos em (B) e isoladamente de oxigênio em (C, vermelho), de cério em (D, amarelo) e de tungstênio em (E, azul).

Em (B) foi possível visualizar uma distribuição homogênea dos elementos na superfície da amostra bem cristalizada, sem indicativos de contaminantes. Em (C), o oxigênio está uniformemente distribuído com espaçamentos inerentes à ligação com W e Ce na estrutura do tungstato. Em (D), também se tem uma homogeneidade na dispersão do cério, com sobreposições espaciais em W correspondendo à proporção estequiométrica (2 átomos de Ce

por fórmula unitária). E em (E), o elemento tungstênio apresentou distribuição associada aos grupos WO_4 na estrutura majoritária $Ce_2(WO_4)_3$, e algumas zonas azuis mais intensas que indicam a fase secundária com maior proporção de tungstênio em sua fórmula, $Ce_{10}W_{22}O_{81}$, como inferido pelo DRX na seção 4.2.2.

Figura 42 – Mapeamento elementar por EDS da amostra de CWO sintetizado.



Fonte: Elaboração própria.

O mapeamento EDS confirma a presença e distribuição esperada dos elementos no $Ce_2(WO_4)_3$, validando sua composição química. A uniformidade observada sugere uma síntese bem-sucedida do material, enquanto variações pontuais já foram investigadas com técnica complementar de difração de raios-X para análise de fases indicando $Ce_{10}W_{22}O_{81}$ como fase secundária.

4.3 Etapa 3 — Concepção do molde em impressora 3D

4.3.1 Concepção do molde de extrusão

Conforme foi explicitado na seção 3.1.2.3, o molde foi projetado para se fabricar membranas cerâmicas em disco e em tubo helicoidal com as dimensões adequadas para o uso no tubo concêntrico interno do reator de oxidação do Laboratório LAMNRC.

As dimensões do molde foram especificadas para conformação de membranas com espessura de paredes média de 2,2 mm e diâmetro (>11,5 mm), considerando que as membranas verdes teriam uma retração aproximada de 50% somados o encolhimento da própria inversão de fase e a densificação da sinterização.

O molde de extrusão para inversão de fase do *slurry* para fabricação da membrana cerâmica tem o design segundo a Figura 43. É composto pelo corpo cilíndrico de parede interna helicoidal, que dá a conformação à membrana em tubo, o êmbolo extrusor e o tampo de vedação rosqueável que controla a saída de *slurry*, sendo utilizado também como molde da membrana em disco.

Figura 43 – *Design* do conjunto do molde de extrusão.

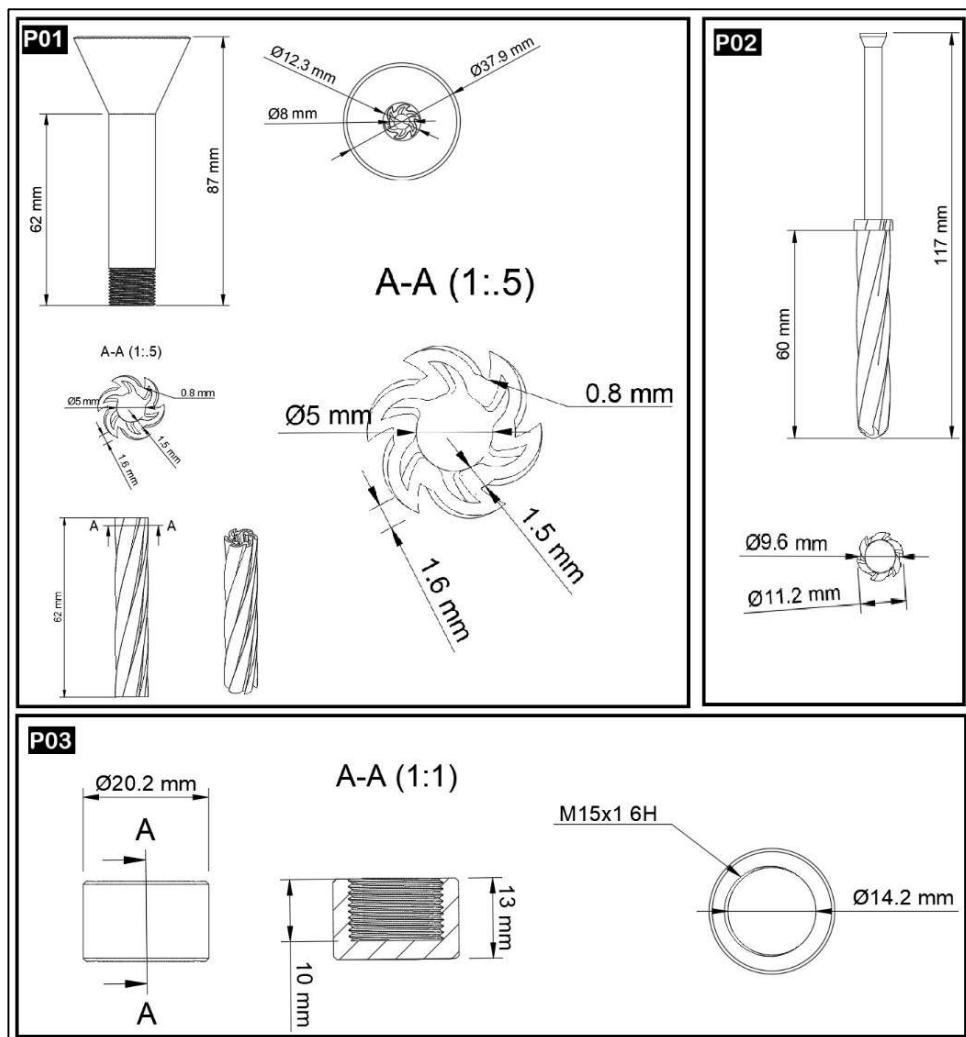


Fonte: Elaboração própria.

O dimensionamento de suas três peças em projeto fora especificado conforme exibido na Figura 44. **P01** – corpo externo cilíndrico do molde com depressões internas de seis hélices perfazendo uma rotação helicoidal de 180° medindo 62 mm, com abertura superior (38 mm)

afunilada para facilitar o preenchimento do molde. **P02** – êmbolo extrusor (117 mm) com ranhuras/haletas axiais de 1,6 mm, fazendo uma rotação helicoidal de 180° no decorrer do seu comprimento útil de extrusão de 60 mm, dando a conformação e compressão inicial ao *slurry*. **P03** – tampo de vedação e de molde para disco com altura e diâmetro úteis para preenchimento de 10 mm e 14,2 mm, respectivamente.

Figura 44 – Dimensões das peças do molde projetado. (**P01**) corpo cilíndrico, (**P02**) êmbolo extrusor, (**P03**) tampo/molde para disco



Fonte: Elaboração própria.

Vê-se na Figura 45 o molde impresso da impressora 3D em resina *clear* translúcida (AnycuBIC, comprimento de onda de cura 405 nm, tempo de cura 6-10s, viscosidade 552 MPa.s, encolhimento 7,1%) de padrão SLA. Isto é, que permite uma rápida solidificação

quando exposta a uma fonte de luz ultravioleta (UV) com alta precisão e detalhes complexos, sendo fiel às peças tridimensionais projetadas. Assim, evitou-se transferir rugosidades às membranas formadas e boa visualização do slurry durante a inversão de fase.

Figura 45 - Molde impresso 3D em resina AnycuBIC.



Fonte: Elaboração própria.

Foi observado que o molde realiza a extrusão com eficiência em *slurries* com carga cerâmica percentual até, no máximo, 80%. *Slurries* com carga cerâmica superiores a esse patamar tornam-se um fluido não-newtonianos, o que dificulta sua fluidez sob pressão do êmbolo (P02), de resistência mecânica limitada da resina que o constitui na impressão 3D.

O molde para conformação de uma membrana cerâmica tubular de geometria helicoidal projetada tem configuração estrutural totalmente inédita na literatura científica, até onde extensivas pesquisas puderam atestar. Foi uma reimaginação da arquitetura de membranas, idealizada no intuito de maximizar a área superficial de contato e melhorar a distribuição de concentração de reagentes a partir de um fluxo vorticial superando limitações de sistemas convencionais.

4.4 Etapa 4 — Seleção do polímero ligante e reologia do *slurries*

4.4.1 Preparação das soluções poliméricas

As soluções poliméricas de quatro polímeros ligantes foram preparadas: polietersulfona (PESU, Veradel® 3600P), polietersulfona com fibra de vidro (PES+f, Paryls® F2350), polissulfona (PSU, Paryls® F3150) e polifenilsulfona (PPSU, Paryls® F1350), incluindo em

todas elas o polímero de dispersão, polivinilpirrolidona (PVP K-30, Synth). A solubilidade de cada polímero foi testada no solvente orgânico 1-metil-2-pirrolidona (NMP, 99,5%, Synth).

Dentre os sistemas avaliados na Tabela 8, selecionou-se a solução oriunda do polímero ligante que apresentou maior compatibilidade com o NMP, considerando critérios como facilidade de solubilização, exigindo menor energia térmica (25 °C) e tempo (20 min) para dissolução completa; e formação de uma matriz homogênea, essencial para conformação de membranas cerâmicas.

Tabela 8 – Condições de solubilidade dos polímeros ligantes em solvente NPM 99,5%.

	Condições do preparo das soluções poliméricas			
	Polietersulfona	Polietersulfona + fibra de vidro	Polissulfona	Polifenilsulfona
Nome comercial	PESU ou PES	PES+f	PSU	PPSU
Fabricante	Veradel® 3600P	Paryls® F2350	Paryls® F3150	Paryls® F1350
Estado	pó	<i>pellets</i>	<i>pellets</i>	<i>pellets</i>
Peso molecular médio	3600	2350	3150	1350
Fator na solução Peso Molecular x Massa do Ligante	15000	15000	15000	15000
Massa do ligante (g)	4,17	6,38	4,76	11,11
Massa de PVP K-30 (g)	1	1	1	1
Massa do solvente NMP 99,5% (g)	20	20	20	20
Agitação (rpm)	1900	1900	1900	1900
Temperatura (°C)	25	70	79	80
Tempo de solubilização (min)	20	30	40	60

Fonte: Elaboração própria.

Foi observado que todos os quatro polímeros ligantes se solubilizaram no solvente polar aprótico (NMP), mas aqueles em forma de *pellets* requereram maior temperatura e tempo de total solubilização, conferindo maior gasto energético.

Sabe-se que o solvente NMP é inflamável com ponto de fulgor em 91 °C, portanto, limita o uso a quente próximo dessa temperatura para solubilizar polímeros. Logo, o PESU (Veradel® 3600P) em pó, que praticamente não necessitou de aquecimento, foi o eleito para o preparo da solução polimérica ligante.

4.4.2 Reologia dos *slurries* de fundição

A análise reológica avalia as propriedades relacionadas ao fluxo e à deformação de materiais, especialmente sob a ação de tensões ou forças. No contexto deste trabalho, essa análise foi crucial para entender o comportamento dos *slurries* (suspensões de partículas cerâmicas em soluções poliméricas) durante a fabricação das membranas.

A fabricação por inversão de fase geralmente requer um *slurry* que tenha uma viscosidade que mude significativamente com a taxa de cisalhamento, ou seja, um comportamento não newtoniano pronunciado, até mesmo pseudoplástico (diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento). A viscosidade em repouso (baixa taxa de cisalhamento) deve ser alta o suficiente para manter a suspensão, mas durante a extrusão com alta taxa de cisalhamento, a viscosidade deve diminuir para facilitar a conformação/moldagem.

Decidiu-se trabalhar com carga cerâmica em torno de 72% nos *slurries* (lamas) de fundição para obtenção das membranas, percentual próximo dos habituais para mesma aplicação, como referenciado nos trabalhos de Wei et al. (2013) e Liu, Annaland e Gallucci (2020).

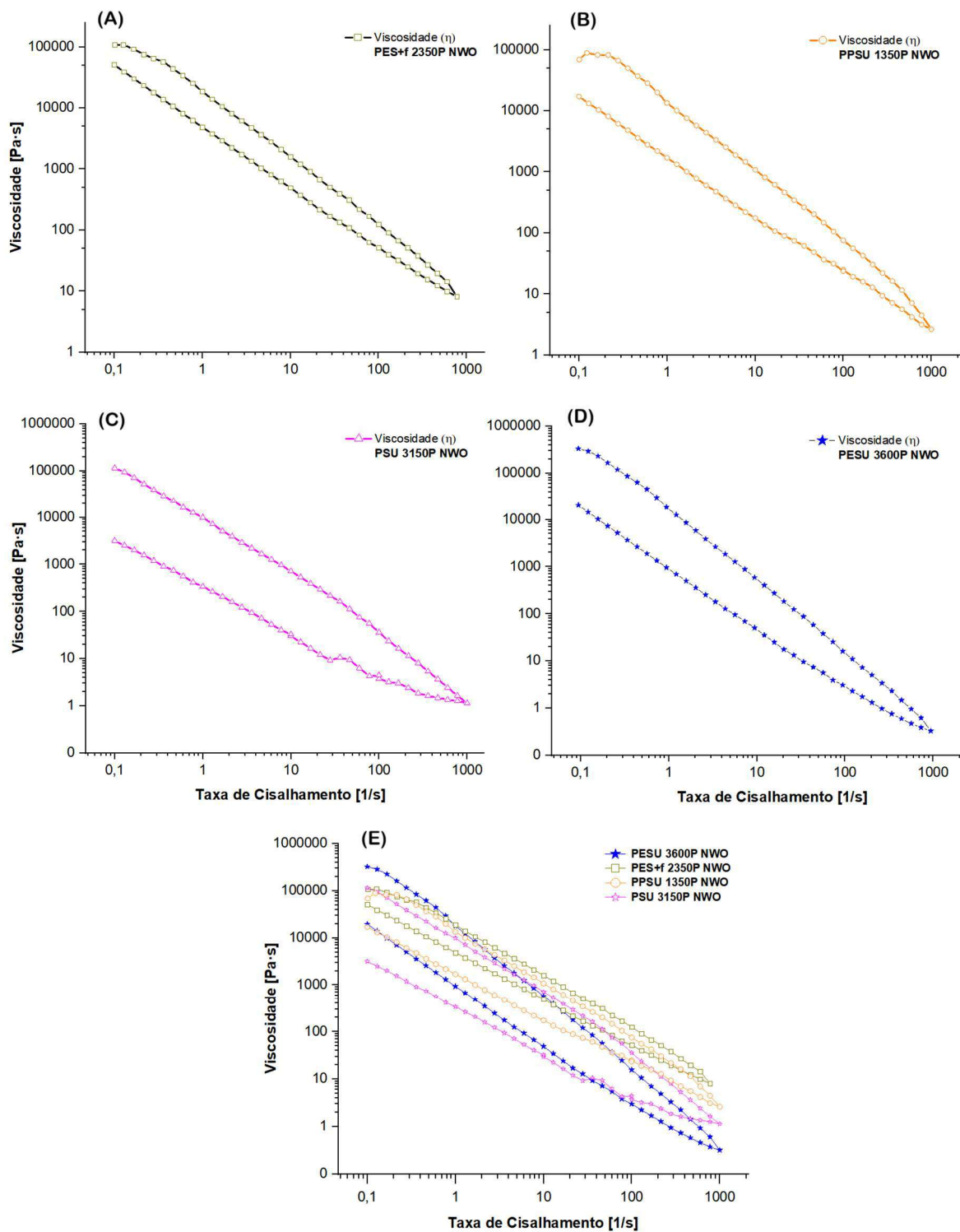
Exclusivamente para esta análise, os *slurries* de fundição foram formados utilizando as soluções poliméricas produzidos na seção anterior 4.4.1 e a carga cerâmica em 72% de pó cerâmico de tungstato de sódio (Na_2WO_4) (P. A., Synth) previamente moído, como um análogo estrutural inerte do tungstato de cério ($\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$).

O Na_2WO_4 é comercialmente acessível e a opção pelo seu uso em substituição ao $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ na análise da viscosidade de *slurries* de fundição foi alinhada a princípios de eficiência e sustentabilidade. Ambos os compostos compartilham a estrutura tetraédrica isolada do íon tungstato (WO_4^{2-}), o que garante que as interações físicas entre o pó cerâmico e a solução polimérica sejam essencialmente equivalentes em termos de comportamento reológico. Como não há reação entre o pó cerâmico e o polímero, logo preserva-se a integridade do sistema sem introduzir variáveis desconhecidas. A correção da massa pela densidade compensou as diferenças de tamanho de partícula e massa molar, garantindo que a viscosidade medida seja proporcional à do sistema com $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$. Evitou-se o consumo de material sintetizado,

destinando-o exclusivamente para fabricação das membranas, reduzindo substancialmente as bateladas de síntese que envolveriam etapas complexas e demoradas com gastos energéticos e de reagentes. Portanto, a troca otimizou o uso de recursos, alinhando-se a práticas de química verde sem comprometer a qualidade da análise.

As medidas foram realizadas em um reômetro rotacional de marca Anton Paar, modelo MCR, a 25 °C de temperatura aplicando taxa de cisalhamento de 0,1 s⁻¹ a 1000 s⁻¹ numa curva de subida e descida para avaliação da histerese. A Figura 46 traz os gráficos que descreve os comportamentos de cada *slurry*.

Figura 46 – Viscosidade (η) versus taxa de cisalhamento dos slurries: (A) PES+f 2350P NWO, (B) PPSU 1350P NWO, (C) PSU 3150P NWO, (D) PESU 3600P NWO, (E) Mesclagem dos comportamentos reológicos.



Fonte: Elaboração própria.

Observou-se que ambos os *slurries* tiveram um comportamento pseudoplástico, onde espera-se que a viscosidade diminua com o aumento da taxa de cisalhamento, seguindo o padrão observado.

Há duas curvas principais para cada *slurry*. Na curva de aumento da taxa de cisalhamento, a viscosidade diminui drasticamente de $\sim 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (a $0,1 \text{ s}^{-1}$) para $\sim 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (a 1000 s^{-1}), indicando comportamento pseudoplástico. Na curva de retorno, com a diminuição da taxa de cisalhamento, a viscosidade aumenta novamente, mas não retorna aos valores originais, formando um *loop* de histerese. Isto é, trata-se de fluidos pseudoplásticos tixotrópicos, pois possuem dependência do tempo e estrutura que se recupera lentamente (tixotropia), comum em polímeros.

Avaliando individualmente cada *slurry*, a suspensão de PESU 3600P NWO exibiu um comportamento pseudoplástico pronunciado com uma viscosidade inicial extremamente alta ($1,15 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $0,1 \text{ s}^{-1}$), indicando capacidade de manter a estrutura em repouso, isto é, impede a sedimentação das partículas do pó cerâmico e garante homogeneidade. Em altas taxas de cisalhamento (1000 s^{-1}), a viscosidade reduz drasticamente para $1,14 \times 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, o que facilita o processo de extrusão em molde para conformação da membrana em tubo helicoidal.

O *slurry* de PES+f 2350P NWO obteve viscosidade inicial alta ($1,08 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), mas redução menos significativa em altas taxas ($1,25 \times 10^{-1} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a 100 s^{-1}). O *slurry* de PSU 3150P NWO teve sua viscosidade inicial semelhante ao PES+f 2350P NWO, mas redução menos acentuada ($5,28 \times 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a 100 s^{-1}). Já para o *slurry* de PPSU 1350P NWO foi constatado a viscosidade inicial mais baixa ($6,90 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) e redução moderada ($7,58 \times 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a 100 s^{-1}).

A combinação de alta viscosidade em repouso e baixa viscosidade sob cisalhamento torna o PESU 3600P ideal para aplicações que exigem estabilização estrutural e facilidade de moldagem, o que pode conferir fluidez entre a parede do molde e o êmbolo extrusor. Logo, essa vantagem se soma a sua facilidade de solubilização em NMP, como visto na seção 4.4.1.

4.4.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG) do polímero PESU 3600P

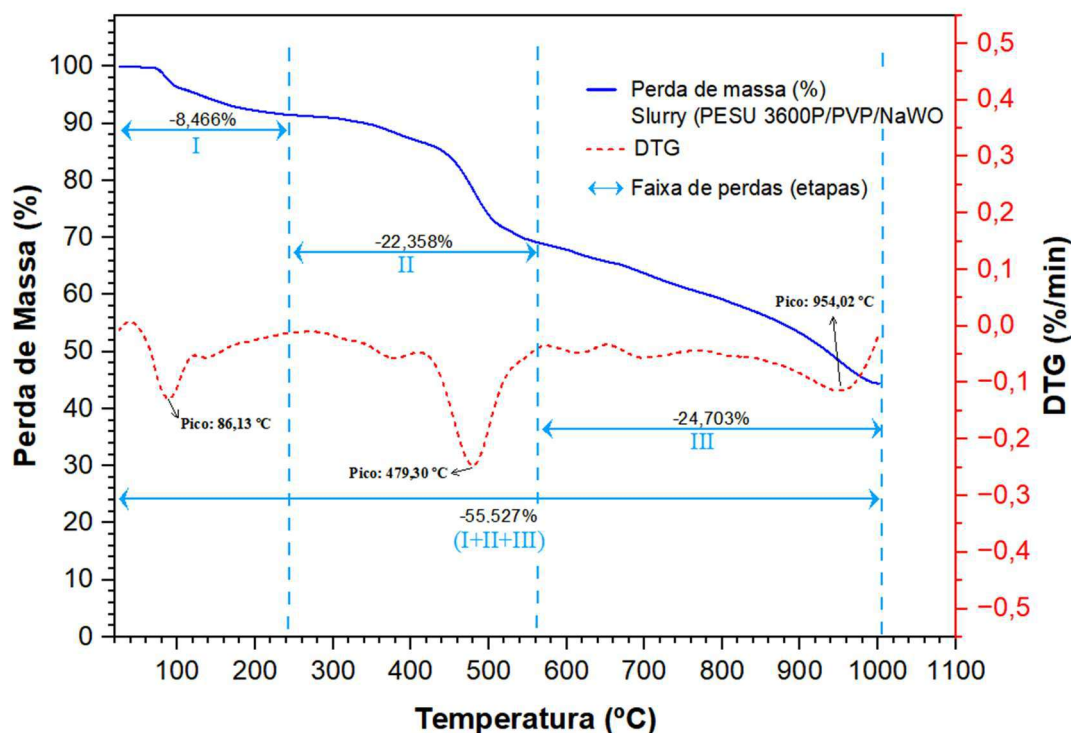
Saber a temperatura de queima do polímero ligante, conhecida como *debinding*, é crucial antes da etapa de sinterização de membranas cerâmicas, pois esse conhecimento garante a remoção gradual e a temperatura suficiente para evitar resíduos carbonáceos que podem permanecer na estrutura, contaminando o material final.

Outra observância diz respeito a compatibilidade com o processo de sinterização, no qual a queima do ligante geralmente ocorre antes da etapa de sinterização em alta temperatura.

Se houver sobreposição de temperaturas com ligante residual durante a sinterização, isso pode levar a reações indesejadas com o material cerâmico.

Assumindo esse cuidado, após selecionado o polímero ligante PESU 3600P, seguiu-se para determinação de sua temperatura de degradação térmica total, na composição da lama de fundição (PESU 3600P/PVP/NaWO) preparada na seção 4.4.2. O *slurry* foi despejada na peça (P03) do molde para conformação em disco e fundida por inversão de fase em banho de não-solvente (água), conforme procedimento da seção 3.1.2.5.1. Após secagem, uma porção (2,645 mg) foi amostrada, colocada em cadinho (5 mm de diâmetro e 2,5 mm de altura) e submetida à análise em termo-microbalança (TG 209 F3) em atmosfera de argônio (fluxo 50 mL/min) e taxa de aquecimento de 5°C/min até 1.000 °C. A alumina (Al₂O₃) foi o material de referência inerte utilizando na análise térmica diferencial (DTG).

Figura 47 – Curvas TG/DTG de decomposição do slurry de polímero ligante PESU 3600P, PVP e Na₂WO₄.



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 47 mostra as curvas de TG (linha contínua vermelha) e DTG (linha tracejada azul escuro). Na curva TG, em (I) uma pequena perda de massa (-8,466%) até 244,50 °C parece estar associada à evaporação da umidade ou solvente NMP residual contida na amostra

analisada, confirmada pelo pico endotérmico em 86,13 °C na curva DTG, característico de H₂O de desidratação. Em (II), em torno de 250 °C a 560 °C, há uma perda de massa mais acentuada de -22,358%, que corresponde à decomposição térmica dos polímeros PESU 3600P e PVP. O PVP possui decomposição típica entre 200-400 °C em atmosfera inerte, enquanto o PESU se decompõe acima de 450 °C gradualmente. Observado na DTG o pico endotérmico de decomposição em 479,30 °C devido a absorção de calor durante a quebra das cadeias poliméricas. Em (III), apresenta perda de massa contínua (-24,703%), mas em ritmo mais lento, indicando o início da volatilização de resíduo inorgânico Na₂WO₄ que possui ponto de fusão em 695 °C. A DTG, nesta mesma faixa, apresenta um pico endotérmico em 954,02 °C com tendência a formar um pico exotérmico acima de 1.000 °C, que pode ser alusivo a decomposição do Na₂WO₄ com formação de WO₃.

Não há picos exotérmicos relevantes associados a oxidação, pois a análise ocorreu em atmosfera inerte em argônio para evitar oxidação precoce, logo resultou na pirólise dos polímeros em vez da combustão.

Observou-se que houve uma perda total de massa de -55,527% correspondentes aos polímeros PESU e PVP que foram totalmente decompostos ao atingir uma temperatura de cerca de 600 °C. Portanto, os polímeros podem ser aplicados na conformação por inversão de fase das membranas cerâmicas de tungstato de cério (ponto de fusão 1.089 °C), sem comprometer sua pureza e estrutura durante o processo de sinterização dos corpos verdes.

4.5 Etapa 5 — Fabricação e caracterização das membranas cerâmicas de Ce₂(WO₄)₃ por inversão de fase

A partir da solução polimérica (PESU/PVP/NMP) preparou-se o *slurry* de fundição com o pó cerâmico de tungstato de cério Ce₂(WO₄)₃ obtido da síntese e caracterizado na etapa 02, seção 4.2. Foi realizado a fundição do *slurry* por inversão de fase em molde para conformação da membrana cerâmica em disco na peça (P03) e em tubo helicoidal com uso do conjunto do molde, seguindo o procedimento já descrito na seção 3.1.2.5.1.

Após secagem, obteve-se os corpos verdes das membranas de tungstato de cério. Reservou-se uma amostra em disco para análise de dilatométrica para determinação do patamar de temperatura de sinterização das membranas.

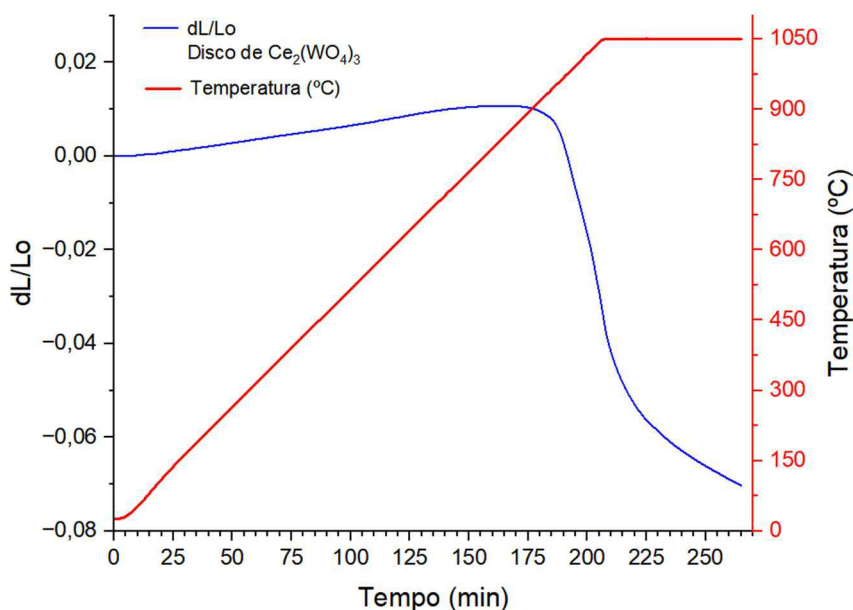
As seções seguintes apresentam os resultados da análise dilatométrica do corpo verde e das análises de microscopia eletrônica de varredura - MEV acoplado ao EDS para avaliação da morfologia das membranas em disco e em tubo helicoidal sinterizadas.

4.5.1 Análise dilatométrica do corpo verde de tungstato de cério

A técnica experimental de dilatometria foi utilizada para medir as variações dimensionais (expansão ou contração) da amostra em disco “corpo verde” de tungstato de cério em função do tempo, a fim de confirmar sua temperatura de sinterização e etapas de densificação.

Foi utilizado um dilatômetro, de marca NETZSCH e modelo DIL 402 PC), que registrou a mudança relativa no comprimento (dL/L_0), onde L_0 foi o comprimento inicial de 7,34 mm, durante um ciclo térmico controlado de 4h e 25min com taxa de aquecimento de 5 °C/min para atingir 1.050 °C com tempo de patamar de 1h, em fluxo de argônio.

Figura 48 – Curva dilatométrica de $Ce_2(WO_4)_3$ em 1.050 °C por 1h de patamar.



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 48 exibe o gráfico com a curva dilatométrica da amostra do disco de $Ce_2(WO_4)_3$, com três estágios distintos: expansão térmica (0–200 min) observado pelo comportamento dL/L_0 positivo, aumentando de $+3,3 \times 10^{-5}$ para +0,066 (6,6%), causado pela própria constante térmica de expansão do material sólido; transição brusca (200–207 min) com a queda de dL/L_0 para -0,033 (-3,3%) em 7 minutos, o que indica o início da sinterização com a redução de poros e crescimento de grãos a partir de 1.000 °C; contração acelerada (207–265

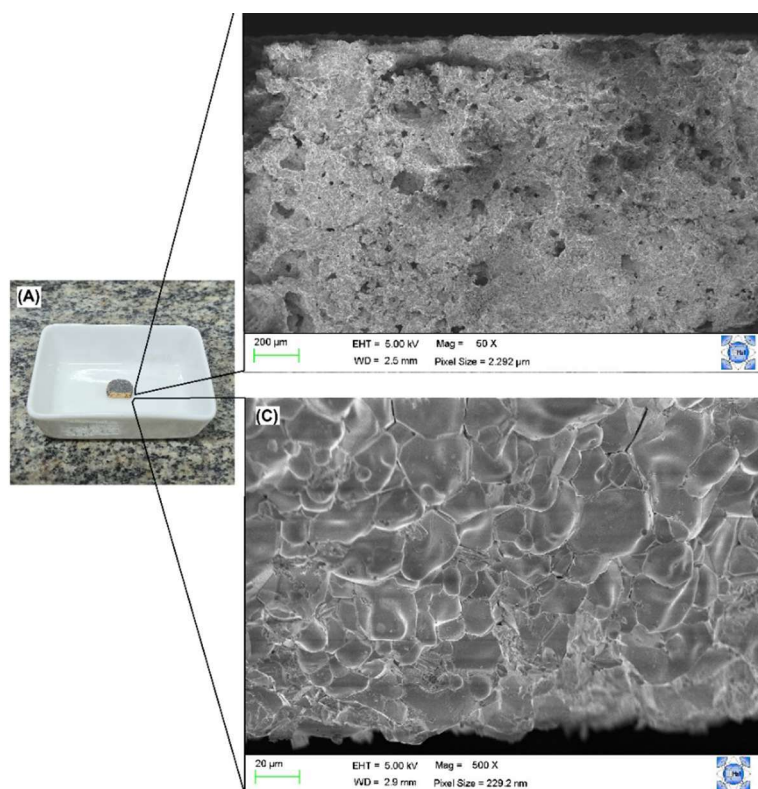
min) com dL/L_0 negativo, atingindo $-0,076$ ($-7,6\%$) aos 265 min podendo estar associado a difusão atômica que intensifica a densificação.

A taxa de contração foi $-0,014 \text{ min}^{-1}$ no estágio de transição brusca. Logo, sabendo que a temperatura nesta fase estava em torno de $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$, pode-se considerá-la suficiente para sinterização do material de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ se extrapolado para patamares maiores que 1h, entre 4-7h como citados em trabalhos na seção 3.1.2.5.2.

4.5.2 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) das membranas cerâmicas de tungstato de cério sinterizadas

A morfologia das superfícies e cortes das seções transversais das membranas cerâmicas de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ sinterizadas foram avaliadas em MEV-FEG com EDS acoplado. A Figura 49 apresenta a foto (A) da membrana em disco sinterizada e suas fotomicrografias em (B) seção transversal superior e (C) corte focalizado na base adensada.

Figura 49 – Imagem da membrana sinterizada de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ em disco (A) e fotomicrografias: (B) da seção transversal superior e (C) da base adensada.



Fonte: Elaboração própria.

Em (B) a fotomicrografia da seção transversal superior foi ampliada em 50x com escala de 200 μm . Foi observado uma rede de canais porosos interconectados, identificados como regiões escuras alongadas e ramificadas. Esses canais sugerem porosidade superficial, característica desejável para aplicação como membranas assimétricas, sendo atribuída à fundição do corpo verde por inversão de fase. Os poros variam entre 5 μm e 40 μm , calculados a partir da escala e contagem de pixels. Poros acima de 20 μm são críticos, pois podem comprometer a resistência mecânica.

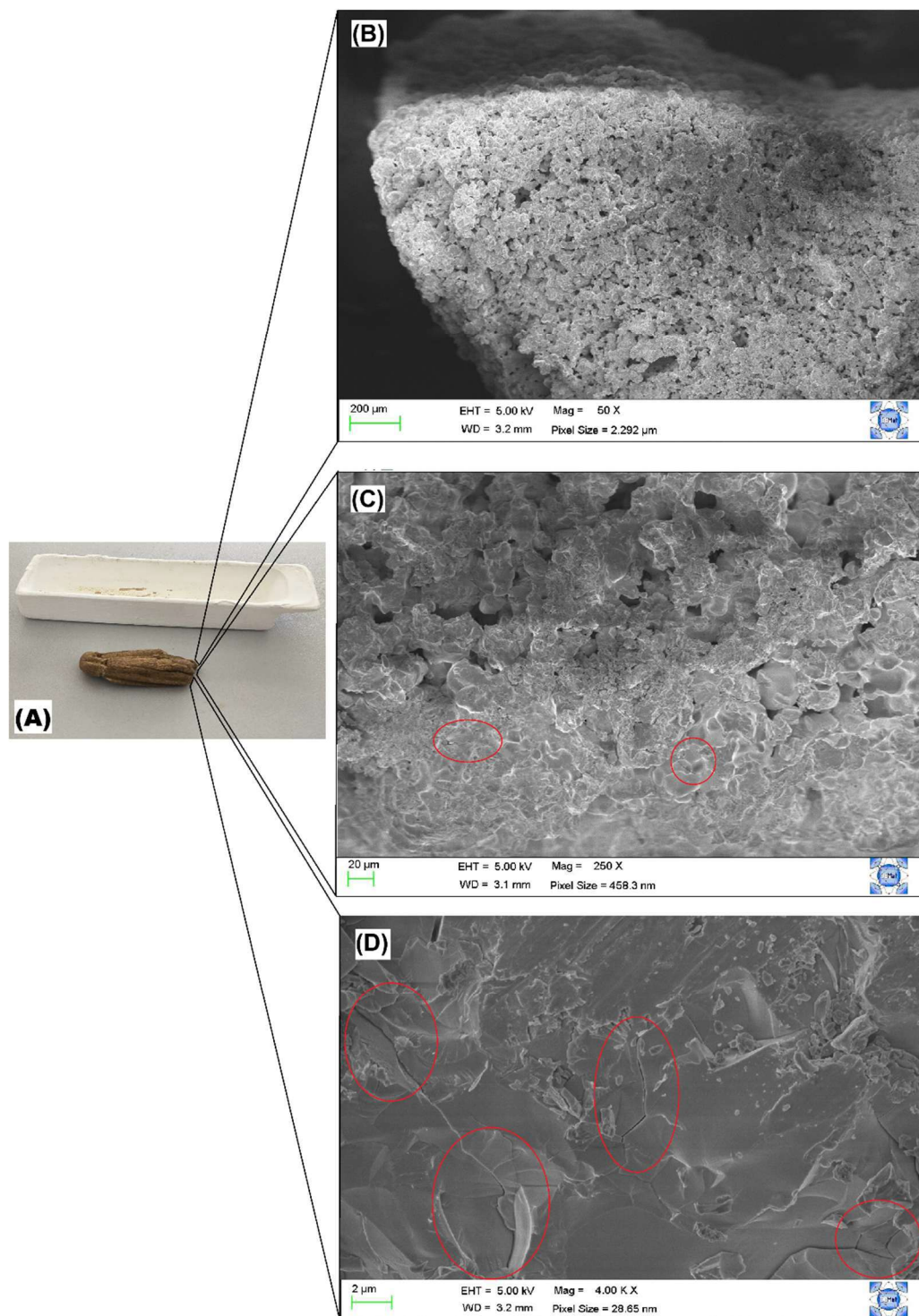
A fotomicrografia em (C), em ampliação de 500x e escala de 20 μm mostra uma região da estrutura densa com grãos com formato poliédrico com contornos bem definidos, indicativo de recristalização ativa durante a sinterização. O tamanho médio dos grãos é de $10,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$, calculado pela medição de 50 grãos aleatórios (ferramenta *Straight Line* no ImageJ). Grãos nesta faixa são associados a alta resistência mecânica. A boa densificação do material pode ser observada pela compactação dos grãos, com proximidade entre eles (espaçamento intergranular $<100 \text{ nm}$), que confirma uma elevada densificação indicando uma sinterização eficaz. A fotomicrografia do pó de tungstato de cério apresentado na seção 4.2.3, comparativamente ao apresentado nesta etapa, após sinterização, também elucidada a densificação.

A porosidade observada em (B) em forma de canais em regiões específicas da amostra não é evidente em (C), que, por sua vez, apresenta uma matriz geral de alta densificação. Isso indica que o material possui a dupla funcionalidade de permeabilidade localizada na superfície combinada com a região densificada de maior resistência mecânica e estanqueidade.

A Figura 50 apresenta a foto (A) da membrana tubular helicoidal sinterizada e suas fotomicrografias em (B) superfície da seção transversal ampliado em 50x, (C) seção intermediária ampliada em 250x e (D) região densificada da com ampliação 4.000x.

Em (A), a membrana tubular helicoidal apresentou razoável rigidez ao longo de seu corpo, mas com pontos quebradiços, possivelmente, por trincas limitando sua resistência mecânica, com cerca de 2,5 mm de espessura. A fotomicrografia (B) na superfície da membrana revela um material sinterizado, no entanto, com canais de poros irregulares, angulosos e interconectados bem distribuídos na amostra. A morfologia geral sugere uma sinterização incompleta, mas, na verdade, esse efeito de preservação de vazios na superfície obtidos da conformação por inversão de fase traz um aditivo de porosidade intencional.

Figura 50 – Imagem da membrana tubular helicoidal sinterizada de $Ce_2(WO_4)_3$ em (A) e fotomicrografias: (B) superfície da seção transversal com magnitude 50x, (C) seção intermediária ampliação 250x e (D) região densificada ampliada 4.000x.



Fonte: Elaboração própria.

Em (C), encontra-se na fotomicrografia uma região intermediária entre a parte superficial mais porosa e a interna densificada com magnificação de 250x, sendo possível visualizar essa dualidade morfológica pela presença de grãos crescidos entre poros conectados, mas bem mais coalescidos e densificados interno a tubo.

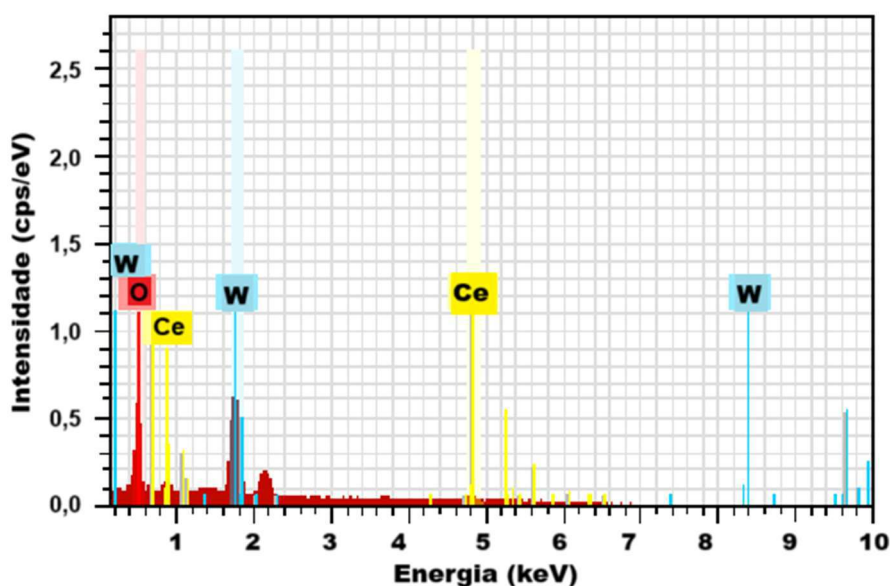
Através da fotomicrografia (D), com ampliação 4.000x pode-se visualizar a região totalmente sinterizada, mas que apresenta trincas nos grãos destacadas pelos círculos vermelhos, o que fez a membrana apresentar certa fragilidade pontuais.

4.5.2.1 Mapeamento elementar por espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A análise pontual de EDS permitiu a identificação e mapeamento da distribuição dos elementos químicos contidos na membrana de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ estimados suas concentrações relativas a partir da intensidade dos picos.

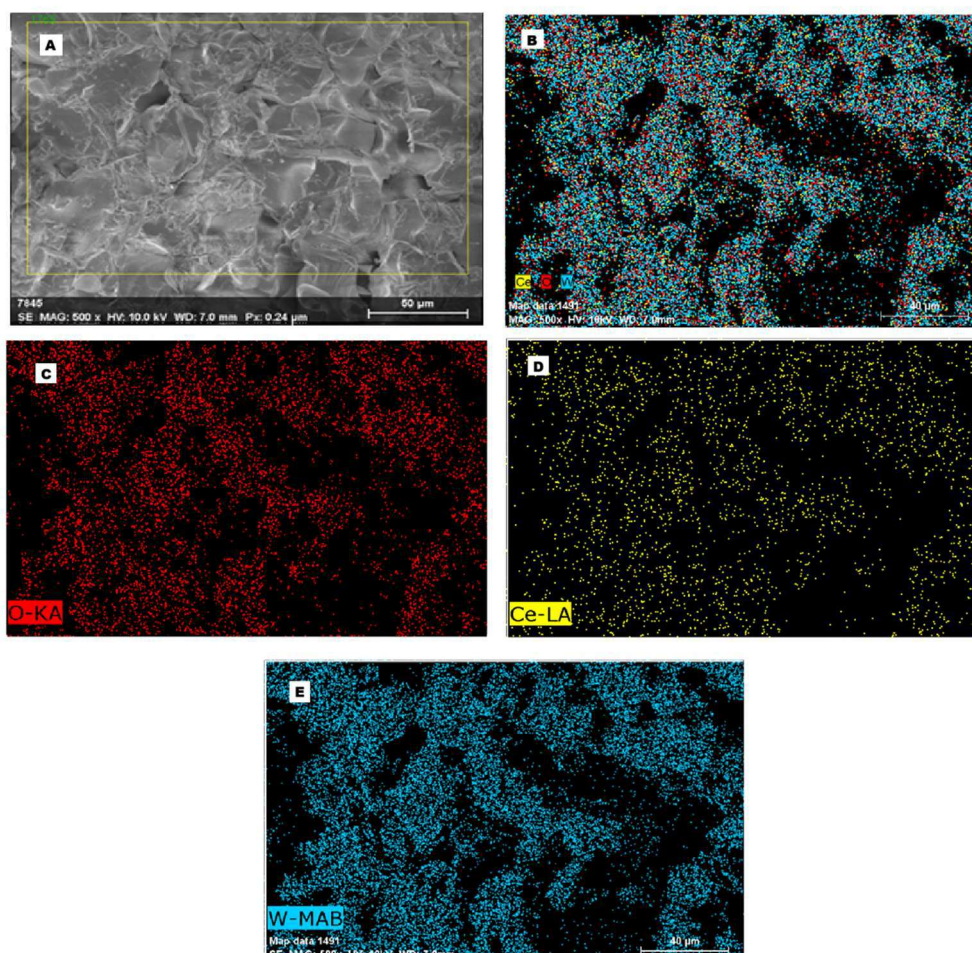
Na Figura 51 é apresentado o espectro EDS da região densificada da amostra da membrana em disco, com os picos de energia (keV) detectados e intensidades (cps/eV) característicos dos elementos químicos constituintes do $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$.

Figura 51 – Espectro EDS da membrana em disco de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 52 – Mapeamento elementar por EDS da amostra da membrana em disco de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$. (A) fotomicrografia da amostra, (B) distribuição espacial dos elementos. (C) distribuição individual de oxigênio (vermelho), (D) cério (amarelo) e (E) tungstênio (azul).



Fonte: Elaboração própria.

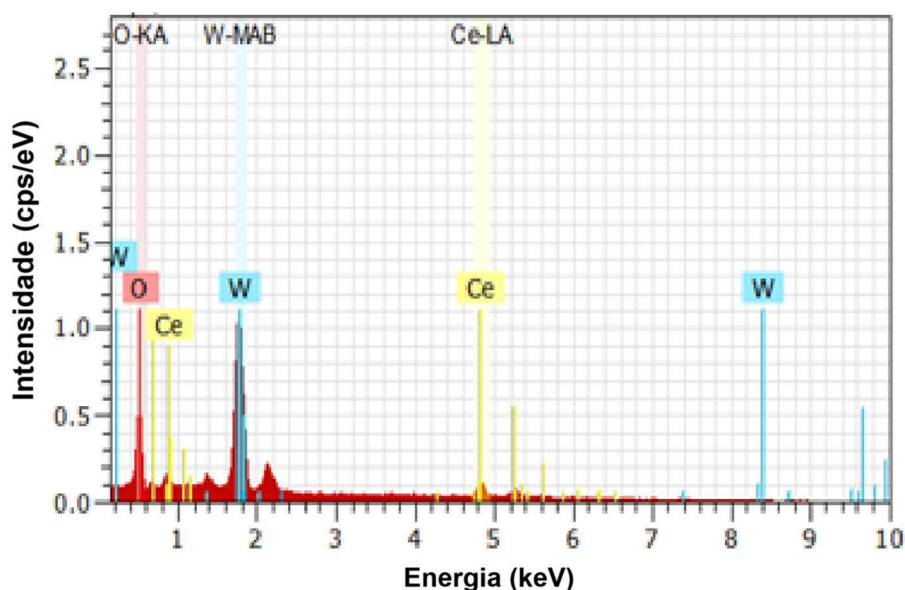
A análise de EDS revelou picos característicos dos seguintes elementos: cério (Ce), com picos principais em $\sim 4,84$ keV (linha $L\alpha$) e secundários em $\sim 5,26$ keV (linha $L\beta$) e $\sim 0,88$ keV (linha $M\alpha$); tungstênio (W), com pico principal em $\sim 8,40$ keV (linha $L\alpha$), secundário em $\sim 9,67$ keV (linha $L\beta$) e um pico moderado em $\sim 1,77$ keV (linha $M\alpha$); e oxigênio (O), com um pico em $\sim 0,52$ keV (linha $K\alpha$).

Na mesma amostra, foi realizado o mapeamento elementar por EDS exibido na Figura 52, com aumento de 500x. A fotomicrografia da amostra em (A), a distribuição espacial dos elementos é apresentada em (B). Os mapas individuais de oxigênio (vermelho), cério (amarelo) e tungstênio (azul) são detalhados em (C), (D) e (E), respectivamente.

O mapeamento confirmou a distribuição esperada dos elementos na amostra de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ mantendo uma composição química homogênea em toda a matriz do material. A uniformidade observada indica que o processo de sinterização foi bem-sucedido, sem introdução de impurezas ou formação de fases secundárias que comprometessem a proporção estequiométrica ideal. Os resultados revelaram uma composição próxima da teórica, conforme os dados semiquantitativos da técnica: 11,3% de cério, 15,64% de tungstênio e 72,86% de oxigênio.

Para a membrana tubular helicoidal sinterizada também é apresentado o espectro EDS na Figura 53, da região intermediária densificada e com canais. Os picos de energia (keV) foram característicos dos elementos químicos constituintes do $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$.

Figura 53 – Espectro EDS da membrana em tubo helicoidal de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$.



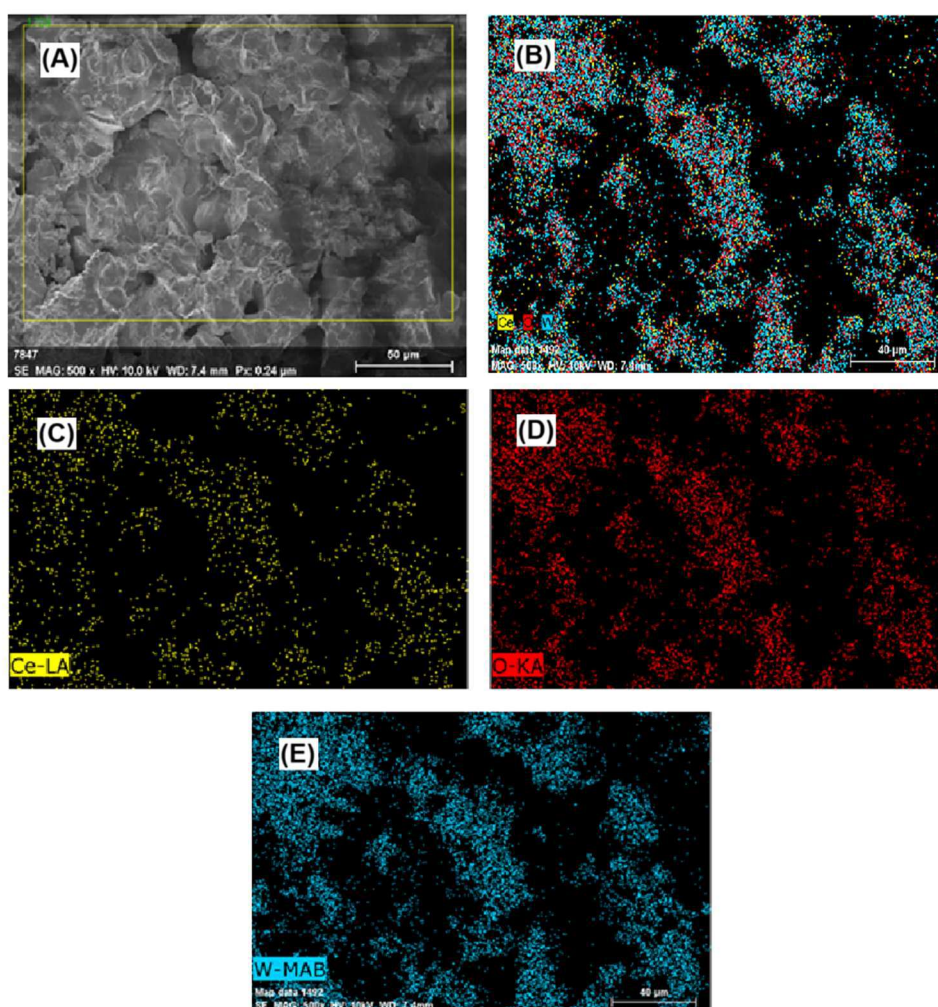
Fonte: Elaboração própria.

O mapeamento elementar por EDS é apresentado na Figura 54, com magnificação de 500x. A fotomicrografia da amostra em (A), a distribuição espacial dos elementos é apresentada em (B). Os mapas individuais de cério (amarelo), oxigênio (vermelho), e tungstênio (azul) são detalhados em (C), (D) e (E), respectivamente.

O mapeamento elementar demonstrou a distribuição homogênea dos constituintes na membrana cerâmica tubular helicoidal de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$, confirmando a composição química

esperada. A uniformidade composicional atesta a eficácia da sinterização, ausente de impurezas ou fases secundárias significativas. Conforme os dados semiquantitativos, a composição alcançada foi próxima da teórica, com 16,5% de cério, 17,42% de tungstênio e 65,09% de oxigênio.

Figura 54 – Mapeamento elemental por EDS da amostra da membrana tubular helicoidal de $Ce_2(WO_4)_3$. (A) fotomicrografia da amostra, (B) distribuição espacial dos elementos. (C) distribuição individual de cério (amarelo), (D) oxigênio (vermelho) e (E) tungstênio (azul).



Fonte: Elaboração própria.

As membranas de $Ce_2(WO_4)_3$ sinterizadas demonstraram dualidade funcional: porosidade superficial controlada (ideal para aplicações de permeabilidade) combinada com

regiões densificadas (alta resistência mecânica). A estrutura em disco mostrou sinterização eficiente, com morfologia e composição química adequadas sem mudança de fase cristalina, enquanto a tubular helicoidal revelou desafios, como trincas e sinterização heterogênea, que comprometem sua integridade estrutural. A homogeneidade composicional atestada pelo EDS valida o processo de síntese, embora a geometria tubular exija ajustes no protocolo de sinterização para evitar defeitos. Esses resultados destacam o potencial do material para aplicações assimétricas, desde que otimizado em termos de controle de porosidade e resistência mecânica, especialmente em configurações complexas. Estudos futuros devem focar em parâmetros de sinterização para geometrias tubulares e avaliação de desempenho sob condições operacionais reais.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

- O trabalho alcançou o objetivo de produzir e caracterizar membranas cerâmicas de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ por fundição por inversão de fase, utilizando um molde impresso em 3D e beneficiamento de concentrado de scheelita.
- A obtenção do precursor WO_3 pelo processo hidrometalúrgico de lixiviação ácida concentrou o WO_3 de 71,80% para 92,35%, validado por FRX e TG/DTG. Apesar de impurezas residuais (TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO), o método mostrou eficiência na purificação, compatível com aplicações catalíticas. O uso do concentrado de scheelita do Estado validou a integração de recursos locais em processos sustentáveis, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).
- O método de síntese sol-gel com complexação combinada EDTA-Citrato produziu pó cerâmico com estrutura cristalina monoclinica $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$. A análise por DRX, MEV-FEG e EDS confirmou homogeneidade composicional (12,89% Ce, 17,53% W, 69,58% O), próximo da estequiometria teórica, com grãos nanoparticulados (~70 nm) favoráveis à sinterização.
- O molde em resina foi concebido em impressão 3D e permitiu conformação eficiente de membranas em disco e tubo helicoidal, embora restrições reológicas limitassem a carga cerâmica a 80%. A geometria complexa do tubo introduziu desafios na densificação.
- O polímero PESU 3600P destacou-se por solubilização rápida em NMP e comportamento pseudoplástico ideal (viscosidade de $1,15 \times 10^5$ Pa·s em repouso e $1,14 \times 10$ Pa·s sob cisalhamento), garantindo homogeneidade e moldabilidade quando misturado ao pó cerâmico para preparo do *slurry* e conformação por inversão de fase.
- A membrana em disco apresentou estrutura assimétrica com porosidade superficial (5–40 μm) com canais porosos e região densificada (grãos de 10,2 μm , espaçamento intergranular <100 nm), validando a dualidade funcional de permeabilidade que facilitar a transferência de massa e de estanqueidade aos gases para permeação seletiva em processos catalíticos.
- A geometria da membrana em tubo helicoidal exibiu trincas na região densa (4.000x) e sinterização heterogênea, comprometendo a integridade mecânica. A análise EDS confirmou composição homogênea (16,5% Ce, 17,42% W, 65,09% O), mas com desvios estequiométricos em relação ao disco.
- Os resultados demonstram a viabilidade do método de inversão de fase para membranas assimétricas, com potencial aplicação em processos de separação e catálise. Contudo, a geometria tubular requer ajustes para superar fragilidades.

5.2 Perspectivas para trabalhos futuros

- Otimização da sinterização para geometrias complexas: investigar ciclos térmicos graduais ou taxas de aquecimento controladas para reduzir tensões residuais em tubos helicoidais. Testar aditivos de sinterização (e.g., óxidos de terras raras) para promover densificação homogênea com maior resistência mecânica.
- Estudo de defeitos em membranas tubulares: analisar a origem das trincas (via simulações de tensão térmica ou microtomografia) e propor ajustes no design do molde 3D. Avaliar a influência da taxa de resfriamento pós-sinterização na integridade estrutural.
- Avaliação de desempenho operacional: testar as membranas em condições reais (e.g., permeabilidade ao oxigênio, resistência mecânica) integrando as membranas à reatores catalíticos para avaliação de eficiência em oxidação de hidrocarbonetos.

REFERÊNCIAS

- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. d. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, v. 27, p. 84–88, 2004. 10.1590/S0100-40422004000100018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000100018>>.
- ANDRADE, V. d. O. **CONCENTRAÇÃO DE SCHEELITA POR MEIO DE FLOTAÇÃO A PARTIR DOS REJEITOS FINOS DA MINA BREJUÍ (RN)**. UFRJ Escola Politécnica, 2017. Disponível em: <<http://www.repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10020395.pdf>>. Acesso em: 25 ago. 2024.
- ANM. **Dashboard Evolução da Produção Beneficiada Tungstênio**. 2024. Disponível em: <<https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjojODIyOWJlMTgtZTBiNi00ODFhLWJiOGEtYzlmOWM3MjhmMWQ4IiwidCI6ImEzMDgzZTIxL>>. Acesso em: 24 out. 2024.
- ARAB, M. *et al.* Strontium and cerium tungstate materials SrWO_4 and $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$: Methane oxidation and mixed conduction. **Catalysis Today**, v. 208, p. 35–41, 2013. Novel materials for heterogeneous catalysis (E-MRS 2012 spring meeting symposium S). Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586112007778>>.
- BESPALKO, Y. *et al.* Structural and transport properties of neodymium tungstates prepared via mechanochemical activation. **Ceramics International**, v. 45, p. 9529–9536, 2019. A selection of papers presented at CIMTEC 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218327615>>.
- BIKEL, M. *et al.* Shrinkage effects during polymer phase separation on microfabricated molds. **Journal of Membrane Science**, v. 347, p. 141–149, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.015>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738809007455>>.
- BOKOV, D. *et al.* Nanomaterial by sol-gel method: Synthesis and application. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2021, p. 5102014, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1155/2021/5102014>>.
- BOURY, A. *et al.* Study of biodiesel production by heterogeneous catalysis using magnetic nanoparticles supported in silica in a packed bed reactor. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 5, p. 0137–0142, 2019. 10.18540/jcecvl5iss1pp0137-0142. Disponível em: <<https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/8073>>.
- BRASIL, H. F. F. *et al.* Síntese e caracterização de material híbrido tipo hidrotalcita-hidroxiapatita. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, p. 13471–13478, 2015. Issn = 2359-1757. Disponível em: <<https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/sntese-e-caracterizao-de-material-hbrido-tipo-hidrotalcita-hidroxiapatita-18326>>.
- BREJUÍ, M. **História da Mina Brejuí**. Mineração Tomaz Salustino S/A, 2024. Disponível em: <<https://minabrejui.com.br/historia;>>. Acesso em: 23 out. 2024.

BYSTRZANOWSKA, M.; PETKOV, P.; TOBISZEWSKI, M. **Ranking of Heterogeneous Catalysts Metals by Their Greenness**. Periódico, 2019. 10.1021/acssuschemeng.9b04230. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04230>>.

CAI, L. *et al.* Effect of ru and ni nanocatalysts on water splitting and hydrogen oxidation reactions in oxygen-permeable membrane reactors. **Journal of Membrane Science**, v. 599, p. 117702, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117702>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738819329692>>.

CANO, T. M.; COSTA, J. L.; NESI, J. R. **Sumário Mineral 2009**. Agência Nacional de Mineração, 2009. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicacoes/sumario-mineral>>. Acesso em: 22 out. 2024.

CANO, T. M.; COSTA, J. L.; NESI, J. R. **Tungstênio**. DNPM, 2009. 148-170 p. Disponível em: <https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3977>. Acesso em: 27 jul. 2024.

CAO, Y. *et al.* Synthesis of potassium sodium niobate powders using an edta/citrate complexing sol-gel method. **Particuology**, v. 10, p. 777–782, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.03.007>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1674200112001022>>.

CAPIZZANO, S.; MACEDONIO, F.; DRIOLI, E. 1 - introduction to the fundamentals of the membrane engineering. In: IULIANELLI, A. *et al.* (Ed.). Elsevier, 2022. p. 3–33. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85253-1.00011-3>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323852531000113>>.

CASTRO, G. M. M. d. **Reação em meio não aquoso para a síntese de catalisadores: oxidação dos elementos metálicos pelo ácido cítrico**. Dissertação (Mestrado), 2017. Disponível em: <<http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/15249>>. Acesso em: 20 out. 2024.

CHEN, H.; DONG, Z.; YUE, J. Advances in microfluidic synthesis of solid catalysts. **Powders**, v. 1, p. 155–183, 2022. 10.3390/powders1030011. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2674-0516/1/3/11>>.

CHINATUNGSTEN. **Cerium Tungstate**. China Tungsten, 2025. Disponível em: <<http://www.tungsten-powder.com/cerium-tungstate.html>>. Acesso em: 06 mar. 2025.

DORNELAS, C. B. *et al.* Preparação e avaliação reacional de nanocompósitos de pvp k-30 - montmorilonita (natural e organicamente modificada) por difração de raios x. **Polímeros**, Associação Brasileira de Polímeros, v. 18, p. 187–192, 2008. 10.1590/S0104-14282008000200017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000200017>>.

ESCOLÁSTICO, S. *et al.* Hydrogen separation in la₅wo₁₁.25- δ membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 444, p. 276–284, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.005>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738813003840>>.

FADHEL, A. Z. *et al.* Combining the benefits of homogeneous and heterogeneous catalysis with tunable solvents and nearcritical water. **Molecules**, v. 15, p. 8400–8424, 2010. 10.3390/molecules15118400. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/15/11/8400>>.

FANG, H. *et al.* Phase-inversion tape casting and synchrotron-radiation computed tomography analysis of porous alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 2049–2051, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.032>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221913001374>>.

FERNANDES, B. B.; MACHADO, A. O.; LEITE, J. Y. P. Lixiviação de scheelita : uma revisão do estado da arte. In: CONNEPI. IFRN, 2009. Scheelita. Hidrometalurgia. Tungstênio. Disponível em: <<http://memoria.ifrn.edu.br/handle/1044/374>>. Acesso em: 21 out. 2024.

FERNANDES, B. R. B.; MACHADO, A. O. D. V.; LEITE, J. Y. P. Lixiviação Ácida de pré-concentrado de scheelita utilizando Ácido clorídrico. In: . Salvador/Bahia: [s.n.], 2011. Disponível em: <https://publicacoes.entmme.org/filebase/2011/2202\%20-\%20B.R.B.FERNANDES_A.O.D.V.MACHADO_J.Y.P.LEITE\%20-\%20LIXIVIA\%C3\%87\%C3\%83O\%20\%C3\%81CIDA\%20DE\%20PR\%C3\%89-CONCENTRADO\%20DE\%20SCHEELITA\%20UTILIZANDO\%20\%C3\%81CIDO\%20CLOR\%C3\%8DDRICO.PDF>. Acesso em: 25 out. 2024.

GAOKE, Z. *et al.* Comparison of synthesis methods, crystal structure and characterization of strontium cobaltite powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, p. 88–95, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.078>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058405007297>>.

GLOBO. **Um mês de enchentes no RS**. GLOBO, 2024. Disponível em: <<https://g1.globo.com/rs/rio-grande-do-sul/noticia/2024/05/29/um-mes-de-enchentes-no-rs-veja-cronologia-do-desastre.ghtml>>. Acesso em: 05 jun. 2024.

GODEIRO, M. L. d. S. *et al.* **CARACTERIZAÇÃO DE PRÉ-CONCENTRADO DO REJEITO DE SCHEELITA DA MINA BREJUÍ EM CONCENTRADOR CENTRÍFUGO**. Periódico, 2011. 10.15628/holos.2010.557. Disponível em: <<https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/557>>.

GOPAL, P. M. *et al.* Laser-based manufacturing of ceramics: A misc. **Micromachines**, v. 14, 2023. 10.3390/mi14081564. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2072-666X/14/8/1564>>.

HE, W. *et al.* Phase-inversion tape casting and oxygen permeation properties of supported ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 452, p. 294–299, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.063>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738813008405>>.

ISMAIL, N. *et al.* Non-ionic deep eutectic solvents for membrane formation. **Journal of Membrane Science**, v. 646, p. 120238, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120238>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738821011777>>.

ISSAOUI, M.; LIMOUSY, L. Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications. **Comptes Rendus Chimie**, v. 22, p. 175–187, 2019. Second international symposium Clays and ceramics for environmental applications. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074818302121>>.

JANI, J. M.; WESSLING, M.; LAMMERTINK, R. G. Geometrical influence on mixing in helical porous membrane microcontactors. **Journal of Membrane Science**, v. 378, p. 351–358, 2011. Membranes for a Sustainable Future Section. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738811003607>>.

JIANG, Q. *et al.* Chapter 11 - a misc of mixed ionic and electronic conducting ceramic membranes as oxygen sources for high-temperature reactors. In: OYAMA, S. T.; STAGG-WILLIAMS, S. M. (Ed.). Elsevier, 2011. v. 14, p. 235–273. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53728-7.00011-2>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444537287000112>>.

KHARE, V.; GREENBERG, A.; KRANTZ, W. Vapor-induced phase separation— effect of the humid air exposure step on membrane morphology: Part i. insights from mathematical modeling. **Journal of Membrane Science**, v. 258, p. 140–156, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.03.015>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738805001961>>.

LALIA, B. S. *et al.* A misc on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**, v. 326, p. 77–95, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916413003093>>.

LEE, C.-H. *et al.* **Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet**. Periódico, 2013. 10.1007/s11661-013-1924-3. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11661-013-1924-3>>.

LEITE, J. Y.; ARAÚJO, F. S. D. P.; SANTOS, E. P. d. Análise das plantas de concentração de scheelita no estado do rio grande do norte. In: IFRN. IFRN, 2007. Disponível em: <<http://memoria.ifrn.edu.br/handle/1044/833>>. Acesso em: 24 out. 2024.

LI, X.-M. *et al.* Origin of delamination/adhesion in polyetherimide/polysulfone co-cast membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 352, p. 173–179, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.013>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673881000102X>>.

LIMA, L. *et al.* Formação do precursor de membranas catalíticas a base de tungstênio pela hidrometalurgia da scheelita. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. [S.l.]: CBECIMAT, 2024. 25º CBECIMAT. Acesso em: 13 out. 2024.

LIU, J. Advanced electron microscopy characterization of nanostructured heterogeneous catalysts. **Microscopy and Microanalysis**, v. 10, p. 55–76, 2004. 10.1017/S1431927604040310. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/S1431927604040310>>.

LIU, Y.; ANNALAND, M. van S.; GALLUCCI, F. Performance control of dead-end tubular membranes fabricated with a modified phase inversion casting method. **Ceramics International**, Elsevier Ltd, v. 46, p. 22429 – 22437, 2020. Cited by: 4; All Open Access, Hybrid Gold Open Access. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85086729181&doi=10.1016/%2fj.ceramint.2020.05.325&partnerID=40&md5=f8c1b270ffd840014cfe0d4452936619>>.

LIU, Y. *et al.* Performance study of asymmetric oxygen transport membranes with vertically channelled pores by phase inversion tape casting. **Open Ceramics**, v. 9, p. 100248, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100248>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666539522000311>>.

- MHE. **SCHEELITA (Scheelite)**. Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert, 2024. Disponível em: <<https://museuhe.com.br/mineral/scheelita-scheelite/>>. Acesso em: 23 out. 2024.
- MORIYAMA, A. L. L. **Síntese e caracterização de tungstato de cério e estrôncio para fins catalíticos**. Dissertação (Mestrado), 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15812>>. Acesso em: 13 nov. 2023.
- MULDER, M. Membrane preparation | phase inversion membranes. In: WILSON, I. D. (Ed.). Oxford: Academic Press, 2000. p. 3331–3346. <https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/05271-6>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122267702052716>>.
- NAPOLITANO, M. N. **Estudo da oxidação parcial do metano a gás de síntese usando catalisadores de platina suportada**. Dissertação (Mestrado), Uberlândia, 2005. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2005.49>. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/28971>>. Acesso em: 27 de fevereiro 2025.
- NAYAK, A. K.; DAS, B. 1 - introduction to polymeric gels. In: PAL, K.; BANERJEE, I. (Ed.). Woodhead Publishing, 2018. p. 3–27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102179-8.00001-6>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081021798000016>>.
- NETO, L. d. R. B. **Análise das alterações paramétricas do método de complexação combinando edta-citrato**. Mossoró: Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 2021. Disponível em: <<https://repositorio.ufersa.edu.br/handle/prefix/7004>>.
- ONU. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável - ODS**. 2015. Acesso em: 06 abr. 2024.
- PASSOS, R. H. D. d. **Elaboração e estudo das propriedades elétricas e catalíticas dos tungstato (Sr, Ce)WO₄: aplicação para a conversão de metano**. Tese (Doutorado), 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/27576>>. Acesso em: 13 nov. 2023.
- PASSOS, R. H. D. d. *et al.* Structural and electrical properties of cerium tungstate: Application to methane conversion. **CERAMICS INTERNATIONAL**, ELSEVIER SCI LTD, THE BOULEVARD, LANGFORD LANE, KIDLINGTON, OXFORD OX5 1GB, OXON, ENGLAND, v. 46, p. 8021–8030, 2020. 10.1016/j.ceramint.2019.12.026.
- PATEL, N.; MUNJAL, S. **Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications: A Report**. 2021. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2201.04938>. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/2201.04938>>.
- PATRA, H. *et al.* Effect of process parameters on combined edta–citrate synthesis of ba_{0.5}sr_{0.5}co_{0.8}fe_{0.2}o_{3-δ} perovskite. **Powder Technology**, v. 209, p. 98–104, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.02.015>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591011000702>>.
- PAULINO, J. F. *et al.* Isolamento do tungstênio da volframita da mina de igarapé manteiga (rondônia - brasil) por lixiviação ácida. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, v. 35, p. 1854–1857, 2012. 10.1590/S0100-40422012000900026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900026>>.

PIMENTA, R. P. **Gestão de Resíduos em Atividades Minerárias**. 2021. Disponível em: <https://www.cmp.br/portal/images/Comissoes/CMA/links/mineracao/Hiperlink_03_-_Apendice_IV_-_Gestao%C6%92o_de_Resil_duos_em_Atividades_Minera_rias_Assinado.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2024.

POTEMKIN, D. I. *et al.* Porous nanocrystalline silicon supported bimetallic pd-au catalysts: Preparation, characterization, and direct hydrogen peroxide synthesis. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, 2018. 10.3389/fchem.2018.00085. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/journals/chemistry/articles/10.3389/fchem.2018.00085>>.

PURKAIT, M. K. *et al.* Chapter 9 - membrane reactors and their applications in thermal induced membrane separation processes. In: PURKAIT, M. K. *et al.* (Ed.). Elsevier, 2020. p. 163–186. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818801-9.00009-8>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128188019000098>>.

RASAKI, S. A. *et al.* **Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic misc**. Periódico, 2021. 10.1007/s40145-021-0468-z. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40145-021-0468-z>>.

SADYKOV, V. *et al.* Structural and transport properties of e-beam sintered lanthanide tungstates and tungstates-molybdates. **Nanomaterials**, v. 12, 2022. 10.3390/nano12193282. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-4991/12/19/3282>>.

SADYKOV, V. A. *et al.* **Oxygen Mobility in the Materials for Solid Oxide Fuel Cells and Catalytic Membranes (misc)**. Periódico, 2019. 10.1134/S1023193519080147. Disponível em: <<https://doi.org/10.1134/S1023193519080147>>.

SALEHABADI, A. 7 - rare-earth-based tungstates ceramic nanomaterials: recent advancements and technologies. In: ZINATLOO-AJABSHIR, S. (Ed.). Elsevier, 2022. p. 175–203. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89957-4.00003-7>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323899574000037>>.

SOMALU, M. R. *et al.* Polymer-based approach in ceramic materials processing for energy device applications. **Academ J Polym Sci.**, Juniper Publishers, 2018. Disponível em: <<https://juniperpublishers.com/ajop/AJOP.MS.ID.555571.php>>. Acesso em: 24 set. 2024.

SONG, J. *et al.* Microwave absorbing properties of magnesium-substituted mnzn ferrites prepared by citrate-edta complexing method. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 26, p. 787–792, 2010. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60125-9](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60125-9). Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030210601259>>.

SANTOS, P. V. M, *et al.* **Modelagem e simulação de um reator a membrana para produção de hidrogênio**. Scientia Generalis. v. 2, n.1, p. 99-123. 2021. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/352847852>>. Acesso em: 02 set. 2024.

SUGIURA, K. *et al.* Low-temperature catalytic oxidative coupling of methane in an electric field over a ce-w-o catalyst system. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 6, 2016. Cited by: 53; All Open Access, Gold Open Access, Green Open Access. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84964621947&doi=10.1038%2fsrep25154&partnerID=40&md5=f78a9cdc3a0b4887b949ce969db79f33>>.

TANG, Y. *et al.* A misc on models and simulations of membrane formation via phase inversion processes. **Journal of Membrane Science**, v. 640, p. 119810, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119810>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738821007547>>.

USGS. **TUNGSTEN**. 2024. Tungsten Statistics and Information. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024-tungsten.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2024.

WARD, D. A.; KO, E. I. Preparing catalytic materials by the sol-gel method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 421–433, 1995. 10.1021/ie00041a001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie00041a001>>.

WEI, Y. *et al.* Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 185–203, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.048>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713000880>>.

XING, W. *et al.* Asymmetric tubular cati0.6fe0.15mn0.25o3- δ membranes: Membrane architecture and long-term stability. **Journal of Membrane Science**, v. 548, p. 372– 379, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.042>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738817316733>>.

YILMAZ, E.; SOYLAK, M. 15 - **functionalized nanomaterials for sample preparation methods**. In: HUSSAIN, C. M. (Ed.). Elsevier, 2020. p. 375–413. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816699-4.00015-3>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128166994000153>>.

ZHANG, Y. *et al.* Fabrication and characterization of dense baco0.7fe0.2nb0.1o3- δ tubular membrane by slip casting techniques. **Ceramics International**, v. 41, p. 1401–1411, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.073>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214014588>>