



AVALIAÇÃO DE POLÍMEROS PARA INVERSÃO DE FASE MODIFICADA NA OBTENÇÃO DE MEMBRANA DE $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$

Thiago Winicio Rocha Lima¹, Ila Gabriele Azevedo¹, Lucas Franklin Lima¹, Carlson Pereira de Souza¹, Camila Pacelly Brandão de Araújo²

¹Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN

²Escola de Ciências e Tecnologias, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN (pacelly.araujo@ufrn.br)

Resumo: Este trabalho desenvolveu membranas cerâmicas de tungstato de cério () nas geometrias disco e tubular helicoidal via inversão de fase e moldes impressos em 3D. O precursor foi obtido da lixiviação de scheelita regional (RN), promovendo a economia circular. As suspensões e membranas sinterizadas foram caracterizadas reológica e microestruturalmente, mostrando-se promissoras para reatores de separação de e valoração do metano.

Palavras-chave: Digite as palavras-chaves separadas por ponto e vírgula (;), máximo 5 palavras-chave

INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas decorrentes do aumento contínuo das emissões de gases do efeito estufa (GEE) representam um dos maiores desafios socioambientais e tecnológicos da atualidade. Nesse cenário, o gás metano (CH_4) destaca-se devido ao seu elevado potencial de aquecimento global em curto prazo, exigindo a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias avançadas voltadas à sua captura, conversão e valorização diretamente nas fontes emissoras. A oxidação parcial do metano para a produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) - insumo fundamental para as indústrias química e energética - surge como uma rota estratégica para a transição em direção a matrizes energéticas de menor impacto ambiental.

Nesse contexto, os Reatores de Membrana Catalítica (CMRs, do inglês Catalytic Membrane Reactors) integrados a membranas cerâmicas densas condutoras mistas iônica-eletrônica (MIEC) vêm despertando expressivo interesse. Esses sistemas oferecem a vantagem de integrar a reação química e a separação seletiva do oxigênio do ar em um único módulo operacional, superando limitações do equilíbrio termodinâmico sem a necessidade de uma unidade independente e onerosa de separação criogênica de O_2 . Entre os materiais promissores para essas aplicações, destaca-se o tungstato de cério $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ uma cerâmica do tipo $\text{A}_2(\text{WO}_4)_3$ com estrutura scheelita distorcida monoclinica que apresenta

elevada estabilidade térmica e propriedades catalíticas atrativas.

Além da seleção do material, a geometria e a arquitetura porosa da membrana desempenham papéis determinantes no desempenho do reator. Embora a geometria planar (disco) seja amplamente utilizada em escala laboratorial, ela possui limitações de área superficial efetiva e de transferência de massa. A conformação tubular helicoidal de fundo cego surge como uma alternativa inovadora: ela proporciona maior relação área/volume, induz fluxos secundários transversais (que aumentam a turbulência e a mistura dos gases) e simplifica a vedação do módulo em altas temperaturas.

A fabricação dessas geometrias complexas é viabilizada pelo método de fundição por inversão de fase (NIPS), que permite a obtenção de membranas com porosidade assimétrica e canais microestruturados (finger-like channels) sob suporte adensado. O acoplamento da inversão de fase à prototipagem rápida via impressão 3D em resina possibilita o design flexível e a fabricação precisa de moldes personalizados para geometrias não convencionais.

Sob a perspectiva da sustentabilidade e da economia circular, a obtenção dos precursores cerâmicos também pode integrar cadeias produtivas locais. No Estado do Rio Grande do Norte, principal produtor de tungstênio do Brasil, o beneficiamento do minério scheelita (CaWO_4) gera rejeitos e concentrados que podem ser aproveitados por hidrometalurgia

(lixiviação ácida) para a produção do trióxido de tungstênio (WO_3), insumo básico para a síntese do $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo estudar a conformação de membranas cerâmicas de densas de tungstato de cério $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ em geometrias plana (disco) e tubular helicoidal de fundo cego, avaliando os polímeros utilizados para viabilização da inversão de fases no adensamento do material. A síntese do pó cerâmico foi realizada pelo método de complexação combinada EDTA-Citrato a partir de WO_3 obtido por lixiviação ácida de concentrado de scheelita regional. A conformação das membranas foi efetuada por inversão de fase utilizando moldes confeccionados por impressão 3D, avaliando-se os parâmetros reológicos das suspensões (slurries), o comportamento térmico do ligante e as características morfológicas e microestruturais dos corpos sinterizados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, 5 grandes etapas foram conduzidas. A Figura 1 ilustra o caminho metodológico escolhido e delimita essas etapas.

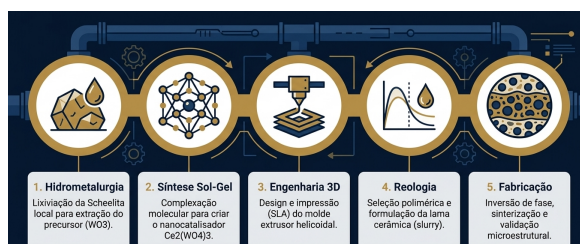
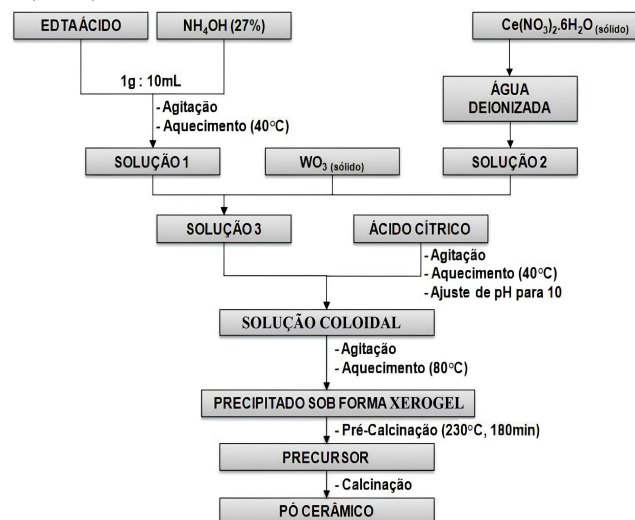


Figura 1. Processamento para produção das membranas de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$.

- Processamento hidrometalúrgico do mineral bruto
- Síntese do complexo de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$
- Engenharia 3D do molde de extrusão
- Estudo reológico
- Fabricação e sinterização da membrana

No processamento hidrometalúrgico da scheelita, o mineral foi lixiviado em meio ácido sob parâmetros controlados. O minério foi submetido à reação com uma solução de HCl na proporção minério: ácido de 1:5. A mistura permaneceu sob agitação de 700rpm a 70°C por 4h, resultando na precipitação do ácido tungstístico (H_2WO_4), um sólido de coloração verde-escura. O precipitado foi recuperado por filtração a vácuo, submetido a sucessivas lavagens com água destilada até atingir pH=6,0 e subseqüentemente seco em estufa a 80°C por 2h.

A temperatura de calcinação para a conversão do precursor no óxido desejado foi previamente definida por Análise Termogravimétrica (TG/DTG). O ácido tungstístico seco foi calcinado em forno mufla, obtendo-se WO_3 sob a forma de um pó de coloração amarelo-canário, este foi caracterizado composicionalmente por Fluorescência de Raios-X (FRX), enquanto a identificação da fase cristalina e da estrutura do pó sintetizado foi confirmada por Difratomia de Raios-X (DRX), utilizando o banco de dados ICSD como



referência.

A etapa de síntese do tungstato de cério seguiu o procedimento descrito no fluxograma apresentado na Figura 2, baseado na metodologia proposta por Moriyama et al. (2012)

Figura 2. Fluxograma da obtenção do complexo de tungstato de cério.

Os moldes de extrusão foram projetados em software CAD (Fusion 360) para a conformação de membranas cerâmicas densas e assimétricas destinadas ao reator do laboratório, considerando o acoplamento ao tubo concêntrico interno de aço inoxidável (diâmetro externo de 17 mm e interno de 11,5 mm). A fabricação dos moldes foi realizada por prototipagem rápida em impressora 3D de estereolitografia (LCD/UV). Além da geometria planar (disco/pastilha) desenvolveu-se uma geometria tubular de parede helicoidal com fundo cego. Essa arquitetura inovadora foi projetada para maximizar a razão superfície-volume, induzir turbulência e melhorar a mistura dos reagentes, buscando melhorias no contato com os sítios ativos catalíticos e a permeação de oxigênio.

O estudo reológico da escolha do polímero para inversão de fases se deu usando 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 será 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.

Neste trabalho o estudo dessa etapa, em particular será descrito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O concentrado de scheelita, majoritariamente de CaWO_4 , passou pelo processo de hidrometalurgia, descrita na seção anterior, para extrair e concentrar o precursor trióxido de tungstênio (WO_3) via dissolução ácida, filtração e calcinação. A Figura 3 apresenta os dados obtidos por FR-X da composição do mineral antes e após seu tratamento hidro metalúrgico e, comparativamente com materiais comercialmente disponíveis.

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_2O_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_2O_5	2,79	0,000	0,000
P_2O_5	4,01	0,000	0,000
NiO	0,73	0,000	0,000
Total	99,99	99,999	100,000

Figura 3. Avaliação composicional da scheelita antes e após tratamento hidrometalúrgico.

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 pelo 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.

A análise qualitativa por DRX revelou a presença de fases cristalinas em toda a extensão angular 2θ analisada. Os picos observados 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 $\text{P}2_1/\text{n}$ ($n^\circ 14$). 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.

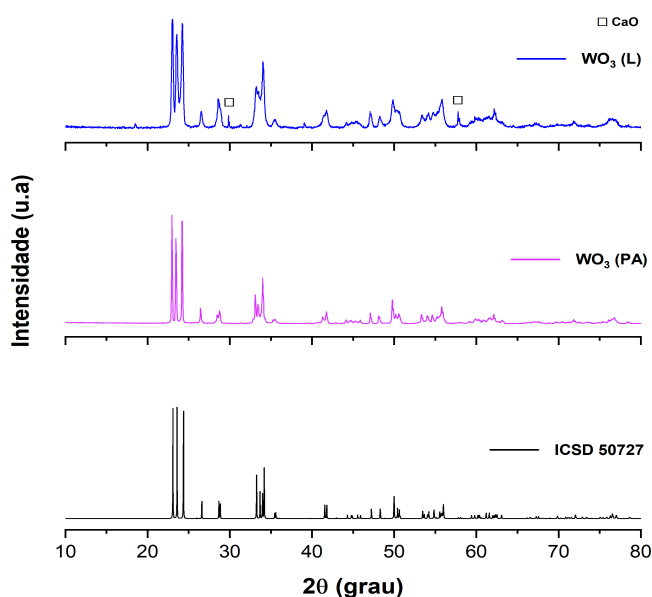


Figura 4. Padrão de difração do WO_3 obtido pela lixiviação da scheelita.

O pó de tungstato de cério utilizando o reagente WO_3 (92,35%) obtido pela lixiviação da scheelita 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 $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$, representada nas seções a seguir como CWO.

A fim de identificar e validar a fase e tipo de rede cristalina esperada, o pó cerâmico da síntese de tungstato de cério (CWO) foi caracterizado por 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 5 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, de maiores intensidades, indexados à carta padrão ICSD 401920, caracterizando-a como uma estrutura cristalina monoclinica do grupo espacial de Hermann-Mauguin C2/c (nº 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

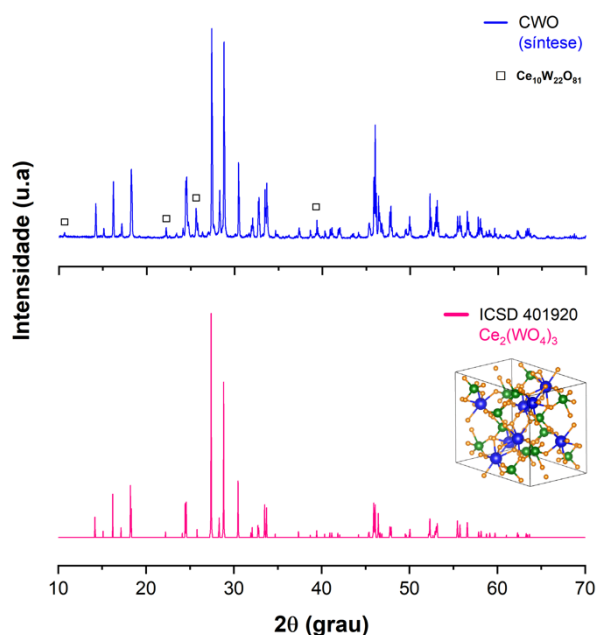


Figura 5. Difratogramas da amostra de CWO sintetizado e carta padrão ICSD 401920.

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 Pnma (nº 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 $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ 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.

O molde de extrusão foi dimensionado em suas três peças em projeto fora especificado conforme exibido na Figura 6:

- 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.

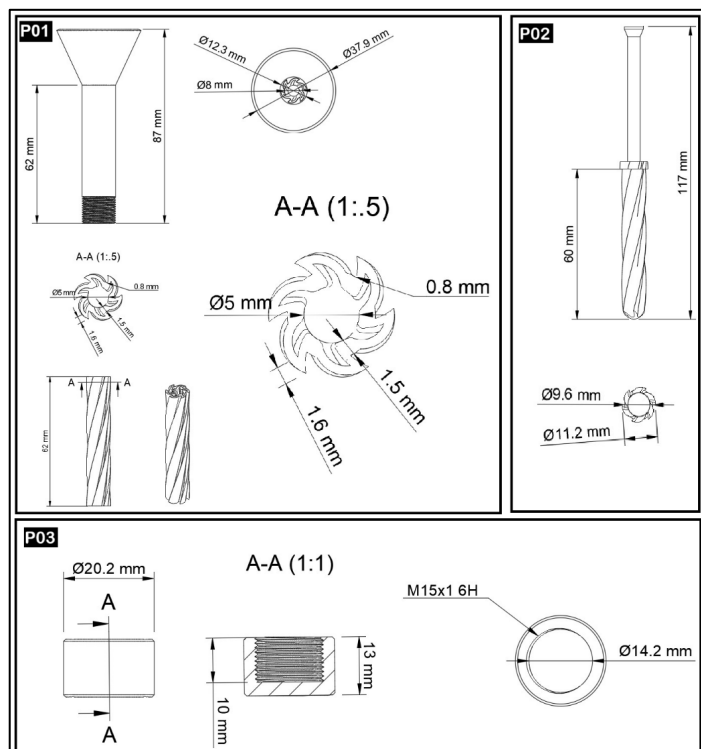


Figura 6. Dimensões das peças do molde projetado. (P01) corpo cilíndrico, (P02) êmbolo extrusor, (P03) tampo/molde para disco.

Vê-se na Figura 7 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 7. Molde impresso 3D

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 estudo da seleção do polímero ligante e a reologia dos slurries seguiu o procedimento descrito na seção anterior.

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 Figura 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)

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	Sólido em pó	Sólido em pellets	Sólido em pellets	Sólido em pellets
Peso molecular médio	3600	2350	3150	1350
Fator na solução				
Peso Molecular x Massa do Ligante	15000	15000	15000	15000
Massa do ligante (g)	4,16	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

e tempo (20 min) para dissolução completa; e formação de uma matriz homogênea, essencial para conformação de membranas cerâmicas.

Figura 8. Condições de solubilidade dos polímeros

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

Sabe-se que o solvente NMP é inflamável com ponto de fulgor em 86 °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.

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 9 traz os gráficos que descreve os comportamentos de cada slurry.

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 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 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 ($6,90 \times 10^4$ Pa·s) e redução moderada ($7,58 \times 10^{-2}$ Pa·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.

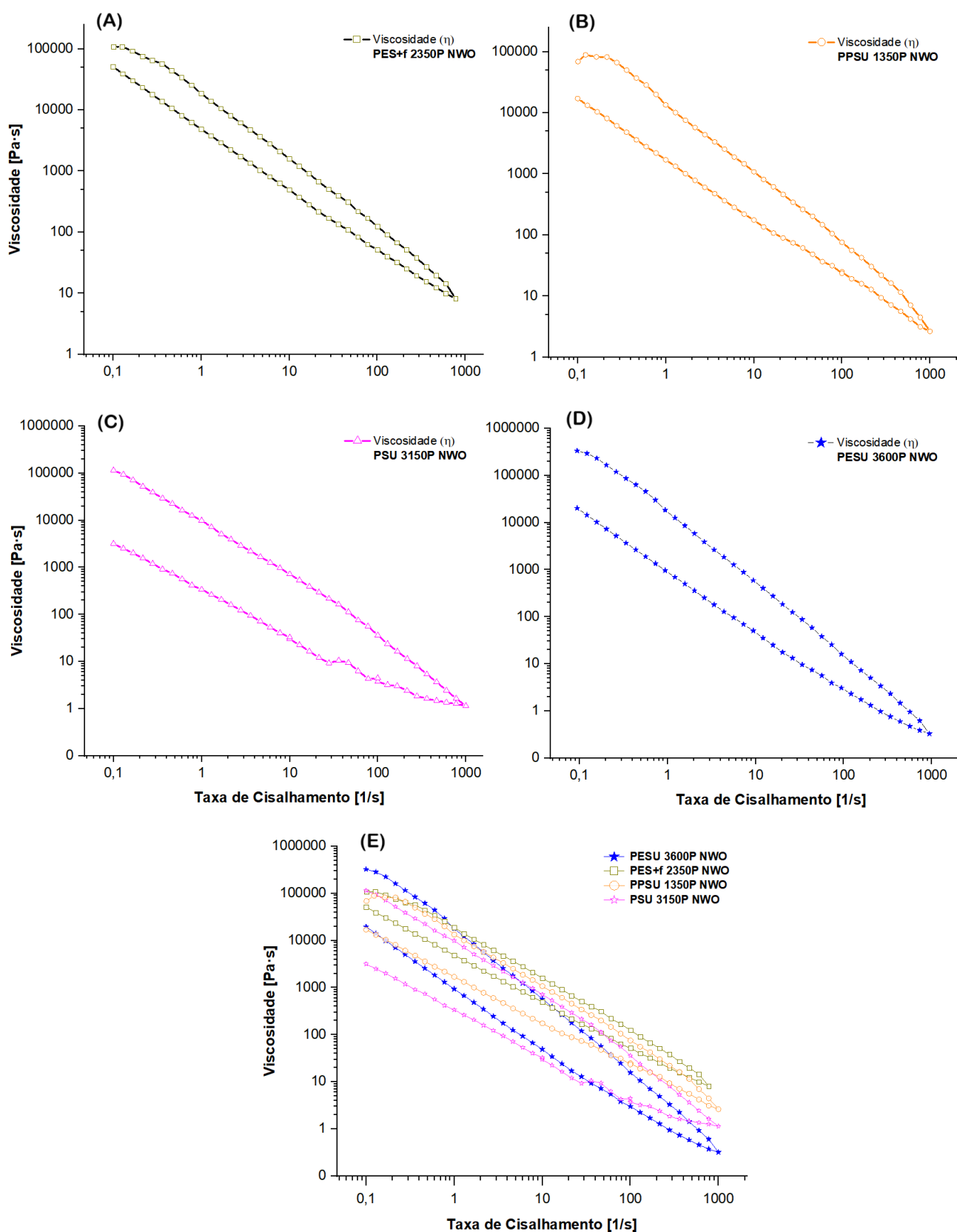


Figura 9. Viscosidade (η) versus taxa de cisalhamento dos slurries: (A) PES+f 2350P NWO, (B) PPSU 1350P NWO, (C) PSU 3150P NWO, (D)

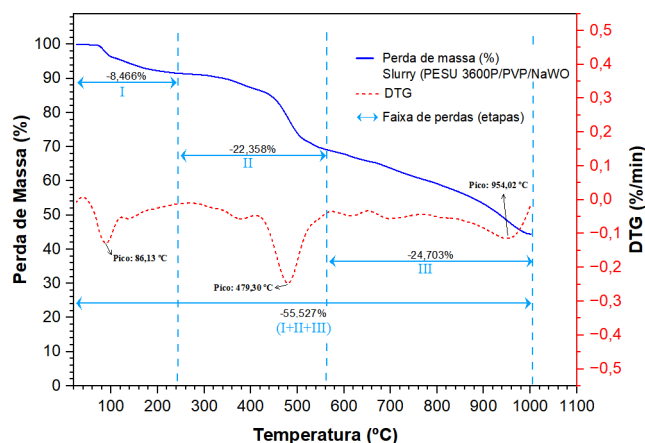
PESU 3600P NWO. (E) Mesclagem dos comportamentos reológicos.

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) queimando 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 10. Curvas TG/DTG de decomposição do



slurry de polímero ligante PESU 3600P, PVP e Na₂WO₄.

A Figura 10 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.

CONCLUSÃO

O trabalho alcançou o objetivo de produzir e caracterizar membranas cerâmicas de Ce₂(WO₄)₃ por fundição por inversão de fase, utilizando um molde impresso em 3D e beneficiamento de concentrado de scheelita.

A obtenção do precursor WO₃ pelo processo hidrometalúrgico de lixiviação ácida concentrou o WO₃ de 71,80% para 92,35%, validado por FRX e TG/DTG. Apesar de impurezas residuais (TiO₂, Fe₂O₃, 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.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio do PPGEQ-UFRN e da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao CNPQ, além da FUNPEC- RN pelo fomento para execução deste trabalho de pesquisa.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, V. d. O. CONCENTRAÇÃO DE SCHEELITA POR MEIO DE FLOTAÇÃO A PARTIR DOS REJEITOS FINOS DA MINA BREJUI (RN). UFRJ Escola Politécnica,

2017. Disponível em: <<http://www.repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10020395.pdf>>. Acesso em: 25 ago. 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>>.

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.

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.

MORIYAMA, A. L. L. Síntese e caracterização de tungstatos 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.

PATRA, H. et al. Effect of process parameters on combined edta–citrate synthesis of $\text{Ba}_0.5\text{Sr}_0.5\text{Co}_0.8\text{Fe}_0.2\text{O}_{3-\delta}$ 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>>.

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>>.

ZHANG, Y. et al. Fabrication and characterization of dense $\text{BaCo}_0.7\text{Fe}_0.2\text{Nb}_0.1\text{O}_{3-\delta}$ 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>>