



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB

INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ

THAINÁ ARARUNA DA ROCHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS À BASE DE PMMA E ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO**

BRASÍLIA – DF

2019

THAINÁ ARARUNA DA ROCHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS À BASE DE PMMA E ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO**

Trabalho de Conclusão de curso apresentada à Universidade de Brasília, como parte das exigências do programa de graduação em Química Tecnológica, para obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, D.Sc.

Coorientadora: Dra. Gabriella Ribeiro Ferreira, D.Sc.

BRASÍLIA – DF

2019

“Seja qual for o rumo que tomarmos, nosso destino está indissoluvelmente ligado à ciência.”

(Carl Sagan)

Agradecimentos

À minha família, a minha maior gratidão. Por tudo que fizeram, cada detalhe e dedicação me trouxeram até este ponto da minha vida. Obrigada Pai e Mãe pelo incansável apoio, direto e indireto.

Obrigada, irmã, por sempre acreditar no meu potencial e pelo seu suporte único. Agradeço também ao Filipelas por todo apoio desde os meus 10 anos de idade.

Agradeço minha madrinha, Luciana, por sempre estar ao meu lado e pelo amparo que sempre me dedicou para eu conquistar meus objetivos. Assim como minha vó Nita que, estando perto ou longe, se fez presente por toda minha caminhada acadêmica até aqui.

Agradeço imensamente o meu namorado, Danilo, que sempre esteve ao meu lado em todos esses anos de graduação, sendo o melhor em assegurar que eu chegaria lá, me dando confiança e incentivo nos momentos delicados.

Minha gratidão ao Professor e orientador Fabrício Machado que confiou a mim a execução deste trabalho me dando todo o suporte necessário e orientação digna. Agradeço também a minha coorientadora, Gabriella Ribeiro, pela ajuda e super atenção nas horas difíceis.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que me ajudaram a concluir este trabalho, especialmente o pessoal do laboratório LDPQ, e o Brasil, que fez todas as minhas análises de DRX rapidamente.

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Scheelita e Tungstênio.....	3
2.1.1	Caracterização da scheelita	3
2.1.2	Reservas de scheelita	3
2.1.3	Formação e História do Tungstênio	4
2.1.4	Propriedades e Mercado do Tungstênio	6
2.2	A extração do Tungstênio da scheelita.....	8
2.2.1	Beneficiamento.....	8
2.2.2	Metalurgia do Tungstênio.....	10
2.2.3	Processo de Lixiviação da scheelita	12
2.3	Nanotecnologia e o Tungstênio	19
2.3.1	Nanomateriais inorgânicos.....	21
2.3.2	Óxido de Tungstênio Nanoestruturado	23
2.4	Compósitos Poliméricos.....	27
3	Metodologia Experimental	30
3.1	Processo de Lixiviação da scheelita.....	30
3.1.1	Beneficiamento.....	30
3.1.2	Lixiviação da scheelita.....	31
3.1.3	Titulação do Cloreto de Cálcio.....	33
3.2	Obtenção de Partículas de Óxido de Tungstênio.....	33
3.3	Processo de Polimerização	34
3.4	Caracterizações.....	35
3.4.1	Difratometria de Raios X (DRX)	35
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
3.4.3	Análise Termogravimétrica (TG)	36
4	Resultados e Discussão.....	36
5	Conclusão.....	49
6	Referências Bibliográficas.....	50

Lista de Figuras

Figura 1 - Cadeia Produtiva Sintética do Tungstênio	12
Figura 2 - Método clássico da hidrometalurgia do tungstênio	13
Figura 3 - Influência da temperatura e concentração de HCl na lixiviação com HCl .	14
Figura 4 - Classificação dos nanomateriais.	21
Figura 5 - Monômero MMA e seu Polímero PMMA, respectivamente.	28
Figura 6 - Foto ilustrativa de a) peças soltas da panela de carbetto de tungstênio, b) panela pronta com minério dentro e c) moinho de panelas com a panela em seu interior.....	30
Figura 7 - Foto ilustrativa do sistema de classificação das partículas pulverizadas de scheelita.	31
Figura 8 - Representação ilustrativa do sistema experimental para a lixiviação.....	32
Figura 9 - Representação ilustrativa do copo de Teflon e Autoclave.	34
Figura 10 - Representação ilustrativa do sistema experimental para a Polimerização em massa.	35
Figura 11 - Foto ilustrativa da scheelita antes e depois do beneficiamento.....	36
Figura 12 - Comparação entre análises de DRX da scheelita a) padrão e b) amostra.	37
Figura 13 - Representação esquemática do sistema cristalino da scheelita tetragonal.	38
Figura 14 - MEV das partículas pulverizadas da amostra de scheelita.....	39
Figura 15 - Foto ilustrativa do pó da scheelita e do ácido túngstico, respectivamente.	40

Figura 16 - DRX do ácido túngstico sintetizado.....	40
Figura 17 - Representação esquemática da célula unitária H_2WO_4 na fase ortorrômbica.	41
Figura 18 - MEV das partículas sintetizadas de H_2WO_4	42
Figura 19 - Comparação das análises de DRX entre a) amostra preparada na condição 1; b) amostra preparada na condição 2 e c) amostra preparada na condição 3.....	43
Figura 20 - Foto ilustrativa de a) bulks poliméricos formados no interior dos tubos, b) Polímeros após a sacagem do solvente e c) Exemplo de maceração aplicado em um dos polímeros formados.....	45
Figura 21 - Comparação das análises de DRX entre a) matriz polimérica reforçada com ácido túngstico. b) matriz polimérica reforçada com $Na_2(WO_3 \cdot 0,5H_2O)_x$ condição 1 e c) matriz polimérica reforçada com $Na_2(WO_3 \cdot 0,5H_2O)_x$ condição 2.	46
Figura 22 - TG dos compósitos formados com a) ácido túngstico, b) $Na_2(WO_3 \cdot 0,5H_2O)_x$ condição 1 e c) $Na_2(WO_3 \cdot 0,5H_2O)_x$ condição 2.	47

Resumo

As nanopartículas semicondutoras, como os óxidos de metais, provém qualidades de interesse industrial visto que, fornece um reforço na matriz polimérica aprimorando propriedades já existentes, como reforço na estabilidade térmica e mecânica do polímero, e possibilitando a geração de novas potencialidades. Neste trabalho, foram sintetizados o ácido túngstico por lixiviação ácida e o sal $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$ por método hidrotérmico, como fontes de WO_3 . Estes materiais em escala micrométrica foram inseridos na matriz do polímero poli(metacrilato de metila) (PMMA) por polimerização em massa formando os compósitos PMMA/ H_2WO_4 e PMMA/ $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$. Todos os produtos sintetizados passaram por análise de difração de raios X (DRX). A morfologia do ácido túngstico e do seu minério precursor (scheelita) foram avaliadas por microscopia ótica de varredura (MEV) e a estabilidade térmica dos nanocompósitos foram avaliadas por análise termogravimétrica (TG). As análises de DRX mostraram a formação da fase ortorrômbica para o ácido túngstico sintetizado, e a formação do sal $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$ usados na polimerização. Além disso, o DRX e TG feitos para os compósitos comprovaram a formação da interface orgânica-inorgânica. Dessa forma, o trabalho deverá servir como iniciador em futuras pesquisas para avaliação das propriedades desses materiais formados.

Palavras-chave: lixiviação; ácido túngstico; óxido de tungstênio; polimerização em massa; PMMA; compósito polimérico.

Abstract

Semiconductor nanoparticles, such as metal oxides, provide qualities of industrial interest, once it reinforces the polymeric matrix enhancing the existing properties, like thermal and mechanical stability, and enables the generation of new characteristics. In this work, tungstic acid was synthesized by acid leaching, and $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$ by hydrothermal method, as WO_3 sources. These microscale materials were inserted into the PMMA polymer matrix by bulk polymerization forming the PMMA/ H_2WO_4 and PMMA/ $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$ composites. All synthesized products were analyzed by X-ray Diffraction (XRD). The morphology of the tungstic acid and its precursor (scheelite) were evaluated by scanning optical microscopy (SEM) and the thermal stability of the composites were acquired by thermogravimetric analysis (TG). XRD analysis showed an orthorhombic structure of the tungstic acid, and the formation of $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$ used in polymerization synthesis. In addition, XRD and TG composite analysis confirmed the organic-inorganic interface. Thus, this work should serve as an future research perspective, to evaluate the properties of these formed materials.

Keywords: leaching; tungstic acid; tungsten oxide; bulk polymerization; PMMA; polymeric composite.

1 Introdução

O tungstênio (W) é muito conhecido por constituir os filamentos de lâmpadas incandescentes, mas a sua aplicação vai muito além disso. Esse elemento possui o mais alto ponto de fusão entre os metais de transição e por isso é muito utilizado para fabricar ligas ferrosas e aços especiais. No entanto, é a sua natureza química que faz ser o ponto de partida para os avanços científicos que tem sido feitos em relação ao seu potencial tecnológico. Sua sensibilidade à oxidação, gera produtos como o óxido de tungstênio, um semiconductor que possui um leque de propriedades químicas devido às suas variações estruturais e que vem sendo amplamente utilizado junto de outros compostos químicos para formar novos materiais interessantes para a indústria, saúde e meio ambiente.

A principal fonte desse elemento é o minério scheelita, CaWO_4 , de onde o tungstênio (W) é extraído por um processo hidrometalúrgico chamado de lixiviação, logo após passar por etapas de beneficiamento. Esse método pode ser feito de diferentes formas, mas que basicamente consiste na utilização de um solvente para a digestão do minério. A forma clássica é pela digestão ácida utilizando HCl para a obtenção do ácido tungstico, H_2WO_4 , um dos principais meios de chegada até o óxido de tungstênio, WO_3 .

Os nanomateriais inorgânicos podem ser feitos a partir do óxido de tungstênio. É um dos diversos materiais em que cargas aplicadas em nanoescala confere propriedades singulares decorrentes das manipulações e controles morfológicos das partículas semicondutoras. As principais características conferidas às nanopartículas de WO_3 estão relacionadas com suas propriedades ópticas, termocrômicas e fotocrômicas. Sendo que, alguns fatores como a estrutura cristalina do óxido, a estabilidade térmica, a composição química, entre outros mais devem ser levados em conta para direcionar o surgimento das características que se deseja. Dessa forma, a literatura dispõe de diversas formas de sintetizar tais nanopartículas a partir de materiais precursores que possuam o óxido de tungstênio em sua composição. Uma delas é a síntese hidrotérmica, que utiliza um sal dirigente de morfologia junto do material de partida do óxido em um sistema fechado e regido sob alta temperatura e pressão para propiciar a formação de nanotubos de óxido de tungstênio. O teor de sal guia a fase cristalina que irá formar, sendo a monoclínica e triclínica as mais estáveis

em temperatura ambiente. Porém, cada fase possui características únicas e que valem a pena serem estudadas.

Assim sendo, é possível imaginar que a combinação dessas nanopartículas com outros compostos podem resultar em uma união única de atributos formando materiais de interesse. Dessa forma, ao introduzir o composto inorgânico na escala nano em uma matriz polimérica, por exemplo, pode conferir à ela as propriedades oriundas do composto, além de aprimorar suas propriedades já existentes como um agente de reforço. Logo, uma melhora na resistência mecânica e térmica e nas atividades fotocatalíticas e eletrolíticas são observadas e atribuídas à formação de compósitos poliméricos condutores sólidos, devido à interface orgânica-inorgânica que é estabelecida. Deste modo, a polimerização em massa utilizando metacrilato de metila (MMA) como monômero e materiais precursores de nanopartículas de WO_3 constituem um procedimento simples para que se possa alcançar um nanocompósito polimérico semicondutor e verificar suas propriedades.

Apoiado no que foi dito até aqui, a síntese de materiais como os nanocompósitos poliméricos semicondutores abrangem uma enorme possibilidade de caminhos que a ciência pode seguir, beneficiando várias áreas importantes de aplicação como o meio ambiente e saúde. Sendo assim, através de uma escala gradual de experimentos que vai desde a obtenção de um precursor de óxido de tungstênio até a sua polimerização deve ser realizada e testada para o desenvolvimento de uma interface orgânica-inorgânica compatível e de boa qualidade, problema que é proposto neste trabalho. Deste modo, com os resultados obtidos pode-se estipular caminhos para novos estudos e pesquisas envolvendo os nanocompósitos de óxido de tungstênio, até que se alcance um ponto onde uma aplicação seja sugerida e realmente empregada.

Logo, o objetivo geral aqui proposto é realizar a síntese e caracterização de produtos obtidos em uma escala sucessiva de procedimentos experimentais para a obtenção de micropartículas de ácido túngstico, de óxido de tungstênio e de nanocompósitos poliméricos PMMA/ WO_3 . Para isso são realizadas etapas na seguinte ordem: beneficiamento da scheelita, lixiviação ácida das partículas pulverizadas do minério, produção dos óxidos de tungstênio $W_{18}O_{49}$ por método hidrotermal em diferentes condições a partir do ácido túngstico, e por fim inserção dos óxidos resultantes na matriz polimérica poli(metacrilato de metila) (PMMA) por polimerização em massa.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Scheelita e Tungstênio

O tungstênio é um dos elementos metálicos de transição mais raros do mundo. É encontrado no grupo 6B da tabela periódica, representado pelo símbolo W. Na natureza, há em torno de 20 minerais que contém o tungstênio, mas apenas dois deles tem importância comercial por serem responsáveis pela maioria de tungstênio produzido no mundo, são eles a Wolframita e a scheelita (Economia Mineral do Brasil, 2009).

2.1.1 Caracterização da scheelita

O minério scheelita constitui a maioria dos depósitos de tungstênio (Lassner e Schubert, 1999). Esse minério é formado pela deposição de elementos dissolvidos pela água a temperaturas pouco elevadas e por metamorfismo, regional de pressão média a baixa, de contato com calcários (Museu-HE, 2017).

A scheelita é identificada na natureza nas cores amarela, branca, castanha, verde com brilho vítreo a adamantino. Possui dureza intermediária, fratura conchoidal e clivagem imperfeita (Economia Mineral do Brasil, 2009). De acordo com a cristalografia desse mineral, é tetragonal com classe bipiramidal-tetragonal formando agregados granulares e maciços (Museu-HE, 2017). A densidade é relativa, na faixa de 5,9 - 6,3 g/cm³. Apresenta forte fluorescência na cor branco azulado brilhante, emite luz pela interferência da luz ultravioleta, dos raios X e da radiação alfa. Tal fluorescência pode ser tornar amarelada na presença de Mo (Museu-HE, 2017).

A composição química da scheelita, CaWO₄, é de 80,52% de WO₃ e 19,48% de CaO. Em alguns lugares do mundo, pode ser encontrada com mais de 8% de MoO₃ e também pode conter traços de MgO (Museu-HE, 2017).

2.1.2 Reservas de scheelita

A China é o principal país produtor, exportador e consumidor de sua reserva mineral, que detém mais de 60% do total de reservas mundiais. Esse país, em 2015, produziu 80% de toda quantidade de tungstênio produzida no mundo, ela é

responsável pela produção e comercialização do tungstênio obtido das reservas minerais (Sumário Mineral, 2016).

A China com suas reservas abundantes reduziu os preços do tungstênio no mercado inibindo a competitividade mundial e desestimulando pesquisas em outros lugares do planeta. Com isso, a China colocou barreiras no desenvolvimento de minas em outros países. Mas em 2001, a grande demanda chinesa por tungstênio necessitou da ampliação de reservas no mundo inteiro. Dessa forma, a partir de final de 2004 no Brasil, ocorreu a retomada da mineração de tungstênio. Foi nessa época que houve a descoberta da Mina Igarapé Manteiga em Rondônia, produtora de volframita, que fez aumentar as reservas de minério de tungstênio do Brasil em 1% do total mundial (Economia Mineral do Brasil, 2009).

No Brasil, são encontrados reservas de scheelita e de volframita no Rio Grande do Norte e no Pará, respectivamente (Sumário Mineral, 2016). No nordeste brasileiro, encontra-se os principais depósitos de scheelita. A Província Scheelitífera do Seridó no Rio Grande do Norte e da Paraíba é a maior reserva de minério de tungstênio do Brasil. Mas a scheelita pode ser encontrada também nos estados do Ceará, Pernambuco, Minas Gerais e São Paulo (Economia Mineral do Brasil, 2009).

A produção interna do concentrado de tungstênio no Brasil em 2015, dado mais atual de acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral, somou mais de 400 t de W com 382 t provenientes do mineral scheelita extraído das Minas Brejuí, Boca de Lage, Barra Verde, Bodó e Bonfim I e II localizadas no Rio Grande do Norte (Sumário Mineral, 2016).

2.1.3 Formação e História do Tungstênio

Os depósitos de tungstênio se formaram na crosta terrestre durante a segregação do núcleo na evolução da Terra por condições parcialmente oxidantes (Lassner e Schubert, 1999). Acredita-se que o tungstênio veio de fluidos mineralizantes (magma original com metais voláteis), em forma de íon tungstato, ácido túngstico, tungstato de sódio ou como heteropoliácido. Se o magma cristalizante contém o metal tungstênio, ele está concentrado no líquido hidrotérmico devido à sua baixa concentração em relação à concentração dos minerais formadores de rochas. O líquido hidrotérmico é um líquido supercrítico, tem temperatura em torno de 600 °C sob pressão extremamente alta. Tais propriedades garantem que os minerais se cristalizem a partir desse líquido. Com isso, o tungstênio é depositado como volframita

se a concentração de cálcio no local for baixa e como scheelita se a concentração de cálcio for alta no local (LASSNER e SCHUBERT,1999).

Foi na Europa, cerca de 300 anos atrás, principalmente na Suécia e na Alemanha, que desvendaram a composição dos minérios scheelita e volframita em vários compostos de tungstênio e os primeiros métodos de preparação desse elemento (LASSNER e SCHUBERT,1999).

Na idade média, nas minas de estanho situadas na região da Saxônia-Boêmia e na Cornualha, o tungstênio já era conhecido por causar uma espuma que tarda o processo de obtenção do estanho, diminuindo o rendimento da produção. Por causa disso, no final do século XVIII, o tungstênio era chamado de “Wolfram” vindo do alemão, onde “Wolf” é lobo em inglês e “Rahm” é saliva em alemão, logo a espuma era chamada de baba ou saliva de lobo. Muitas variações de “Wolfram” são encontradas na literatura antiga, mas “Wolfram” permaneceu como o nome oficial do tungstênio na língua alemã e foi a partir desse nome que se originou o símbolo do elemento tungstênio, W (LASSNER e SCHUBERT,1999).

Em 1751, devido à característica de alta densidade dos minerais de scheelita, A. F. Crinstedt chamou esses minerais de tungstênio, que significa “pedra pesada”. Naquela época, era considerado como um minério de ferro contendo cálcio. Em seguida, já em 1781, C.W. Scheele analisou o tungstênio, como era chamado o minério scheelita naquele tempo, como um sal de cálcio de um ácido desconhecido e digeriu o mineral com ácido clorídrico formando ácido túngstico e sua posterior dissolução em amônia. Ele aplicou as mesmas reações químicas usadas 200 anos depois em escala industrial. E então, em 1821, K. C. von Leonhard propôs o nome scheelita, de fato, para o mineral CaWO_4 em homenagem ao famoso químico sueco C. W. Scheele (LASSNER e SCHUBERT,1999).

Foi em 1783, que os irmãos Juan José e Fausto Delhuyar prepararam pela primeira vez o metal tungstênio isolado a partir da redução de um ácido idêntico ao ácido túngstico com carvão vegetal. Foi a descoberta do elemento W (LASSNER e SCHUBERT,1999).

Já em 1841, R. Oxland é considerado o verdadeiro fundador da química sistemática de tungstênio. Ele realizou procedimentos para a preparação de tungstato de sódio, trióxido de tungstênio, metal de tungstênio e para a produção de ferrotungstênio (aços modernos) a partir dos minérios de scheelita e volframita. A aplicação industrial desses procedimentos não foram concedidas, mesmo com

patentes, devido ao alto custo de aplicação e produção naquele tempo (LASSNER e SCHUBERT,1999).

Entretanto, por volta de 1914, a produção de ferrotungstênio começou nas indústrias ao baratear o processo, formavam-se ligas para aumentar a resistência do aço. Em 1920, o tungstênio começou a ser aplicado nas indústrias para a produção de filamentos em lâmpadas incandescentes e assim foi crescendo o leque de possibilidades de aplicação nas indústrias até os dias atuais (LASSNER e SCHUBERT,1999).

2.1.4 Propriedades e Mercado do Tungstênio

As principais propriedades do tungstênio, no que condiz a sua aplicação industrial, está na sua natureza física. O tungstênio possui alto ponto de fusão, em torno de 3423 ± 30 °C, é o mais alto de todos os metais de transição. Esse metal também possui a mais baixa pressão de vapor de todos os metais. Além disso, possui alta densidade de $19,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Entretanto, o nível de pureza do tungstênio determina o seu grau de resistência a altas temperaturas e possui sensibilidade à oxidação sendo limitado seu uso a uma atmosfera protegida de oxigênio ou a vácuo (LASSNER e SCHUBERT,1999).

Já sua natureza química é especialmente importante para determinar e limitar os campos de atuação do metal em variados ambientes. O tungstênio é considerado um metal inerte e resistente a vários metais fundidos, ele também é estável na presença de ácidos minerais em temperaturas amenas (LASSNER e SCHUBERT,1999).

As propriedades únicas que tornam o tungstênio frequentemente usado nas indústrias estão relacionadas com a crescente demanda dos principais produtos com concentrado de tungstênio. Os principais produtos são o carboneto de tungstênio sinterizado ou cimentado (metal duro), aços especiais, ligas não ferrosas, tungstênio metálico e compostos químicos que servem de componentes para aplicações não metalúrgicas (Economia Mineral do Brasil, 2009).

O carboneto de tungstênio sinterizado, chamado de metal duro, é o principal produto comercializado atualmente de tungstênio por ser extremamente duro e resistente. É utilizado nas bordas de ferramentas de corte de alta velocidade em usinagem, em mineração e para deformação a frio de materiais abrasivos. Esse produto é também utilizado para revestir pontas de ferramentas para corte e servem

de moldes para a modelagem de metais. Já as ligas não ferrosas, com porcentagens variadas de tungstênio possuem grande resistência a abrasão com 1% a 2% de tungstênio, e as demais porcentagens garantem resistência ao choque mecânico e ao desgaste. As ligas de prata-tungstênio e cobre-tungstênio, por exemplo, são empregadas na confecção de contatos para disjuntores, chaves elétricas, quebra arcos e fusíveis automáticos. Já as liga stellite, que possuem elevados teores de cobalto e cromo, são empregadas na fabricação de lâminas de turbinas para aviões e foguetes, em válvulas de mísseis e aeronaves e também em armamento militar. O tungstênio metálico é usado, principalmente, para fabricar os filamentos de lâmpadas incandescentes, válvulas eletrônicas, eletrodos e cátodos de aparelhos de raios X. Há os produtos intermediários de tungstênio, o ferrotungstênio e os compostos químicos paratungstato de amônio (ATP), tungstato de sódio, óxido e ácido túngstico. O ferrotungstênio é uma liga utilizada na fabricação de aços inoxidáveis, ferramentas e aços de construção. O ATP, classificado como matéria-prima, é usada na metalurgia de carboneto de tungstênio. Por último, a sucata de tungstênio também é considerada um insumo para aplicação na indústria de transformação contemporânea, a reciclagem dessa sucata dá origem a variados produtos (Economia Mineral do Brasil, 2009).

De acordo com o Sumário Mineral (2016) feito pelo Departamento Nacional de Produção Mineral, o Brasil importou mais do que exportou produtos a base de tungstênio, cerca de 47% a mais de importações do que exportações. Dentre os produtos importados, estão o ferrotungstênio e o tungstênio em formas brutas, produtos manufaturados (partes para canetas e lapiseiras, entre outros) e carbonetos de tungstênio de constituição química definida ou não. A maioria das importações de produtos semimanufaturados vieram da China seguido da Alemanha, Estados Unidos, Rússia e Itália. Ao passo que, as importações de produtos manufaturados vieram em sua maioria da China, seguida da Alemanha, França, Estados Unidos e México. Já os principais produtos exportados pelo Brasil, são os minérios de tungstênio (Volframita) e seus concentrados, o ferrotungstênio, o ferro-silício-tungstênio e os resíduos de tungstênio (Sumário Mineral, 2016).

2.2 A extração do Tungstênio da scheelita

Fundamentalmente, deve-se considerar os tipos de matérias primas que levam a extração do tungstênio. Atualmente, existe no mercado as fontes primárias e secundárias de materiais de tungstênio (LASSNER e SCHUBERT,1999).

As fontes primárias são os concentrados de minérios de scheelita e volframita que, geralmente para uso comercial, contém em torno de 65% a 75% de WO_3 , garantindo um baixo teor de materiais estranhos. Entretanto, os minérios de baixo grau, entre 6% a 40% de WO_3 , são utilizados em empresas integradas que vão desde as minas até a obtenção de produtos intermediários de tungstênio. Nesse caso, há uma elevada porcentagem de minerais de ganga, o que dificulta o processamento de produtos de tungstênio (LASSNER e SCHUBERT,1999).

As fontes secundárias são os materiais de sucata que contém tungstênio. São matérias primas de alto grau por ter cerca de 40% a 95% de W. A sucata de tungstênio não contém elementos nocivos como fósforo, arsênio e silício. Por esse motivo, são mais facilmente convertidas em produtos intermediários de tungstênio do que os concentrados de minério (LASSNER e SCHUBERT,1999).

A extração do tungstênio nas indústrias compreende algumas etapas, um conjunto de atividades articuladas que vai desde a extração do minério scheelita (minério de estudo utilizado nesse trabalho) ao beneficiamento e à metalurgia extrativa (Economia Mineral do Brasil, 2009; FERNANDES et al. 2009).

2.2.1 Beneficiamento

Depois da extração do minério scheelita das minas, o primeiro procedimento a ser feito é o beneficiamento. Ele consiste de duas etapas principais, a cominuição e a produção do concentrado.

A cominuição deriva de alguns passos para fragmentar o minério bruto. Primeiramente, é realizado o esmagamento/britagem do minério por equipamentos como trituradores de mandíbula e cones, que trabalham sob circuito fechado utilizando telas vibratórias (LASSNER e SCHUBERT,1999). Pode ocorrer mais de uma etapa de britagem antes de seguir em frente (Economia Mineral do Brasil, 2009). Em seguida, vem a moagem do minério feita por moinhos de barra e esferas que também trabalham sob circuito fechado, e depois utilizando classificadores, os produtos são separados

por tamanho na etapa de peneiramento (LASSNER e SCHUBERT,1999; Economia Mineral do Brasil, 2009).

Depois de todo o processo de cominuição e classificação por tamanho, começa-se a produção do concentrado de tungstênio. A etapa de concentração nada mais é que a separação dos minerais de ganga. Para isso, ocorrer alguns métodos podem ser aplicados, o que depende da composição do minério. Os métodos mais comumente aplicados são os métodos de gravidade (concentração mecânica), flotação, separação magnética e separação eletrostática (LASSNER e SCHUBERT,1999).

Algumas etapas a mais são adicionadas para melhorar o rendimento do beneficiamento quando necessário. Etapas de pré-concentração são feitas pela classificação (triagem do minério) ou pelo uso de gabaritos ou por separação de mídia pesada (separação do minério por fluorescência, adequado para a scheelita). Etapas de flotação inteira são aplicadas quando a mineralização da scheelita é muito fina, aqui necessita regular o pH ao utilizar a scheelita como minério. Etapas de circuitos de eliminação, que combinam separação por gravidade e flotação (LASSNER e SCHUBERT,1999).

A concentração de WO_3 (óxido de tungstênio) é relativamente baixa na maioria dos depósitos minerais de tungstênio, ao mesmo tempo é exigido um alto grau de WO_3 nos concentrados de minério para comércio, então muitas empresas processam seus próprios concentrados para que haja menores perdas possíveis de minerais de tungstênio (LASSNER e SCHUBERT,1999). É no beneficiamento que ocorre uma perda parcial de partículas finas de minerais, que são formadas durante os passos de fragmentação devido a fragilidade do minério scheelita. No Brasil, grande parte da quantidade de scheelita é desperdiçada nas usinas de beneficiamento por terem uma baixa eficiência em recuperar os finos perdidos (FERNANDES et al. 2009). A recuperação do minério varia entre 60% a 85% e vai depender das suas características incluindo o tamanho de liberação. Dessa forma, a construção de um fluxograma de beneficiamento depende de duas propriedades:

1 - O tamanho da partícula do minério de tungstênio, que determina o grau de desintegração necessário para liberar o mineral de tungstênio (tamanho de liberação). 2 - O tipo e a concentração dos minerais acompanhantes (ganga) que devem ser separados, determinam o modo e o número de etapas de separação (LASSNER e SCHUBERT,1999).

Em usinas de pequeno porte, o beneficiamento resume-se em etapas de britagem e moagem seguidas de concentração gravimétrica. Já em usinas de grande

porte, é mais utilizado flotação associado à concentração gravídica, ocorre a formação de um concentrado com baixo teor de tungstênio o que leva a um tratamento químico posterior chamado de lixiviação (FERNANDES et al., 2009).

2.2.2 Metalurgia do Tungstênio

A metalurgia do tungstênio é a etapa seguinte ao beneficiamento, ela comporta a hidrometalurgia, que consiste em processos de decomposição/dissolução do minério em seus componentes por meio da lixiviação seletiva utilizando um agente de dissolução (solução aquosa) e consecutiva recuperação desses componentes na solução por diferentes métodos (FERNANDES et al., 2009). Nessa etapa, obtém-se os produtos intermediários antes de sua forma final como o tungstênio metálico em pó, carboneto de tungstênio em pó, ferrotungstênio, paratungstato de amônio (ATP), óxido de tungstênio, ácido túngstico e tungstato de sódio (Economia Mineral do Brasil, 2009).

Basicamente, o processo hidrometalúrgico consiste de partes consecutivas de processamento. São elas, a preparação, a decomposição, a purificação e a recuperação (FERNANDES et al., 2009).

A etapa de beneficiamento anteriormente descrita é considerada a etapa de preparação para em seguida vir a decomposição do minério. As operações de preparação consistem na cominuição, classificação/peneiramento, concentração e separação sólido-líquido (FERNANDES et al., 2009).

A próxima etapa é a decomposição, também chamada de lixiviação. O procedimento consiste na dissolução seletiva dos minerais que contém o metal W através da utilização de um solvente (FERNANDES et al., 2009). O principal objetivo dessa etapa é dissolver o WO_3 ou os tungstatos presentes no minério (Lassner e Schubert, 1999)

Assim, o processo de lixiviação, de acordo com Habashi (1993) apud. Fernades et al. (2009), é caracterizado pela extração de um componente solúvel do sólido (minério) utilizando um solvente específico. Com isso, é obtido a abertura do minério ou dos concentrados e/ou dos produtos metalúrgicos para a solubilização de W e a total ou parcial separação dos minerais de ganga para obter maior pureza de concentrado (FERNANDES et al., 2009; LASSNER e SCHUBERT, 1999).

No processo de lixiviação, a escolha do solvente (agente de lixiviação) depende de alguns fatores como: a solubilidade do material a ser lixiviado que deve ser ampla

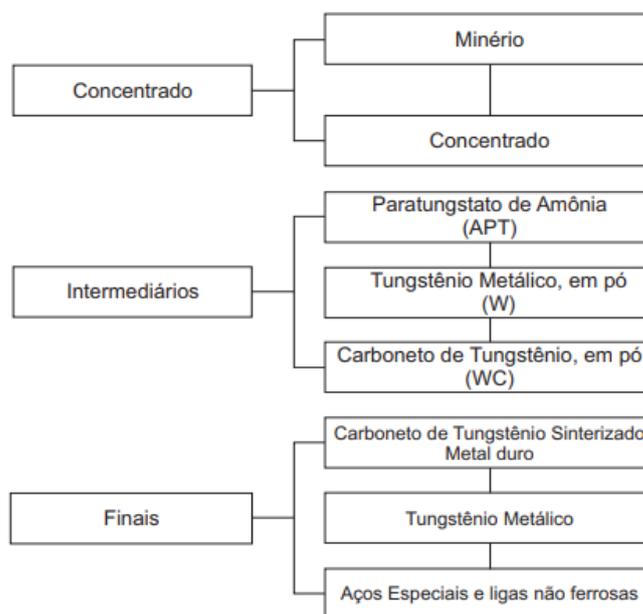
e rápida, o custo do solvente que não deve ser caro já que qualquer desperdício gera uma grande perda econômica, o solvente deve ser seletivo para extrair apenas o componente de interesse e a habilidade de regeneração do agente lixiviante para posterior reciclagem. Além disso, o local do procedimento deve ser apropriado para o tipo de solvente, caso ele for corrosivo, por exemplo. A água é o solvente mais comumente usado por ser barata e não corrosiva, entretanto sua funcionalidade é limitada. Nesse caso, solventes de soluções de ácidos, bases, sais e água clorada podem ser usados (FERNANDES et al., 2009).

A etapa de purificação vem em seguida a lixiviação para purificar os produtos intermediários até chegarem aos produtos finais como o carboneto de tungstênio sinterizado (metal duro), tungstênio metálico, aços especiais, ligas não ferrosas, sucatas de tungstênio e resíduos (Economia Mineral do Brasil, 2009). A purificação depende da composição da matéria-prima e da circunstância em que foi feita a digestão do minério, pois a solução de tungstato de sódio pode conter íons contaminantes em diferentes concentrações que podem ficar retidos no produto final. Os íons de impureza típicos, originados da ganga de minerais, são silicato, fosfato, molibdato, flúor, chumbo, arsenato, alumínio e bismuto (LASSNER e SCHUBERT, 1999).

A purificação usa técnicas de extração por solventes, precipitação, cementação, adsorção em carvão ativado, adsorção em resinas de troca iônica, entre outros para purificar a solução contendo o metal W para em seguida ocorrer a recuperação do metal por processos de eletrorrecuperação, de redução pro hidrogênio, de cristalização, dentre outros (Fernandes et al., 2009).

Pode-se, então, resumir a cadeia produtiva de tungstênio sintético de acordo com a Figura 1 (Economia Mineral do Brasil, 2009).

Figura 1 - Cadeia Produtiva Sintética do Tungstênio



Fonte: DNPM/DIDEM.

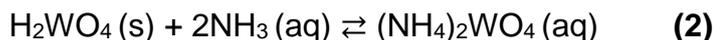
2.2.3 Processo de Lixiviação da scheelita

O processo de lixiviação da scheelita, ao longo dos anos, foi se adequando ao momento industrial e tecnologias procedentes. Baseado nisso, atualmente, existe dois tipos de procedimentos para extrair o W da scheelita, que resulta na formação do produto intermediário paratungstato de amônio (APT). São eles: o procedimento clássico e o moderno (LASSNER e SCHUBERT, 1999).

No procedimento clássico, ocorre a digestão ácida da scheelita gerando ácido tungstico depois de algumas etapas de precipitação instantânea (LASSNER e SCHUBERT, 1999). O procedimento é baseado na abertura ácida da scheelita por dissolução do seu óxido básico (CaO) e consequente precipitação do tungstênio na forma de ácido tungstico, de acordo com a equação química (1) (OLIVEIRA, 1972 apud. FERNANDES, 2009).

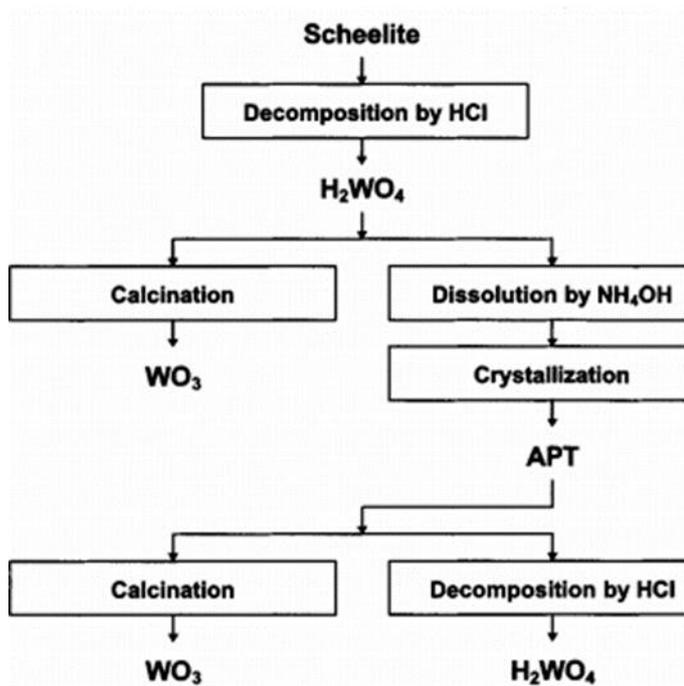


Depois que o ácido tungstico é formado pela dissolução da scheelita em ácido clorídrico (HCl), ele é dissolvido em hidróxido de amônio, equação química (2). A solução resultante é purificada e cristalizada, decorrente da evaporação ou da neutralização, na forma de ATP. (GAUR, 2006 apud. FERNANDES, 2009).



A solução aquosa de tungstato de amônio evapora fazendo com que a concentração de amônia decaia enquanto que a concentração de trióxido de tungstênio aumenta e conseqüentemente, o ATP é cristalizado na forma de $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (LASSNER, 1995 apud. FERNANDES, 2009). Um fluxograma desse processo é mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Método clássico da hidrometalurgia do tungstênio

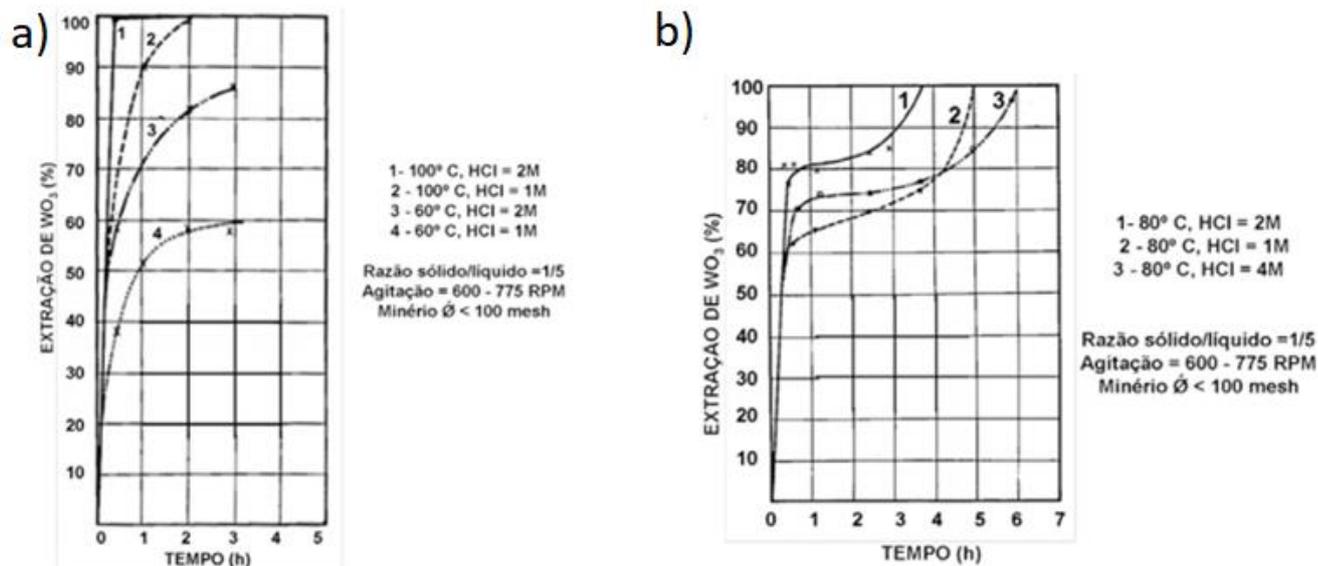


Fonte: Lassner e Schubert (1999).

A desvantagem da etapa de precipitação é que também ocorre a precipitação dos íons estranhos presentes, contaminantes do ácido túngstico, o que pode ser resolvido na etapa de purificação (LASSNER e SCHUBERT, 1999).

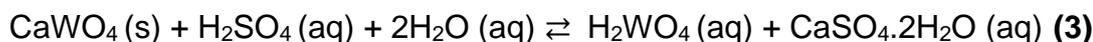
Martins (1983) realizou testes de lixiviação com o intuito de avaliar a extração de tungstênio de resíduos de scheelita aplicando o HCl como solvente. O estudo demonstrou a influência de fatores como a temperatura de reação, o tempo de reação e a concentração do ácido-solvente. Dessa forma, a pesquisa afirmou que em temperaturas maiores de reação, a recuperação de WO_3 apresentou melhores rendimentos. Além disso, em um intervalo de tempo entre 1 a 2 horas é possível ocorrer extrações totais do óxido de tungstênio utilizando concentrações de HCl de 1 a 2 mol.L⁻¹, conforme a Figura 3 (FERNANDES, 2011 apud. MARTINS, 1983).

Figura 3 - Influência da temperatura e concentração de HCl na lixiviação com HCl.



Fonte: Fernandes (2011) apud. Martins (1983).

A lixiviação da scheelita também pode ser feita utilizando outros ácidos como o ácido sulfúrico, H₂SO₄, e o ácido nítrico, HNO₃, reações (3) e (4) (FERNANDES, 2009).



O H₂SO₄ é vantajoso por ser menos volátil, menos corrosivo e mais barato que o HCl. Entretanto, o sulfato de cálcio formado precipita junto com o ácido tungstíco podendo haver um consumo indevido de CaSO₄ na posterior solubilização do H₂WO₄ (OLIVEIRA, 1972 apud. FERNANDES et al., 2009). Ao utilizar HNO₃ como solvente na lixiviação, é preciso observar o pH e a temperatura, já que essa reação é fortemente dependente desses parâmetros físicos (MARTINS, 2003 apud. FERNANDES et al., 2009).

O procedimento moderno de lixiviação de scheelita é um dos métodos mais aplicados atualmente. É baseado na lixiviação do minério (CaWO₄) utilizando carbonato de sódio em alta pressão e em alta temperatura, de acordo com a equação química (5). São utilizadas autoclaves munidas de agitador para ocorrer a digestão de pressão com injeção direta de vapor para aquecer o meio, pois são reações que dependem da temperatura (LASSNER e SCHUBERT, 1999). O produto resultante

dessa reação depois de purificado é o tungstato de sódio (Na_2WO_4), que é convertido posteriormente a ATP por troca iônica líquida com a separação do Na^+ (GAUR, 2006 apud. FERNANDES et al., 2009).



Nessa reação, a constante de equilíbrio $k = [\text{WO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ aumenta com o aumento de temperatura. Logo tem-se que, ao aumentar a concentração de carbonato de sódio, a constante de equilíbrio irá diminuir, diminuindo também a dissolução da scheelita. Logo, é preciso conservar a concentração de Na_2CO_3 dentro de um certo limite para garantir um bom rendimento (LASSNER e SCHUBERT, 1999).

Com o passar dos anos até os dias atuais, algumas pesquisas em busca da melhora do processo de extração/lixiviação do tungstênio têm sido feitas, principalmente, para melhorar o rendimento de obtenção de W.

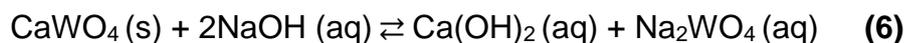
O ultrassom é uma das ferramentas, uma energia a mais no processo que está sendo aplicado para ampliar a taxa de reação de conversão da scheelita em tungstênio, ocasionando um aumento no rendimento ao alterar o caminho da reação e também sendo capaz de iniciar a reação em sistemas biológicos, eletroquímicos e químicos. Para mais, o ultrassom é eficiente em aumentar a área de superfície entre os reagentes, acelerar a dissolução do minério e renovar a superfície de um reagente sólido, o que é bastante proveitoso para a decomposição por carbonato de sódio da scheelita (YANG et al., 2018).

Além disso, a cinética de lixiviação de scheelita usando ultrassom convém estimar a energia de ativação, o fator de frequência e a equação cinética gerando resultados positivos. O processo de extração é intensificado utilizando a ultrassonografia, sendo que em todas as temperaturas de lixiviação o processo é controlado pela taxa de reação química. Entretanto, ainda assim, a constante de equilíbrio k diminuirá com o aumento da concentração de carbonato de sódio ocasionando a inibição da lixiviação. Outro fator é a eliminação da camada de produto compacta proporcional à transformação da etapa de controle cinético do produto a partir da difusão e redução da energia de ativação aparente. Já para uma camada porosa e solta ocorre um aumento do fator de frequência tendo a energia de ativação aparente constante (YANG et al., 2018).

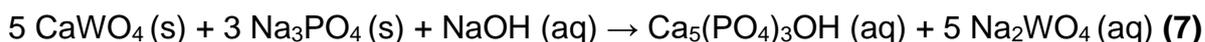
Outra forma de procedimento moderno usado nas indústrias hoje é a lixiviação da scheelita com hidróxido de sódio por ativação mecânica simultânea chamada de

lixiviação alcalina. A ativação mecânica tem a função de aumentar a densidade de defeitos de rede e com isso, a taxa de decomposição do minério também aumenta favorecendo a reação cineticamente e termodinamicamente. Então, o método utilizando NaOH possui vantagens em relação ao uso de carbonato de sódio, tais como menos consumo de produtos químicos, maior rendimento e maior flexibilidade em relação a matéria-prima (LASSNER e SCHUBERT, 1999).

A decomposição da scheelita por NaOH gera o produto tungstato de sódio, Na_2WO_4 , mostrado na reação (6), que é convertido em tungstato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, na etapa de purificação por extração com solvente ou troca iônica, e assim obter o produto intermediário ATP. A conversão para tungstato de amônio gera cloreto de sódio ou sulfato de sódio (LASSNER, 1995 apud. SHEN et al., 2018). No entanto, no processo químico de formação do Na_2WO_4 , este irá reagir com o hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, na solução formando o cálcio tungstênio CaWO_4 , ou seja, um aumento de tungstênio foi gerado no resíduo de lixiviação o que é um desafio a ser contornado (LI et al., 2019).



Algumas medidas podem ser feitas para evitar a formação do cálcio tungstênio. De acordo com Li et al. (2019), o NaOH na presença de fosfato durante a lixiviação faz com que o Ca^{2+} forme precipitados insolúveis com os íons OH^- , PO_4^{3-} (equação química 7) para impedir a reação entre o WO_4^{2-} com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em solução, que forma o cálcio tungstênio. O precipitado insolúvel é a hidroxiapatita estável ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), assim o sal de cálcio insolúvel formado torna a perda de tungstênio do resíduo de lixiviação menor e aumenta a taxa de dissolução da scheelita. Além disso, a maioria dos íons metálicos irão existir como hidróxidos em solução alcalina fazendo reduzir as impurezas associadas na solução de lixiviação (LI et al., 2019).



A cinética da reação acima, reação (7), foram estudadas para apurar os efeitos de velocidade de agitação, temperatura de reação e concentrações de hidróxido de sódio e fosfato na dissolução da scheelita. Li et al. (2019) observou que a dissolução de WO_3 era independente da velocidade de agitação elevada, e que a dissolução aumentou com o aumento de temperatura e com o aumento das concentrações de

NaOH e Na₃PO₄, sendo a taxa de lixiviação controlada pela reação química de superfície. Logo, os resultados obtidos concluíram a melhora considerável da taxa de dissolução da scheelita reduzindo a perda de tungstênio no processo (LI et al., 2019).

Diferentemente do tungstato de cálcio, o tungstato de magnésio (MgWO₄) é uma substância rapidamente solúvel em NaOH. Com isso, Gong et al. (2019) se basearam em análises termodinâmicas para propor um procedimento alternativo de lixiviação com MgCl₂, onde a scheelita foi misturada com o cloreto de magnésio e calcinada. Os produtos da calcinação foram então lixiviados em solução alcalina de NaOH, de acordo com as reações químicas (8) e (9). Nesse processo, não ocorre precipitação de tungstênio com cálcio, devido ao CaCl₂ solúvel (fácil remoção com água) que é formado em vez de CaCO₃ ou CaO após a torrefação. A partir desse método de decomposição da scheelita, os resultados englobaram as influências da temperatura e dosagem de MgCl₂ mostrando que, quanto maior a temperatura e dosagem maior é a extensão da conversão de CaWO₄ em MgWO₄. Para mais, os produtos de calcinação demonstraram uma alta eficiência de lixiviação, em torno de 98,79% fornecendo uma abordagem alternativa para a extração industrial do tungstênio a partir da scheelita (GONG et al., 2019).



Em conformidade com os procedimentos clássico e moderno citados, a tecnologia moderna traz algumas vantagens em relação ao processo clássico como a melhoria da eficiência genética, menor força de trabalho, fácil monitoramento, produto final ATP com alta pureza e alta consistência, e manuseio de diferentes matérias-primas no mesmo equipamento (LASSNER e SCHUBERT,1999). Entretanto, o procedimento clássico com decomposição do minério auxiliado por ácido é um processo simplificado, devido aos equipamentos serem mais simples e com menor custo e ainda demonstra ser o melhor método quando se quer como produto final apenas o H₂WO₄. Pois a formação desse ácido forma uma camada coloidal na superfície da scheelita à medida que vai sendo formado, impedindo o minério de continuar reagindo, tendo como resultado uma diminuição no rendimento do processo quando se deseja chegar em outros produtos finais como o ATP (MO, 1984 apud. GONG et al., 2018).

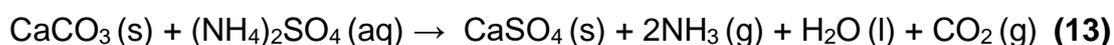
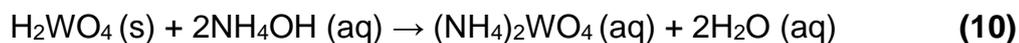
Contudo, métodos alternativos têm sido estudados para propor meios de evitar a formação do H_2WO_4 (GONG et al., 2018). Martins et al. (2003) utilizaram HCl e HNO_3 juntos para lixiviar a scheelita e o resultado foi a formação do ácido isopoli-túngstico sem agregar impurezas à reação. Apesar desse método fornecer uma nova abordagem para a decomposição da scheelita, há problemas com baixa eficiência, problemas de acompanhamento e a solução de lixiviação contém alto teor de Ca^{2+} , o que não é bom para as etapas seguintes de obtenção do produto final (PENGETAL, 2015; XUETAL, 2017 apud. GONG et al., 2018).

Com isso, Gong *et al.* (2018) propôs a utilização da resina de troca iônica comercial 732 na lixiviação do tungstênio da scheelita para ocorrer a troca iônica entre Ca^{2+} com H^+ e assim remover o cálcio da solução ácida de isopoli-túngstico facilitando também o monitoramento da reação e acelerando o processo de lixiviação para um maior rendimento final. Constatou-se que, o uso da resina 732 forneceu um ambiente menos ácido de reação de lixiviação garantindo uma operação mais simples e seguindo a cinética controlada pela reação química. Além disso, a resina é catiônica, contém o forte ácido sulfônico caracterizando a troca iônica com o grupo SO_3H , onde a resina adsorveu o produto de decomposição do minério Ca^{2+} e liberou H^+ na solução. Entretanto o processo de lixiviação foi afetado pela concentração do ácido, dosagem de resina, relação líquido/sólido e temperatura. Porém, a utilização da resina, pode fornecer uma alternativa mais econômica e de rápida decomposição da scheelita sob baixas temperaturas (GONG *et al.*, 2018).

Os processos de lixiviação da scheelita aqui já citados, apesar das novas tecnologias para aumentar a eficiência e rendimento e diminuir resíduos do processo, ainda causam uma série de poluição ambiental dificultando uma produção mais limpa e econômica de tungstênio (LIU e XUE, 2015; LI *et al.*, 2017 apud. SHEN, 2018).

Uma alternativa para evitar a descarga de água residuais com alta salinidade e volatilidade vem sendo estudada. De acordo com Shen et al. (2018), o ácido sulfúrico utilizado para lixiviar a scheelita é um candidato apropriado, pois forma ácido túngstico sólido (H_2WO_4) e sulfato de cálcio ($CaSO_4$) como mostrado na reação química (3), sendo uma rota para uma produção mais limpa e sustentável de ATP ao completar esse método de lixiviação com soluções amoniacais. O $(NH_4)_2OH$ pode ser empregado para reagir com o H_2WO_4 sólido formando $(NH_4)_2WO_4$ (equação química 10), que por sua vez reage com $CaSO_4$ para formar $CaWO_4$ sólido e $(NH_4)_2SO_4$ (equação química 11), caracterizando uma reação secundária. O $CaSO_4$ é posto para reagir com a solução de carbonato de amônio ($(NH_4)_2CO_3$) para formar $CaCO_3$ e

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (equação química 12), esses produtos iram reagir entre si para regenerar o CaSO_4 pela absorção dos gases NH_3 e CO_2 (equação química 13) (MURRAY et al., 2016; MOHAMMED et al., 2018 apud. SHEN et al., 2018). Logo, as reações químicas abaixo demonstram que, além de obter diretamente solução de $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ pode ocorrer também a circulação dos reagentes de lixiviação (SHEN et al., 2018).



Então, Shen *et al.* (2018) propôs que obter diretamente a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ao invés de Na_2WO_4 é o passo para desenvolver uma tecnologia mais limpa de produção de paratungstato de amônio (ATP). Os mecanismos das reações químicas acima resultaram em um rendimento de lixiviação maior que 99,5%.

2.3 Nanotecnologia e o Tungstênio

A nanotecnologia teve seu ponto de partida em uma palestra no ano de 1959 por Richard Feynman que propôs a existência da manipulação controlada e organizada de átomos e moléculas de materiais em um futuro próximo, sem a violação das leis científicas fundamentais (MARQUES, 2014). Depois desse momento histórico, a nanotecnologia passou de algo sonhado para algo concreto com a evolução de tecnologias que tornasse isso possível no decorrer dos anos, e na atualidade, existe uma revolução no mundo da ciência e tecnologia devido a habilidade de organização estrutural de materiais em uma escala de 10^{-9} m capaz de promover diferentes propriedades mecânicas, químicas, físicas e potencializar as propriedades já existentes, abrindo possibilidades de caminhos diferentes para o desenvolvimento industrial (CARDIOLI e SALLA, 2015).

É importante entender a diferença entre os conceitos de nanotecnologia e nanociência. Quando se fala em nanotecnologia, termo mais disseminado e popular, compreende-se por ser o controle e capacidade de construir materiais de dispositivos

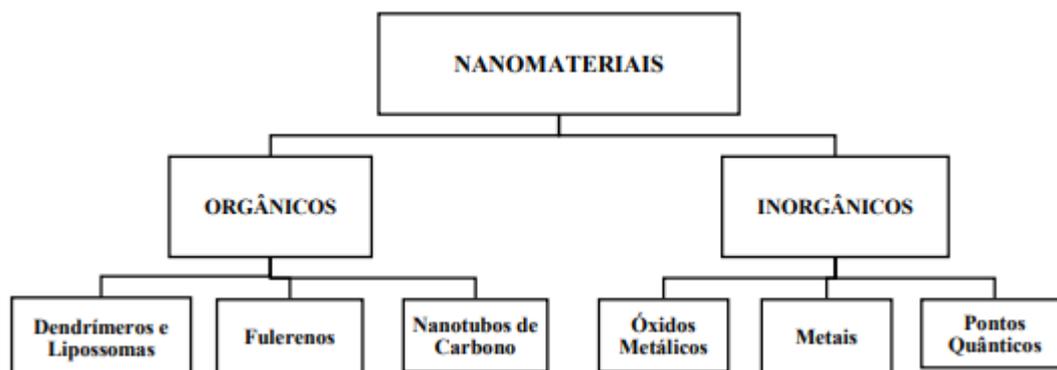
funcionais em escala nanométrica para aplicações em projetos tecnológicos, na caracterização de fenômenos físicos, químicos e biológicos e na produção e aplicação de estruturas com diferentes propriedades (MARQUES, 2014). Já a nanociência compreende os estudos dos fenômenos e propriedades ao manipular materiais em escala atômica, molecular e macromolecular (PACHECO et al., 2005 apud. CARDIOLI e SALLA, 2015).

Os principais campos de aplicação da nanotecnologia são os campos da nanoeletrônica, da nanobiotecnologia e dos nanomateriais. Os nanomateriais apresentam propriedades novas e diferentes das dos materiais em escala normal. Tal propriedade possui processabilidades e capacidades diferentes (CARDIOLI e SALLA, 2015). No comando de tamanho nanoscópico, existe uma elevada razão área/volume nesses sistemas e materiais fazendo com que uma enorme área superficial esteja disponível para fenômenos de adsorção e reatividade química com o meio envolvente, e é essa elevada proporção de átomos ou moléculas que está na base de novas propriedades óticas, elétricas, mecânicas, magnéticas e químicas (MARQUES, 2014). O objetivo dos nanomateriais pode ser dito como o controle de forma sistemática e com precisão da morfologia das substâncias e partículas nanoestruturadas e suas propriedades (FORTUNATO, 2005 apud. CARDIOLI e SALLA, 2015). Com isso, os nanomateriais são organizados em várias dimensões (1D, 2D e 3D) para serem aplicados na construção de nanopartículas, de nanocristais, de nanotubos, nanofibras, nanofios, nanofitas, nanocápsulas, biosensores, entre outros revolucionando a indústria com materiais cada vez mais eficientes (MARQUES, 2014; CARDIOLI e SALLA, 2015).

Existem, basicamente, dois processos para a obtenção de um nanomaterial, ou seja, para a construção de cada nanobloco a ser posicionado de cada vez (MARQUES, 2014). Um deles é o *top-down* (do maior para o menor), que são processos físicos, que fazem o uso de um processo a seco com luz para fazer gravações de padrões, usa litografia e também ablação para produzir nanomateriais e nanodispositivos (MARCONE, 2015; MARQUES, 2014). O outro é chamado de *bottom-up* (do menor para maior), que são processos químicos, caracterizados pela auto-organização do sistema por meio de átomos e moléculas no sentido da estabilidade, faz uso de solventes em sínteses com métodos químicos, físicos ou biológicos para obter o nanomaterial de interesse (ŞENGÜL et al., 2008; TOMA, 2004; ABDI, 2010; MONGE, 2010 apud. MARCONE, 2015).

Os nanomateriais são classificados conforme suas propriedades físicas e químicas, em orgânicos e inorgânicos, como mostra o quadro abaixo (MARCONE, 2015).

Figura 4 - Classificação dos nanomateriais.



Fonte: Adaptado de Peralta-Vide *et al.* (2011) apud. Marccone (2015).

2.3.1 Nanomateriais inorgânicos

Os nanomateriais inorgânicos compreendem uma classe de materiais que estão ganhando cada vez mais destaque na ciência, e decorrente disso o número de suas aplicações na indústria crescem. De acordo com o Guia para a Indústria SUDOE, 2014, os metais, ligas e óxidos fazem parte dessa classe, onde o tungstênio está inserido. As aplicações industriais vão desde a produção de dispositivos e sistemas multifuncionais para análises químicas até a produção de micropeças e tratamentos de superfícies metálicas. O vasto campo de aplicações futuras relevantes para a indústria compreendem áreas da construção, da eletrônica, da catálise, da transformação e armazenamento de energia, do meio ambiente, da saúde e da tecnologia da informação (SUDOE, 2014).

As primeiras nanopartículas de materiais semicondutores, como os óxidos metálicos, surgiram na década de 80 para pesquisas. Na época, o conceito de nanociência estava em crescente desenvolvimento, e as nanopartículas eram denominadas por partículas coloidais (FREITAS, 2009 apud. STEIGERWALD *et al.*, 1988, FREITAS, 2009 apud. EKIMOV *et al.*, 1985; ROSSETTI *et al.*, 1983; HENGLEIN, 1989).

As manipulações que podem ser feitas nas propriedades físicas dos semicondutores quando estes passam para a escala nanométrica, através do controle de tamanho e morfologia, é o que tem chamado a atenção da ciência para sintetizar novos materiais (CARNEIRO, 2012). Visto que, nanopartículas aplicadas como cargas

apresentam diferentes propriedades em relação às partículas macrocristalinas, mesmo sendo similares quimicamente (ESTEVEZ; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004).

Quando o tamanho de uma partícula é reduzida ao ponto de modificar a sua estrutura eletrônica, ocorre o que se chama de efeito quântico de tamanho, onde os estados eletrônicos de condução, que ocupam níveis de energia contínua, passam a ocupar níveis discretos de energia (ALIVISATOS, 1996). Esse fenômeno é o que explica a mudança nas propriedades físicas na escala nanométrica, dentre elas estão as propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e estruturais (FREITAS, 2009).

A síntese de materiais como esses devem considerar fatores como o controle do crescimento dos átomos que constituem cada nanopartícula (FREITAS, 2009) de forma a controlar o equilíbrio termodinâmico do sistema em termos de fatores cinéticos (CARNEIRO, 2012 apud. LI *et al.*, 2008; QIU *et al.*, 2011). Com isso, o método de síntese a ser escolhido deve apresentar o controle sobre a distribuição do tamanho de partícula, diminuindo ao máximo os defeitos de superfície. Atualmente existem diferentes formas de síntese para a fabricação de nanomateriais inorgânicos, dentre eles pode-se citar a deposição por laser pulsado e por vapor químico, síntese solvotérmica, método sol-gel e o método hidrotérmico, entre outros (CARNEIRO, 2012).

Em atenção a síntese hidrotérmica, os produtos obtidos deste método tendem a ter tamanho e forma homogêneos, além de uma boa cristalização (BYRAPPÀ e YOSHIMURA, 2001). O mecanismo de reação, basicamente, envolve a dissolução e recristalização dos componentes presentes no meio reacional na presença de um solvente aquoso sob alta pressão e temperatura, em um sistema fechado (BURDA *et al.*, 2005; XIANG *et al.*, 2009; OZIN, ARSENAULT e CADEMARTIRI, 2009). Esse método é vantajoso em relação ao entendimento físico-químico do seu processo, visando compreender a atuação da pressão, temperatura e composição na obtenção das nanopartículas (CARNEIROS, 2012). Entretanto, deve haver uma estabilidade coloidal devido as interações que as nanopartículas fazem umas com as outras em meio líquido, provocando agregação e coagulação de partículas. Isso ocorre pois, o sistema procura minimizar sua energia livre total e assim forças atrativas de Van der Waals entre as nanopartículas são observadas. Dessa forma, a estabilidade coloidal pode ser obtida ao estabilizar a superfície da nanopartícula de forma eletrostática e/ou estérica (KUBO, 2014 apud. MYERS, 1999; SHAW, 1992; NAGARAJAN e HATTON, 2008).

2.3.2 Óxido de Tungstênio Nanoestruturado

O trióxido de tungstênio (WO_3) é um material semicondutor com alta composição sintonizável, baixo custo, não-toxicidade, alta eficiência, inércia química e biocompatibilidade (HILL et al., 2012 apud. ZAHOOR et al., 2019). Esse material tem sido usado para melhorar a atividade fotocatalítica devido sua forte absorção dentro do espectro solar e boa propriedade de transporte (ZHAO et al., 2016; LEI et al., 2017 apud. HATEL e BAITOUL, 2019).

As nanoestruturas de WO_3 vem sendo exploradas e sintetizadas para aplicações em várias áreas, devido a suas propriedades únicas e promissoras, como catálise fotográfica, dispositivos eletrônicos, foto-oxidação, células solares sensibilizadas por corantes, produção de hidrogênio, biossensoriamento e sensoriamento químico (ZAHOOR et al., 2019). Além disso, as nanoestruturas de óxido de tungstênio possuem algumas morfologias e modificações alotrópicas como estruturas tetragonal, monoclínica e ortorrômbica (HATEL e BAITOUL, 2019). Tais morfologias irão depender da abordagem da síntese, pois os precursores utilizados são importantes para definir o tamanho dos poros e as propriedades do nanomaterial (X.L. LI et al., 2003; SALMAOUI et al., 2013 apud. ZAHOOR et al., 2019). As morfologias irão depender também do pH e da temperatura da reação (ZAHOOR et al., 2019).

Atualmente, é conhecido vários processos para a síntese de nanopartículas de óxido de tungstênio como deposição de vapor químico (BRUYÉRE et al., 2009 apud. PALANISAMY e PAZHANIVEL, 2018), método sol-gel (WANG et al., 2009 apud. PALANISAMY e PAZHANIVEL, 2018), método de eletrodeposição (HARIHARAN et al., 2011 apud. PALANISAMY e PAZHANIVEL, 2018), rota hidrotermal (HUIRACHE-ACUNÂ et al., 2009 apud. PALANISAMY e PAZHANIVEL, 2018), acidificação (DEEPA et al., 2008 apud. PALANISAMY e PAZHANIVEL, 2018), método de irradiação de micro-ondas (PHURUANGRAT et al., 2009 apud. PALANISAMY e PAZHANIVEL, 2018), entre outros.

A fabricação de nanotubos inorgânicos, especialmente os nanotubos de óxido de tungstênio 1D, estão sendo estudados devido às propriedades singulares que este tipo de material proporciona. Entretanto, ao utilizar o tungstênio como material de partida, pode haver a formação de nanotubos e também de nanobastões, que é qualificado como inferior no quesito versatilidade ao ser comparado com os

nanotubos. Isso porque, os nanobastões não possuem cavidade, sendo o seu volume interior totalmente preenchido. Por outro lado, é justamente essa característica que proporciona uma maior estabilidade térmica aos nanobastões (VIEIRA, 2008 apud. PATZKE et al., 2002).

Lou e Zeng (2003) demonstraram um método de fabricação hidrotérmico de nanotubos de $W_{18}O_{49}$ monoclinico (1D) utilizando o sal Na_2SO_4 anidro precursor desta morfologia na reação, como alternativa de produção desse material para escala industrial. O estudo concluiu que a utilização desse sal altera a fase hexagonal do WO_3 para a fase monoclinica, podendo as duas fases coexistirem juntas ou apenas a fase 1D, isso depende da quantidade de sal adicionada no meio reacional. De fato, a adição de determinados sais neste tipo de processo podem fazer com que a força iônica do meio seja alterada favorecendo um crescimento cristalográfico para um determinado sentido, é o que demonstra estudos feitos por Siegfried e Choi (2006), Stupp (1997), Sun (2002), Mann (2000), Yang, Coombs e Ozin (1997) (VIEIRA, 2008).

As propriedades estruturais e elétricas das nanoestruturas de tungstato de metal (MWO_4 , onde $M = Sr^{2+}$ ou Ba^{2+} ou Pb^{2+}), vem chamando atenção. Dessa forma, nanoestruturas de WO_3 com metal é uma alternativa promissora para unir propriedades fotofísicas aprimoradas melhores que nanopartículas de óxido de metal individuais. Ademais, o metal tungstato possui características luminescentes e propriedades estruturais importantes para a produção de sensores avançados. Com isso, Palanisamy e Pazhanivel (2018) sintetizaram trióxido de tungstênio (WO_3), tungstatos de metais ($SrWO_4$, Cr_2WO_6), $WO_3/SrWO_4$ e nanocompósitos WO_3/Cr_2WO_6 através da irradiação de micro-ondas em temperatura relativamente baixa, em torno de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Tal experimento resultou na elevada natureza cristalinas dos compostos sintetizados. Além disso, as nanopartículas sintetizadas podem ser usadas em aplicações de LED e sensoriamento devido a região de emissão das amostras, no violeta e no azul (PALANISAMY e PAZHANIVEL, 2018).

Uma aplicação muito importante das nanoestruturas de WO_3 está na remediação de questões ambientais e aplicações de sensoriamento, pois um dos maiores desafios atualmente é desenvolver fotocatalisadores não tóxicos para degradar corantes tóxicos vindos de resíduos industriais que contaminam o meio ambiente. Para mais, as propriedades eletroquímicas dessas nanoestruturas de WO_3 permitem a sua utilização como sensor de gás para o monitoramento de diferentes gases presentes no ambiente e como sensor de pH para o diagnóstico de doenças e exames de processos bioquímicos/biológicos (ZAHOOR et al., 2019).

Zahoor et al. (2019) propôs uma síntese fácil usando metodologia hidrotérmica para sintetizar nanoestruturas de WO_3 multifuncionais com controle de morfologia (controle da quantidade de precursor e do agente direcionador da estrutura) para aplicações ambientais e sensoriais. A síntese demonstrou uma excelente atividade fotocatalítica para a degradação de poluentes orgânicos em águas residuais devido à elevada área superficial e aos intervalos de bandas largas da estrutura monoclinica. Resultou também na eficiência eletrocatalítica para a detecção de H_2O_2 e L-cisteína. Além disso, as nanoestruturas de WO_3 sintetizadas resultaram em uma boa seletividade e alta sensibilidade em curto tempo de resposta e para longos períodos de armazenamento. Logo, essas nanoestruturas são úteis como catalisadores industrial e para fabricação de outros nanodispositivos e eletrodos (ZAHOOR et al., 2019).

A limpeza ambiental de corantes poluentes vem sendo estuda por vários pesquisadores, onde a fotocatalise com nanoestruturas de óxido de tungstênio vem sendo aplicada. Entretanto, a utilização de WO_3 puro não é tão eficiente devido a lenta transferência de carga e rápida recombinação de pares de elétrons fotográficos gerados. Devido a esse problema uma das rotas utilizadas hoje em dia é a modificação do WO_3 através do seu controle morfológico (D. LIU et al., 2014 apud. TIE et al., 2018), criação de heteroestruturas (S. SHARMA et al., 2017; X. MA et al., 2017 apud. TIE et al., 2018), “*doping*” com íons (J. KE et al., 2018 apud. TIE et al., 2018), co-deposição de metais nobres (L.J. ZHANG et al., 2014 apud. TIE et al., 2018), entre outros para aumentar a eficiência fotocatalítica.

Nanopartículas de sulfureto de tungstênio (WS_2) possuem uma estrutura semelhante ao fulereno indicando um ótimo comportamento tribológico (RAPOPORT et al., 2007 apud. KOLÍBAL et al., 2019). Tais partículas são muito usadas para lubrificação como aditivos para óleos, graxas e fluídos no trabalho com metais. Podem estar presentes em compósitos poliméricos para melhorar a estabilidade térmica, resistência e tenacidade à fratura de nanocompósitos aumentando o leque de aplicações (RAPOPORT et al., 2014; REDDY et al., 2011 apud. KOLÍBAL et al., 2019).

A oxidação de nanotubos de sulfeto de tungstênio se dá pela formação de nanofios de óxido invés de um filme fino de óxido. Esse processo é parecido com o crescimento de nanofios $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ao oxidar o metal de tungstênio (KOLÍBAL et al., 2019). Baseado nisso, Kolíbal et al. (2019) estudou melhor os mecanismos por trás da formação de nanofios através da oxidação de nanotubos WS_2 . Os resultados indicaram que em temperaturas elevadas na presença de vapor de água em uma

câmara de alto vácuo, os nanofios de óxido de tungstênio são formados na superfície dos nanotubos por redução da fase WO_3 , que foi primeiramente formada nos nanofios de $W_{18}O_{49}$ ao iniciar os sítios de oxidação na forma de protruções. Além disso, uma irradiação por feixe de elétrons pode localizar e aumentar a reação de oxidação para permitir o crescimento sob demanda de nanofios de óxido de tungstênio. Tal mecanismo é atraente para a prototipagem de dispositivos nanofotônicos. (KOLÍBAL et al., 2019).

Os catalisadores nanométricos são importantes para as sínteses de compostos orgânicos moleculares e nanomateriais com estruturas específicas. O design, a composição e a estrutura do catalisador é fundamental para reações estruturalmente relevantes, pois tais parâmetros conferem um controle sobre a estrutura dos produtos através de efeitos geométricos e eletrônicos (YANG et al., 2019).

Os catalisadores bimetálicos são caracterizados por compostos intermetálicos em ligas de solução heterogêneas ou homogêneas e estão sendo muito utilizados na síntese de nanomateriais de carbono, onde ocorre deposição química a vapor (CVD). Os compostos intermetálicos baseados em tungstênio como o Co_7W_6 , podem ser utilizados como catalisadores bimetálicos para proporcionar o crescimento controlado de nanotubos de carbono de paredes simples, pois apresentam composições bem definidas, estruturas cristalinas, alto ponto de fusão e arranjos atômicos exclusivos (YANG et al., 2019).

Yang et al. (2019) mostrou a estabilidade estrutural e química dos nanocristais intermetálicos de Co_7W_6 como catalisadores em altas temperaturas e em diferentes ambientes reativos (CH_4 , CO e H_2) *in situ* e *ex situ* através de microscopia eletrônica de transmissão junto com espectroscopia de absorção de raios-X. Os resultados foram positivos. Houve o crescimento de nanotubos de carbono de paredes simples com identificação de quiralidade. Além disso, os resultados mostraram que esse tipo de catalisador pode ser usado em várias reações diferentes, como na formação de hidrocarbonetos e na hidrogenação de aldeídos. Logo, esse estudo abriu caminhos para a projeção de catalisadores específicos em estrutura na escala atômica (YANG et al., 2019).

2.4 Compósitos Poliméricos

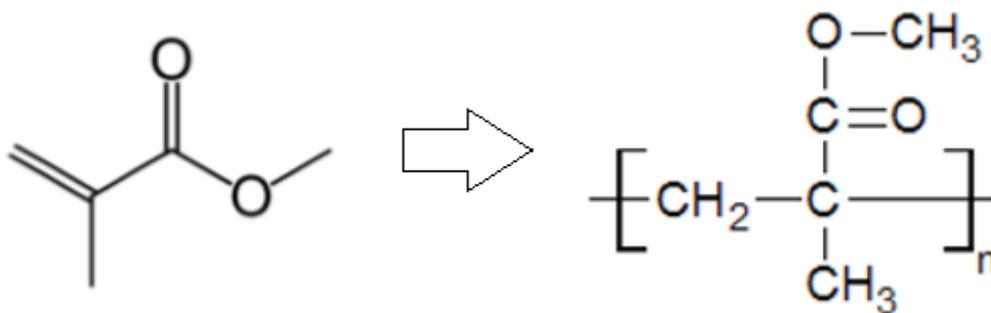
A polimerização, basicamente, é o processo no qual a união sucessiva de várias moléculas pequenas, chamadas de monômeros, reagem e formam moléculas combinadas de tamanho maior, conhecido como cadeia de polímeros (FERNANDES; LONA, 2004).

Diferentes polímeros sintéticos derivados de diferentes compostos químicos foram descobertos nos últimos 100 anos e são aplicados como matéria-prima em diversos ramos da indústria, devido às suas propriedades mecânicas, óticas, físicas, elétricas, etc. (FERNANDES; LONA, 2004). A forma como um polímero é obtido com propriedades específicas depende do seu mecanismo de reação. Hoje, a ciência dispõe de um grande número de mecanismos para o processo de polimerização, que deverão ser escolhidos conforme alguns parâmetros como a arquitetura macromolecular, o perfil do reator, a natureza do monômero e também dos reagentes (MACHADO *et al.*, 2007).

Dentre os diversos tipos de polimerização, a atenção será reduzida para a polimerização em massa, também chamada de polimerização *bulk*. É um método considerado simples e vantajoso por resultar em polímeros com alto grau de pureza e conversão. O processo normalmente ocorre em batelada e não há a necessidade de adição de reagentes. Basicamente, o meio reacional é composto por um monômero e um iniciador sob aquecimento, onde deve-se controlar a temperatura devido à viscosidade do meio que aumenta gradualmente durante a reação (FERNANDES; LONA, 2004).

Um exemplo de polimerização utilizando o método acima é a formação do polímero poli(metacrilato de metila) (PMMA). Ocorre uma reação de poliadição do monômero metacrilato de metila (MMA), onde os radicais livres do monômero se ligam formando uma cadeia polimérica em crescimento (MARIA, 2015). O PMMA possui características como moldabilidade e resistência ao intemperismo, conferindo-o uma boa qualidade superficial e resistência. Além disso, ele possui propriedades óticas e proteção contra radiação ultravioleta (MEDEIROS, 2010 apud. BRYDSON, 1999).

Figura 5 - Monômero MMA e seu Polímero PMMA, respectivamente.



Fonte: Maria, 2015.

As propriedades mecânicas estão diretamente ligadas ao controle de temperatura, uma vez que, na condição de alta temperatura danos são causados nessa propriedade. Dessa forma, o PMMA não é um material compatível com essa condição. Baseado nesse fato, alternativas estão sendo propostas para melhorar a estabilidade térmica, inflamabilidade e resistência à temperaturas elevadas aplicando um reforço na matriz polimérica (MEDEIROS, 2010). Pode-se citar como exemplos, a introdução de nanopartículas inorgânicas, de cerâmicas e de nanotubos de carbono no polímero, formando um material mais resistente e reforçado sem perda de transparência e de outras propriedades (MEDEIROS, 2010 apud. ETIENNE, et al., 2007; KASHIWAGI, et al., 2003; OKAMOTO, et al., 2000; LEE, et al., 1996).

Um compósito polimérico é formado ao reforçar uma matriz polimérica com outro componente. A multifuncionalidade conferida aos compósitos é a sua principal diferença ao comparar com materiais de componentes isolados. Pesquisas científicas estão chamando a atenção para a inclusão de cargas através de materiais inorgânicos no reforço de polímeros orgânicos, principalmente de nanopartículas inorgânicas, para promover alterações nas propriedades mecânicas e térmicas (KÜHN, 2015 apud. WEN, 2012; ROUSSEAU, 2011). O grau de dispersão das cargas sobre a matriz polimérica e a relação matriz-carga são dois parâmetros importantes e que devem ser compreendidos por afetarem diretamente as propriedades que se quer atingir (KÜHN, 2015).

O dióxido de titânio e o óxido de tungstênio são exemplos de materiais inorgânicos inseridos em matrizes poliméricas (KÜHN, 2015; VIEIRA, 2008). O WO_3 vem demonstrando grande potencial e provocando interesse tecnológico uma vez que, quando inserido em matrizes poliméricas possui a capacidade de formar

compósitos polímeros condutores sólidos e assim abrange propriedades específicas requeridas na fabricação de baterias de alta intensidade de energia, de células fotoelétricas, de células combustíveis e de janelas inteligentes (MARIA, 2015). Maria (2015) realizou um estudo demonstrando a caracterização de filmes finos de PMMA com poli(etileno glicol) em forma de blenda com a inserção de tungstato de sódio diidratado. Dentre os diversos produtos e resultados que a autora obteve, em especial, a inserção do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no PMMA puro serviu de grande base para os resultados obtidos neste trabalho.

3 Metodologia Experimental

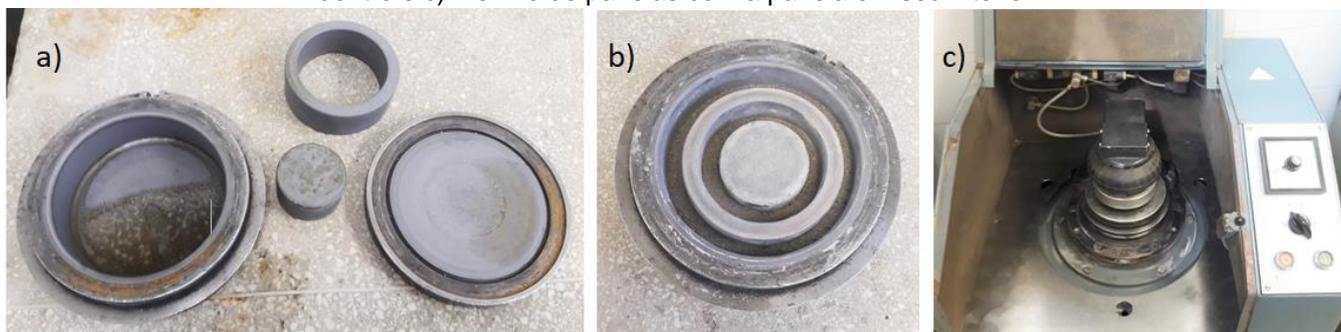
3.1 Processo de Lixiviação da scheelita

3.1.1 Beneficiamento

A scheelita utilizada neste experimento é natural da Mina Brejuí, localizada na cidade de Currais Novos no Rio Grande do Norte/Brasil, fornecida por Mineração Tomaz Salustino S/A.

A primeira etapa no processo de lixiviação consiste no beneficiamento do minério scheelita, que compreendeu em pulverizar 5 kg do material utilizando o Moinho de panelas (Herzog, modelo HSM). Tal procedimento foi feito em batelada, onde uma quantidade de scheelita, coerente com o tamanho da panela de carbeto de tungstênio é colocada em seu interior. A panela então, é inserida no interior do equipamento para a pulverização durante 3 minutos.

Figura 6 - Foto ilustrativa de a) peças soltas da panela de carbeto de tungstênio, b) panela pronta com minério dentro e c) moinho de panelas com a panela em seu interior.



Fonte: Autoria própria.

O tamanho das partículas do minério pulverizado será importante durante e após o processo de lixiviação. Quanto menor for o diâmetro das partículas, melhores serão os resultados na síntese das partículas de óxido de tungstênio, podendo obtê-las na escala nano.

Dessa forma, em seguida a pulverização, o concentrado de scheelita foi separado e classificado através de uma peneira Tyler de 200 mesh, usada em análises granulométricas. O sistema foi montado de acordo com a Figura 7, a peneira de classificação sobre o prato de coleta de finos em um agitador de peneiras. A vibração ocorreu por aproximadamente 10 minutos e a maioria do concentrado de scheelita

passou pela malha da peneira e foram classificadas com diâmetro menor que 75 μm . Uma fração mínima ficou retida e não será utilizada na lixiviação.

Figura 7 - Foto ilustrativa do sistema de classificação das partículas pulverizadas de scheelita.



Fonte: Autoria própria

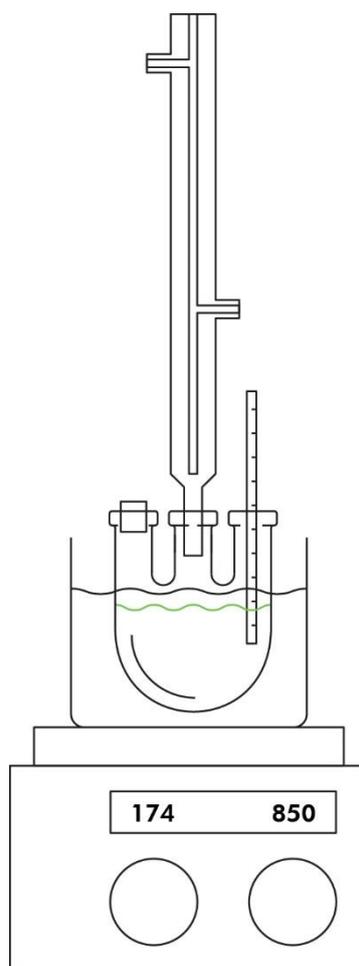
As partículas de scheelita foram então, analisadas por DRX e MEV.

3.1.2 Lixiviação da scheelita

A lixiviação seguiu a forma clássica nesse procedimento para obter ácido túngstico na forma sólida, utilizando ácido clorídrico (Merck 37%) como solvente, de acordo com a equação química (1).

O sistema foi como mostrado na Figura 8, onde um balão de três bocas com capacidade volumétrica de 250 mL, em banho de óleo quente, está junto de um condensador de vidro com fluxo de água gelada para evitar a evaporação do solvente. Em uma das bocas laterais do balão é colocado um termômetro para o controle da temperatura em meio reacional. O sistema é mantido fechado durante a reação.

Figura 8 - Representação ilustrativa do sistema experimental para a lixiviação.



Fonte: Autoria própria.

As condições de reação foram analisadas e escolhidas levando em conta as variáveis que apontam melhores resultados, de acordo com a literatura, na conversão da scheelita em ácido tungstico. Os parâmetros: concentração de HCl, temperatura e tempo formam esse conjunto de variáveis que melhoram o rendimento da reação e foram fixados em 2 mol.L^{-1} , $85 \text{ }^\circ\text{C}$ e 4 horas, respectivamente.

Sabendo disso, foi adicionado 150 mL de HCl 2 mol.L^{-1} no interior do balão de três bocas, que foi aquecido até atingir a temperatura de $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, foi acrescentado 10 g do concentrado de scheelita pulverizado. A reação ocorreu por 4 horas com agitação magnética constante de 850 rpm. O produto, H_2WO_4 , foi filtrado a vácuo e seguiu para secagem em estufa sob temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Já o sobrenadante, CaCl_2 , foi separado para posterior determinação do seu teor de cálcio através da titulação com EDTA.

As partículas formadas de ácido tungstico seguiram para as análises de DRX e MEV.

3.1.3 Titulação do Cloreto de Cálcio

Essa etapa do procedimento é importante para determinar a quantidade de cálcio contida no sobrenadante da reação de lixiviação. Dessa forma, é possível estimar a conversão da scheelita para o ácido túngstico.

Essa análise foi feita através do método da titulação de complexação, utilizando EDTA ($0,025 \text{ mol.L}^{-1}$) como titulante e murexida (1%) como indicador. O sistema experimental é composto por uma bureta e por um frasco de erlenmeyer.

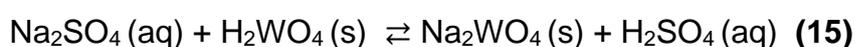
Devido à alta acidez do concentrado, foi preciso ajustá-lo até um $\text{pH}=12$ para a determinação com o indicador murexida que opera em pH básico. Assim sendo, 1 mL do concentrado foi diluído em um balão volumétrico de 250 ml. Desse balão foi pego uma alíquota de 50 mL, transferindo-a para o frasco erlenmeyer. Em seguida, ocorreu o ajuste adicionando 0,5 mL de NaOH (4 mol.L^{-1}) e por fim foi adicionado cerca de 0,03 g de murexida (1%). A mistura seguiu para a titulação com EDTA ($0,025 \text{ mol.L}^{-1}$) até a viragem da cor rosa para roxo. O volume gasto de EDTA foi anotado para o cálculo da massa de cálcio presente no sobrenadante e também foi utilizado a equação química (14).



3.2 Obtenção de Partículas de Óxido de Tungstênio

A fabricação de nanopartículas de óxido de tungstênio seguiram o método hidrotérmico proposto por Lou e Zeng (2003).

Para a realização do experimento, foi utilizado o ácido túngstico preparado na etapa anterior (Seção 3.1) e sulfato de sódio anidro (99%) como dirigente estrutural. A quantidade de Na_2SO_4 e de H_2WO_4 utilizada baseou-se na estequiometria da equação química (15). Além disso, o procedimento requer uso de teflon, autoclave de aço inox e estufa. Pois, o meio reacional em alta temperatura, fechado e sob pressão é o responsável por favorecer a formação do óxido de tungstênio $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$.

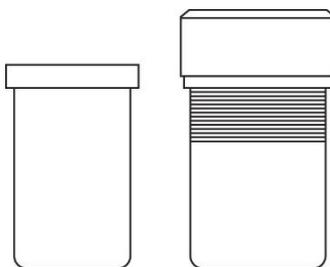


Dessa forma, foram feitos três experimentos diferentes para verificar, entre eles, o melhor resultado da formação das nanopartículas de óxido de tungstênio, mudando as condições de reação como as quantidades dos reagentes e a temperatura do meio reacional.

Assim, o primeiro experimento (**condição 1**) prosseguiu da seguinte forma: em um béquer de 150 mL foram adicionados a quantidade 1:1 de H_2WO_4 e Na_2SO_4 , respectivamente, diluídos em 125 mL de água deionizada sob agitação magnética por um período de 30 minutos à temperatura ambiente. A mistura seguiu para um recipiente de teflon com capacidade volumétrica de 250 mL e em seguida colocado dentro da autoclave (Figura 9) aquecida a 180 °C por 24 horas.

Para o segundo experimento (**condição 2**), variou-se apenas a temperatura de reação de 180 °C para 200 °C utilizando as mesmas quantidades de reagentes 1:1. Já para o terceiro experimento (**condição 3**), variou-se a quantidade de reagentes de 1:1 para 1:5 de H_2WO_4 e Na_2SO_4 , respectivamente, utilizando a temperatura de 180 °C.

Figura 9 - Representação ilustrativa do copo de Teflon e Autoclave.



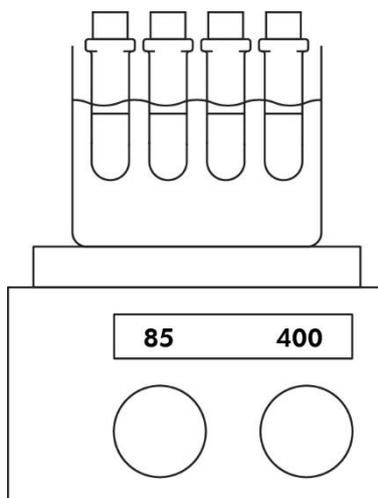
Fonte: Autoria própria.

As partículas de óxido de tungstênio formadas foram lavadas com água destilada e separadas do sobrenadante por centrifugação e seguiram para secagem com etanol em estufa à 60 °C. As partículas secas foram analisadas por DRX.

3.3 Processo de Polimerização

Para a última parte de procedimentos deste trabalho, foi escolhido realizar o método de polimerização em massa com as partículas resultantes do óxido de tungstênio. Para isso, o monômero metacrilato de metila MMA (99%) foi utilizado juntamente com o iniciador peróxido de benzoíla (BPO) (72 - 77%) na reação. O sistema foi montado conforme a Figura 10, onde quatro tubos de ensaio comportaram o meio reacional em banho de óleo quente sob agitação magnética constante.

Figura 10 - Representação ilustrativa do sistema experimental para a Polimerização em massa.



Fonte: Autoria própria.

Primeiramente, em cada tubo de ensaio, é adicionado 0,25 g do material de partida, valor de 5% em relação ao MMA. Sendo este material o ácido túngstico, e as diferentes partículas de óxido de tungstênio preparadas anteriormente (Seções 3.1 ou 3.2). Posteriormente, é adicionado o BPO, cerca de 6% em relação a massa de MMA que foi de 5 g, adicionada logo em seguida. A mistura é aquecida até 80 °C por 24 h para a formação dos polímeros. Depois deste período, o polímero em forma de bloco foi retirado do tubo de ensaio com a ajuda da acetona (99,5%). Após a secagem do solvente, o polímero foi macerado em um almofariz para as análises de DRX e TG.

3.4 Caracterizações

3.4.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por difração de Raios X utilizando-se um difratômetro modelo Ultima IV da marca Rigaku com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,54059$, voltagem de 35 kV e amperagem de 15 mA. A faixa de varredura para os ângulos de Bragg (2θ) foi de $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com incremento de $0,01^\circ$ e velocidade angular de $4^\circ/\text{min}$.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas de scheelita e Ácido Túngstico foram determinadas através de microscopia eletrônica de varredura em um equipamento Jeol, modelo JSM-7001F (Tóquio, Japão), operando com um feixe de elétrons de 15 keV. As partículas foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro, depositados pelo processo de *sputtering*.

3.4.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica dos compósitos poliméricos foram avaliadas através de análises termogravimétricas (TG) com o auxílio de uma termobalança Shimadzu modelo TA-60WS (Tóquio, Japão) a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises foram realizadas em panela de platina com uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

4 Resultados e Discussão

A Figura 11 mostra o resultado da pulverização do minério antes e depois de passar pelo moinho de panelas. Foi obtido um pó fino classificado com diâmetro de $75\ \mu\text{m}$, de acordo com o objetivo desta etapa.

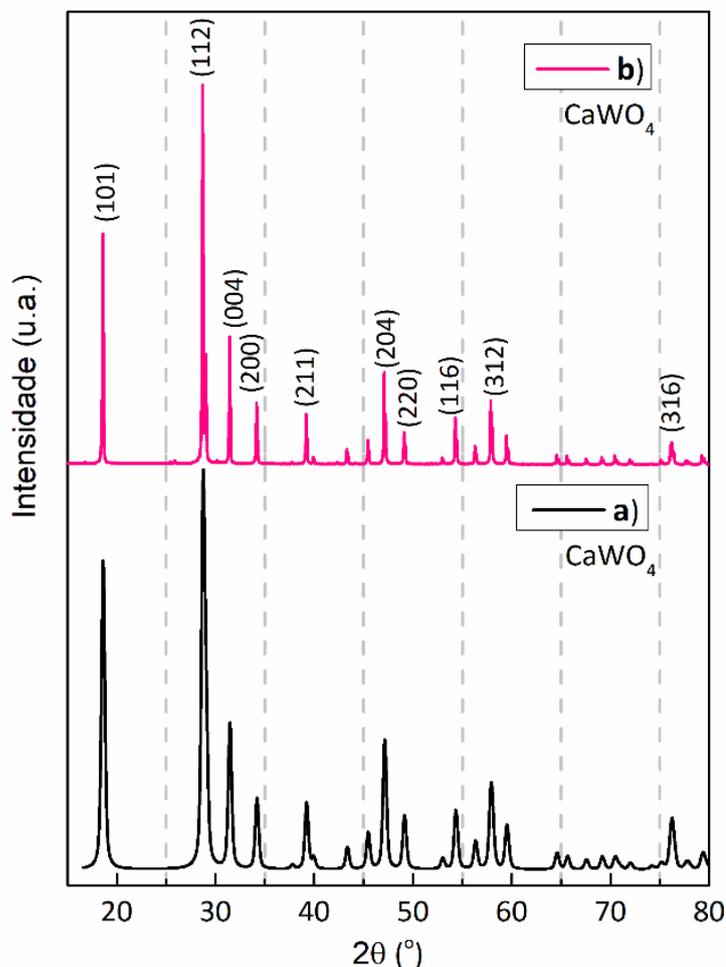
Figura 11 - Foto ilustrativa da scheelita antes e depois do beneficiamento.



Fonte: Autoria própria

O pó foi analisado por DRX. A Figura 12 mostra a comparação dos picos entre a amostra de scheelita com o padrão PDF n.º 41-1431, mostrando que os picos e suas posições combinam entre si.

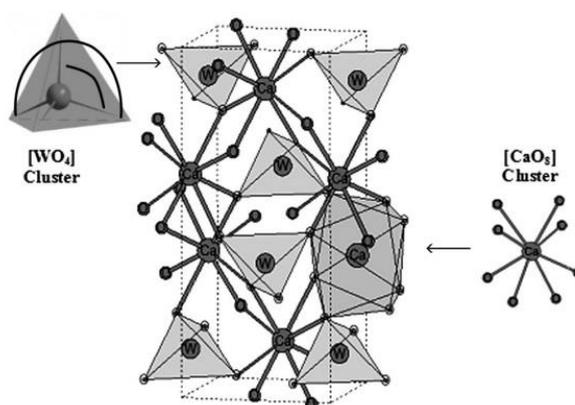
Figura 12 - Comparação entre análises de DRX da scheelita a) padrão e b) amostra.



Fonte: A autoria própria

Dessa forma, a scheelita da mina Brejuí possui um sistema cristalino tetragonal conforme era esperado. A Figura 13 mostra a disposição dos átomos O, Ca e W dentro da estrutura cristalina. O tungstênio está ligado a 4 átomos de oxigênio formando aglomerados tetraédricos enquanto que o cálcio está ligado a 8 átomos formando clusters CaO₈ poliédricos (VIEIRA et al., 2013).

Figura 13 - Representação esquemática do sistema cristalino da scheelita tetragonal.



Fonte: Vieira, 2013.

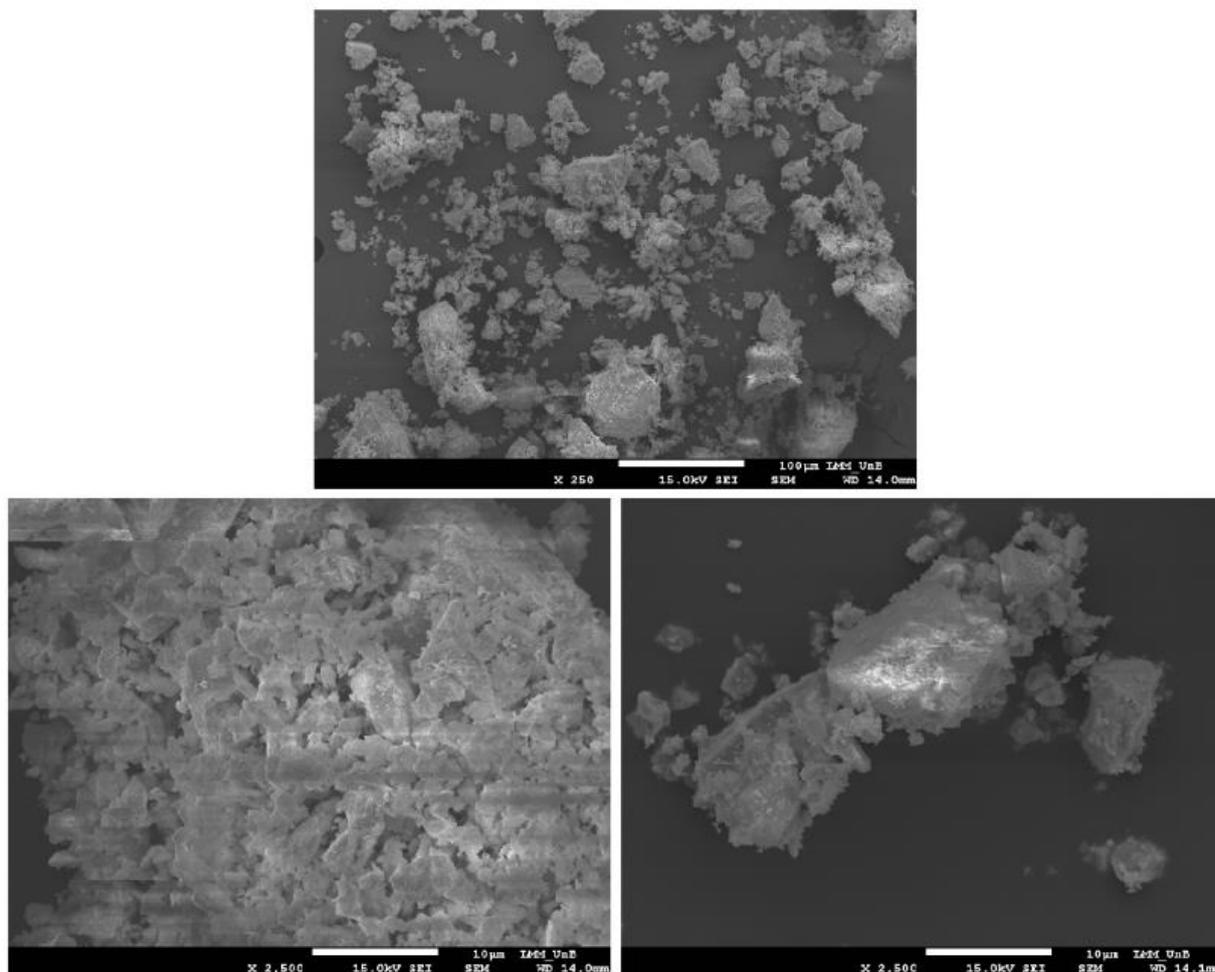
Os picos nítidos e largura fina da análise de DRX também demonstram que a amostra é bem cristalina. Assim sendo, foi possível calcular o tamanho do cristalito aplicando a fórmula de Debye-Scherrer, equação matemática (16), ao usar os parâmetros correspondentes do pico (112). O resultado foi um tamanho de 59,3 nm para o arranjo estrutural da scheelita pulverizada.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (16)$$

Onde, D é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética usada para difração, θ é o ângulo de difração, β é a largura a meia altura da altura do pico de difração de maior intensidade e K é a constante de Scherrer, normalmente considera-se 0,9 como seu valor. Os valores de θ e β são referentes ao pico de maior intensidade.

A morfologia desses grãos pode ser analisada pela Figura 14. As partículas do pó estão altamente agregadas umas com as outras formando blocos compactados e maciços de diferentes tamanhos sem uma morfologia específica.

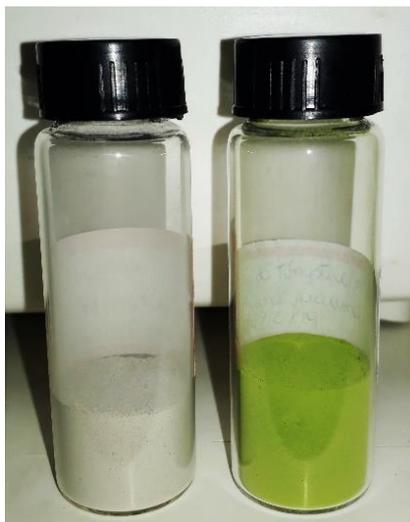
Figura 14 - MEV das partículas pulverizadas da amostra de scheelita.



Fonte: Autoria própria

A amostra de scheelita passou pela lixiviação com o intuito de convertê-la em ácido túngstico (H_2WO_4), referente ao trióxido de tungstênio monohidratado. Durante a lixiviação, ocorreu uma mudança de coloração do meio reacional de cinza (cor característica da scheelita) para verde em torno de 30 minutos. Ao final da reação (4 h), obteve-se um pó esverdeado, um indicativo de que uma transformação química ocorreu. A Figura 15 mostra a cor do pó antes e depois do processo. Isso também indica a propriedade ótica que o óxido de tungstênio possui. Ao passar por um tratamento térmico e consequente mudança de fase, ocorre uma resposta fotoluminescente do óxido. Para o ácido túngstico, a emissão é na região das cores amarelo ao verde (PIMENTA, 2015).

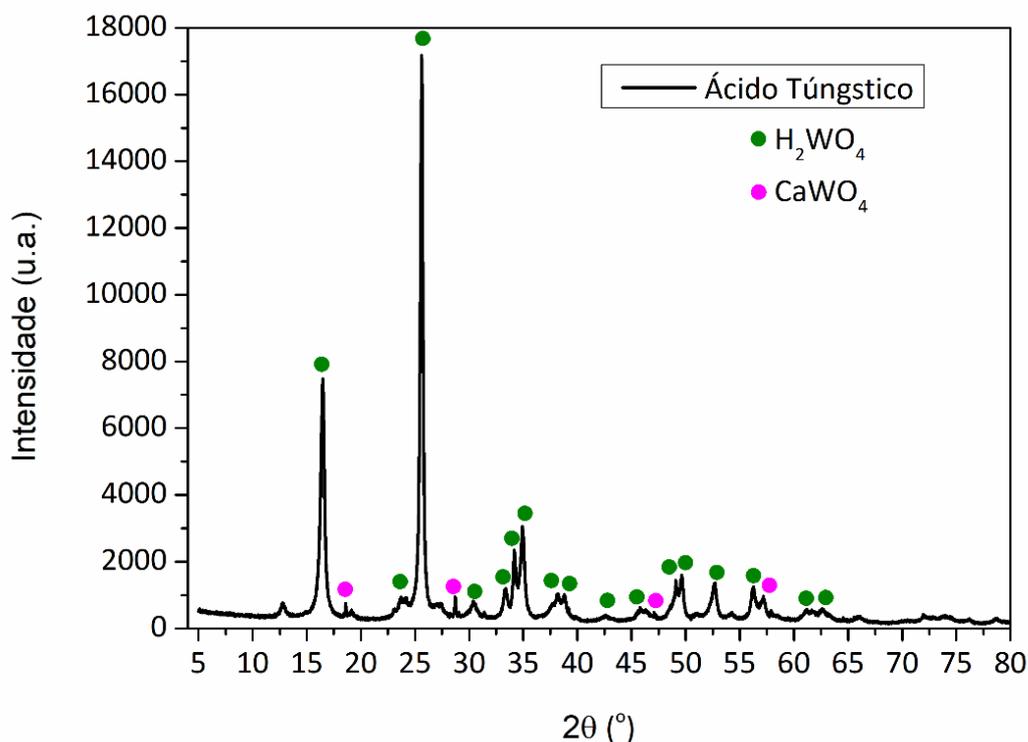
Figura 15 - Foto ilustrativa do pó da scheelita e do ácido túngstico, respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

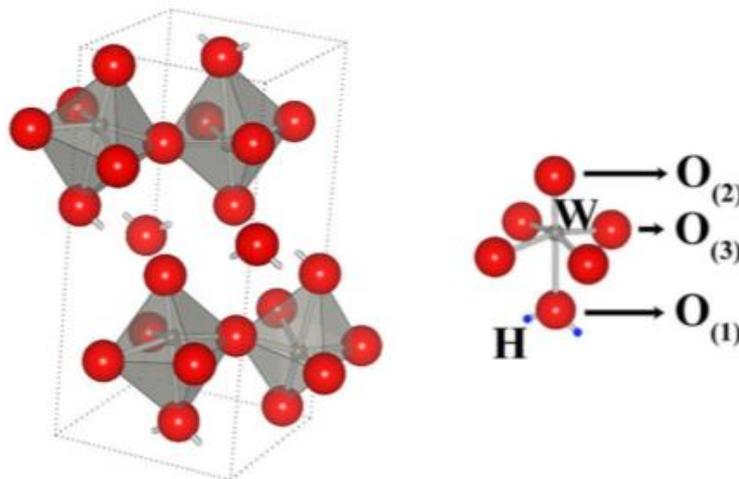
De fato, ao comparar o resultado da análise de DRX da amostra lixiviada com o padrão PDF n.º 84-886, os picos combinaram um a um como mostra a Figura 16 comprovando a formação do ácido túngstico na fase ortorrômbica (Figura 17) que foi favorecida pela temperatura usada durante a reação, 85 °C. Essa análise também demonstrou que a amostra é bem cristalina, devido aos seus picos nítidos e intensos.

Figura 16 - DRX do ácido túngstico sintetizado.



Fonte: Autoria própria.

Figura 17 - Representação esquemática da célula unitária H_2WO_4 na fase ortorrômbica.



Fonte: Ahmadi *et al.* (2014).

Pode-se observar no DRX (Figura 16) que alguns poucos picos de baixa intensidade ainda são referentes aos picos da scheelita, baseados no cartão PDF n.º 41-1431. Com isso, foi realizado um procedimento com o intuito de analisar a presença de cálcio, proveniente da scheelita na amostra. Sabe-se que, para melhores rendimentos de conversão, a presença de cálcio no ácido túngstico deve ser a mínima possível. Baseado na equação química (1), a quantidade utilizada da amostra de scheelita pulverizada para a lixiviação foi de 10 g, já a massa de ácido túngstico formado foi de aproximadamente 8,0 g. Espera-se então, que a quantidade de cálcio no concentrado seja em torno de 2 g para uma conversão de 100%. Assim sendo, o volume gasto de EDTA no procedimento de titulação foi de 2,4 mL e o cálculo da massa de Ca^{2+} utilizou as equações (17) e (18) abaixo:

$$m_{Ca^{2+}} = C_{EDTA} V_{gasto\ de\ EDTA} MM_{CaCl_2} F_d \quad (17)$$

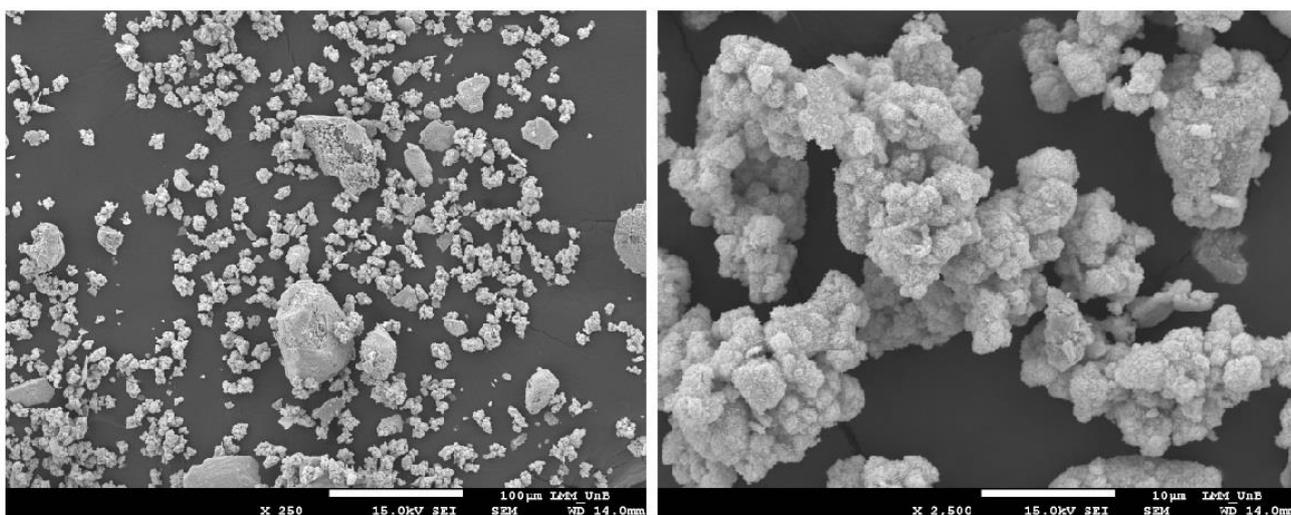
Onde, C_{EDTA} é a concentração de EDTA e F_d é o fator de diluição dado por:

$$F_d = \frac{\text{Volume do balão volumétrico}}{\text{Volume da amostra}} \quad (18)$$

Utilizando os valores informados na metodologia experimental, a massa de cálcio no concentrado de $CaCl_2$ encontrada foi de 0,6 g. Esse valor demonstra que a quantidade de Ca^{2+} presente no ácido túngstico é de 17,5%, valor dentro do esperado, pois a lixiviação ácida não é o melhor método quando se quer uma conversão máxima.

O tamanho encontrado do cristalito do ácido, baseado no pico de maior intensidade ($2\theta = 25,60^\circ$) do DRX e na equação de Debye-Sherrer foi de 26,9 nm, o que mostra que formaram-se partículas de ácido tungstico menores que as da scheelita. Além disso, segundo a Figura 18 e, em comparação com o material de partida, as partículas do ácido parecem estar mais dispersas e menos aglomeradas, mas ainda sim havendo um agrupamento entre elas que, entretanto, tendem a um formato mais definido que o pó da scheelita.

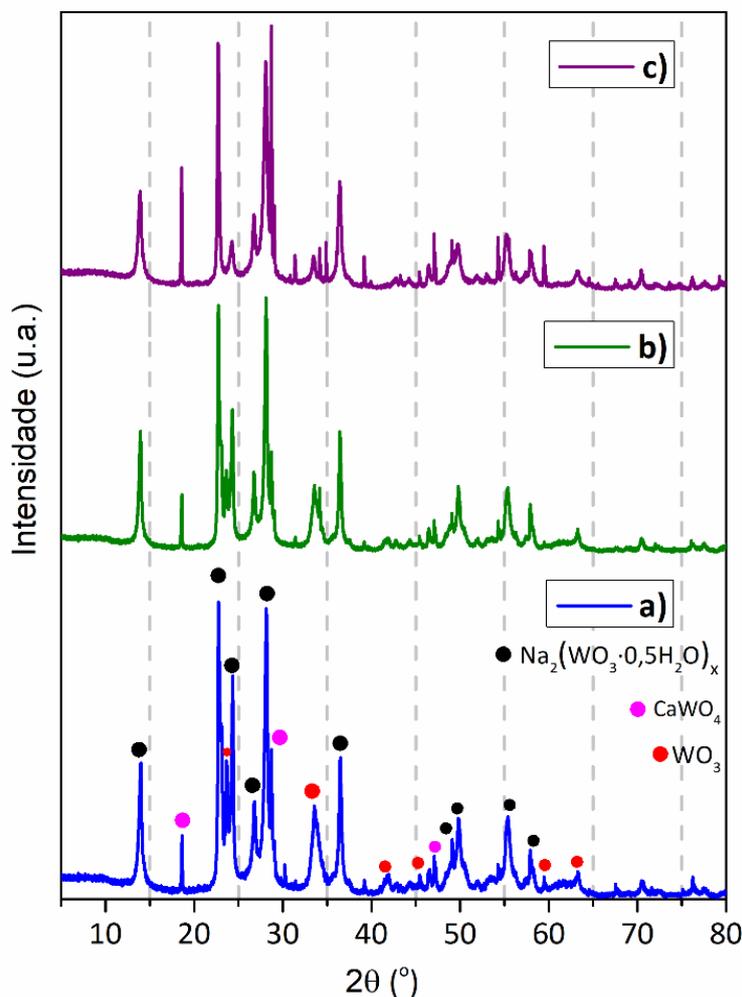
Figura 18 - MEV das partículas sintetizadas de H_2WO_4 .



Fonte: Autoria própria.

A etapa seguinte deste trabalho teve como objetivo fabricar nanopartículas de óxido de tungstênio, mais precisamente $W_{18}O_{49}$, baseando-se em procedimentos hidrotérmicos da literatura (LOU e ZENG, 2013). Entretanto, de acordo com a Figura 19 que mostra o resultado para o DRX das três amostras sintetizadas com parâmetros diferentes a partir do ácido tungstico, o resultado obtido comprovou-se discordante do esperado. Para as três sínteses feitas nas condições 1, 2 e 3 foi comparado pico a pico com os cartões PDF n.º 32-1395 e PDF n.º 17-616 referentes ao WO_3 triclinico e ao sal $Na_2(WO_3 \cdot 0,5H_2O)_x$, respectivamente. Ademais, foi observado a presença de Ca_2WO_4 em alguns picos. A formação das partículas de sal $Na_2(WO_3 \cdot 0,5H_2O)_x$ pode ter sido favorecida pela lavagem insuficiente no final do procedimento, pois essa etapa é feita justamente para retirar o sódio do produto final. À vista disso, fazendo uma lavagem adequada é possível supor que a formação do óxido de tungstênio $W_{18}O_{49}$ possa ser beneficiada, algo a ser testado em experimentos futuros.

Figura 19 - Comparação das análises de DRX entre a) amostra preparada na condição 1; b) amostra preparada na condição 2 e c) amostra preparada na condição 3.



Fonte: Autoria própria.

Ao comparar as análises para as letras a), b) e c) da Figura 19, pode-se perceber que os padrões entre os picos não obtiveram mudanças significativas entre si. Entre a letra a) e b), apenas variou-se a temperatura, o que não interferiu nos produtos formados. Já entre a) e c), a quantidade de sulfato de sódio aumentou 5x em relação a quantidade de ácido túngstico, fixada em 2 g em todos os três experimentos. Isso pode ter feito com que alguns picos em c) ficassem sutilmente mais altos e deslocados em comparação com os picos dos outros dois experimentos, mas ainda assim os picos são referentes aos mesmos compostos. No entanto, a diferença entre esse sais sintetizados é observada no tamanho médio do cristalito que variou entre eles. Pegando como referência os parâmetros referentes aos picos de maior intensidade da letra a) ($2\theta = 28,13^\circ$), b) ($2\theta = 28,11^\circ$) e c) ($2\theta = 22,72^\circ$) do DRX, o tamanho do cristalito calculado foi de 21,29 nm, 23,12 nm e 142,32 nm,

respectivamente. Logo partículas de $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$ menores que o ácido túngstico foram formadas, porém as partículas do sal da letra c) obtiveram tamanho do cristalito maior que 100 nm resultado da maior quantidade de sulfato de sódio utilizado na reação.

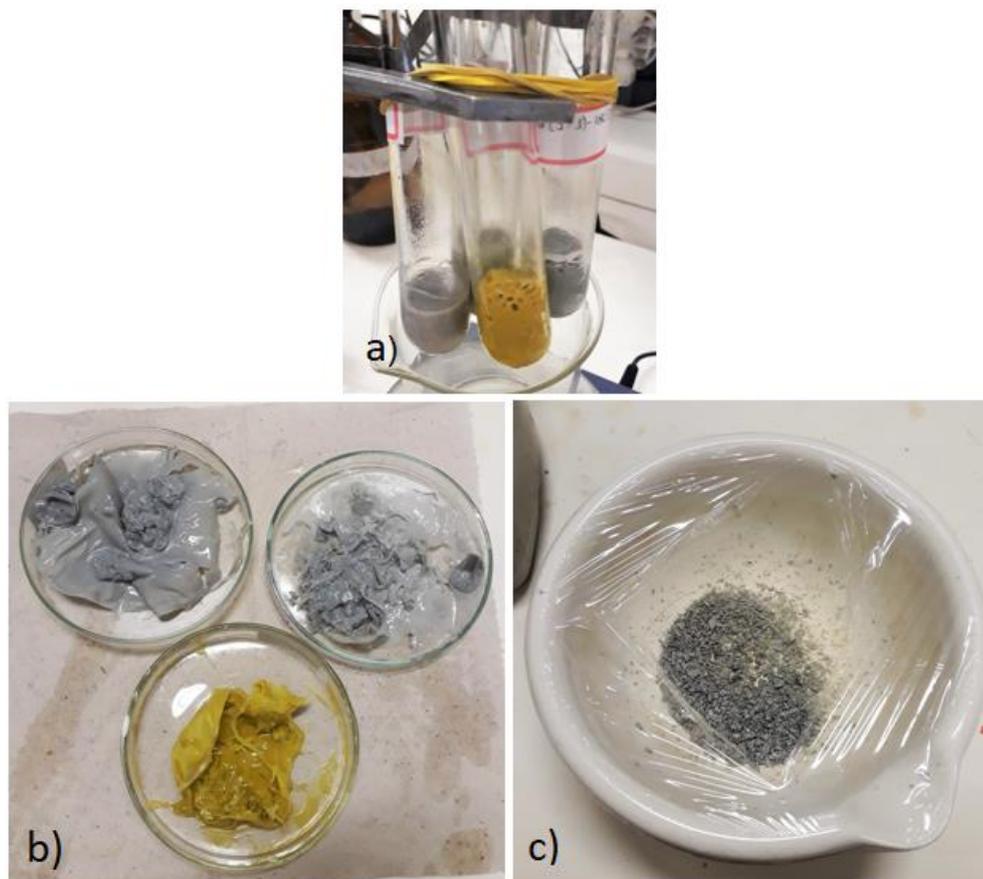
Para verificar mais detalhadamente, a diferença entre essas três sínteses poderiam ser feitas outros tipos de análises, como a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) para uma análise elementar das amostras, e microscopias eletrônicas para investigar a diferença de morfologia e assim entender melhor a influência do sal Na_2WO_4 presente nas sínteses, que foi usado como um precursor estrutural.

Contudo, pela a análise de DRX foi possível ver que, mesmo em proporção menor, o WO_3 está presente na fase triclínica. Ocorreu então, a formação de uma fase diferente da do material precursor da síntese. Sendo assim, o sulfato de sódio pode ter cooperado para o surgimento dessa fase que é estável à temperatura ambiente.

A partir daqui, cabe investigar, até certo ponto neste trabalho, se essas nanopartículas formadas possuem potencial para serem aplicadas como reforço em uma matriz polimérica, formando nanocompósitos através de uma polimerização em massa.

A polimerização em massa foi feita introduzindo separadamente em quatro tubos de ensaio, as três diferentes partículas formadas de $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$, descritas anteriormente, e também o ácido túngstico sintetizado. O meio reacional contendo o monômero e o iniciador reagiu com as partículas formando um bloco polimérico duro no interior dos tubos como mostra a Figura 20a). Porém, não houve a formação do bloco no tubo contendo $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$ sintetizada na condição 3, mesmo após a adição de cerca de 12% de BPO em relação ao metacrilato de metila, que é uma porcentagem consideravelmente alta de iniciador. Isso pode ter ocorrido devido ao iniciador utilizado, que favorece a formação de óxido no meio reacional quando reage com outros óxidos. A causa da não reação é algo que pode ser melhor estudada posteriormente. Assim sendo, em seguida a retirada dos blocos dos tubos por meio da solubilização parcial dos polímeros com a acetona, os polímeros resultantes foram triturados e macerados, Figuras 20b) e 20c).

Figura 20 - Foto ilustrativa de a) bulks poliméricos formados no interior dos tubos, b) Polímeros após a sacagem do solvente e c) Exemplo de maceração aplicado em um dos polímeros formados.

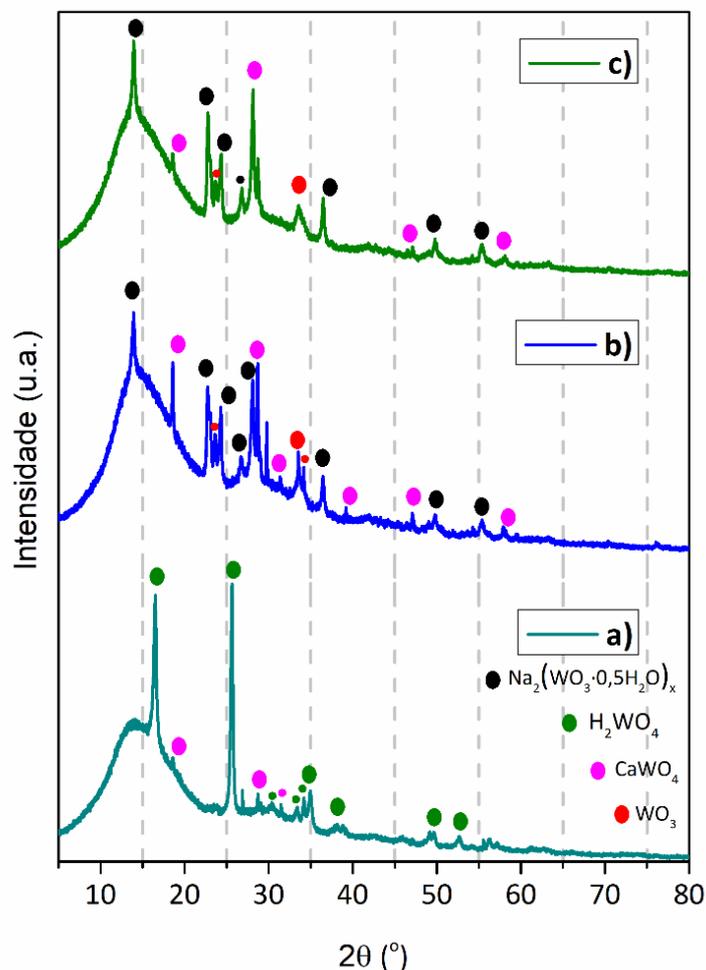


Fonte: Autoria própria.

Através desse procedimento, esperava-se a formação do poli(metacrilato de metila) (PMMA) com as partículas a base de tungstênio inseridas em sua matriz, ou seja, a formação de um compósito polimérico.

A Figura 21 mostra a comparação das amostras de DRX entre os compósitos formados. Pode-se perceber que para cada um deles as correspondentes partículas inorgânicas inseridas aparecem no difratograma com os seus picos bem definidos com base na comparação com seus respectivos padrões. É observado também uma banda larga em torno de $2\theta = 13,3^\circ$ referente ao pico característico do PMMA região amorfa, baseados em registros da literatura (MARIA, 2105) para o DRX do PMMA puro.

Figura 21 - Comparação das análises de DRX entre a) matriz polimérica reforçada com ácido túngstico. b) matriz polimérica reforçada com $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$ condição 1 e c) matriz polimérica reforçada com $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$ condição 2.

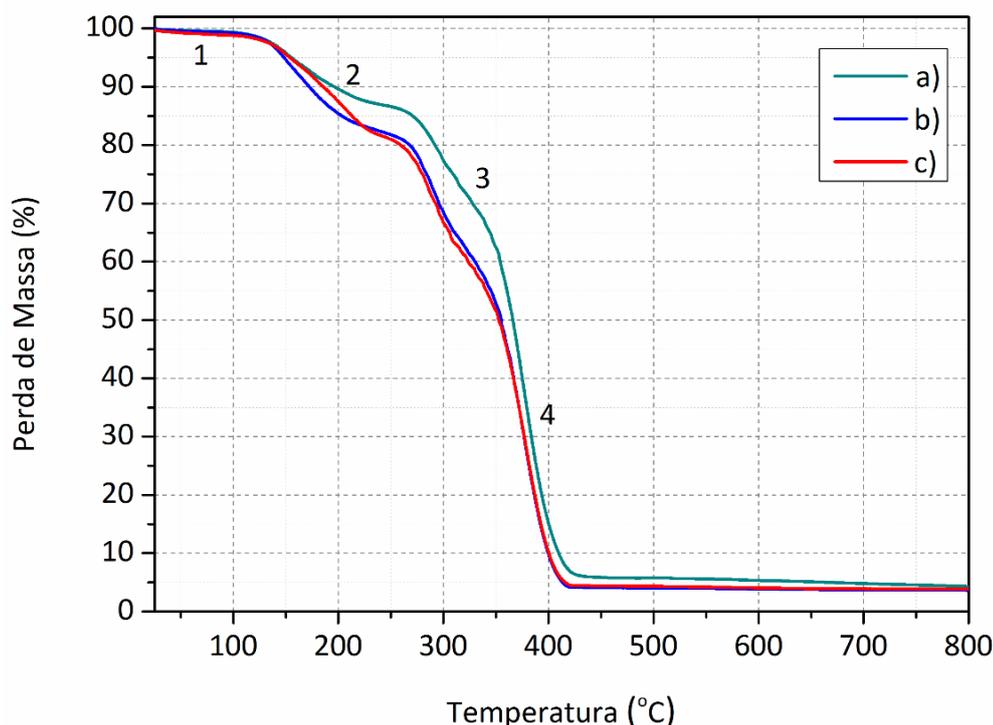


Fonte: Autoria própria.

O cálculo do cristalito foi feito para os picos de maior intensidade de a) ($2\theta = 25,62^\circ$), b) ($2\theta = 28,70^\circ$) e c) ($2\theta = 28,11^\circ$) da análise de DRX resultando em partículas com arranjo estrutural com tamanho médio de 25,1 nm, 38,9 nm e 22,6 nm, nesta ordem. Sabe-se, portanto, que formou compósitos em matriz polimérica PMMA. Esse material deve ser analisado posteriormente por outros tipos de análises como EDX, espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (MET), entre outros métodos para melhor compreensão da interface orgânica-inorgânica e para comprovação da formação do material em escala nanométrica.

Para acrescentar, os compósitos passaram pela análise termogravimétrica para avaliar a estabilidade térmica entre os materiais formados. A Figura 22 mostra as perdas de massa com o aumento da temperatura para cada compósito.

Figura 22 - TG dos compósitos formados com a) ácido túngstico, b) $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$ condição 1 e c) $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$ condição 2.



Fonte: A autora

Observa-se que os materiais obtiveram quatro perdas de massas correspondentes aos números 1, 2, 3 e 4 ilustrados na Figura 22. Sendo as perdas 1, 2 e 3 associadas à parte inorgânica dos compósitos e a perda 4 à parte orgânica. A principal diferença entre as curvas de TG entre os compósitos poliméricos está na perda de massa que varia entre eles, sendo que cada uma delas ocorrem, aproximadamente, na mesma faixa de temperatura para os três materiais.

A primeira perda ocorre na faixa de 25 a 130 °C. Nessa faixa, ocorreu uma perda mássica de aproximadamente 2% para os três materiais, que está atribuída à água adsorvida nas superfícies dos compostos inorgânicos.

A segunda perda mássica ocorre na faixa de 130 a 270 °C, que em a) é de 13% e indica a desidratação do ácido túngstico, que passa a ser óxido de tungstênio. Já em b) e c) corresponde a uma perda mássica de 18% e também está relacionada com a desidratação do sal $\text{Na}_2(\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})_x$.

A terceira perda mássica aparece sutilmente no gráfico na faixa de 270 a 340 °C. Com o aumento da temperatura a formação de óxidos cada vez mais cristalinos são favorecidos. O óxido de tungstênio vai passando por diferentes graus de oxidação conforme a temperatura vai aumentando e assim passando por diferentes fases

cristalinas. Com isso, as perdas mássicas nessa faixa são de 23% em a) e de 30% para b) e c).

Já a quarta perda de massa é referente à faixa de 355 a 420 °C estando relacionada com o final da decomposição térmica da matriz polimérica de natureza amorfa, pois o início da decomposição da parte orgânica já se dá em torno de 170 °C. A perda mássica então na região 4 é de 55% em a) e de 45% em b) e c).

Para uma análise mais completa poderia ter sido feito o TG para o PMMA puro sintetizado nas mesmas condições que foram feitos os compósitos poliméricos para uma adequada comparação entre eles. Mas, comparando com os resultados obtidos na literatura para o TG do PMMA puro, é visto que apenas uma etapa de decomposição é identificada na curva. Ao incorporar as partículas inorgânicas na matriz polimérica observa-se mais três etapas de decomposição relacionadas à essas partículas, ou seja, etapas que não aparecem na matriz isolada comprovando que houve a inclusão das partículas e assim a formação do compósito polimérico.

Dessa forma, em trabalhos futuros cabe investigar as propriedades conferidas a esses compósitos formados, se podem ou não serem classificados como condutores sólidos, se são nanométricos, e realizar diferentes análises para entender melhor a formação, a estrutura e as características do PMMA/H₂WO₄ e dos PMMA/Na₂(WO₃·0,5H₂O)_x nas condições 1 e 2.

5 Conclusão

O conjunto de objetivos propostos por este trabalho de conclusão de curso alcançou a finalidade de verificar se houve ou não a formação de uma estrutura orgânica-inorgânica entre a união das partículas de óxido de tungstênio feitas em suas etapas isoladas com o polímero PMMA, o que de fato ocorreu pela análise dos resultados. Apesar de a etapa de produção do $W_{18}O_{49}$ ter seguido outro caminho e formado um produto diferente do esperado, o sal formado não deixou de possuir WO_3 em sua composição e assim foi realizada de modo satisfatório sua polimerização em massa com o MMA. Do mesmo modo, com o ácido túngstico, a polimerização ocorreu satisfatoriamente atingindo seu objetivo. Além disso, a etapa de lixiviação ácida foi efetuada com êxito ao formar o ácido túngstico ortorrômbico, sendo um dos experimentos testados e aprovados neste trabalho, assim como a etapa de beneficiamento.

Para mais, poderiam ter sido feitas várias outras análises para se chegar em uma conclusão melhor e mais detalhada sobre os compósitos produzidos, o que pode ser a meta principal de uma próxima pesquisa científica mais aprofundada utilizando este trabalho como ponto de partida. Seria importante também obter os nanotubos de $W_{18}O_{49}$ realizando novamente o mesmo procedimento com as devidas reparações na fonte de erro, como a realização de um maior número de lavagens do produto para retirar o sódio da amostra.

Possíveis aplicações com os compósitos aqui sintetizados com as partículas de óxido de tungstênio devem ser investigadas, pois há muito o que se fazer com materiais à base de tungstênio. Dessa forma, a investigação da viabilidade de nanocompósitos formando ligas com outros materiais para possível aplicação em revestimento/reconstrução óssea com o intuito de encontrar tecnologias mais eficientes e de menor custo industrial é um exemplo de aplicação envolvendo os materiais sintetizados neste trabalho. Os nanocompósitos de tungstênio, devido as suas propriedades intrínsecas, aqui já comentadas, é um possível material para a aplicação como cimento ósseo, o que pode ser investigado em futuras pesquisas científicas.

6 Referências Bibliográficas

AHMADI, Majid et al. WO₃ nano-ribbons: their phase transformation from tungstite (WO₃·H₂O) to tungsten oxide (WO₃). **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 49, n. 17, p.5899-5909, 28 maio 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-014-8304-2>. Acesso em: 30 de Nov. de 2019

Alberto Tielas, Barbara Gabriel, Cátia S.C. Santos, Denise Garcia, José Alcorta, Marilys Blanchy, Miren Blanco, Olivia Menes, Santiago Gálvez, Victor Neto, "Nanomaterials - Guide for the SUDOE space industry"/"Nanomateriais - Guia para o espaço industrial SUDOE". 2014. Acesso em: 17 de Nov. de 2019.

ALIVISATOS, A. P.. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. **Science**, [s.l.], v. 271, n. 5251, p.933-937, 16 fev. 1996. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.271.5251.933>. Acesso em: 27 de Nov. de 2019.

C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes," Chem. Rev., vol. 105, p. 1025-1102, 2005.

CADIOLI, Luiz Paulo; SALLA, Luzia Dizulina. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.17921/1890-1793.2006v1n1p98-105> Acesso em: 16 de Jun. de 2019.

CANO, T.M.; COSTA, J.L. e NESI, J.R. Economia mineral do Brasil. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 148-170, 2009. HILLE, R. Molyb. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-4-tungstenio/@_@download/file/3.4%20-%20Tungst%C3%AAnio.pdf. Acesso em: 09 de Jun. de 2019.

CARNEIRO. Nathália Medeiros. **Estudo do controle de tamanho e morfologia de nanopartículas de materiais inorgânicos via síntese hidrotérmica**, 2012. 106 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/249787>. Acesso em: 21 Nov. 2019.

ESTEVES, Ana Catarina C.; BARROS-TIMMONS, Ana; TRINDADE, Tito. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, [s.l.], v. 27, n. 5, p.798-806, out. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000500020>. Acesso em: 27 de Nov. de 2019.

FERNANDES, Bruno Machado; MACHADO, Áureo Octávio e LEITE, José Yvan. LIXIVIAÇÃO DE SCHEELITA – UMA REVISÃO DO ESTADO DA ARTE. 2009.

Disponível em:

https://www.researchgate.net/profile/Jose_Yvan_Leite/publication/275463019_LIXIVIAÇÃO_DE_SCHEELITA_-_UMA_REVISÃO_DO_ESTADO_DA_ARTE/links/553cef550cf2c415bb0c9324/LIXIVIAÇÃO-DE-SCHEELITA-UMA-REVISÃO-DO-ESTADO-DA-ARTE.pdf

Acesso em: 08 de Jun. de 2019.

FERNANDES, Bruno Rodrigo Borges. **Aproveitamento dos finos de Scheelita utilizando concentração centrífuga e lixiviação ácida.** 2011. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/5190>. Acesso em: 25 ago. 2019.

FERNANDES, Fabiano André Narciso; LONA, Liliane Maria Ferrareso. **INTRODUÇÃO À MODELAGEM DE SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO.** São Carlos, Sp: Editora Booklink, 2004. 146 p.

FONSECA, David Siqueira; HEIDER, Mathias e LIMA, Thiers Muniz. Sumário mineral, v.36, ISSN 0101 2053, p. 104-105, 2016. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2016/@_@_download/file/Sumario-Mineral-2016.pdf. Acesso em: 08 de Jun. de 2019.

FREITAS, Jilian Nei de. **Celulas fotovoltaicas híbridas de polímeros condutores e nanopartículas inorgânicas.** 2009.257p.Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/248441>. Acesso em: 20 Nov. 2019.

G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials, Cambridge: RSC Publishing, 2009.

G. Xiang, J. Zhuang, X. Wang, “Morphology-Controlled Synthesis of Inorganic Nanocrystals via Surface Reconstruction of Nuclei,” Inorg. Chem., vol. 48, p. 10222–10230, 2009.

GONG, Dandan et al. Resin-enhanced acid leaching of tungsten from scheelite. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 182, p.75-81, dez. 2018. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.013>. Acesso em: 26 de Abr. de 2019.

GONG, Dandan et al. Sequential extraction of tungsten from scheelite through roasting and alkaline leaching. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 132, p.238-244, mar. 2019. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.017>. Acesso em: 26 de Abr. de 2019.

HATEL, R.; BAITOUL, M. A novel approach to synthesize nanostructured WO₃ and graphene/WO₃ nanocomposites: Structural and morphological investigations. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 225, p.169-173, mar. 2019. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.056>. Acesso em: 06 de Maio de 2019.

K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology: a Technology for Crystal Growth and Materials, Norwich, NY: William Andrew Publishing, LLC, 2001.

KOLÍBAL, Miroslav et al. Formation of Tungsten Oxide Nanowires by Electron-Beam-Enhanced Oxidation of WS₂ Nanotubes and Platelets. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 123, n. 14, p.9552-9559, 9 mar. 2019. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00592>. Acesso em: 08 de Maio de 2019.

KUBO, Andressa Mayumi. **Uso de biotemplates na obtenção de microtubos com nanopartículas de ouro**. 2014. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - Sp, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6578>. Acesso em: 27 Nov. 2019.

KÜHN, Sidiney. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM NANOFIBRAS/NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO FUNCIONALIZADAS**. 2015. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/139123>. Acesso em: 27 Nov. 2019.

LASSNER, E. e SCHUBERT, W. D. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds. Berlin: Springer-Verlag, 1999.

LI, Ting-ting et al. Leaching kinetics of scheelite concentrate with sodium hydroxide in the presence of phosphate. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, [s.l.], v. 29, n. 3, p.634-640, mar. 2019. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326\(19\)64973-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326(19)64973-3). Acesso em: 25 de Abr. de 2019.

LIU, Yang et al. Template-free solvothermal synthesis of WO₃/WO₃·H₂O hollow spheres and their enhanced photocatalytic activity from the mixture phase effect. **Crystengcomm**, [s.l.], v. 16, n. 32, p.7493-7501, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ce00857j>. Acesso em: 03 de Dez de 2019.

LOU, Xiong Wen; ZENG, Hua Chun. An Inorganic Route for Controlled Synthesis of W₁₈O₄₉Nanorods and Nanofibers in Solution. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 42, n. 20, p.6169-6171, out. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ic034771q>. Acesso em 30 de Out. de 2019.

MACHADO, Fabricio; LIMA, Enrique L.; PINTO, José Carlos. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.166-179, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282007000200016>.

MANN, Stephen. The Chemistry of Form. **Angewandte Chemie**, [s.l.], v. 39, n. 19, p.3392-3406, 2 out. 2000. Wiley. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773\(20001002\)39:193.0.co;2-m](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20001002)39:193.0.co;2-m). Acesso em 30 de Out. de 2019.

MARCONE, Glauciene Paula de Souza. NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA: ASPECTOS GERAIS, APLICAÇÕES E PERSPECTIVAS NO CONTEXTO DO BRASIL. *Perspectivas da Ciência e Tecnologia*, v.7, n.2, (2015). Disponível em: <https://revistascientificas.ifrj.edu.br/revista/index.php/revistapct/article/download/588/377>. Acesso em: 16 de Jun. de 2019.

MARIA, Roberta Patrícia Medeiros de. **Síntese e caracterização elétrica de blendas e compósitos de PMMA/PEG e PMMA/PEG/Na₂WO₄.2H₂O**. 2015. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rn, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/22692>>. Acesso em: 03 Dez. 2019.

MARQUES, Eduardo Figueira. Da nanociência à nanotecnologia. **Revista de Ciência Elementar**, [s.l.], v. 2, n. 3, 30 out. 2014. ICETA. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.24927/rce2014.058>. Acesso em: 16 de Jun. de 2019

MEDEIROS, Antonio Marcos de. **DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI (METACRILATO DE METILA)/ARGILA PROCESSADOS POR MISTURA NO ESTADO FUNDIDO**. 2010. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12710>>. Acesso em: 27 nov. 2019

NAVARRO, Guilherme Rafael B. et al. Livro de referência de Minerais Comum e Economicamente Relevantes: WOLFRAMATOS. 2017. Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Dr. Heinz Ebert”. Disponível em: <https://museuhe.com.br/site/wp-content/uploads/2018/02/Museu-HE-SHEELITA-1.pdf>. Acesso em: 08 de Jun. de 2019.

PALANISAMY, G; PAZHANIVEL, T. Investigation on the photophysical properties of tungsten trioxide and tungstate based nanocomposites. **Materials Research Express**, [s.l.], v. 5, n. 4, p.044001-044001, 5 abr. 2018. IOP Publishing. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/aab735>. Acesso em: 17 de Maio de 2019.

PIMENTA, Juliana de Oliveira. **INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO NAS PROPRIEDADES ÓPTICA E ELÉTRICA DO TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO**. 2015. 82 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/138511>. Acesso em: 03 dez. 2019.

SHEN, Leiting et al. Sustainable and efficient leaching of tungsten in ammoniacal ammonium carbonate solution from the sulfuric acid converted product of scheelite. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 197, p.690-698, out. 2018. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.256>. Acesso em: 25 de Abr. de 2019.

SIEGFRIED, Matthew J.; CHOI, Kyoung-shin. Elucidating the Effect of Additives on the Growth and Stability of Cu₂O Surfaces via Shape Transformation of Pre-Grown Crystals. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 128, n. 32, p.10356-10357, ago. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja063574y>. Acesso em 30 de Out. de 2019.

STUPP, S. I.. Molecular Manipulation of Microstructures: Biomaterials, Ceramics, and Semiconductors. **Science**, [s.l.], v. 277, n. 5330, p.1242-1248, 29 ago. 1997. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.277.5330.1242>. Acesso em: 28 de Out. de 2019.

SUN, Y.. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. **Science**, [s.l.], v. 298, n. 5601, p.2176-2179, 13 dez. 2002. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1077229>. Acesso em: 28 de Out. de 2019.

TIE, Luna et al. Fabrication of WO₃ nanorods on reduced graphene oxide sheets with augmented visible light photocatalytic activity for efficient mineralization of dye. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 769, p.83-91, nov. 2018. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.176>. Acesso em: 08 de Maio de 2019.

VAN RAIJ, Bernardo. Determinação de cálcio e magnésio pelo EDTA em extratos ácidos de solos. **Bragantia**, [s.l.], v. 25, n. 2, p.317-326, 1966. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0006-87051966000200004>. Acesso em: 30 de Out. de 2019

VIEIRA, E. G. et al. Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. **Cerâmica**, [s.l.], v. 59, n. 351, p.417-425, set. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132013000300011>. Acesso em: 30 de Nov. 2019

VIEIRA, Luciana Lima. **Síntese de materiais nanoestruturados 'MS IND. 2' (M = Mo, W) com alta pureza de fase e morfologia**. 2008. 98 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Química. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249012/1/Vieira_LucianaLima_M.p df. Acesso em: 28 de Out. de 2019.

VINILA, V. S. et al. XRD Studies on Nano Crystalline Ceramic Superconductor PbSrCaCuO at Different Treating Temperatures. **Crystal Structure Theory And Applications**, [s.l.], v. 03, n. 01, p.1-9, 2014. Scientific Research Publishing, Inc., <http://dx.doi.org/10.4236/csta.2014.31001>. Acesso em 02 de Dez. de 2019.

YANG, Feng et al. Atomic Scale Stability of Tungsten–Cobalt Intermetallic Nanocrystals in Reactive Environment at High Temperature. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 141, n. 14, p.5871-5879, 15 mar. 2019. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.9b00473>. Acesso em: 06 de Maio de 2019.

YANG, Hong; COOMBS, Neil; OZIN, Geoffrey A.. Morphogenesis of shapes and surface patterns in mesoporous silica. **Nature**, [s.l.], v. 386, n. 6626, p.692-695, abr. 1997. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/386692a0>. Acesso em 30 de Out. de 2019.

YANG, Jin-hong et al. Comparative kinetic analysis of conventional and ultrasound-assisted leaching of scheelite by sodium carbonate. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, [s.l.], v. 28, n. 4, p.775-782, abr. 2018. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326\(18\)64710-7](http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326(18)64710-7). Acesso em: 26 de Abr. de 2019.

ZAHOOR, Muhammad Tahir et al. Tungsten oxide multifunctional nanostructures: Enhanced environmental and sensing applications. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 221, p.250-257, jan. 2019. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.034>. Acesso em: 08 de Maio de 2019.

ZHENG, Haidong et al. Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications. **Advanced Functional Materials**, [s.l.], v. 21, n. 12, p.2175-2196, 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201002477>. Acesso em 02 de Dez de 2019.