



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUI
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DOS MATERIAIS

INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA, ÓPTICA, PROPRIEDADES
COLORIMÉTRICAS E SUPERCAPACITORAS DOS CRISTAIS DE NiWO₄ E
CoWO₄ PREPARADOS PELOS MÉTODOS DE COPRECIPITAÇÃO E
PRECURSORES POLIMÉRICOS

Yáscara Lopes de Oliveira
Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante
Prof. Dr. Roberto Arruda Lima Soares

Teresina - Piauí

2021

YÁSCARA LOPES DE OLIVEIRA

**INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA, ÓPTICA, PROPRIEDADES
COLORIMÉTRICAS E SUPERCAPACITORAS DOS CRISTAIS DE NiWO₄E
CoWO₄ PREPARADOS PELOS MÉTODOS DE COPRECIPITAÇÃO E
PRECURSORES POLIMÉRICOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito obrigatório à obtenção do título de Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. LAÉCIO SANTOS CAVALCANTE
COORIENTADOR: PROF. DR. ROBERTO ARRUDA LIMA SOARES

Teresina-Piauí

2021

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

Q48l **Oliveira, Yáscara Lopes de.**
Investigação estrutural, morfológica, óptica,
propriedades colorimétricas e supercapacitoras de
cristais de NiWO₄ e CoWO₄ preparados pelos métodos de
coprecipitação e precursores poliméricos / Yáscara Lopes
de Oliveira. – 2021.
144 f.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade
Federal do Piauí – UFPI, Teresina, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante

Coorientador: Prof. Dr. Roberto Amada Lima Soares

1. Engenharia de Materiais. 2. Cristais NiWO₄ e
CoWO₄. 3. Refinamento Rietveld. 4. Colorimetria. I. Título.

CDD 620.112

Bibliotecária: Milane Batista da Silva – CRB-3/1005

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS – PPGCM

FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE TESE

DISCENTE: Yáscara Lopes de Oliveira

TÍTULO DA TESE: “Investigação estrutural, morfológica, óptica, propriedades colorimétricas e supercapacitoras dos cristais de NiWO₄ e CoWO₄ preparados pelo método de coprecipitação e precursores poliméricos”.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Laécio dos Santos Cavalcante

BANCA EXAMINADORA:

ASSINATURA

Prof. Dr. Laécio dos Santos Cavalcante – UFPI
(Orientador-Presidente)

Laécio Santos Cavalcante

Prof. Dr. Roberto Arruda Lima Soares – IFPI
(Coorientador)

ACESSREMOTO

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos – UFPI
(Examinador Interno)

ACESSO REMOTO

Profa. Dra. Valdeci Bosco dos Santos – UFPI
(Examinadora Externa ao Programa)

ACESSO REMOTO

Profa. Dra. Beneilde Cabral Moraes – UESPI
(Examinadora Externa à Instituição)

ACESSO REMOTO

Prof. Dr. Elson Longo da Silva – UFSCar
(Examinador Externo à Instituição)

ACESSO REMOTO

DATA DA AVALIAÇÃO: 30 de Julho de 2021.

HORÁRIO: 14:00h

LOCAL: Comunicação remota via Webconferência

Dedico esse trabalho aos meus pais,
Afonso e Edmar, por todo o carinho,
amor e apoio dedicados a mim.

AGRADECIMENTOS

- ❖ Agradeço à Deus, por ter me acompanhado e dado forças durante todos esses anos de trabalho e nunca me deixou desistir.
- ❖ Ao prof. Laécio Santos Cavalcante pelo apoio, incentivo, ensinamentos e exemplo que ele foi durante todo esse período para mim.
- ❖ Aos meus pais, Afonso e Edmar pelo amor, incentivo e apoio que dedicaram comigo.
- ❖ Agradeço a interseção de Nossa Senhora de Fátima e Santo Antônio por tantas graças concedidas.
- ❖ Aos amigos que ajudaram durante todo o curso e que me ensinaram muita química, Francisco Henrique Lopes, Luis Fernando Guimarães Noletto, Amanda Jucá, Maria Joseíta Costa, Vitória Eduardo Mendes Vieira e Priscila Brandão de Sousa.
- ❖ Aos meus companheiros de laboratório, por toda a ajuda e aprendizagem, Gabriel Sales, Marcos Aurélio Borges Ramos.
- ❖ Ao secretário do PPGCEM/UFPI, Kelson Fernandes Silva, por todo cuidado, atenção e dedicação que sempre demonstrou aos alunos.
- ❖ Aos professores do PPGCEM/UFPI, prof. José Milton Matos, prof. Edson Cavalcanti da Silva Filho, Prof^ª. Valdeci Bosco dos Santos, Prof^ª. Josy Antevéli Osajima, Prof. Bartolomeu Viana.
- ❖ Aos professores do PPGQ/UESPI, Prof. Reginal Santos, prof. Geraldo Eduardo da Luz Júnior, prof^ª. Beneilde Cabral Moraes pela disponibilidade do Laboratório do GrEEeTEC-UESPI e CETEM – UESPI.
- ❖ Ao laboratório LIMAV, especialmente na pessoa do técnico Edgar Filho. Ao Laboratório de Biodiesel e Materiais – UFPI, na pessoa da prof^ª. Carla Verônica e do técnico Bernardo Ferreira Pinto.

- ❖ Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) da Universidade de São Carlos – São Paulo.
- ❖ Aos Laboratórios: Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação - CRTI e ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução -LabMic, Universidade Federal de Goiás – Goiás.

“Sonhar é verbo: é seguir, é pensar,
inspirar e fazer força, insistir, é lutar,
transpirar. São mil verbos que vem
antes do verbo realizar”

(Bráulio Bessa)

RESUMO

As cerâmicas avançadas tem despertado bastante atenção da comunidade científica, em especial os óxidos metálicos semicondutores, devido seu amplo potencial de aplicação em fibras ópticas, sensores, pigmentos inorgânicos, supercondutores e capacitores. Em particular os tungstatos formados pelos metais de transição do bloco-*d*, como o níquel (Ni) e o cobalto (Co), são ótimos candidatos à pigmentos inorgânicos e eletrodos supercapacitores, devido sua elevada estabilidade térmica e alta capacidade de carga↔descarga por vários ciclos. Portanto, a presente tese de doutorado tem como foco a síntese dos cristais de tungstato de níquel (NiWO₄) e tungstato de cobalto (CoWO₄) pelos métodos de coprecipitação (CP) e precursores poliméricos (PP), ambos tratados termicamente à 800 °C na qual utilizamos sínteses mais econômicas e com menor gasto energético. As propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e morfológicas foram investigadas em detalhes por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX), refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), micro-Raman, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), análise colorimétrica e analisou-se as propriedades supercapacitivas para os cristais de CoWO₄. Os resultados de DRX confirmaram que ambos os cristais sintetizados apresentam uma estrutura monoclinica do tipo wolframita e grupo espacial (*P2/c*). As imagens de MEV-EC e MET para o NiWO₄ e CoWO₄ mostraram que os cristais preparados pelo método PP apresentam uma morfologia conduzida por um processo de crescimento que é mais anisotrópico do que cristais preparados pelo método CP com formato quase esférico. Já nos espectros Raman foram identificados 18 modos vibracionais ativos ($10A_g$ e $8B_g$), para o CoWO₄, enquanto os espectros de IV-TF exibiram 7 modos ativos ($4A_u$ e $3B_u$) para ambos os cristais. Dados de refinamento Rietveld foi possível modelar e obter as células unitárias, os grupos de coordenação e os mapas de densidade eletrônica. Os cristais de NiWO₄ e CoWO₄ exibiram clusters octaédricos distorcidos de [NiO₆]/[WO₆] e [CoO₆]/[WO₆], respectivamente; com distribuição não homogênea de cargas eletrônicas entre os dois clusters. A espectroscopia de (UV-Vis) revelou valores de energia de banda proibida de 2,93 e 2,73 eV (cristais NiWO₄) e 2,84 e 2,89 eV (cristais CoWO₄) preparados pelos métodos CP e PP, respectivamente. Além disso, os dados colorimétricos mostraram que os cristais NiWO₄ e CoWO₄ obtidos podem ser usados como pigmentos inorgânicos de amarela e cor azul, respectivamente, com tonalidades bem específicas. Finalmente, a capacitância específica experimental medida para CoWO₄ (CP e PP) como eletrodo cátodo resultaram em 192,5 F/g (CP) e 249,1 F/g (PP) com taxas de varredura de 40 mV/s e 5 mV/s e massa dos eletrodos de 0,4 mg e 0,8 mg em solução de Na₂SO₄ 1 mol/L, respectivamente. Os parâmetros de Ragone apresentados, mostraram que CoWO₄ consegue armazenar energia, preparados nas duas sínteses apresentadas. Estes resultados os indicam que os cristais CoWO₄ são materiais promissores para uso em supercapacitores de acordo com a literatura apresentada.

Palavras-chave: Cristais NiWO₄ e CoWO₄, Refinamento Rietveld, Banda proibida, Colorimetria, Capacitância.

ABSTRACT

Advanced ceramics have attracted a lot of attention from the scientific community, especially semiconductor metal oxides, due to their wide application potential in optical fibers, sensors, inorganic pigments, superconductors and capacitors. In particular, tungstates formed by d-block transition metals, such as nickel (Ni) and cobalt (Co), are excellent candidates for inorganic pigments and supercapacitor electrodes, due to their high thermal stability and high charge↔discharge capacity by several cycles. Therefore, this doctorate's thesis focuses on the synthesis of nickel tungstate (NiWO_4) and cobalt tungstate (CoWO_4) crystals by coprecipitation (CP) and polymeric precursor (PP) methods, both heat treated at 800 °C. The electronic, optical and morphological properties were investigated in detail by means of X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), micro-Raman, Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, colorimetric analysis and supercapacitive properties of CoWO_4 crystals were analyzed. The XRD results confirm that both synthesized crystals have a monoclinic structure of the wolframite type and space group ($P2/c$). FE-SEM and TEM images showed that NiWO_4 and CoWO_4 crystals prepared by the PP method have a morphology driven by a growth process that is more anisotropic than crystals prepared by the CP method with an almost spherical shape. In the Raman spectra, 18 active vibrational modes ($10A_g$ and $8B_g$) were identified, while the FT-IR spectra exhibited 7 active modes ($4A_u$ and $3B_u$) for both crystals. From the Rietveld refinement data, it was possible to model and obtain the unit cells, clusters and electron density map. The NiWO_4 and CoWO_4 crystals exhibited distorted octahedral $[\text{NiO}_6]/[\text{WO}_6]$ and $[\text{CoO}_6]/[\text{WO}_6]$ clusters, respectively; with non-homogeneous distribution of electronic charges between the two clusters. (UV-Vis) spectroscopy revealed band-gap energy values of 2.93 and 2.73 eV (for NiWO_4) and 2.84 and 2.89 eV (for CoWO_4) prepared by the CP and PP methods, respectively. In addition, the colorimetric data showed that NiWO_4 and CoWO_4 crystals can be used as inorganic pigments of yellow and blue color, respectively, with very specific hues. Finally, the experimental specific capacitance measured for CoWO_4 (CP and PP) as cathode electrode resulted in 192.5 F/g (CP) and 249.1 F/g (PP) with scan rates of 40 mV/s and 5 mV/s and electrode mass of 0.4 mg and 0.8 mg in 1 mol/L Na_2SO_4 solution, respectively, the Ragone parameters presented showed that CoWO_4 can store energy, prepared in the two presented syntheses. These results indicate that CoWO_4 crystals are promising materials for use in supercapacitors according to the literature presented.

Keywords: NiWO_4 and CoWO_4 crystals, Rietveld refinement, Forbidden band, Colorimetry, Capacitance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais reações envolvidas na síntese de óxidos metálicos via método dos precursores poliméricos.....	26
Figura 2 - Representação esquemática da célula unitária do NiWO ₄	30
Figura 3 - Gráficos de absorção de energia (a) e E _{gap} indireto (b) do NiWO ₄	31
Figura 4 - Partículas de NiWO ₄ com morfologias octaedros (a), poliédricas (cúbicos, decaedros e dodecaedros) (b) e esféricas (c), obtidas por diferentes rotas de sínteses.....	32
Figura 5 - Representação esquemática da célula unitária do CoWO ₄	33
Figura 6 - Gráfico de absorção de energia do CoWO ₄ : Gráfico de E _{gap}	34
Figura 7 - Partículas de CoWO ₄ com morfologias no formato de folhas finas (a), esferas (b) e nanotubos (c).	35
Figura 8 - Gráfico de Ragone apresentando a relação entre densidade de energia por densidade de potência para diversos dispositivos armazenadores de energia.	37
Figura 9 - Representação esquemática dos componentes de um capacitor eletroquímico.	38
Figura 10 - Ano sábio n ^o . de artigos publicados na última década. Os dados foram coletados da <i>web of science</i> por meio de busca nos artigos usando a palavra-chave “ <i>supercapacitor</i> ” em dezembro de 2020.....	39
Figura 11 - Taxonomia dos supercapacitores.....	40
Figura 12 - Esquema simplificado de um supercapacitor (a) descarregado e (b) carregado.	44
Figura 13 - Gráfico ilustrativo de comparação das curvas de carga e descarga de um supercapacitor DCE (Curva A, linear), e de um supercapacitor redox (curva B, não linear). .	46
Figura 14 - Estrutura dos corantes orgânicos alaranjado de metila e antraquinona.	48
Figura 15 - Pigmentos inorgânicos sintéticos, baseados em óxidos cerâmicos pertencentes à família dos tungstatos, com fórmula geral (AWO ₄).	49
Figura 16 - Eficiência luminosa espectral na visão fotópica e escotópica.	51
Figura 17 - Observador padrão 2° e 10°.....	52
Figura 18 - Funções de correspondência de cores para o sistema XYZ (círculos pretos) e o sistema X ₁₀ Y ₁₀ Z ₁₀ (círculos brancos).	54
Figura 19 - Diagrama de cromaticidade xy do sistema XYZ e diagrama de cromaticidade x ₁₀ y ₁₀ do sistema X ₁₀ Y ₁₀ Z ₁₀	55
Figura 20 – Diagrama de Cromaticidade, CIE xy (as cores são apenas ilustrativas e são limitadas pela gama do processo de impressão	56
Figura 21 – Espaço de cor CIELab.....	58

Figura 22 - Representação esquemática do preparo dos filmes de CoWO_4 .	64
Figura 23 - Representação esquemática da célula eletroquímica para a realização das análises.	65
Figura 24 - Padrões de DRX normalizados de cristais de NiWO_4 sintetizados pelos métodos de CP (a) e PP (b), seguido de tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e 2 h, respectivamente. As linhas verticais () na cor vermelha indicam a posição e a intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase de NiWO_4 relatada no arquivo ICSD nº 15852.	69
Figura 25 - Padrões de DRX normalizados de cristais de CoWO_4 sintetizados pelos métodos de coprecipitação (a) e PP (b), seguido de tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. As linhas verticais () na cor vermelha indicam a posição e a intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase de CoWO_4 relatada no arquivo ICSD nº 15852.	71
Figura 26 - Gráficos de Refinamento Rietveld dos padrões de DRX dos cristais de NiWO_4 sintetizados pelo (a) método de CP e (b) método de PP.	72
Figura 27 - Gráficos de Refinamento Rietveld dos padrões de DRX dos cristais de CoWO_4 sintetizados pelo (a) método de CP e (b) método de PP.	73
Figura 28 - Representação esquemática da célula unitária dos cristais de NiWO_4 , sintetizados pelo método de CP (a) e PP (b).	76
Figura 29 - Representação esquemática da célula unitária dos cristais de CoWO_4 , sintetizados pelo método de CP (a) e PP (b).	78
Figura 30 - Isolinhas 2D dos modelos de densidade de elétrons nos planos (111), (010) e (121) para cristais NiWO_4 , sintetizados pelo método de CP (a, b, c) e precursores poliméricos (d, e, f).	79
Figura 31 - Isolinhas 2D dos modelos de densidade de elétrons nos planos (111), (010) e (121) para cristais CoWO_4 , sintetizados pelo método de CP (a, b, c) e precursores poliméricos (d, e, f).	80
Figura 32 - Espectros micro-Raman para cristais CoWO_4 preparados pelos métodos CP (a) e PP (b).	83
Figura 33 - Espectros FTIR de cristais NiWO_4 sintetizados pelos métodos CP (a) e PP (b).	86
Figura 34 - Espectros FTIR de cristais CoWO_4 sintetizados pelos métodos CP (a) e PP (b).	87
Figura 35 - Imagens de MEV-EC em baixa e alta ampliação de cristais de NiWO_4 sintetizados pelos métodos de (a, b) CP e (c, d) PP e (e, f) distribuição de tamanho médio de cristais para cristais de NiWO_4 obtidos pelos métodos CP e PP, respectivamente.	91

Figura 36 - Imagens de MEV-EC em baixa e alta ampliação de cristais de CoWO_4 sintetizados pelos métodos de (a, b) CP e (c, d) PP e (e, f) distribuição de tamanho médio de cristais para cristais de CoWO_4 obtidos pelos métodos de CP e PP, respectivamente.....	92
Figura 37 – Imagens da microscopia eletrônica de transmissão – MET em alta resolução de cristais de NiWO_4 sintetizados pelos métodos de CP (a), (b) e (c)	95
Figura 38 – Imagens de MET dos cristais de CoWO_4 sintetizados por CP, e PP em alta resolução de morfologia (a - h)	98
Figura 39 - Espectros de UV–Vis dos cristais de NiWO_4 sintetizados pelos métodos de (a) CP e (b) PP, seguido de tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 e 2 h, respectivamente. As inserções mostram as fotos digitais dos cristais NiWO_4 obtidos para cada método.	98
Figura 40 - Espectros de UV–Vis dos cristais de CoWO_4 sintetizados pelos métodos de (a) CP e (b) PP, seguido de tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, respectivamente. As inserções mostram as fotos digitais dos cristais CoWO_4 obtidos para cada método.....	99
Figura 41 - Diagrama de cromaticidade (L^* , a^* , b^*) em forma de círculo para cristais de NiWO_4 sintetizados pelos métodos CP (a) e PP (b), seguido de tratamento térmico à $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e 2 h, respectivamente.	102
Figura 42 - Diagrama de cromaticidade (L^* , a^* , b^*) em forma de círculo 2D e 3D para cristais de CoWO_4 sintetizados pelos métodos CP (a) e PP (b), seguido de tratamento térmico à $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, respectivamente.	103
Figura 43 - Curvas de voltametria cíclica de CoWO_4 –CP (a) e CoWO_4 –PP (b) em diferentes faixas de potencial e (c) capacitância específica em função do potencial aplicado.	107
Figura 44 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) CoWO_4 -CP e (b) eletrodos CoWO_4 -PP em diferentes taxas de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} em solução de Na_2SO_4 $1,0\text{ mol L}^{-1}$ e (c) capacitâncias específicas em função da taxa de varredura.....	108
Figura 45 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) CoWO_4 -CP e (b) eletrodos CoWO_4 -PP em diferentes taxas de varredura de 100 a 1000 mV s^{-1} em solução de Na_2SO_4 $1,0\text{ mol L}^{-1}$ e (c) capacitâncias específicas em função da taxa de varredura.....	114
Figura 46 - Curvas de carga-descarga galvanostática dos eletrodos de (a) CoWO_4 -CP e (b) CoWO_4 -PP e (c) Capacitância específica calculada dos eletrodos CoWO_4 a uma densidade de corrente de $0,05$ a $0,8\text{ A g}^{-1}$	116
Figura 47 - Estabilidade cíclica para os eletrodos de CoWO_4 tratados termicamente por CP e PP em 300 ciclos em Na_2SO_4 a $1,0\text{ mol L}^{-1}$	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais tipos de eletrólitos, vantagens, desvantagens e exemplos para capacitores eletroquímicos.	423
Tabela 2 - Dados de refinamento Rietveld para cristais NiWO ₄ sintetizados pelo método de CP a 70 °C por 6 h e tratados termicamente a 800 °C por 4 h e (b) dados de refinamento Rietveld para cristais NiWO ₄ sintetizados pelo método do PP a 90 °C para 2 h e tratado termicamente a 800 °C por 2 h, respectivamente.	76
Tabela 3 - Dados de refinamento Rietveld para cristais CoWO ₄ sintetizados pelo método de CP a 70 °C por 6 h e tratados termicamente a 800 °C por 4 h e (b) dados de refinamento Rietveld para cristais CoWO ₄ sintetizados pelo método do PP a 90 °C para 2 h e tratado termicamente a 800 °C por 4 h, respectivamente.....	77
Tabela 4 - Resultados comparativos dos modos ativos no Raman dos cristais de CoWO ₄ sintetizados pelos métodos CP e PP, obtido no presente trabalho com aqueles relatados na literatura.....	86
Tabela 5 - Comparação entre as respectivas posições dos modos vibracionais de IR-ativos dos cristais NiWO ₄ preparados pelo método de CP e PP e aqueles reportados na literatura.....	91
Tabela 6 - Comparação entre as respectivas posições dos modos vibracionais de IR-ativos dos cristais CoWO ₄ preparados pelo método de CP e PP e aqueles reportados na literatura.	91
Tabela 7 - Resultados comparativos entre as características morfológicas (tamanho e forma do cristal) e valores de E _{gap} de NiWO ₄ e CoWO ₄ sintetizados pelos métodos de CP e PP, seguido de tratamento térmico à 800 °C por 4 e 2 h obtidos no presente trabalho com aqueles relatados na literatura.....	102
Tabela 8 - Coordenadas colorimétricas (valores de L*, a*, b*, ΔE*, C* e H*), valores de RGB, códigos HEX e nomes das cores dos cristais de NiWO ₄ e CoWO ₄ sintetizados pelos métodos CP e PP.....	106
Tabela 9 - Dados eletroquímicos de diferentes cristais CoWO ₄ empregados como candidatos promissores para supercapacitores.	112
Tabela 10 - Energia e potência específica em relação a densidade de corrente.	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

λ – Comprimentos de ondas	$C_6H_8O_7$ – Ácido cítrico
ρ – Densidade	CE – Capacitores eletroquímicos
✖ – Este trabalho	CIE – <i>International Commission on Illumination</i> (Comissão Internacional de Iluminação)
τ – Modo de vibração torção	Cit-W – Citrato de metal de tungstênio
Γ – Zona de Brillouin	CLOA – Cálculos de Combinação linear de orbitais atômicos
(<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>) – Parâmetros de rede	Co – Elemento cobalto
C_{2h}^4 – Grupo de pontos de simetria	Co(NO₃)₂·6H₂O – Nitrato de cobalto hexahidratado
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ – Íon complexo hexa-áqua-cobalto (II)	CoWO₄ – Tungstato de Cobalto
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ – Íon complexo hexa-áqua-níquel (II)	CP – Método de Coprecipitação
ΔE – Diferença de energia	CP-C – Coprecipitação com calcinação
°C – Temperatura em Celsius	CP-PP – Diferença entre a cor informada nos dois métodos de sínteses
2θ – Ângulos de difração	Cu – Elemento cobre
A – Amplitude	Cu²⁺ – Íons cobre (II)
Å – Angström	CuWO₄ – Tungstato de cobre
(a* e b*) – Coordenadas de cromaticidade	CV – Voltametria cíclica
Ag – Elemento prata	D – Domínio cristalino
Ag/AgCl – Eletrodo de Prata/Cloreto de prata	DFT – Teoria do funcional da densidade
Antisim – Anti-simétrico	DI-H₂O – Água deionizada
AWO₄ – Fórmula geral dos tungstatos	DRX – Difração de raios – X
BaSO₄ – Sulfato de bário	E – Potencial
BC – Banda de condução	EDLCs – Capacitores elétricos de camada dupla
BV – Banda de valência	EDTA – <i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i> (Ácido tilenodiamino tetra-acético)
C – Capacitância	
C_1 – Constante de proporcionalidade	
C_2H_5OH – Etanol	
$C_2H_6O_2$ – Etilenoglicol	
C_3H_6O – Acetona	

E_{gap} – Energia de banda proibida (<i>band gap</i>)	L – Volume em litros
eV – Elétron-volt	L* – Luminosidade
exp – Experimental	LMCT – <i>Ligand-to-metal charge-transfer</i> (Transferência de carga do metal para o ligante)
F – Farad	m – Massa
F(R_∞) – Função de Kubelka-Munk	M²⁺/A²⁺ – Cátions divalentes
FD - Fluxo derretido	ME – Microemulsão
Fe₃O₄ – Óxido de ferro	MEV-EC – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
FGT – Técnica de crescimento de fluxo	Mg – Elemento magnésio
FT-IR – <i>Fourier Transform-Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier)	MgWO₄ – Tungstato de magnésio
FTO – Vidro condutor transparente óxido de estanho dopado com flúor	min – Tempo em minuto
g – Massa em gramas	mL – Volume em mililitros
GCD – Técnica de carga e descarga galvanostática	MMCT – Transferência de carga do metal para o metal
GoF – Goodness of Fit	MnWO₄ – Tungstato de manganês
h – Tempo em horas	MoO₄²⁻ – Molibdatos
H₂SO₄ – Ácido sulfúrico	MS – Método de sínteses
H₂WO₄ – Ácido tungstico	Na₂SO₄ – Sulfato de sódio
HC – Hidrotermico convencional	NaCl – Cloreto de Sódio
HEX – Notação hexadecimal das cores	NaWO₄.2H₂O – Tungstato de sódio di-hidratado
HNO₃ – Ácido nítrico	Nb₂O₅ – Óxido de nióbio (V)
hν – Energia do fóton	NH₄OH – Hidróxido de amônio
I – Corrente	Ni – Elemento níquel
ICSD – <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>	Ni(NO₃)₂.6H₂O – Nitrato de níquel hexa-hidratado
IR – <i>Infrared</i> (Infravermelho)	Ni²⁺ – Íons níquel (II)
KBr – Brometo de potássio	NiWO₄ – Tungstato de Níquel
KCl – Cloreto de potássio	nm – Nanómetros
Kg – Massa em quilograma	O – Elemento oxigênio
KOH – Hidróxido de potássio	O_h – Simetria octaédrica
	P2_c – Grupo espacial

PAHC – Hidrotermal assistida por precipitação convencional

P-APC – Pós-recozimento do precipitado com calcinação

P-C – Precipitação com calcinação

P_{máx} – Potência máxima

PO₄³⁻ – Fosfatos

PP – Método dos Precursores Poliméricos

Pt – Fio de platina

r(M²⁺) – Raio do cátion divalente

R_∞ – Reflectância

ReX – Programa utilizado no refinamento

R_{exp} – Fator de perfil ponderado esperado

RGB – Sistema de cores aditivas em que R é vermelho, G é verde e B é azul

R_p – Fator de perfil

rpm – Rotações por minutos

R_{wp} – Fator de perfil ponderado

s – Tempo em segundos

SA – Solução aquosa

SASRFC – Reação de solução aquosa de sal seguida de calcinação

SCAs – Supercapacitores assimétricos

SF – Sais fundidos

Sim – Simétrico

SnO₂ – Dióxido de estanho

RES – Reação em estado sólido

T[?] – Transversal

tes – tesoura

THEO – Teórico com diferentes funcionais

(UV-Vis) – Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível

v – Taxa de varredura

V – Unidade de medida Volt

VC – Voltametria cíclica

VESTA – Sistema de Visualização para Análise Eletrônica e Estrutural

W – Elemento tungstênio

WO₄²⁻ – Tungstatos

y₀ – Primeiro valor no eixo y

Zn – Elemento zinco

β – Ângulo beta

Δt – Tempo de descarga

ΔV – Janela de potencial

μL – Micrólitros

μm – Micrómetros

χ² – Fator de ajuste

ω – Modo de vibração abanado

Ω – Ômega

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GERAL	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3 REFERÊNCIAL TEÓRICO	25
3.1 MATERIAIS CERÂMICOS E SUAS ROTAS DE SÍNTESES	25
3.1.1 Método dos Precursores Poliméricos (PP)	25
3.1.2 Coprecipitação (CP)	27
3.2 TUNGSTATOS METÁLICOS	28
3.2.1 Tungstato de Níquel (NiWO₄)	30
3.2.2 Tungstato de Cobalto (CoWO₄)	33
3.3 SUPERCAPACITORES	35
3.3.1 Princípios Gerais	35
3.3.2 Principais propriedades dos supercapacitores	43
3.3.3 Caracterizações eletroquímicas para avaliação do desempenho dos capacitores eletroquímicos.	44
3.3.4 Voltametria cíclica (CV)	45
3.3.5 Carga e descarga galvanostática	45
3.4 PIGMENTOS	47
3.4.1 Pigmentos	47
3.4.2 Classificação dos pigmentos	47
3.4.3 Investigação e propriedades dos pigmentos inorgânicos.	49
3.4.4 Commission Internationale de L'Éclairage (CIE) – Histórico	50
3.4.5 Observador Padrão	51
3.4.6 Valores Triestímulos e Coordenadas de Cromaticidade	52
3.4.7 Espaço de cor L*a*b*	56
4 PARTE EXPERIMENTAL	59
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS	59
4.2 SÍNTESES DOS CRISTAIS DE NiWO ₄	59
4.2.1 Síntese de cristais NiWO₄ pelo método de coprecipitação (CP)	59
4.2.2 Síntese de cristais NiWO₄ pelo método de precursor polimérico (PP)	60

4.3	SÍNTESES DOS CRISTAIS DE CoWO_4	61
4.3.1	Síntese de cristais CoWO_4 pelo método de coprecipitação (CP).....	61
4.3.2	Síntese de cristais CoWO_4 pelo método de precursor polimérico (PP).....	62
4.4	PREPARO DOS ELETRODOS COM NANOCRISTAIS DE CoWO_4 -CP E CoWO_4 -PP.....	63
4.4.1	Limpeza do substrato.....	63
4.4.2	Preparo da suspensão dos nanocristais e depositados nos filmes	63
4.4.3	Medidas eletroquímicas para supercapacitores	64
4.4.4	Voltametria Cíclica e Carga-Descarga.....	65
4.4.5	Cálculo de capacitância, energia e potência específica	65
4.5	CARACTERIZAÇÕES DOS SÓLIDOS	66
4.5.1	Difração de Raios – X (DRX)	66
4.5.2	Refinamento Rietveld.....	67
4.5.3	Espectroscopia Micro-Raman.....	67
4.5.4	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	67
4.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC)	67
4.5.6	Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis)	67
4.5.7	Colorimetria.....	68
4.5.8	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX).....	69
5.2	REFINAMENTO RIETVELD	71
5.3	COORDENADAS DE CLUSTERS E ANÁLISE DE MAPA DE DENSIDADE DE ELÉTRONS.....	76
5.4	ANÁLISE DE ESPECTROS MICRO-RAMAN.....	81
5.5	ANÁLISE DOS ESPECTROS DE FT-IR.....	85
5.6	CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DOS CRISTAIS DE NiWO_4 E CoWO_4 ..	90
5.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV – EC).....	90
5.6.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	94
5.7	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS CRISTAIS DE NiWO_4 E CoWO_4	97
5.8	ANÁLISES COLORIMÉTRICAS..	101
5.9	PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS DE CoWO_4	105
5.9.1	Voltametria cíclica (VC)	106

5.9.2 Carga-descarga galvanostática (CDG)	115
5.9.3 Estabilidade cíclica	117
5.9.4 Parâmetros de Ragone	118
6 CONCLUSÃO	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	143

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas avançadas são alguns dos materiais inorgânicos investigados pela Ciência e Engenharia dos Materiais, sendo utilizadas com frequência na preparação de produtos tecnológicos de diferentes setores industriais, tais como: na área da saúde, com as biocerâmicas; da eletrônica com as cerâmicas funcionais, cerâmicas magnéticas e cerâmicas ópticas; na área de produção, conversão e armazenamento de energia, como supercapacitores, entre outros (AYODE OTITOJU et al., 2020; MATENCIO, 2020, XU et al., 2014).

Uma classe dessas cerâmicas é preparada a partir de óxidos metálicos e têm se mostrado bastantes promissoras devido suas propriedades singulares, com estruturas termicamente estáveis e boas condições ópticas, morfológicas e eletroquímicas. Os tungstatos são bons exemplos desses materiais, principalmente aqueles produzidos com base em metais como o níquel e o cobalto (DEY et al., 2014; PARHI; KARTHIK; MANIVANNAN, 2008).

Nesse contexto, o tungstato de níquel (NiWO_4) e de cobalto (CoWO_4) são frequentemente investigados e empregados nas áreas de fotocatalise heterogênea como fotocatalisadores (BI et al., 2010; MAHDI; RAHIMI-NASRABADI; KHALILIAN-SHALAMZARI, 2012), em células eletroquímicas fotoanódicas e fotovoltaicas (PANDEY; BHAVE; KHARAT, 2006), como materiais fotoluminescentes (LÓPEZ-ORTIZ et al., 2019), na produção de pigmentos inorgânicos (LIMA et al., 2020; MORALES, 2007; OLIVEIRA et al., 2020; PANDEY et al., 2006) e de capacitores de alta densidade (VASILYEVA et al., 2021; XING et al., 2015; ZHANG et al., 2019). Todavia, dentre todas essas aplicações a partir desses materiais, a produção de pigmentos e de supercapacitores são as mais recentes e interessantes.

No mesmo contexto, a procura pelo desenvolvimento de novos processos e métodos que possibilitem a obtenção de materiais como o NiWO_4 e CoWO_4 , em escalas de tamanho diferentes (micro, meso e nanocristais), sob baixas temperaturas e em curtos intervalos de tempo, tem se tornado um desafio para a comunidade científica (HIEN et al., 2016).

Alguns desses processos de sínteses já desenvolvidos, são baseados em métodos como o sol-gel proteico (KARTHIGA et al., 2015), estado sólido (SHIN et al., 2019), hidrotermal convencional, (AHMED et al., 2016), hidrotermal de micro-ondas (ZHANG et al., 2018), sonoquímico (SHANMUGAPRIYA et al., 2016), precipitação ou co-precipitação e precursores poliméricos (OLIVEIRA et al., 2020).

Diante disso, relata-se nessa tese de doutorado a síntese dos cristais de NiWO_4 e CoWO_4 pelos métodos de co-precipitação (PC) e precursor polimérico (PP), seguidos de

tratamento térmico à 800 °C, realizando uma ampla investigação desses cristais com relação às publicações anteriores. Esses cristais foram analisados por colorimetria, no espaço de cores CIELAB, técnica que tem pouca divulgação em artigos, para a utilização como pigmentos. Além disso, esses cristais foram caracterizados usando as análises de difração de raios-X (DRX), refinamento de Rietveld, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), micro-Raman, espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). (MCLAREN, 1976) para todos os materiais obtidos. Por fim, foi verificado para os cristais de CoWO_4 o comportamento eletroquímico usando voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura para aplicações como capacitores de alta densidade.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Investigar a estrutura eletrônica, características morfológicas, colorimetria e propriedades ópticas dos nanocristais de NiWO_4 e CoWO_4 obtidos pelos métodos de coprecipitação e método dos precursores poliméricos, como também averiguar o comportamento eletroquímico para supercapacitores.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanocristais de NiWO_4 e CoWO_4 pelos métodos de coprecipitação e precursores poliméricos a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.
- Analisar a influência do método de síntese sobre o tamanho, forma, estrutura e propriedades eletrônicas destes cristais;
- Caracterizar os cristais pelas técnicas de Difração de Raios – X (DRX) e Refinamento estrutural pelo método de Rietveld, Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis), Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), micro-Raman, Colorimetria e Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC).
- Preparar filmes/eletrodos de CoWO_4 pelo método *drop casting*.
- Investigar o desempenho dos filmes como eletrodo em supercapacitor eletroquímico por voltametria cíclica e cronopotenciometria

3. REFERÊNCIAL TEÓRICO

3.1. MATERIAIS CERÂMICOS E SUAS ROTAS DE SÍNTESES

A área de ciência e engenharia dos materiais é representada por quatro de maateriais: os metais e ligas, polímeros, materiais compostos e cerâmicos (FANTOZZI, 2017; MATENCIO, 2020). Dentre estes materiais, cerâmicos tem sido objeto de estudo em muitos trabalhos científicos devido a suas características intrínsecas, como baixa densidade e condutividade térmica, alta resistência à corrosão e à abrasão sem se deformarem (SANTOS, 2010; SILVA, 2016).

Existem dois tipos de materiais cerâmicos: as cerâmicas tradicionais, fabricadas a partir de materiais naturais, como a argila, quartzo e feldspato; e as cerâmicas avançadas ou de engenharia, que são preparadas a partir de pós sintéticos como: nitretos, boretos, carbonetos e os óxidos metálicos (MATENCIO, 2020).

Os óxidos metálicos utilizados no preparo das cerâmicas avançadas, por exemplo, são de grande interesse industrial devido seu amplo campo de aplicação, como: na construção de fibras ópticas, sensores e dispositivos eletrônicos, supercondutores de alta temperatura, capacitores, em processos de fotocatalise, entre outras aplicações. São exemplos desses materiais aqueles preparados a partir dos íons de fosfatos (PO_4^{3-}) (NOLETO et al., 2021), molibdatos (MoO_4^{2-}) (LOPES et al., 2021) e tungstatos (WO_4^{2-}) (VIEIRA et al., 2021), combinados à diversos metais de transição, como a prata (Ag), cobre (Cu), zinco (Zn), magnésio (Mg), cobalto (Co) e níquel (Ni).

Estes óxidos metálicos podem ser preparados por inúmeros métodos de síntese, tais como: spray pirólise (AGHAALI; FIROOZI, 2021), complexação combinada (EDTA-Citrato) (SILVA et al., 2021), hidrotermal assistido por micro ondas (LIANG; HUANG; TIAN, 2018), precipitação controlada (OLIVEIRA et al., 2020), co-precipitação (CP) e método dos precursores poliméricos (PP) (GOUVEIA et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020).

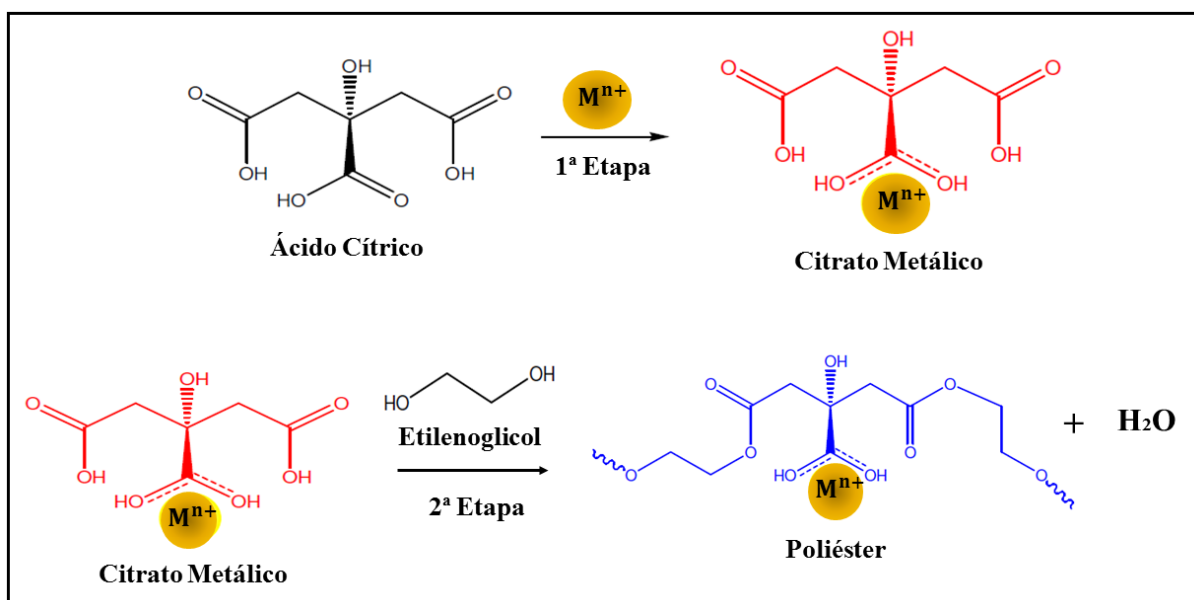
3.1.1. Método dos Precursores Poliméricos (PP)

O método dos precursores poliméricos (PP), também conhecido como método Pechini, foi desenvolvido em 1967 por M. P. PECHINI, através desse método é possível obter pós de óxidos de metal em baixas temperaturas, com alta homogeneidade e propriedades bem definidas. Os principais precursores desse método são: os sais de metais, etilenoglicol, agente

quelante (comumente empregasse o ácido cítrico, devido à sua alta estabilidade) (PECHINI, 1967; G. M. da Silva et al., 2008).

Em suma, o método de PP envolve basicamente duas etapas, em que a primeira é reação de quelação, que ocorre entre o ácido cítrico e o cátion metálico, originando assim o citrato metálico; e a segunda etapa é a reação de poliesterificação do citrato metálico com um poliálcool, como o etileno glicol, formando assim uma resina polimérica. O aquecimento desta resina polimérica a uma temperatura superior à 300 °C promover a cisão das cadeias poliméricas, gerando um material composto pré-carbonizado com características de uma espuma, que quando submetida à processos de calcinação em altas temperaturas, resultam em materiais altamente cristalinos e com boa homogeneidade. Por esse motivo, tal método tem sido bastante utilizado na síntese de vários óxidos metálicos (BERNARDES, 2013; JU et al., 2020). Mas desvantagem desse método reside na falta de controle sobre o tamanho das partículas forma e morfologia (JU et al., 2020). Na Figura 1, é possível visualizar a representação dessas duas principais etapas:

Figura 1 - Principais reações envolvidas na síntese de óxidos metálicos via método dos precursores poliméricos.



Fonte: Adaptada de Zinov'ev (2004, p.462)

Recentemente Gouveia et al., (2020) sintetizou pós de $MgWO_4$ pelo método de PP, seguidos de tratamentos térmicos à 900 °C por 2 h, estes pós apresentam uma estrutura monoclinica, formados por nanopartículas com valor de energia de banda proibida (E_{gap}) direta de 4,33 eV. Já Santos et al., (2020) fez o estudo de óxidos metálicos mistos à base de

estanho (SnO_2) e nióbio (Nb_2O_5) sintetizados pelo método Pechini, substituindo o etilenoglicol pelo glicerol, o SnO_2 exibiu uma fase tetragonal (rutilo) e o Nb_2O_5 uma fase ortorrômbica, estes materiais apresentaram alta homogeneidade e estabilidade química.

3.1.2. Coprecipitação (CP)

O termo coprecipitação em química refere-se à contaminação do precipitado com cátions indesejados, que são quase sempre solúveis nas condições de precipitação dos cátions de interesse (aqueles que se destinam a precipitar). Portanto, o método de coprecipitação é um método de precipitação simultânea. Este método é uma alternativa econômica de síntese de óxidos de íons metálicos com características de partículas ultrafinas, desde que o aumento do tamanho das partículas seja controlado durante o processo de desidratação, que ocorre devido ao mecanismo de aglomeração, além disso, no processo de síntese de óxidos específicos, em comparação com outros métodos convencionais, a coprecipitação usa condições de processo mais brandos, como temperaturas mais baixas de tratamento térmico (RODRIGUES, 2008; OLIVEIRA, 2009)

A síntese de óxidos metálicos por coprecipitação baseia-se na mistura de duas soluções de sal de metal em proporção molares bem definidas e a adição de uma base para precipitar a fase de interesse, e ao mesmo tempo envolve nucleação, crescimento e agregação. A reação pode ser parcialmente controlada para melhorar as características do material, dependendo de como os parâmetros envolvidos no preparo da amostra são realizados (LIMA, 2019; SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

No entanto, o método apresenta desvantagens em relação ao controle de tamanho de partícula, distribuição, forma e cristalinidade, devido ao baixo limite de temperatura na qual essa síntese pode ser realizada (máximo de 100 °C, temperatura de ebulição da água) (ALVES, 2007; LIMA, 2019; SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

Com o objetivo de sanar essa desvantagem, tem-se dada atenção em questões envolvendo o controle do tamanho, morfologia, nível de dispersão de tamanhos e de partículas, sugerindo alterações no processo de síntese, normalmente pela introdução de reagentes que visam modificar as condições do meio reacional, direcionando essas características (HOSSEINZADEH et al., 2019; RAJAEIYAN; BAGHERI-MOHAGHEGHI, 2013). Foi sintetizado por Radoń et al., (2017) nanopartículas de óxido de (Fe_3O_4) pelo método de coprecipitação empregando os modificadores orgânicos (usados para prevenir a

aglomeração e alterar propriedades dos materiais); polivinilpirrolidona, citrato de sódio, ácido tartárico, etilenoglicol e dextrina.

3.2. TUNGSTATOS METÁLICOS

Em termos de óxidos metálicos, a família dos tungstatos tem atraído muita atenção pelas suas características de estrutura eletrônica e propriedades ópticas sendo de grande potencial de aplicação em diversos ramos industriais, como: na produção de dielétricos de micro-ondas (PULLAR; FARRAH; ALFORD, 2007), agentes antifúngicas e antibactericidas (FOGGI et al., 2017; SELVI et al., 2021), fotoanodos em células eletroquímicas fotovoltaicas (KIM et al., 2011), metais multiferróicos (HEYER et al., 2006; ZHOU et al., 2009), corantes para células solares sensibilizadas (NITHYA; ROUMANA, 2020), catalisadores, fotocatalisadores e material electrocatalítico (ALSHEHRI et al., 2017a; EL-SHEIKH; RASHAD, 2015a; JIA et al., 2012; JUCÁ et al., 2021; NIE et al., 2020a; PENG; LI; CHAN, 2015; SELVI et al., 2021; ZHU et al., 2018) e principalmente na confecção de novas cores em pigmentos (BĚLINA et al., 2017a; DEY et al., 2014).

De acordo com a literatura, a maioria dos compostos de tungstatos cristaliza-se com a estrutura wolframita monoclinica (DUNNING; MEGAW, 1946; SLEIGHT, 1972; WEITZEL, 1976). Existem dois tipos de estruturas mais comuns para os tungstatos de metais e essas estruturas são dependentes do tamanho do cátion divalente (M^{2+}) presentes na rede. Isto é, quando o raio dos cátions presentes na rede estrutural são compativelmente grandes ($r(M^{2+}) > 0,99 \text{ \AA}$), é possível obter as estruturas do tipo sheelita, enquanto que os cátions com raios pequenos ($r(M^{2+}) < 0,77 \text{ \AA}$) favorecem a obtenção das estruturas do tipo wolframita (UNGELNENK et al., 2014; VIEIRA et al., 2013; YU et al., 2003). De acordo com a literatura, a maioria dos compostos de tungstatos cristaliza-se com a estrutura wolframita monoclinica (DUNNING; MEGAW, 1946; ESCOBAR et al., 1971; PHANI et al., 2000; WEITZEL, 1976).

A única exceção é o tungstato de cobre ($CuWO_4$), onde é possível verificar distorções do tipo Jahn-Teller nos *sítios* dos íons Cu^{2+} , que resultam na formação de uma estrutura cristalina triclinica, podendo ser pensada como uma variante distorcida da estrutura wolframita (KIHNBORG; GEBERT, 1970). Nesta estrutura, tanto o cátion A^{2+} como o íon de tungstênio são coordenados por seis ligações de oxigênio em uma geometria octaédrica distorcida (DEY et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2020).

Outro fator considerado importante sobre os tungstatos está relacionado aos seus estados de excitação, que podem levar a uma variedade de transições eletrônicas que justificam a origem de suas propriedades ópticas (VOGLER; KUNKELY, 2000).

Dentre as principais aplicações empregando os tungstatos, as mais recorrentes são: na produção de dielétricos de micro-ondas (PULLAR; FARRAH; ALFORD, 2007), agentes antifúngicas e antibactericidas (FOGGI et al., 2017; SELVI et al., 2021), como fotoanodos em células eletroquímicas fotovoltaicas (KIM et al., 2011), como metais multiferróicos (HEYER et al., 2006; ZHOU et al., 2009), como corantes para células solares sensibilizadas (NITHYA; ROUMANA, 2020), como catalisadores, fotocatalisadores e material electrocatalítico (ALSHEHRI et al., 2017a; EL-SHEIKH; RASHAD, 2015a; JIA et al., 2012; JUCÁ et al., 2021; NIE et al., 2020a; PENG; LI; CHAN, 2015; SELVI et al., 2021; ZHU et al., 2018) e principalmente na confecção de novas cores em pigmentos (BĚLINA et al., 2017a; DEY et al., 2014). Como mencionado anteriormente, o estudo dessas transições eletrônicas levam a interpretação da origem das propriedades ópticas dos tungstatos e consequentemente, se esses materiais se projetam como bons catalisadores, fotocatalisadores, pigmentos e fósforos (DEY et al., 2014; SIRITANON; JIAMPASERTBOON; YONG, 2015).

Como mencionado anteriormente, o estudo dessas transições eletrônicas levam a interpretação da origem das propriedades ópticas dos tungstatos e consequentemente, se esses materiais se projetam como bons catalisadores, fotocatalisadores, pigmentos e fósforos (DEY et al., 2014; SIRITANON; JIAMPASERTBOON; YONG, 2015).

Dentre as principais aplicações empregando os tungstatos, as mais recorrentes são: na produção de dielétricos de micro-ondas (PULLAR; FARRAH; ALFORD, 2007), agentes antifúngicas e antibactericidas (FOGGI et al., 2017; SELVI et al., 2021), como fotoanodos em células eletroquímicas fotovoltaicas (KIM et al., 2011), como metais multiferróicos (HEYER et al., 2006; ZHOU et al., 2009), como corantes para células solares sensibilizadas (NITHYA; ROUMANA, 2020), como catalisadores, fotocatalisadores e material electrocatalítico (ALSHEHRI et al., 2017a; EL-SHEIKH; RASHAD, 2015a; JIA et al., 2012; JUCÁ et al., 2021; NIE et al., 2020a; PENG; LI; CHAN, 2015; SELVI et al., 2021; ZHU et al., 2018) e principalmente na confecção de novas cores em pigmentos (BĚLINA et al., 2017a; DEY et al., 2014).

Os principais e mais estudados óxidos desta família são: o tungstato de cobre (CuWO_4), manganês (MnWO_4), níquel (NiWO_4) e cobalto (CoWO_4), sendo esses dois últimos o foco deste trabalho.

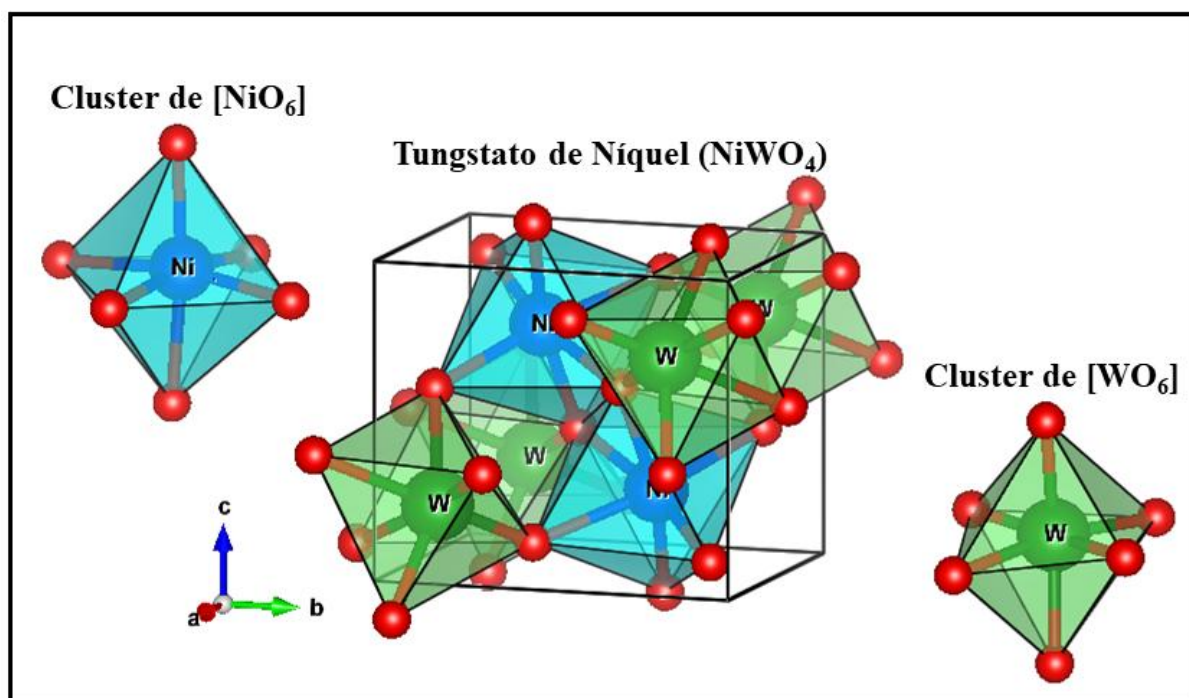
3.2.1. Tungstato de Níquel (NiWO₄)

O tungstato de níquel (NiWO₄) é um material cerâmico que vem sendo bastante estudado pela comunidade científica, em decorrência de suas atrativas propriedades físicas e químicas, assim como, o seu baixo teor de toxicidade (DU; SHAO; ZHANG, 2019; HARSHAN et al., 2018).

O NiWO₄ é um óxido misto de forma geral AWO₄, em que A é um cátion bivalente substituído por íons de Ni²⁺, que se ligam aos grupos de (WO₄²⁻). Esses óxidos geralmente se cristalizam numa estrutura monoclinica do tipo wolframita, apresentando o grupo espacial (*P2/c*), com grupo pontual de simetria (*C_{2h}⁴*) e duas unidades de fórmula molecular por unidade de célula (*Z = 2*) (ALSHEHRI et al., 2017a; EL-SHEIKH; RASHAD, 2015b; JACOB, 1977; ROSAL et al., 2018).

A Figura 2 exibe uma representação da estrutura cristalina do tipo monoclinica para cristais de NiWO₄, em que a presença de dois átomos de oxigênio não equivalentes é responsável por três pares de ligações Ni–O e W–O, de comprimentos diferentes. Assim, ambos os átomos de Ni e W estão coordenados por seis átomos de oxigênio, formando clusters octaédricos distorcidos de [NiO₆] e [WO₆] (KUZMIN; KALINKO; EVARESTOV, 2011; WEITZEL, 1976).

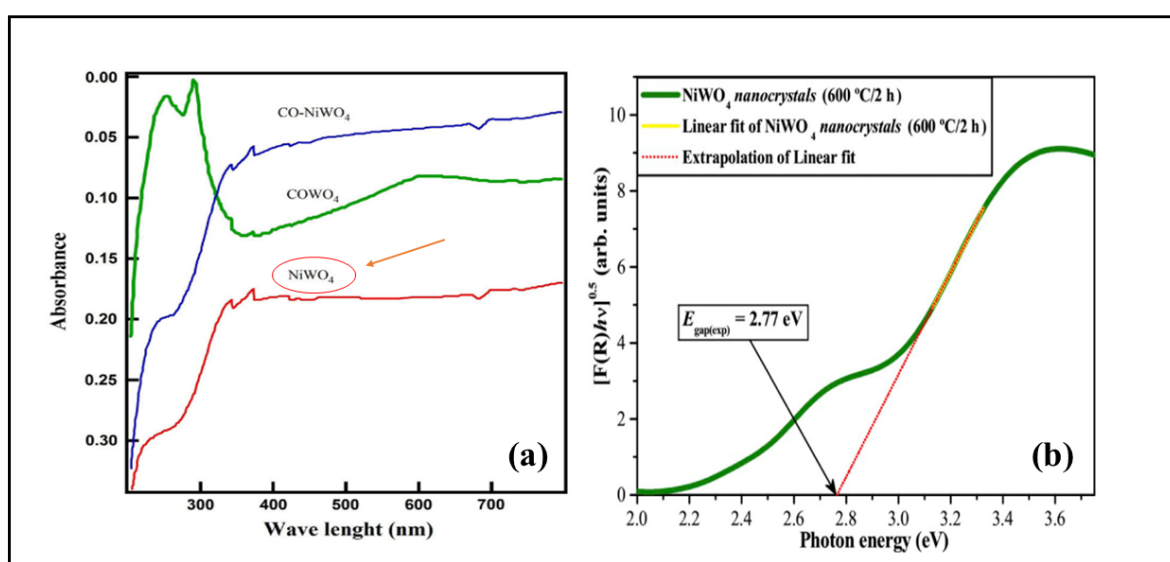
Figura 2 - Representação esquemática da célula unitária do cristal de NiWO₄.



Fonte: adaptação da referência (WEITZEL, 1976)

Além dessas características estruturais, o NiWO_4 apresenta outras propriedades interessantes, como a sua absorção de energia na região visível do espectro eletromagnético (próximo a 400 nm), como mostrado na Figura 3 (a), o que lhe atribui um valor de E_{gap} com transições eletrônicas diretas variando entre 2,95 a 3,20 eV e valores ainda menores para E_{gap} com transições eletrônicas indiretas, podendo chegar a 2,77 eV, mostrado na Figura 3 (b) (ALSHEHRI et al., 2017a; EL-SHEIKH; RASHAD, 2015b; ROSAL et al., 2018; SHEPARD; SMEU, 2018a). Esse conjunto de características intrínsecas do NiWO_4 lhe atribui uma coloração amarela, que é bastante estável a altas temperaturas de tratamentos térmicos.

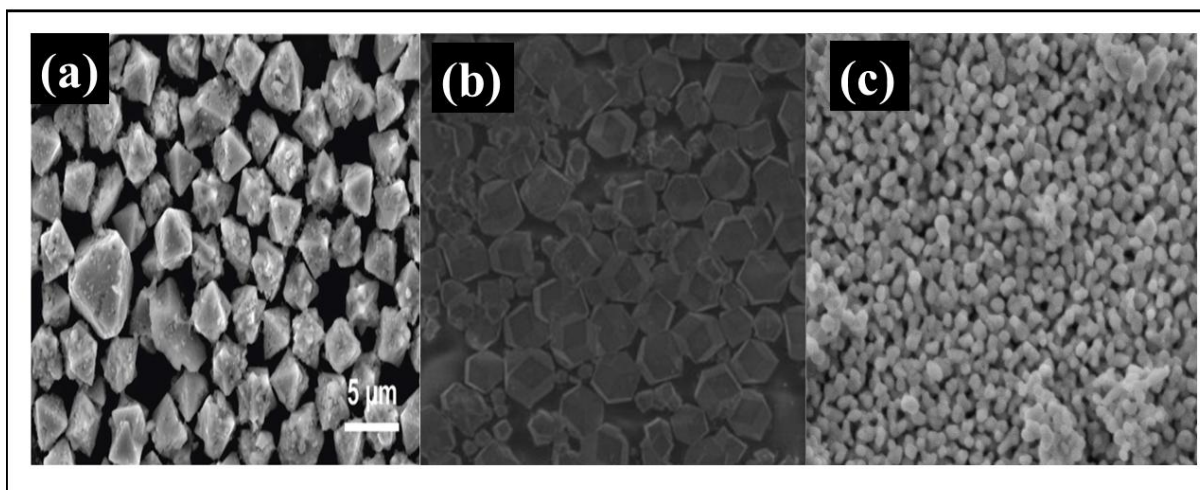
Figura 3 - Gráficos de absorção de energia (a) e E_{gap} indireto (b) do NiWO_4 .



(Fonte: adaptação das referências (EL-SHEIKH; RASHAD, 2015b; ROSAL et al., 2018).)

As propriedades morfológicas do NiWO_4 são diversificadas e podem ser facilmente alteradas mudando o seu método de síntese e adicionando surfactantes e outros reagentes durante essa etapa. Por meio do método hidrotérmico convencional, por exemplo, é possível obter partículas de NiWO_4 com morfologias semelhantes a octaedros, com um tamanho cristalino médio de $2,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (MANI et al., 2016), como mostrado na Figura 4 (a).

Figura 4 - Partículas de NiWO₄ com morfologias octaedros (a), poliédricas (cúbicos, decaedros e dodecaedros) (b) e esféricas (c), obtidas por diferentes rotas de sínteses.



Fonte: adaptação das referências (HAO; MENG; MIAO, 2017a; LIMA et al., 2020b; MANI et al., 2016)

Já implementando o polímero polivinilpirrolidona durante essa mesma síntese, obtêm-se partículas com formatos de poliedros variando entre cubos, decaedros e dodecaedros (apresentadas na Figura 4 (b)), em que as estruturas cúbicas possuem o comprimento lateral em torno de 3 μm (HAO; MENG; MIAO, 2017b). Por outro lado, a preparação de NiWO₄ através de métodos de sínteses como a PP, é propícia a formação de partículas empacotadas semelhantes a esferas (mostradas na Figura 4 (c)) com tamanho médio de aproximadamente 90 nm (LIMA et al., 2020b).

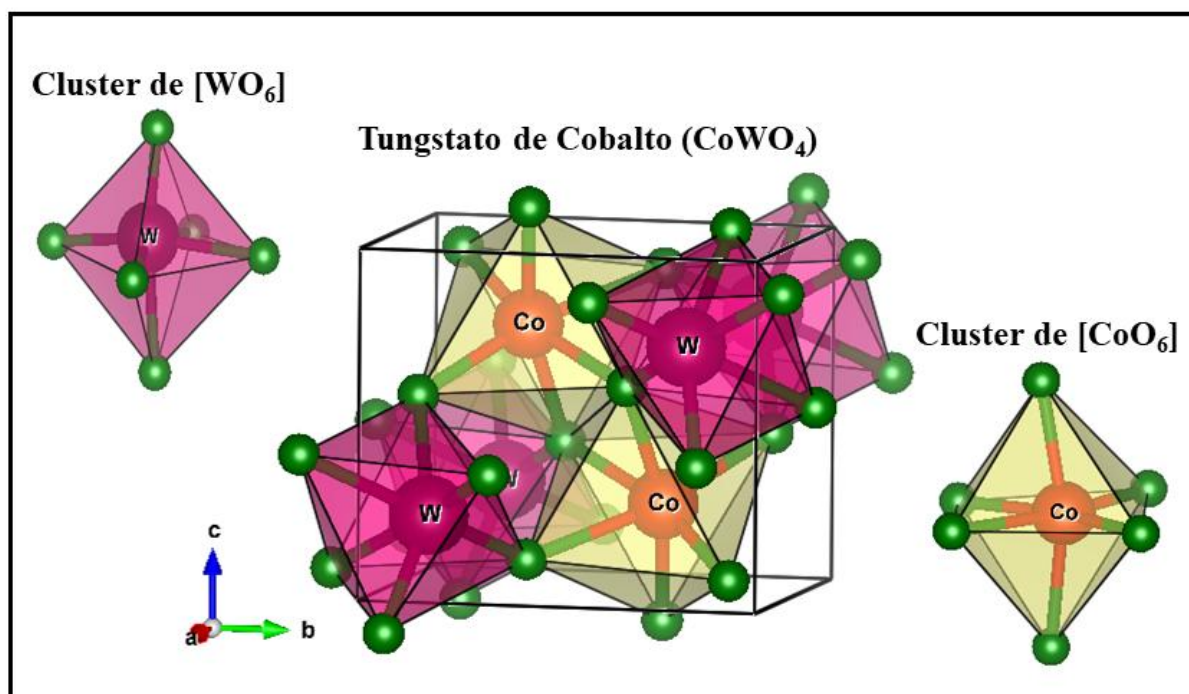
Finalmente, é possível apresentar os cristais de NiWO₄ como uma boa alternativa para serem usados como catalisadores em reações fotocatalíticas, fotoluminescentes e de hidrodessulfurização (BI et al., 2010), células foto anódicas (PANDEY; BHAVE; KHARAT, 2006; ZHU et al., 2018) e como células solares capacitadas para o armazenamento de energia (CHEN et al., 2020; NITHYA; ROUMANA, 2020; PACKIARAJ et al., 2021; XU et al., 2015), entre outros. Além disso, o NiWO₄ pode ser utilizado como pigmento cerâmico, já que esse óxido cerâmico possui uma cor estável, mesmo quando exposto a altas temperaturas (DEY et al., 2014; LIMA et al., 2020b; OLIVEIRA et al., 2020). Esse tungstato, em particular, é um forte candidato para ser utilizado como pigmento luminescente inorgânico amarelo (BLOVSKÁ; BĚLINA; ŠULCOVÁ, 2013).

3.2.2. Tungstato de Cobalto (CoWO₄)

O tungstato de cobalto (CoWO₄) pertence à mesma família do NiWO₄, o que lhe confere algumas propriedades estruturais e ópticas semelhantes a este óxido. Nesse contexto, o CoWO₄ apresenta uma estrutura monoclinica wolframita, grupo espaciais ($P_{2/c}$), grupos de pontos de simetria (C_{2h}^4), duas unidades de fórmula molecular por unidade de célula ($Z = 2$) e parâmetros de rede (a, b, c) = 4,947, 5,682 e 4,66 Å e um ângulo β de 90° (CHEN et al., 2016; DEY et al., 2014; DUNNING; MEGAW, 1946; EL-SHEIKH; RASHAD, 2015a; GARCÍA-PÉREZ; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ; PERAL, 2012; JACOB, 1977; RAJAGOPAL et al., 2010; SLEIGHT, 1972; WEITZEL, 1976; ZHEN et al., 2008).

A estrutura do CoWO₄ é composta por átomos de cobalto (Co) e tungstênio (W) coordenados octaedricamente por 6 átomos de oxigênio (O), formando clusters distorcidos de [CoO₆] e [WO₆] (HOANG; OH; CHOI, 2018a), como mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Representação esquemática da célula unitária do cristal de CoWO₄.

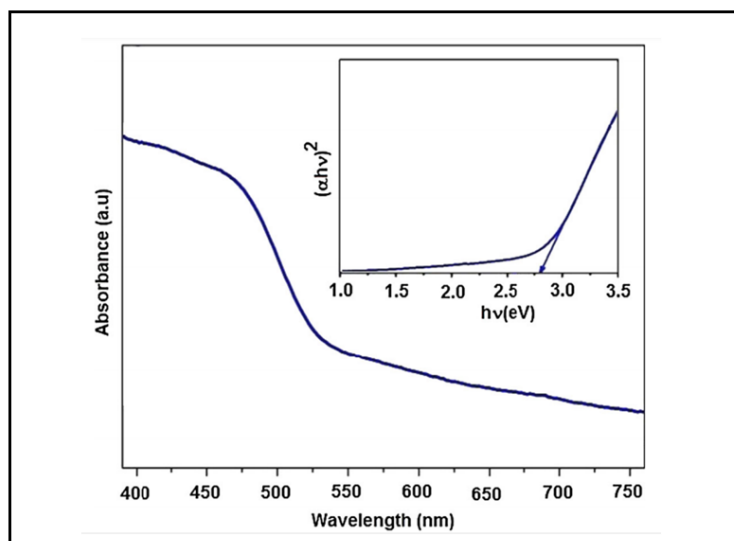


Fonte: adaptação da referência (HOANG; OH; CHOI, 2018b)

Em termos de propriedades ópticas, o CoWO₄ é um óxido que absorve energia na região visível do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda inferiores a 550 nm, como mostrado na Figura 6. Esse material por sua vez, apresenta valores de E_{gap} com

transições eletrônicas indiretas variando de 2,3 a 2,80 eV. Além dessas características, o CoWO_4 se apresenta na forma sólida como um pó de coloração azul, permitindo assim, ser utilizado como pigmentos e fósforos (DEY et al., 2014).

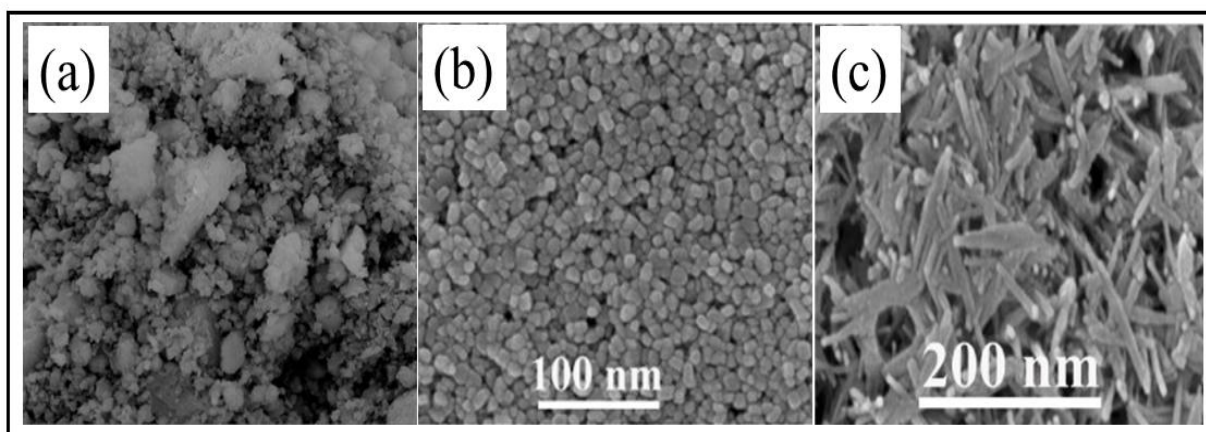
Figura 6 - Gráfico de absorção de energia do CoWO_4 : Gráfico de E_{gap} .



Fonte: referência (SAGADEVAN; PODDER; DAS, 2016)

As morfologias do CoWO_4 , assim como no NiWO_4 , são bem diversificadas e podem ser controladas ajustando suas rotas de sínteses e empregando algumas condições como o uso de reagentes químicos, controlando o pH e temperatura, etc. Dessa forma, é possível obter CoWO_4 no formato de folhas finas pelo (método de precipitação simples) (ROSTAMPOUR; EAVANI, 2020a), bem como, partículas esféricas com tamanho médio de 50 nm e nanotubos com comprimentos de 200-400 nm e diâmetro médio de 20 nm (NIE et al., 2020a). Essas duas últimas morfologias do CoWO_4 foram obtidas pelo método hidrotermal com e sem o uso de amônia, respectivamente. A Figura 7 exibe as micrografias das folhas finas (a), nanoesferas (b) e nanotubos (c) de CoWO_4 .

Figura 7 - Partículas de CoWO_4 com morfologias no formato de folhas finas (a), esferas (b) e nanotubos (c).



Fonte: adaptação das referências (NIE et al., 2020b; ROSTAMPOUR; EAVANI, 2020b)

As principais utilizações dos cristais de CoWO_4 são: como fotocatalisadores para degradação de compostos orgânicos (EL-SHEIKH; RASHAD, 2015a; THILAGAVATHI et al., 2021), na produção de hidrogênio (NIE et al., 2020a), na atividade antimicrobiana (SELVI et al., 2021), como nano-material eletrocatalítico para reações redox da água e como ânodo para baterias de lítio (ALSHEHRI et al., 2017a; JIA et al., 2012), como estruturas eletrônicas para dispositivos de modulações ópticas e magnéticas (RAJAGOPAL et al., 2010; SHANMUGAPRIYA et al., 2016) e na confecção de células solares, supercapacitores e sensores de glicose não enzimático (VASILYEVA et al., 2021; XING et al., 2015; XU et al., 2015; ZHANG et al., 2019). Finalmente, os cristais de CoWO_4 podem ser usados como pigmentos cerâmicos, porque esses óxidos cerâmico possui uma grande estabilidade em sua cor, mesmo quando expostos a altas temperaturas (BĚLINA et al., 2017b; ROSTAMPOUR; EAVANI, 2020b).

3.3. SUPERCAPACITORES

3.3.1. Princípios Gerais

Mesmo com o avanço tecnológico, a demanda por energias não renováveis ainda é grande. Apesar dos investimentos pautados em energias renováveis, ainda é considerado pouco para a realidade. Uma das formas para atender essa demanda é a produção de energia a partir de fontes renováveis. Um dos grandes desafios é o custo de acoplamento utilizando

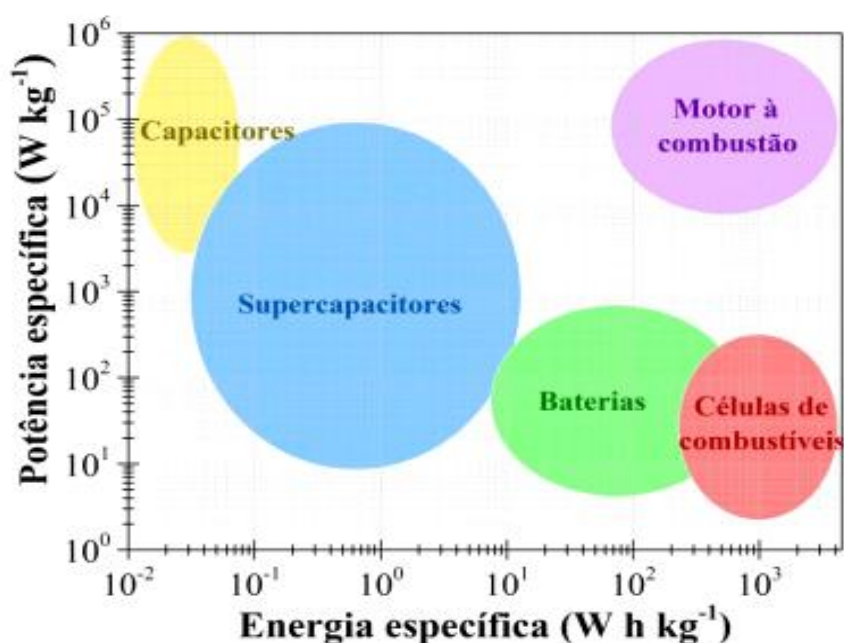
armazenadores. O uso de dispositivos armazenadores e conversores de energia pela sociedade moderna leva a buscar a desenvolver armazenadores e conversores de energia utilizando-se materiais limpo, sustentáveis e com baixa toxicidade (CHU, et al., 2020, ANITHA, et al., 2020; THIAGARAJAN, et al., 2020).

Os principais dispositivos para armazenamento de energia incluem: capacitores convencionais, capacitores eletroquímicos (CE), baterias e célula de Combustível (LIANG; LI; ZHANG, 2007). Dependendo da aplicação que se destina, a escolha do dispositivo é fundamental. Nas baterias, a energia elétrica é gerada a partir de reação químicas de transferências de elétrons, sendo que em alguns tipos de baterias, essas as reações químicas são reversíveis e, portanto, podem ser recarregáveis (CONWAY, 1991). Outro de dispositivo eletrônico são os capacitores. Estes são capazes de armazenar energia na forma de campo elétricos (CONWAY, 1999). Estes são divididos em três tipos distintos: capacitores eletrolíticos, não eletrolíticos e eletroquímicos. Os capacitores convencionais que abrange os capacitores eletrolíticos e não eletrolíticos são construídos por dois condutores metálicos separados entre si por dielétricos ou isolantes. No armazenamento de energia por capacitores convencionais apenas o excesso e a deficiência de elétrons devem ser considerados (SHARMA; BHATTI, 2010). Capacitores convencionais possuem a desvantagem de fornecer baixas capacitâncias, da ordem de 10^{-6} Farad (F), que são insuficientes e limitadas para atender às exigências impostas pelo rápido desenvolvimento tecnológico (PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006).

Devido essas desvantagens, uma intensa pesquisa atualmente é direcionada ao capacitor eletroquímico. Os capacitores eletroquímicos são uma classe de sistema de Potência envolvendo capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica, capacitores híbridos e pseudocapacitores. A seguir apresentaremos alguns conceitos e a diferença entre eles. Os capacitores eletroquímicos de dupla camada (também conhecidos como supercapacitores) são definidos como sendo aqueles que armazenam íons de forma eletrostática em ambos os eletrodos. O capacitor híbrido armazena eletrostaticamente a carga em um eletrodo e no outro armazena cargas de maneira faradaica, como nas baterias. Neste tipo híbrido, é conhecido como capacitor, tipo bateria, e é possível que o sistema seja assimétrico, ou seja, dois eletrodos diferentes (geralmente por materiais compósitos). Já os pseudocapacitores fazem uso de polímeros e óxidos metálicos combinados, geralmente com materiais de carbono, misturando e balanceando processos eletrostáticos e faradaicos no mesmo eletrodo (XU, et al., 2014; HE, et al., 2015; WANG, et al., 2016; NUNES, 2019).

Os CEs podem ser diferenciados por armazenarem energia elétrica de forma direta através da adsorção/dessorção eletrostática, e de forma indireta através de reações de oxidação/redução. Quando o armazenamento ocorre da forma direta, os CEs são chamados de capacitores de dupla camada elétrica, que empregam o carbono e outros materiais similares em seus eletrodos. Quando ocorre da forma indireta são chamados de supercapacitores redox ou pseudocapacitores, em que os materiais eletroativos são a base de óxidos metálicos/hidróxidos e/ou polímeros condutores (YU; CHABOT; ZHANG, 2013). Os dispositivos armazenadores de energia são apresentados pelo gráfico Ragone, O gráfico da Figura 8 apresenta uma comparação da potência específica vs. energia específica entre os diferentes sistemas de armazenamento de energia, o qual apresenta uma comparação da potência específica vs. energia específica entre os diferentes sistemas de armazenamento de energia.

Figura 8 - Gráfico de Ragone apresentando a relação entre densidade de energia por densidade de potência para diversos dispositivos armazenadores de energia.



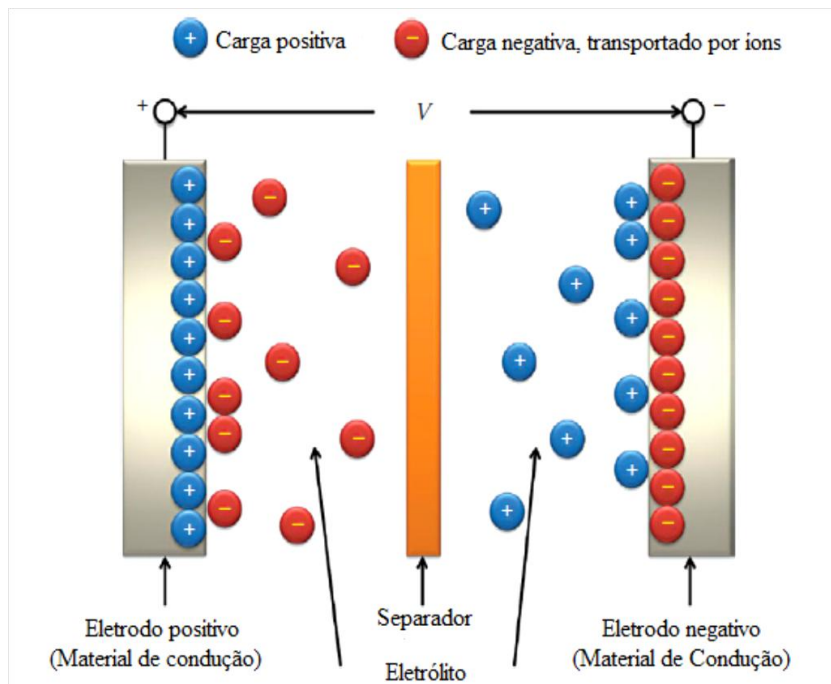
Fonte: referência (NUNES, 2019).

O gráfico da Figura 8 apresenta uma comparação da potência específica vs. energia específica entre os diferentes sistemas de armazenamento de energia. É claramente observado que o supercapacitor desempenha um papel importante em termos de alta potência específica e alta energia específica. Com as vantagens do tamanho micro/nano e baixa massa, o

supercapacitor pode ser usado como fontes de alimentação para vários dispositivos elétricos portáteis como smartphone, notebook, etc. Em veículos elétricos híbridos, o supercapacitor pode atender aos requisitos de saída de alta potência para a aceleração de curto prazo e alta capacidade para armazenamento temporário de energia em equipamentos durante a frenagem, que economizam energia e evitar que as baterias sofram carga rápida de alta frequência/ciclos de descarga (POONAM et al., 2019; ZHANG; ZHAO, 2009). Neste caso, o supercapacitor atua como uma ponte para a diferença de potência/energia entre saída de alta potência (capacitor) e alta armazenamento de energia (baterias) e tem potencial para desempenham um papel importante no futuro de sistemas híbrido.

O desempenho dos CEs depende do processo de separação e transferência de cargas envolvendo o sistema entre separador, eletrólito, eletrodo e coletores de corrente, como mostrado na Figura 9. Para entender melhor esse sistema, a separação das cargas ocorre por meio de um eletrólito comum aos dois eletrodos que estão isolados por uma barreira porosa denominada separador que isola eletricamente os compartimentos e permite a passagem de íons (WINTER; BRODD, 2004). Os sistemas de capacitores eletroquímicos assemelham-se as células eletroquímicas. Portanto, é de grande significado prático manter a configuração coletor de corrente-eletrodo-eletrólito-eletrodo-coletor de corrente durante a fabricação do dispositivo ou sistema (QIN et al., 2021).

Figura 9 - Representação esquemática dos componentes de um capacitor eletroquímico.

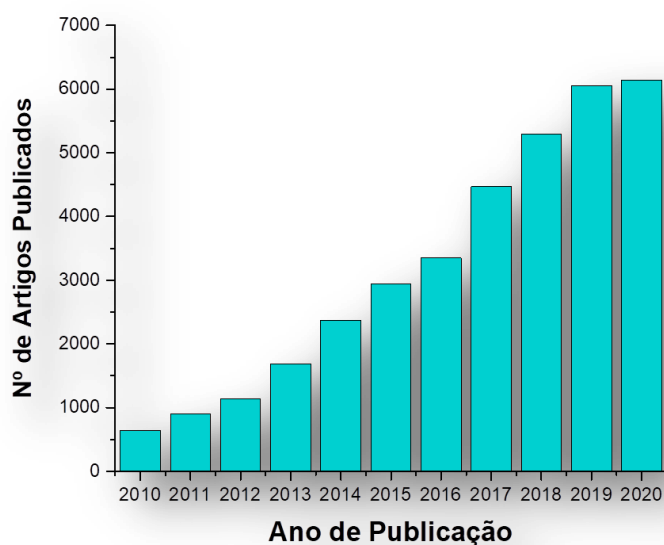


Fonte: referência (YU; CHABOT; ZHANG, 2013).

Ao contrário dos capacitores convencionais, os supercapacitores armazenam cargas eletroquimicamente, e assim, exibem alta densidade de energia em comparação com os capacitores convencionais. Supercapacitores utilizam eletrodos com grande área de superfície para atingir desempenhos eletroquímicos máximos e uma variedade de eletrólitos para alcançar um potencial de célula (CHERUSSERI; PANDEY; THOMAS, 2020). Diante de tais vantagens é crescente a pesquisa em supercapacitores.

Assim, ao longo dos últimos anos, vários estudos foram realizados sobre supercapacitores, mostrando a importância do supercapacitor no futuro sistemas de armazenamento de energia, como mostrado na Figura 10, a seguir:

Figura 10 - Ano sábio n°. de artigos publicados na última década. Os dados foram coletados da *web of science* por meio de busca nos artigos usando a palavra-chave “*supercapacitor*” em dezembro de 2020.



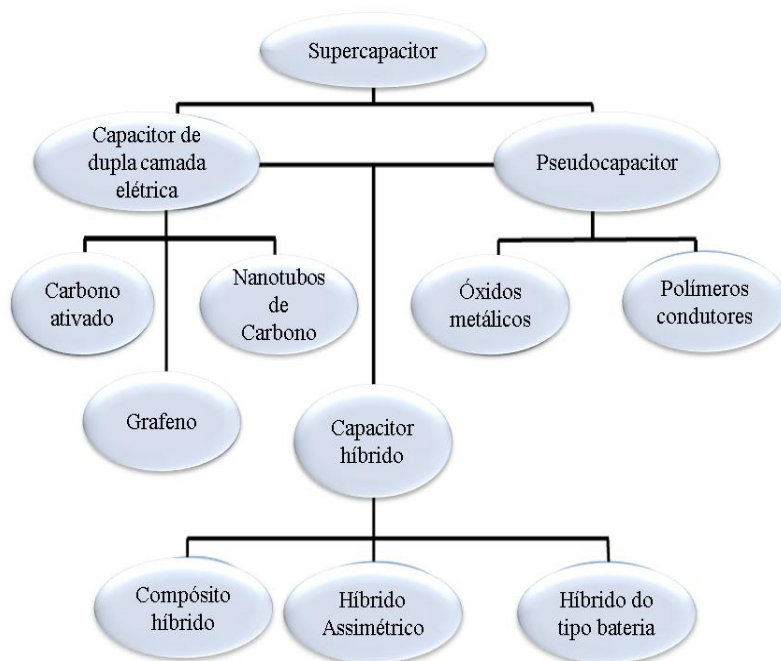
Fonte: referência adaptada (WANG et al., 2021).

Da mesma forma, para manter o desempenho do supercapacitor é necessário otimizar os eletrodos e o eletrólito, pois suas propriedades individuais estão associadas a forma em esses materiais se comportam juntos. Portanto, para o melhor desempenho do supercapacitor, deve possuir simultaneamente uma alta capacitância, uma alta tensão e uma baixa resistência. Entre todos os fatores, os materiais do eletrodo desempenham o papel mais importante na determinação do desempenho do supercapacitor. Normalmente, a seleção de materiais de eletrodo é baseada em diferentes mecanismos de armazenamento de carga. Para

supercapacitor, o mecanismo pode ser dividido em dois tipos, ou seja, capacitores elétricos de camada dupla (EDLCs) e pseudocapacitores, como citado anteriormente (PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006; WANG et al., 2021).

Em EDLCs, as cargas são armazenadas na interface eletrodo/eletrólito formando camadas duplas eletroquímicas. Em pseudocapacitores, os eletrodos do supercapacitor sofrem reações redox rápidas com os íons eletrolíticos (SAMBATH KUMAR; CHERUSSERI; THOMAS, 2019). E ainda um terceiro tipo pode ser adicionado, são os capacitores híbridos. No caso do sistema híbrido oferece uma combinação de ambos, isto é, combinando a fonte de energia do eletrodo tipo bateria, com uma fonte de energia do eletrodo tipo capacitor na mesma célula (TANG et al., 2016). Esta classificação dos supercapacitores pode ser melhor compreendida como mostra a taxonomia na Figura 11, abaixo.

Figura 11 - Taxonomia dos supercapacitores.



Fonte: referência (IRO; SUBRAMANI; DASH, 2016).

Com base nas configurações do eletrodo em um supercapacitor, eles são classificados como supercapacitores simétricos, assimétricos e do tipo bateria. Um supercapacitor simétrico utiliza dois eletrodos semelhantes, enquanto um supercapacitor assimétrico usa dois materiais diferentes para eletrodos. O terceiro tipo, conhecido como supercapacitor híbrido tipo bateria, usa um eletrodo bateria e um eletrodo supercapacitor, também atraiu considerável interesse

científico devido à sua densidade de energia superior (CHERUSSERI; PANDEY; THOMAS, 2020). Dessa forma, os supercapacitores assimétricos (SCAs) podem ser definidos como um dispositivo que possui uma combinação de dois materiais de eletrodo diferentes com janelas de potencial bem separadas. Os SCAs são reconhecidos como supercapacitores avançados de próxima geração, com voltagem de célula aumentada com alta densidade de energia e potência (KUMAR et al., 2021).

Ultimamente, os eletrodos formados a partir de materiais a base de tungstato metálicos vem ganhando destaque em estudos como supercapacitores. Entre os compostos de tungstato metálico MWO_4 ($M = Co, Ni, Zn, Mn, Cu, \text{etc.}$) foram amplamente considerados como promissores materiais de eletrodo para pseudocapacitores (DHILIP KUMAR et al., 2016; GE et al., 2018; REDDY et al., 2018; TANG et al., 2016; XING et al., 2015; YANG et al., 2016). Por um lado, óxido de tungstato metálicos têm atraído muito interesse por causa de suas propriedades físico-químicas, como maior atividade eletroquímica, estabilidade cíclica aprimorada, baixa toxicidade, baixo custo, baixo impacto ambiental e abundância (ANITHA et al., 2020; NIU et al., 2013). Interessantemente, os átomos de W em MWO_4 não participam de reações faradaicas e, portanto, fazem nenhuma contribuição para o processo de armazenamento de carga, o eletroquímico comportamento de MWO_4 é amplamente decidido pela propriedade dos cátions metálicos (M^{2+}). Entre eles, óxidos de metais de transição, como tungstato à base de cobalto, demonstrou ser um tipo de material de eletrodo com potencial de aplicação atraente por causa de sua estabilidade eletroquímica em longos ciclos de carga e descarga e alta capacitância específica (SANATI et al., 2019).

Outro componente de extrema importância no desempenho do supercapacitor é a otimização do eletrólito. Esta é considerada uma etapa crítica, pois interfere diretamente nos valores de sua capacitância específica. Por conseguinte, os seguintes fatores devem ser analisados na escolha direta do eletrólito a ser usado: condutividade iônica, toxicidade, estabilidade química e eletroquímica, volatilidade, inflamabilidade e potencial de corrosão (YU; CHABOT; ZHANG, 2013).

Os tipos de eletrólitos empregados em capacitores eletroquímicos são divididos em três grupos, os eletrólitos aquosos, orgânicos e líquidos iônicos. A Tabela 1 mostra as principais vantagens, desvantagens desses eletrólitos.

Tabela 1. Principais tipos de eletrólitos, vantagens, desvantagens e exemplos para capacitores eletroquímicos.

<i>Tipo de Eletrólito</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>	<i>Exemplos</i>
Aquosos	Baixo custo; possibilitam altos valores de capacitância; alta condutividade; participam de reações faradaicas; podem ser alcalinos ou ácidos; são fáceis de manusear, não inflamáveis e não tóxicos	Baixa estabilidade em ampla janela de potencial; problema de corrosão; janela de potencial limitada; decomposição da água.	KCl, Na ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ , NaCl, KOH.
Orgânicos	Ampla janela de potencial; fornecem maiores densidade de potência e energia.	São caros; baixa condutividade iônica; possuem toxicidade; não participam de reações faradaicas, inflamáveis e muito suscetíveis à contaminação com a umidade do ar.	Acetonitrina; Dimetil cetona; Carbonato de propileno.
Líquidos iônicos	Em forma de géis permitem altas concentrações; não precisam de suporte, sendo composto pelos íons no estado líquido, possuem baixa pressão de vapor; baixa inflamabilidade; Baixa toxicidade; alta estabilidade química; janela de potencial até 5 V.	Baixa condutividade a temperatura ambiente; são elevados custos e possuem toxicidade.	Sal imidazólico; Piridínio; Tetraquilamonio.

Fonte: adaptação das referências (NUNES, 2019; ZHANG; ZHAO, 2009).

Notadamente, os eletrólitos aquosos neutros contendo sais como Li₂SO₄, LiNO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄, entre outros, permitem que dispositivos eletroquímicos baseados em carbono trabalhem em janelas de potencial maiores que 1,23 V até 1,6 V. Por outro lado, para usar eletrólitos orgânicos e garantir longa vida útil para o dispositivo, como é típico no caso dos capacitores eletroquímicos, é preciso garantir que o eletrólito não contenha água/umidade, o

que as vezes é uma tarefa muito difícil. Ainda mais, os maiores problemas a serem contornados pelos líquidos iônicos são elevados custos e toxicidade que o tornam bastantes desfavoráveis frente a orgânicos e aquosos (NUNES, 2019). Portanto, neste estudo escolhemos trabalhar com eletrólitos aquosos devido à simplicidade de manuseio e baixa toxicidade.

3.3.2. Principais propriedades dos supercapacitores

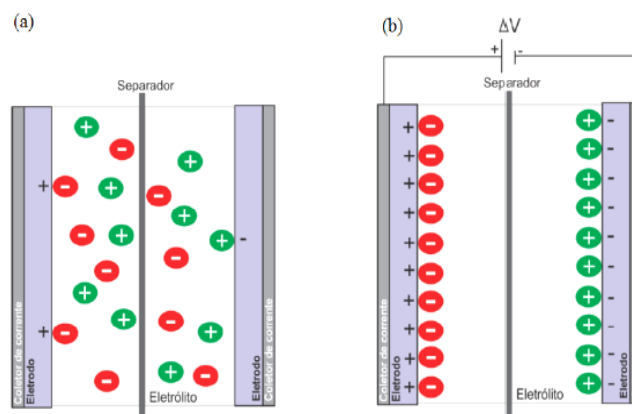
Supercapacitores tornaram-se um dos sistemas de armazenamento de energia mais promissores, pois apresentam múltiplas vantagens de alta densidade de potência, carregamento-descarregamento rápido e estabilidade cíclica longa. No entanto, a densidade de energia intrinsecamente baixa inerente aos supercapacitores tradicionais limita severamente suas aplicações generalizadas, estimulando pesquisadores a explorar novos tipos de supercapacitores com melhores desempenhos (CHOUDHARY et al., 2017). Estes materiais têm amplas aplicações, como em veículos elétricos, telefones inteligentes e coleta de energia, diante avanço na tecnologia estas áreas de aplicação exigem cada vez mais o uso de materiais supercapacitores com melhores desempenho e baixo custo, principalmente, nas áreas que incluem eletrônicos flexíveis, e-têxteis, transporte e outros.

Conforme a classificação anteriormente discutida, os supercapacitores simétricos eletroquímicos feitos usando basicamente eletrodos de carbono exibem baixa densidade de energia em eletrólitos aquosos como resultado da pequena janela de tensão de operação. Portanto, todos os supercapacitores disponíveis comercialmente usam orgânicos eletrólitos, atingindo uma voltagem de célula de 2,5–2,85 V, com seus densidade de energia atingindo 5–10 W h kg⁻¹. No entanto, supercapacitores assimétricos usando eletrólitos aquosos podem atingir uma voltagem de célula de mais do que 2,0 V e são susceptíveis de substituir supercapacitores simétricos empregando eletrólitos orgânicos (CHOUDHARY et al., 2017).

No entanto, para que o sistema eletroquímico execute um bom desempenho do supercapacitor, o eletrodo e o eletrólito, responsáveis pelo par redox envolvidos na transferência eletrônica, preferencialmente tem que satisfazer os seguintes requisitos: (I) devem exibir múltiplos estados redox e permanecer estável sobre uma larga faixa de potencial, (II) o material de eletrodo deve ter alta condutividade e favorecer a distribuição de cargas sobre a superfície e (III) os íons devem apresentar alta taxa de difusão no material eletrodo (ZHANG; ZHAO, 2009).

É de suma importância, compreender o funcionamento dos sistemas utilizando os supercapacitores. Este funcionamento dar-se por meio de um eletrodo positivo, com deficiência de elétrons, e outro negativo, com excesso de elétrons, ambos em contato com um eletrólito, com separador permeável a íons posicionado entre os eletrodos. Durante o carregamento, o eletrodo negativo atrai cátions, enquanto os ânions são acumulados no outro eletrodo carregado positivamente (TRIGUEIRO, 2014). A Figura 12 ilustra o princípio de funcionamento de um supercapacitor mostrando o armazenamento de cargas na dupla camada elétrica.

Figura 12 - Esquema simplificado de um supercapacitor (a) descarregado e (b) carregado.



Fonte: referência (CHALUPCZOK et al., 2018).

3.3.3. Caracterizações eletroquímicas para avaliação do desempenho dos capacitores eletroquímicos.

As medidas eletroquímicas são de grande importância e consideradas as principais técnicas para analisar o comportamento interno de dispositivos elétricos no estudo que tange à conversão de energia química a elétrica. Através dessas medidas é possível identificar potenciais limites, resistências, correntes de operação, potência e energia máxima e determinar a eficiência dos dispositivos. O equipamento capaz de qualificar e quantificar essas análises é chamado Potenciostato/Galvanostato. Algumas técnicas eletroquímicas realizadas nesse trabalho foram exploradas e são mencionadas a seguir.

3.3.4. Voltametria cíclica (CV)

Uma das técnicas mais confiáveis para estudar capacitores eletroquímicos é a voltametria cíclica (CV sigla do inglês, *Cyclic Voltammetry*), uma vez que ela fornece informações detalhadas sobre a capacitância específica de dupla camada elétrica e de sua dependência com o potencial (NIU; PELL; CONWAY, 2006). As curvas geradas pelos voltamogramas cíclicos de um capacitor ideal devem apresentar um aspecto retangular, com o formato da curva numa direção de varredura de potencial sendo semelhante do formato observado na direção inversa, sem nenhuma variação de corrente com o potencial (FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2001).

As medidas de voltametria cíclica são fundamentais para analisar as características eletroquímicas de capacitores, uma vez que, pode determinar a faixa de potencial em que o capacitor pode operar sem sofrer reações de oxidação ou redução, e determinar a quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito e consequentemente calcular a capacitância específica dos dispositivos (TRIGUEIRO, 2014).

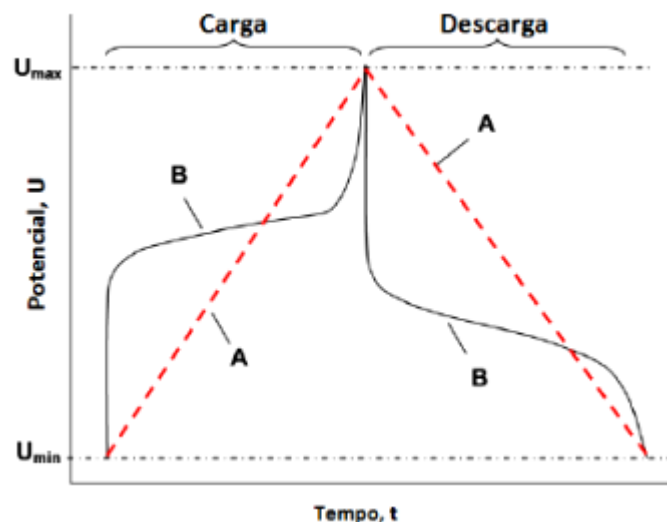
A corrente observada é composta por uma componente não faradaica, corrente necessária para carregar a dupla camada, e outra componente faradaica, obtida por promover a oxirredução. Quando as espécies envolvidas nos materiais são eletroativas, promovem a oxirredução propiciando um fluxo de cargas devido às condições termodinâmicas. A corrente elétrica flui quando o potencial aplicado atinge valores específicos em que ocorrem a oxirredução das espécies entre eletrodo/eletrólito. Para mostrar a resposta da corrente nas CV, o Potenciostato define dois parâmetros, primeiro o intervalo de potencial E em volts [V], e segundo a taxa de varredura v dado em volts por segundo [V/s] (NUNES, 2019).

3.3.5. Carga e descarga galvanostática

A técnica de carga e descarga galvanostática (GCD sigla do inglês, *Charge Discharge Galvanostatic*) nos permite obter através do cálculo diferencial, a capacitância C , Potência máxima ($P_{\text{máx}}$), tensão (V_d), eficiência do dispositivo e ciclabilidade para análise da retenção de capacitância. Esta é a técnica mais utilizada para definição dos parâmetros do dispositivo elétrico final, também conhecida como cronopotenciometria. Esse consiste em investigar o potencial elétrico a partir de uma carga positiva aplicada para o carregamento e negativa para o descarregamento do dispositivo (NUNES, 2019).

A caracterização dos capacitores por ciclagem galvanostática de carga e descarga é fundamental para determinar o comportamento do dispositivo e assim, avaliar se o dispositivo consegue manter um desempenho desejável após um número significativo de ciclos. A ciclagem galvanostática também permite calcular a capacitância do dispositivo e o método de escolha para esse cálculo na indústria de capacitores (STOLLER; RUOFF, 2010). Além de informar sobre a capacitância específica e reversibilidade dos ciclos de carga e descarga, a ciclagem galvanostática permite obter dois parâmetros cruciais no campo dos supercapacitores: densidade de energia e densidade de potência (CUNHA, 2020). XIE et al., 2018 justificam que o comportamento de carga e descarga é essencial para o estudo das baterias e os capacitores eletroquímicos. A técnica utilizada para essa medida é cronopotenciometria. Nesta, é possível entender o mecanismo de armazenamento de energia, e assim observar uma diferença entre o capacitor e a bateria, pois a tensão de carga e descarga de um capacitor eletroquímico sempre aumenta e diminui linearmente, respectivamente, em função do tempo, devido a sua natureza de armazenamento de carga controlada superficialmente. A diferença nas curvas de carga-descarga pode ser comparada conforme ilustra a Figura 13.

Figura 13 - Gráfico ilustrativo de comparação das curvas de carga e descarga de um supercapacitor DCE (Curva A, linear), e de um supercapacitor redox (curva B, não linear).



Fonte: Referência (JERÓNIMO, 2016).

3.4. PIGMENTOS

3.4.1. Pigmentos

Os pigmentos apresentam grande importância em nosso cotidiano, sua principal propriedade, a cor, é bastante desenvolvida na indústria, para atender diversos setores como o do plásticos, vernizes, tintas de impressão para papel e tecido, decoração, materiais de construção, entre outros (EL JABBAR et al., 2021).

Eles são definidos como um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998). Ao contrário dos corantes, que são solúveis no substrato, os pigmentos geralmente são insolúveis (GUARATINI; ZANONI, 2000). Estes materiais serão mais abordados a seguir.

3.4.2. Classificação dos pigmentos

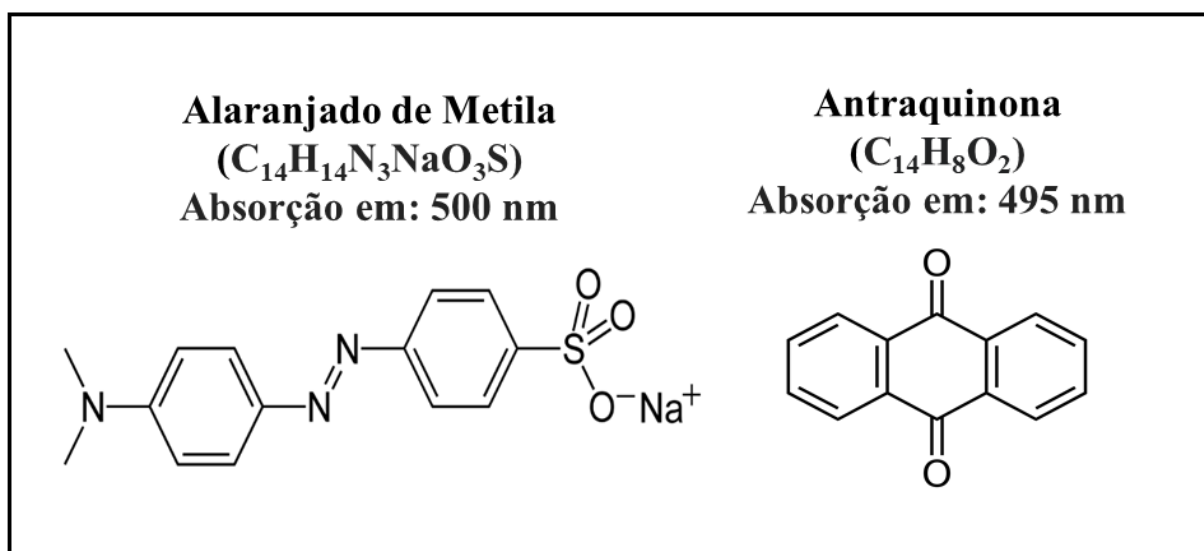
Os pigmentos se apresentam de várias maneiras, de acordo com sua origem, cor, composição química, o método de síntese, utilização e propriedades químicas. A classificação mais utilizada divide os pigmentos em dois grupos gerais quanto à sua composição: são os chamados pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos, em que estes dois grupos tem grande importância econômica (BONDIOLI et al., 2005).

Estes materiais normalmente são constituídos de uma cadeia carbônica e dois grupos cromóforos principais: o grupo azoico (ou azo) e o grupo dos policíclicos que conferem cor ao pigmento (NÚÑEZ et al., 1998). Os pigmentos orgânicos pertencentes à família dos azoicos não possuem resistência ao intemperismo e por isso, não podem ser utilizados para pinturas externas. Enquanto os grupos dos policíclicos possuem resistência ao intemperismo e à luz, sendo bastante empregados na produção de tintas automotivas e para revestimento em geral.

Neste caso, devido a estas características, os corantes orgânicos não são diretamente aplicados como revestimentos cerâmicos, uma vez que podem sofrer decomposição sob altas temperaturas, mas podem ser utilizados na confecção de cosméticos ou como pintura para ambientes internos (SARON; FELISBERTI, 2006).

A exemplo desses pigmentos orgânicos, temos o corante azoico alaranjado de metila que possui uma coloração alaranjada devido sua absorção de energia próxima de 500 nm no espectro eletromagnético e a antraquinona que é um composto policíclico de coloração também amarelada com absorção de energia com comprimentos de ondas próximos de 495 nm (FAN et al., 2019; GARUSINGHE et al., 2018), conforme mostra a Figura 14, a seguir.

Figura 14 - Estrutura dos corantes orgânicos alaranjado de metila e antraquinona.



Fonte: adaptação das referências (FAN et al., 2019; GARUSINGHE et al., 2018).

Já os pigmentos inorgânicos são formados por óxidos constituídos de um ou mais íons cromóforos, normalmente sendo metais de transição ou com outros elementos representativos metálicos. Alguns desses compostos são formados por cátions de metais de transição ligados a ânions de oxigênio e em alguns casos, são empregados alguns sais em sua composição, como sais de cloretos, sulfatos e carbonatos e tritratos, além de óxidos de elevado grau de pureza química (COSTA et al., 2016; LIMA et al., 2020b; ZHOU et al., 2017).

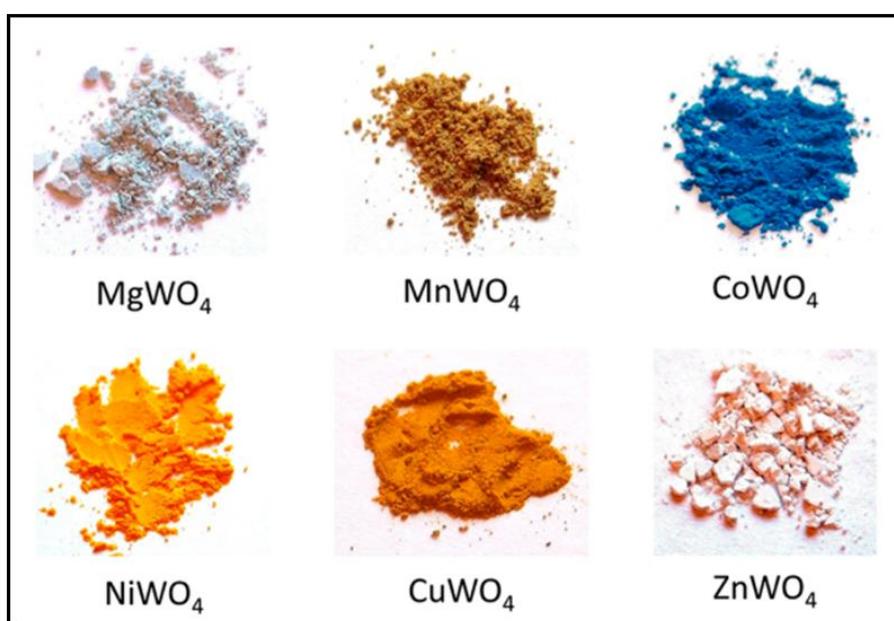
Quanto às suas origens, esses pigmentos inorgânicos podem ser obtidos por vias naturais ou sintéticas. Os naturais, por exemplo, são encontrados na natureza na forma de óxidos, caracterizados por apresentar uma menor cobertura, maior dificuldade de dispersão e menor poder tintorial. Estes pigmentos são os mais antigos utilizados pela humanidade, é o caso do derivado do ouro-pigmento (*orpiment*, um sulfeto de arsênio amarelo) lápis-lazúli, obtido do mineral lápis-lazúli (PEREIRA; SILVA; OLIVEIRA, 2007).

Já os pigmentos sintéticos, por serem produzidos em um processo industrial controlado, têm suas propriedades melhoradas, proporcionando uma maior cobertura,

uniformidade na cor, poder tintorial superior e melhor dispersão, o que resulta em estabilidade na aplicação (CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

Estes pigmentos apresentam ainda a capacidade de serem produzidos com um elevado grau de pureza química e uniformidade; vasta gama de cores; apresentarem uma maior estabilidade térmica e química, permitindo que estes materiais sejam submetidos a elevadas temperaturas e até mesmo um maior valor econômico, quando relacionado aos pigmentos naturais (COSTA et al., 2016). A Figura 15 apresenta alguns exemplos de pigmentos inorgânicos sintéticos, baseado em óxidos metálicos.

Figura 15 - Pigmentos inorgânicos sintéticos, baseados em óxidos cerâmicos pertencentes à família dos tungstatos, com fórmula geral (AWO_4).



Fonte: referência (DEY et al., 2014)

3.4.3. Investigação e propriedades dos pigmentos inorgânicos.

As propriedades relacionadas aos pigmentos podem variar em decorrência de quais materiais estão sendo estudados e suas características ópticas e físicas. Essas propriedades dependem do tipo de estrutura cristalina presente nesse pigmento, de sua distribuição granulométrica, da forma das partículas e grau de aglomeração e de sua composição química, grau de pureza e estabilidade (CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

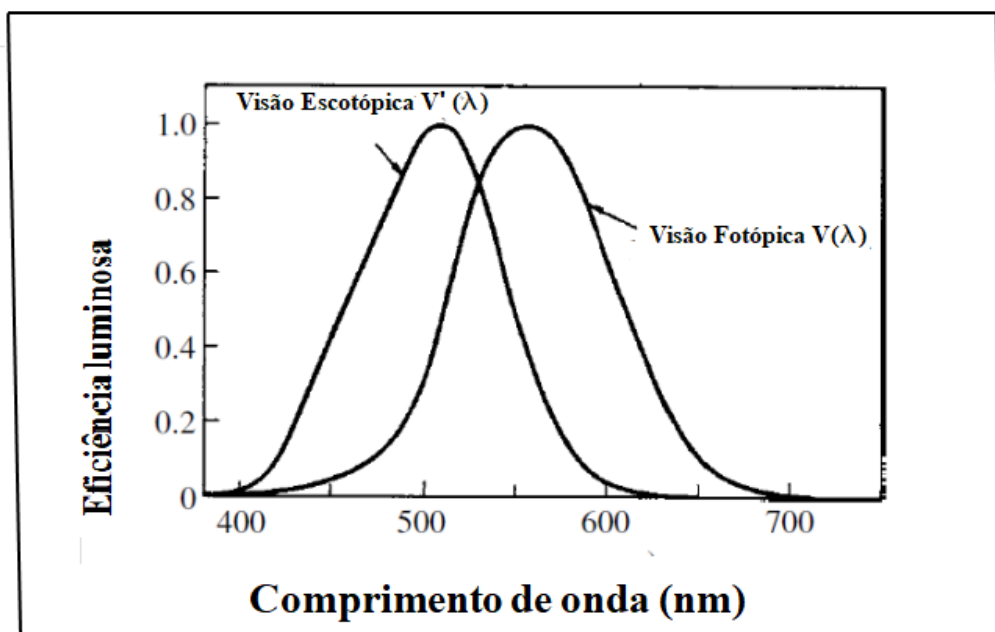
As propriedades ópticas são as mais importantes apresentadas pelos pigmentos, por terem a capacidade de fornecer a opacidade e cor. A primeira é caracterizada pela capacidade

de impedir a transmissão da luz através da matriz. Para ter essa característica o pigmento depende da dimensão das suas partículas e da diferença entre os índices de refração do pigmento e da matriz na qual o pigmento encontra-se disperso (ZASSO, 1997). A outra propriedade óptica muito importante é a cor que está associada ao fato das partículas absorvem somente determinado comprimento de onda no espectro eletromagnético da luz visível, refletindo parte da radiação visível que é incidida sobre o objeto. Tal manifestação está relacionada aos íons cromóforos na rede cristalina e a forma como ele interage com os átomos de oxigênio (CASQUEIRA; SANTOS, 2008). As propriedades físicas dependem da solubilização da matriz durante a aplicação industrial, depende também da área superficial específica e da superfície da partícula (MELCHIADES, 2014).

3.4.4. Commission Internationale de L'Éclairage (CIE) – Histórico

Fundada em 1913, é uma organização internacional que pesquisa e recomenda padrões relacionado à luz. Em 1924, o CIE estabeleceu a eficiência luminosa espectral para visão fotópica, $V(\lambda)$ e de forma similar, em 1951, estabeleceu a eficiência luminosa espectral para visões escotópicas, $V'(\lambda)$, ambos estão relacionados a responsabilidades espectrais, conforme Figura 16, onde estes são conhecidas como Observadores Fotométricos Padrão CIE. (OHTA; ROBERTSON, 2006)

Figura 16 - Eficiência luminosa espectral na visão fotópica e escotópica.



Fonte : Referência (OHTA; ROBERTSON, 2006).

Em 1931, o CIE criou no sistema a técnica para descrever a cor da maneira mais correta, padronizou o observador padrão dois graus (2°) e os iluminantes A,B e C, nesse mesmo ano o Comitê propôs um método para representação das cores, utilizando as cores básicas: vermelho, verde e azul, tomando como base a tricromacia, e adaptou curvas padrão para a determinação de cores, este método ficou denominado RGB, a partir desse método desenvolveu as fórmulas para calcular as coordenadas triestímulos (XYZ) e as coordenadas de cromaticidade xy (CAMARGOS; GONÇALEZ, 2001).

O Comitê CIE, em 1964, criou o observador padrão dez graus (10°) o diagrama UCS (Uniform Chromaticity Scale) e os iluminantes da família D, que se refere à luz do dia. Em 1976, o CIE definiu o espaço CIELAB (em termos de coordenadas colorimétricas L^* , a^* e b^*) e o espaço CIELUV (em termos de coordenadas colorimétricas L^* , u^* e v^*) (CAMARGOS; GONÇALEZ, 2001).

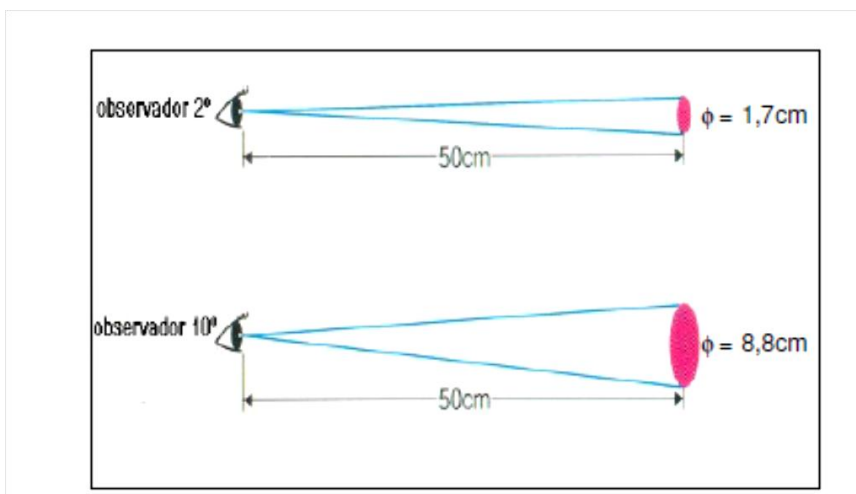
3.4.5. Observador Padrão

A cor é o resultado da percepção visual provocada pela ação de um feixe de luz que é refletido de um determinado objeto, sobre um determinado tipo de células que existem na nossa retina. Essa percepção é processada pelos nervos ópticos e é transmitida para o sistema nervoso central. A percepção das cores pelos olhos não é um processo meramente visual, mas

sim psico-visual. Por ser um fenômeno subjetivo a sensação da cor depende do observador (LINDON; HOLMES; TRANTER, 2019).

A excitabilidade de cor do olho muda de acordo com o ângulo de observação (tamanho do objeto). Para um observador padrão CIE, um campo de visualização de um observador 2°, comparado com um campo de visualização de um observador 10° à uma distância de 50cm, o campo de visão de 2° seria um círculo de Ø1,7cm, enquanto que o campo de visão de 10° seria um círculo de Ø8,8cm. O observador Padrão 2° deve ser utilizado para ângulos de visualização entre 1° a 4° graus, enquanto que o Observador Padrão 10° deve ser utilizado para ângulos de visualização maiores que 4° (graus) , conforme Figura 17.

Figura 17 - Observador padrão 2° e 10°.



Fonte: Referênci OLIVEIRA, 2006.

Nesse contexto, a cor pode ser investigada e caracterizada por diversas técnicas, como a colorimetria. A Colorimetria refere-se à ciência e à tecnologia usada para quantificar e descrever, através de modelos matemáticos, as percepções humanas da cor, é um ramo da óptica (OHTA; ROBERTSON, 2006).

3.4.6. Valores Triestímulo e Coordenadas de Cromaticidade

Os valores tristímulo foram baseados inicialmente no observador padrão 2°, e com a atualização do sistema foram calculados com base no observador padrão 10°, estes valores são baseados nas funções de relação de cor $x(\lambda)$, $y(\lambda)$, e $z(\lambda)$.

As funções de relação de cor são valores utilizados em cada comprimento de onda para a determinação dos valores triestímulus, estas funções dependem da sensibilidade do olho humano. Com isso se determina os valores Tristímulus XYZ (observação padrão 2°, 1931), onde são indicados para ângulos de visualização iguais ou menores que 4° e são definidos pela seguintes fórmulas: (Equações 1-4).

$$X = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (\text{Eq. 1})$$

$$Y = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (\text{Eq. 2})$$

$$Z = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (\text{Eq. 3})$$

$$K = \frac{100}{\int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde: $S(\lambda)$: Distribuição de energia espectral do iluminante; $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$: Funções de relação de cor padrão 2° CIE (1931) e $R(\lambda)$: Reflectância espectral da amostra.

Os valores Triestímulus são recalculados para o padrão do observador 10° (1964), onde estes valores são baseados na função da relação de cor $x_{10}(\lambda)$, $y_{10}(\lambda)$ e $z_{10}(\lambda)$, conhecidas como Valores Triestímulos 10° (ler como: observador padrão 10 graus), onde o ângulo de visualização é maior que 4° , estes valores são definidos pelas fórmulas: (Equações 5-8) (GILCHRIST; NOBBS, 1999)OHTA; ROBERTSON, 2006).

$$X = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{x}_{10}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (\text{Eq. 5})$$

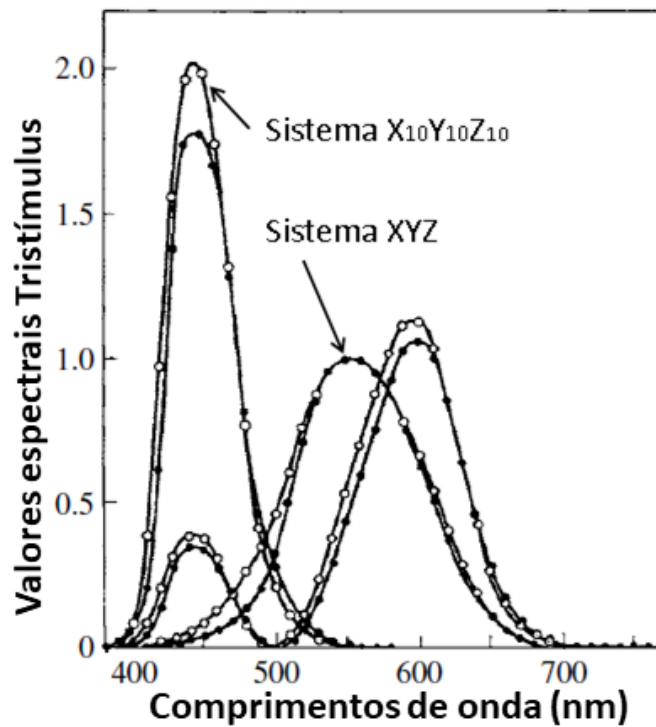
$$Y = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (\text{Eq. 6})$$

$$Z = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{z}_{10}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (\text{Eq. 7})$$

$$K = \frac{100}{\int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde: $S(\lambda)$: Distribuição de energia espectral do iluminante; $x_{10}(\lambda), y_{10}(\lambda)$ e $z_{10}(\lambda)$: Funções de relação de cor Observador Padrão Suplementar 10° CIE (1964) e $R(\lambda)$: Reflectância espectral da amostra. A diferença entre os valores Triestímulus 2° e valores Triestímulus 10°, em relação ao comprimento de onda, são apresentados na Figura 18, a seguir.

Figura 18 - Funções de correspondência de cores para o sistema XYZ (círculos pretos) e o sistema $X_{10}Y_{10}Z_{10}$ (círculos brancos).



Fonte: Adaptado de (OHTA; ROBERTSON, 2006).

A partir do cálculo dos valores Tristímulus são calculadas as coordenadas cromática x e y , onde são estabelecidas pela interseção do vetor cor $(X Y Z)$ com o plano unitário $X + Y + Z = 1$ de acordo com a fórmula: (Equações 9-11).

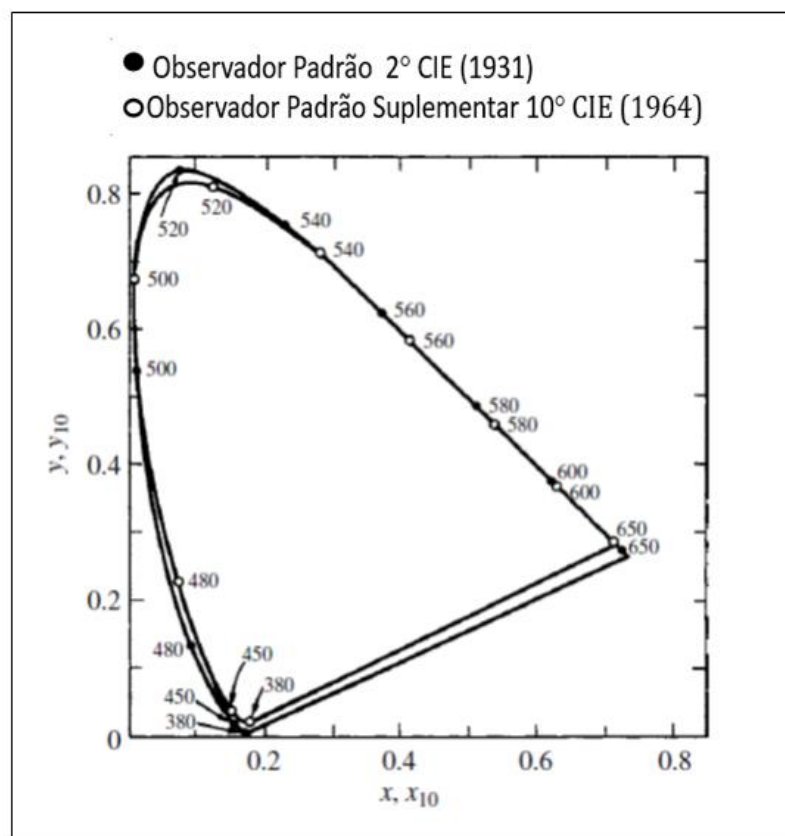
$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} = 1 - x - y \quad (\text{Eq. 11})$$

Se na fórmula foram utilizados os valores tristímulus X_{10} Y_{10} Z_{10} , as coordenadas cromáticas será então de x_{10} y_{10} z_{10} . Com essas coordenadas é possível descrever o diagrama de cromaticidade xy . Este diagrama é dado a partir das 3 cores básicas e não são reproduzido corretamente a partir do ponto de vista da colorimetria, mas ilustra esquematicamente como as cores correspondem a coordenadas de cromaticidade, exceto para cores saturadas, conforme a Figura 19 (CAMARGOS; GONÇALEZ, 2001; OHTA; ROBERTSON, 2006).

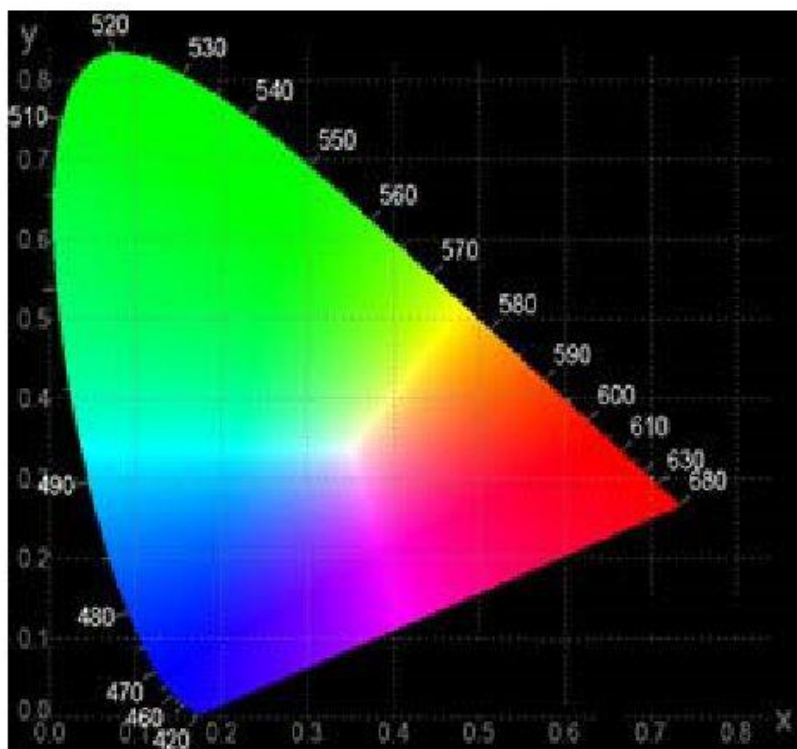
Figura 19 - Diagrama de cromaticidade xy do sistema XYZ e diagrama de cromaticidade $x_{10}y_{10}$ do sistema $X_{10}Y_{10}Z_{10}$.



Fonte: Adaptado de (OHTA; ROBERTSON, 2006).

Muitos dos resultados obtidos na forma de diagramas colorimétricos, que se baseiam na escala de cromaticidade, nos iluminantes da família D (luz do dia), mostra todas as cores visíveis que representa a combinação de cores monocromáticas do espectro, conforme a Figura 20

Figura 20 – Diagrama de Cromaticidade, CIE xy (as cores são apenas ilustrativas e são limitadas pela gama do processo de impressão)



Fonte: Referência (PEREIRA, 2014).

Após essa etapa, o CIE definiu o espaço CIELAB como sendo $(L^*, a^*$ e $b^*)$.

3.4.7. Espaço de cor $L^*a^*b^*$

Nesses espaços, a distância iguais não correspondem a diferença iguais de cores, o que torna o diagrama visualmente não uniforme. Para superar essas dificuldades o CIE, em 1976, definiu o espaço psicométrico CIELAB, onde foi utilizado na indústria. As cores são descritas por luminosidade (L^*), coordenada a^* (variação de **vermelho** a **verde**) e coordenada b^* (variação de **amarelo** a **azul**) ou pelo uso de coordenadas de luminosidade (L^*), tonalidade (H°) e croma (C^*). Este espaço é composto por três eixos, o vertical representa a luminosidade variando de zero (**preto**) ao 100 (**branco**), o eixo $+a$ (**vermelho**) ao $-a$ (**verde**), e o eixo $+b$ (**amarelo**) ao $-b$ (**azul**). Em função dos valores triestímulos já citado neste trabalho, o CIE determinou as novas coordenadas $L^*a^*b^*$, conforme as fórmulas: (Equações 12-16) (MJEJRI; MORNET; GAUDON, 2019; OHTA; ROBERTSON, 2006).

Varição de luminosidade L^* (Equação 12):

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \quad (\text{Eq. 12})$$

Coordenadas de cromaticidade a^* e b^* (Equações 13 e 14):

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{Eq. 13})$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{Eq. 14})$$

Onde X,Y,Z: Valores triestímulos XYZ (Observador Padrão 2°) ou X_{10}, Y_{10} e Z_{10} (Observador Suplementar Padrão 10°) da amostra; X_n, Y_n e Z_n : Valores triestímulos XYZ (Observador Padrão 2°) ou X_{10}, Y_{10} e Z_{10} (Observador Suplementar Padrão 10°) em um difusor de reflexão ideal. Se $\frac{X}{X_n}, \frac{Y}{Y_n}$ ou $\frac{Z}{Z_n}$ for menor que 0,008856, então as equações serão modificadas para: (Equações 15-17) (PEREIRA, 2014).

$$\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} \text{ é substituído por } 7.787 \left(\frac{X}{X_n} \right) + \frac{16}{116} \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \text{ é substituído por } 7.787 \left(\frac{Y}{Y_n} \right) + \frac{16}{116} \quad (\text{Eq. 16})$$

$$\left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \text{ é substituído por } 7.787 \left(\frac{Z}{Z_n} \right) + \frac{16}{116} \quad (\text{Eq. 17})$$

Desta forma pode se quantificar a distância nesse espaço, entre as coordenadas do padrão e da amostra, neste caso obtêm-se as fórmulas (Equações 18-20): (OHTA; ROBERTSON, 2006)

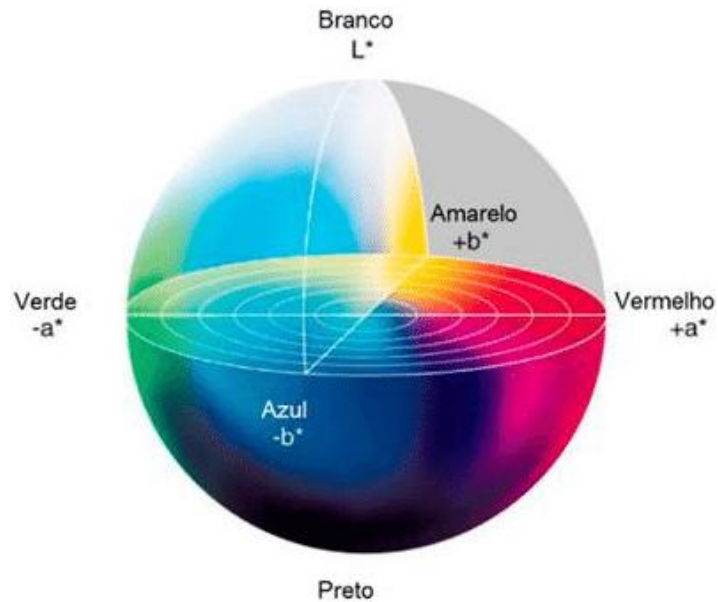
$$\Delta L^* = (L^*_{amostra} - L^*_{padrão}) \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\Delta a^* = (a^*_{amostra} - a^*_{padrão}) \quad (\text{Eq. 19})$$

$$b^* = (b_{amostra}^* - b_{padrão}^*) \quad (\text{Eq. 20})$$

Na Figura 21 é descrito o diagrama que representa este espaço uniforme CIELab, onde há uma uniformidade das cores.

Figura 21 – Espaço de cor CIELab.



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA, 2006).

Desta forma, a corrida pelo desenvolvimento e investigação de novos pigmentos inorgânicos aumentou de interesse no início deste século, visto que esses materiais podem ser aplicados na confecção de uma ampla gama de produtos, incluindo esmaltes, papéis, polímeros, cimentos e cerâmicos, entre outros (MARANHA et al., 2016; MJEJRI; MORNET; GAUDON, 2019; ZHOU et al., 2017).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Tungstato de sódio di-hidratado [$\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99% de pureza, Sigma-Aldrich®]; nitrato de níquel hexa-hidratado [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98% de pureza, Dynamic®]; água deionizada (DI- H_2O); ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99% de pureza, Sigma-Aldrich®); ácido tungstico (H_2WO_4 , 99% de pureza, Sigma-Aldrich®); hidróxido de amônio (NH_4OH); etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 99,5% de pureza, Dynamic®); nitrato de cobalto hexa-hidratado [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98% de pureza, Dynamic®]; ácido nítrico (HNO_3 , 65% de pureza, Merck®); acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$); etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); vidro condutor transparente óxido de estanho dopado com flúor (*Flour doped Tin Oxide* - FTO, TCO227, Aldrich, $\sim 7\Omega/\text{sq}$) (FTO); solução sulfocrômica e Sulfato de sódio (Na_2SO_4).

4.2. SÍNTESES DOS CRISTAIS DE NiWO_4

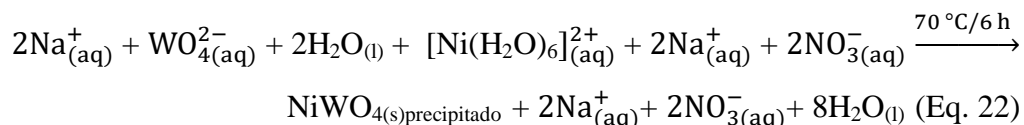
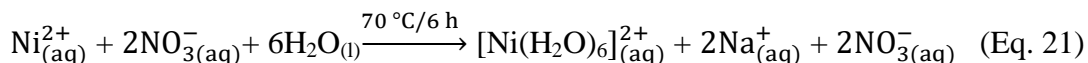
4.2.1. Síntese de cristais NiWO_4 pelo método de coprecipitação (CP)

Os cristais de NiWO_4 foram preparados pelo método de coprecipitação (CP), utilizando a rota de síntese adaptada e descrita por ROSAL et al., 2018. Nesta rota de síntese, 2,9978 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3,3318 g de $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foram pesados e adicionados separadamente em dois tubos de plástico (Falcon, capacidade de 60 mL), em cada tudo foram adicionadas 50 mL de água deionizada (DI- H_2O) e por fim, os tubos foram mantidos sob agitação.

Na primeira solução de 50 mL contendo os íons $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$ e $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$, foi observada a formação de uma turbidez na solução de coloração verde claro, que está relacionada a uma reação química entre os íons Ni^{2+} e as seis moléculas de H_2O , que formam rapidamente o íon complexo hexa-água-níquel (II) ($[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$). Enquanto a segunda solução de 50 mL contendo íons de $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ e $\text{WO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ foi transferida para um béquer com uma capacidade de 500 mL.

Por fim, a primeira solução contendo o íon complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ foi adicionada ao béquer contendo a segunda solução. Essa mistura reacional final, de razão molar (1:1) entre Ni e W, foi mantida sob agitação durante 6 h à 70 °C. Após esse período, foi observado a

transformação desse íon complexo em uma suspensão verde e pós precipitados, conforme as Equações (21 e 22):



O procedimento experimental acima foi realizado com grande precisão e reprodutibilidade de dados para obtenção do precipitado verde amorfo de NiWO_4 . Após esses ajustes finos nas reações químicas em solução aquosa, esta suspensão contendo precipitados verdes foi lavada oito vezes (água e acetona), com auxílio de uma centrífuga (8.500 rpm por 10 min) e posteriormente, seca em forno convencional à 65 °C por 10 h e desaglomerado em um cadinho de porcelana. Finalmente, o precipitado amorfo de NiWO_4 foi calcinado a 800 °C por 4 h, mantendo uma taxa de aquecimento de 1 °C por min.

4.2.2. Síntese de cristais NiWO_4 pelo método de precursor polimérico (PP)

Os cristais NiWO_4 foram obtidos pelo método de precursor polimérico (PP) descrito por PECHINI, 1967. Este é um método sol-gel modificado que se baseia na complexação de alcóxidos metálicos e na reação de esterificação/polimerização (KAKIHANA, 1996). Nos últimos anos, este método de síntese tem sido usado com sucesso para obter outros pós cerâmicos cristalinos quando calcinados a temperaturas entre 500 °C e 700 °C (CAVALCANTE et al., 2008; GOMES et al., 2018).

Para obter os cristais, preparou-se inicialmente um citrato de metal de tungstênio (Cit-W) com pH = 7 usando DI- H_2O como solvente e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ como um agente complexante para o tungstênio (H_2WO_4). Após a homogeneização do Cit-W, foi adicionada a fonte de íons Ni^{2+} (provenientes do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nesse sistema reacional. A fonte de Ni^{2+} foi empregada como agente modificador de rede para citrato de tungstênio.

Esse sistema reacional foi mantido sob agitação durante 2 h com a temperatura de 90 °C, até a solução atingir uma coloração verde homogênea. Em seguida, adicionou-se o NH_4OH para ajuste do pH ~ 7. Em seguida, a solução foi polimerizada com a adição do $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, formando-se um poliéster e água. A razão molar ácido cítrico/metal foi fixada em 3:1

e em 60:40 para ácido cítrico/etilenoglicol, para promover uma melhor polimerização do citrato.

A solução polimerizada foi aquecida até a evaporação da água e formação de uma resina polimérica. A resina foi aquecida a 350 °C durante 4 h com uma taxa de aquecimento de 10 °C por min. Após esse período de 4 h, obtiveram-se os pós-precursores, que foram pulverizados. Finalmente os pós-precursores foram tratados termicamente à 800 °C por 2 h com uma taxa de aquecimento de 1° por min, já que esse cristal monofásico de NiWO₄ é obtido apenas em temperaturas elevadas ≥ 500 °C (ROSAL et al., 2018).

4.3. SÍNTESES DOS CRISTAIS DE CoWO₄

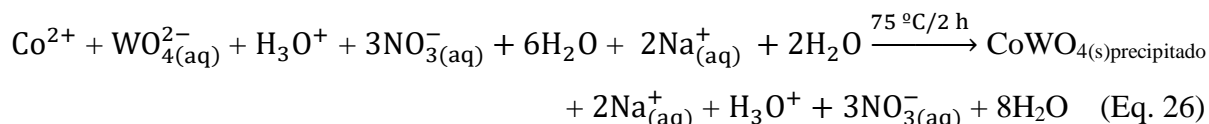
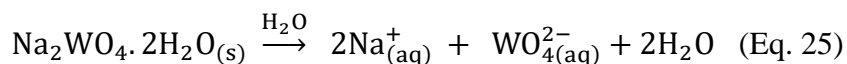
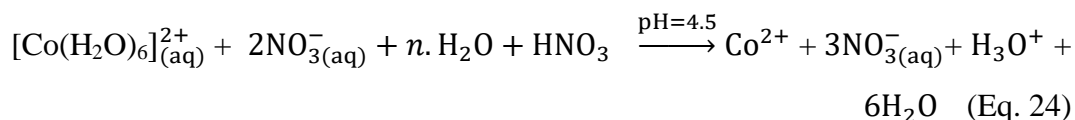
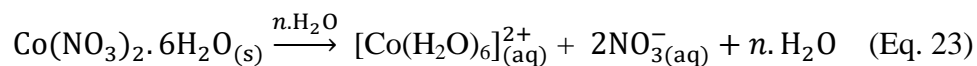
4.3.1. Síntese de cristais CoWO₄ pelo método de coprecipitação (CP)

Os cristais CoWO₄ foram preparados pelo método adaptado de CP descrito OLIVEIRA et al., 2020. Inicialmente, pesou-se 3,3318 g de Na₂WO₄.2H₂O e 2,9696 g Co(NO₃)₂.6H₂O (98% de pureza, Dynamic®), adicionou-se separadamente cada precursor em béqueres com capacidade de 500 L e dissolveu-se usando um volume de 250 mL de DI-H₂O para cada béquer.

A princípio, notou-se que na solução contendo os íons Co_(aq)²⁺ e 2NO_{3(aq)}⁻ houve a formação de um complexo de coloração vermelha em pH 7,5, que é conhecida e comumente relatada na literatura (SWADDLE; FABES, 1980). Essa reação química entre os íons Co²⁺ e seis moléculas de H₂O, observa-se uma rápida formação do íon complexo hexaaquocobalto (II) ([Co(H₂O)₆]²⁺) com simetria octaédrica (O_h) (SWADDLE; FABES, 1980).

O passo seguinte foi adicionar 1,6 mL de HNO₃ à solução contendo o íon complexo de ([Co(H₂O)₆]²⁺) para alterar o valor de pH para 4,5 (em decorrência do aumento nas concentrações de íons H₃O⁺ e NO₃⁻). Além disso, observou-se um deslocamento do equilíbrio químico da reação e uma desestabilização desse complexo, liberando os íons Co²⁺ de volta para o meio reacional por meio da mudança da cor da solução para azul.

Imediatamente, após este ajuste de pH, foi adicionado 200 mL da segunda solução contendo os íons Na_(aq)⁺ e WO_{4(aq)}²⁻ a solução do íon complexo e esse sistema foi mantido sob agitação constante a uma temperatura de 75 °C por 2 h. Após esse processo, observou-se a transformação desses íons complexos em uma suspensão roxa com partículas formando precipitados, de acordo com as Equações (23-26):



O procedimento experimental acima foi realizado com grande precisão e reprodutibilidade de dados para obter o precipitado roxo e amorfo de CoWO_4 . Após esses ajustes finos nas reações químicas em solução aquosa, esta suspensão contendo precipitados roxos foi lavada oito vezes (água e acetona), com auxílio de uma centrífuga (8.500 rpm por 10 min) e posteriormente, seca em forno convencional à 65°C por 10 h e desaglomerado em um cadinho de porcelana. Finalmente, o precipitado amorfo de CoWO_4 foi calcinado a 800°C por 4 h, mantendo uma taxa de aquecimento de 1°C por min.

4.3.2. Síntese de cristais CoWO_4 pelo método de precursor polimérico (PP)

Os cristais CoWO_4 foram preparados pelo método PP conforme realizado na sessão 2.2.2. No entanto, ao invés de usar uma fonte de níquel, utilizou-se o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de Co^{2+} . Dessa forma, após a preparação e homogeneização do Cit-W, adicionou-se a fonte de Ni^{2+} , onde esse complexo octaédrico de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é empregado como o modificador de rede do citrato. O Cit-W com cátions bivalentes foi agitado a 90°C por 2 h até se obter uma solução vermelha homogênea. A partir dessa etapa, o NH_4OH também foi usado para ajustar o pH para ~ 7 e a solução foi polimerizada com a adição de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ como poliálcool, até formar um poliéster e água.

A razão molar ácido cítrico/metálico foi fixada em 3:1 e 60:40 para ácido cítrico/etilenoglicol para promover a polimerização do citrato. A solução polimerizada foi aquecida até a água evaporar e uma resina polimérica se formar. A resina foi aquecida a 350°C

°C por 4 h (nas condições de 10 °C/min), até haver a formação dos pós pretos amorfos (precursores).

Por fim, os pós precursores foram desaglomerados e tratados termicamente a 800 °C por 4 h com a taxa de aquecimento de 1 °C/min, já que o cristal monofásico de CoWO₄ de coloração azul é obtido apenas em temperaturas elevadas ≥ 600 °C (SEN; PRAMANIK, 2002).

4.4. PREPARO DOS ELETRODOS COM NANOCRISTAIS DE CoWO₄-CP E CoWO₄-PP

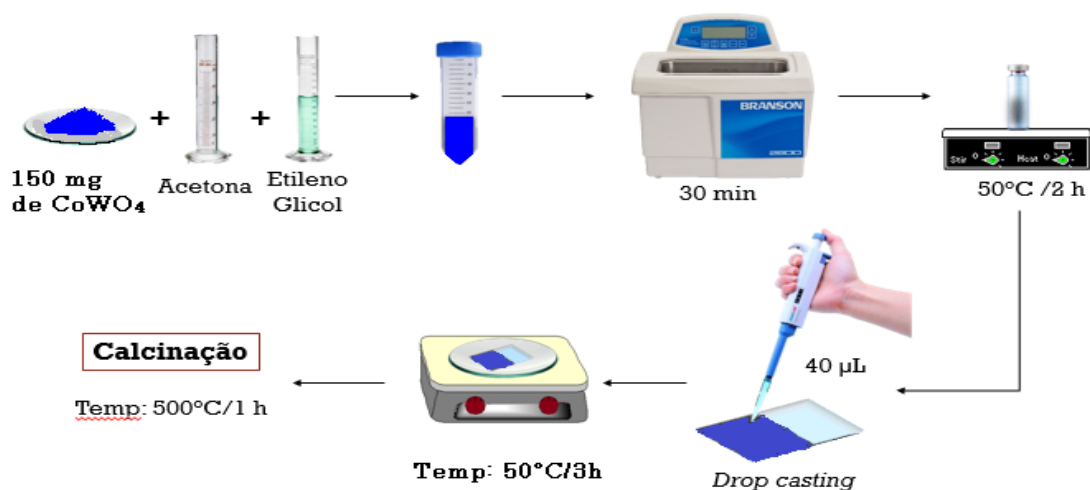
4.4.1. Limpeza do substrato

Os vidros de FTO foi previamente limpo em solução sulfocrômica e água deionizada, em três etapas sucessivas de 10 s e seco em temperatura ambiente.

4.4.2. Preparo da suspensão dos nanocristais e depositados nos filmes

Os filmes de CoWO₄-CP e CoWO₄-PP foram fabricados a partir de uma suspensão de nanocristais CoWO₄ (150 mg) dispersos em acetona (5 mL) e etilenoglicol (5 mL). A suspensão foi homogeneizada em banho ultrassônico (CPX 1800 Branson) por 30min, e a seguir mantida a 50 °C por 2 h sob agitação constante, conforme estudo prévio realizado pelo nosso grupo de pesquisa (SILVA et al., 2019). Os nanocristais CoWO₄ conforme preparados foram depositados em um substrato de vidro - FTO em uma área geométrica limitada de 1 cm². A deposição de CoWO₄ foi realizada adicionando 40 µL da suspensão no vidro FTO. Após evaporação a 40 °C por 3 h, os eletrodos CoWO₄ foram aquecidos a 500 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 1 °C/min. A massa de nanocristais depositados foi de 0,4 mg para CoWO₄-CP e 0,8 mg para CoWO₄-PP. Esse procedimento está ilustrado na Figura 22.

Figura 22 - Representação esquemática do preparo dos filmes de CoWO_4 .

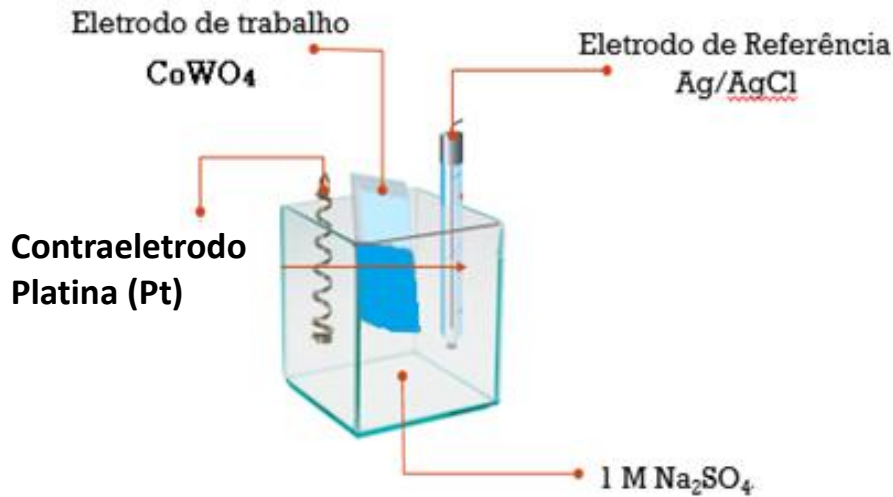


Fonte: autoria própria, 2021.

4.4.3. Medidas eletroquímicas para supercapacitores

As medidas eletroquímicas foram avaliadas usando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N Metrohm (Metrohm) em temperatura ambiente e o software NOVA 1.7 foi empregado para a aquisição de dados. Todos os experimentos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos. Os eletrodos CoWO_4 foram usados como eletrodo de trabalho, fio de platina (Pt) e eletrodo Ag/AgCl em capilar de *Luggin* foram usados como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente, conforme é representado na Figura 23.

Figura 23 - Representação esquemática da célula eletroquímica para a realização das análises.



Fonte: Adaptada da referência (SILVA, 2019).

4.4.4. Voltametria Cíclica e Carga-Descarga

As medições de curvas de voltametria cíclica (VC) em foram obtidas em diferentes janelas de potencial de 0,0 a 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 V, então a janela de potencial única foi analisada em diferentes taxas de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} e de 100 a 1000 mV s^{-1} em uma solução aquosa de Na_2SO_4 1,0 mol L^{-1} (pH \sim 7,0). As medidas de carga-descarga galvanostática foram realizadas com a técnica de cronopotenciometria, usando densidade de corrente constantes em Na_2SO_4 .

4.4.5. Cálculo de capacitância, energia e potência específica

Os valores de capacitância específica (F g^{-1}) para os eletrodos foram obtidos através da Equação (27):

$$Cs = \frac{1}{mv(|V_c - V_a|)} \int_{V_a}^{V_c} I(V) dV \quad (\text{Eq. 27})$$

Onde, Cs e a capacitância específica (F g^{-1}), m e a massa do material ativo, v e a velocidade de varredura (V s^{-1}), V_c e o maior potencial (V), V_a e o menor potencial (V), e $I(\text{A})$ e a corrente instantânea nas curvas VC (LI et al., 2015; XIA et al., 2012; YU; CHABOT; ZHANG, 2013).

Para as curvas de carga↔descarga a capacitância específica foi obtida através da Equação (28):

$$C_S = \frac{I\Delta t}{\Delta V m} \quad (\text{Eq. 28})$$

onde I é a corrente, Δt é o tempo de descarga, ΔV é a janela de potencial, e m é a massa do material eletroativo (YU; CHABOT; ZHANG, 2013).

A energia (Wh Kg^{-1}) e a potência (W Kg^{-1}) específica para o supercapacitor foi obtida através das Equações 29 e 30, respectivamente (XIA et al., 2012; YU; CHABOT; ZHANG, 2013):

$$E_S = \frac{C_S \Delta V \Delta t}{2m} \quad (\text{Eq. 29})$$

$$P_S = \frac{I \Delta V}{m} \quad (\text{Eq. 30})$$

4.5. CARACTERIZAÇÕES DOS SÓLIDOS

Os cristais de NiWO_4 e CoWO_4 preparados pelos métodos de CP e PP foram caracterizados de maneira comum por: Difração de Raios – X (DRX), Refinamento Rietveld, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR e Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis). Além disso, os cristais de NiWO_4 foram caracterizados também por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC) e os cristais de CoWO_4 por espectroscopia Raman.

4.5.1. Difração de Raios – X (DRX)

Os padrões de difração dos cristais de NiWO_4 e CoWO_4 foram obtidos por meio da técnica de DRX, medidos em um difratômetro modelo DMax/2500PC (Rigaku®, Japão) (para o NiWO_4) e o difratômetro da LabX XRD-6000 (Shimadzu®, Japão) (para o CoWO_4), utilizando $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) como fonte de radiação. Os dados foram coletados em 2θ variando de 5° a 75° , com passo de 2° , empregando uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

4.5.2. Refinamento Rietveld

Os difratogramas de DRX de médio ângulo foram refinados pelo método de Rietveld, empregando uma rotina conduzida na faixa 2θ de 10° a 110° com uma velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$, realizada no software ReX versão 0.9.2.

4.5.3. Espectroscopia Micro-Raman

Os espectros Micro-Raman para os cristais CoWO_4 foram realizados em espectrômetro (Bruker®, Alemanha) modelo Senterra, equipado com laser He-Ne ($\lambda = 514,5$ nm) e CCD operando de 85 cm^{-1} a 1.000 cm^{-1} . A potência do feixe de laser incidente na amostra foi mantida em 6 mW, com 250 varreduras espectrais, passo de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Uma lente de $50 \mu\text{m}$ foi usada para evitar o superaquecimento da amostra.

4.5.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas para identificar os grupos funcionais presentes nos materiais precursores na síntese de cristais. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos utilizando o método de diluição em partilhas de brometo de potássio (KBr) analisadas em um espectrômetro PerkinElmer®, FT-IR Spectrum 100 (para o NiWO_4) e no espectrômetro de modelo Vertex da Bruker®, Alemanha para CoWO_4 , operados na região de 400 a 1.200 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

4.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC)

As morfologias e o tamanho das partículas dos cristais de NiWO_4 e CoWO_4 foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, modelo JSM-IT300 da marca (Jeol®, Japão) com tensão de trabalho de 15 kV.

4.5.6. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis)

As análises ópticas foram obtidas por espectros de UV-Vis usando o espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu®, modelo 2600). O valor da energia de banda proibida das amostras foi obtido no modo de refletância difusa na região de UV-Vis, utilizando sulfato

de bário (BaSO_4) como padrão de referência, aplicando-se a função Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK, 1931).

4.5.7. Colorimetria

As cores dos cristais de NiWO_4 e CoWO_4 foram analisadas em um colorímetro digital portátil de calibre 8 mm modelo WR-10QC e marca (FRU®) no observador padrão CIE 10°, faixa de medição de luminosidade (L^*) 0–100, e através da fórmula de diferença de cor: ΔE^*_{ab} no espaço de cores CIELAB definido pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) em 1976 (HAN et al., 2018; PULLAR; FARRAH; ALFORD, 2007).

4.5.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

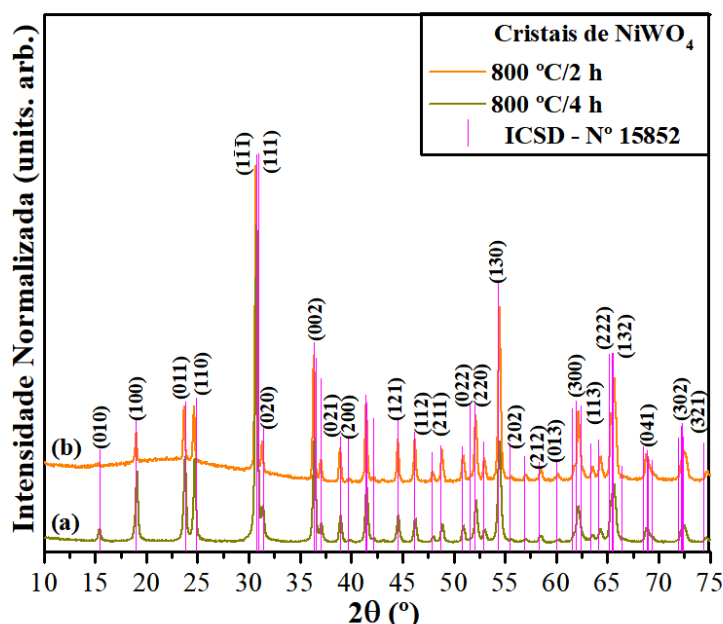
A nano-morfologia e o tamanho das partículas dos cristais de NiWO_4 e CoWO_4 foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, modelo JEM-2100 da marca (Jeol®, Japão) com tensão de trabalho de 120kV (CORDEIRO; LEITE; CARLOS, 2015).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX)

A análise de difração de raios – X (DRX) foi empregada na indexação de fase e avaliação do grau de ordem e desordem estrutural a longo alcance, bem como a periodicidade da rede cristalina para os cristais de NiWO_4 e CoWO_4 (COIMBRA et al., 2019). Como pode ser observado na Figura 24 (a, b), os padrões de DRX normalizados para os cristais de NiWO_4 sintetizados pelos dois métodos exibem todos os picos de difração atribuídos à estrutura monoclinica do tipo wolframita, em boa concordância com recentes trabalhos relatados na literatura (AHMED et al., 2019; ROSAL, et al., 2018; AHMED et al., 2019; OLIVEIRA, et al., 2020; PACKIARAJ, et al., 2021).

Figura 24 - Padrões de DRX normalizados de cristais de NiWO_4 sintetizados pelos métodos de CP (a) e PP (b), seguido de tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e 2 h, respectivamente. As linhas verticais (|) na cor vermelha indicam a posição e a intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase de NiWO_4 relatada no arquivo ICSD nº 15852.



Além disso, é possível observar picos de DRX mais largos para os cristais de NiWO_4 preparados pelo método de co-precipitação. Este comportamento pode ser explicado quando o tamanho do cristalito diminui para dimensões em nanoescala e os picos de DRX aumentam

(HOLDER; SCHAAK, 2019). Portanto, a equação de Scherrer (Equação 31), como mostrado abaixo (SCHERRER; DEBYE, 1918): descreve basicamente e quantitativamente o alargamento de um pico em uma difração em um ângulo particular (θ), pois relaciona o tamanho do domínio cristalino (D) à largura do pico na metade da sua altura (β).

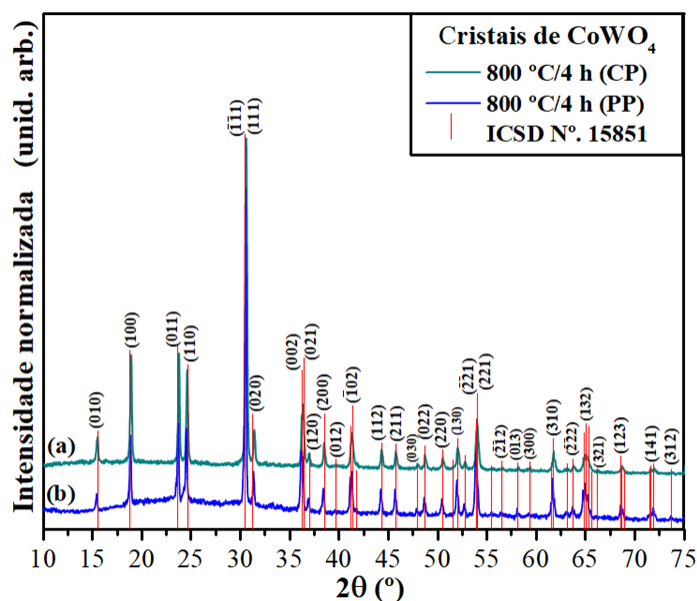
$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Eq. 31})$$

Esta equação descreve basicamente e quantitativamente o alargamento de um pico em uma difração em um ângulo particular (θ), pois relaciona o tamanho do domínio cristalino (D) à largura do pico na metade da sua altura (β). A constante de Scherrer, k , é normalmente considerada de 0,91, mas pode variar com a morfologia dos domínios cristalinos. O comprimento de onda do raio – X (λ) é uma constante que depende do tipo de raio – X utilizado. Cada pico pode ser avaliado independentemente e deve produzir um tamanho consistente de domínio cristalino, desde que a amostra possa ser semelhante a partículas esféricas uniformes (HOLDER; SCHAAK, 2019).

Portanto, a equação de Scherrer (Equação 31) foi explorada para obter os valores de tamanho de cristalito dos cristais de NiWO_4 obtidos pelos dois métodos. Os resultados obtidos foram $\sim 39,4$ nm para os cristais de NiWO_4 obtidos pelo método de CP e $\sim 23,2$ nm para os cristais de NiWO_4 sintetizados pelo método PP.

Nesse mesmo contexto, os padrões de DRX normalizados para os cristais de CoWO_4 (sintetizados pelos dois métodos) também apresentaram picos de difração bem cristalinos e em boa concordância com a estrutura monoclinica do tipo wolframita, conforme a carta cristalográfica ICSD n° 15851, conforme mostra a Figura 25(a, b).

Figura 25 - Padrões de DRX normalizados de cristais de CoWO_4 sintetizados pelos métodos de coprecipitação (a) e PP (b), seguido de tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. As linhas verticais (|) na cor vermelha indicam a posição e a intensidade relativa dos padrões de DRX para a fase de CoWO_4 relatada no arquivo ICSD n° 15852.



Assim como na Figura 24 (b), observou-se um alargamento nos picos de difração para os cristais de CoWO_4 preparados pelo método de CP. Os tamanhos de domínio dos cristalitos também foram calculados através da equação (34) e os valores obtidos foram de $\sim 41,34\text{ nm}$ para cristais CoWO_4 obtidos pelo método CP e $\sim 46,58\text{ nm}$ para cristais CoWO_4 sintetizados pelo método PP.

No entanto, faz-se necessário ressaltar que o tamanho do domínio cristalino não corresponde necessariamente ao tamanho da partícula, pois as partículas podem ser policristalinas, contendo múltiplos domínios cristalinos. Para esclarecimento adicional, empregou-se a análise de refinamento de Rietveld para explicar essa diferença entre os graus de ordem e desordem a longo alcance e diferentes distorções em clusters octaédricos de $[\text{NiO}_6]/[\text{WO}_6]$ e $[\text{CoO}_6]/[\text{WO}_6]$ na rede monoclinica.

5.2. REFINAMENTO RIETVELD

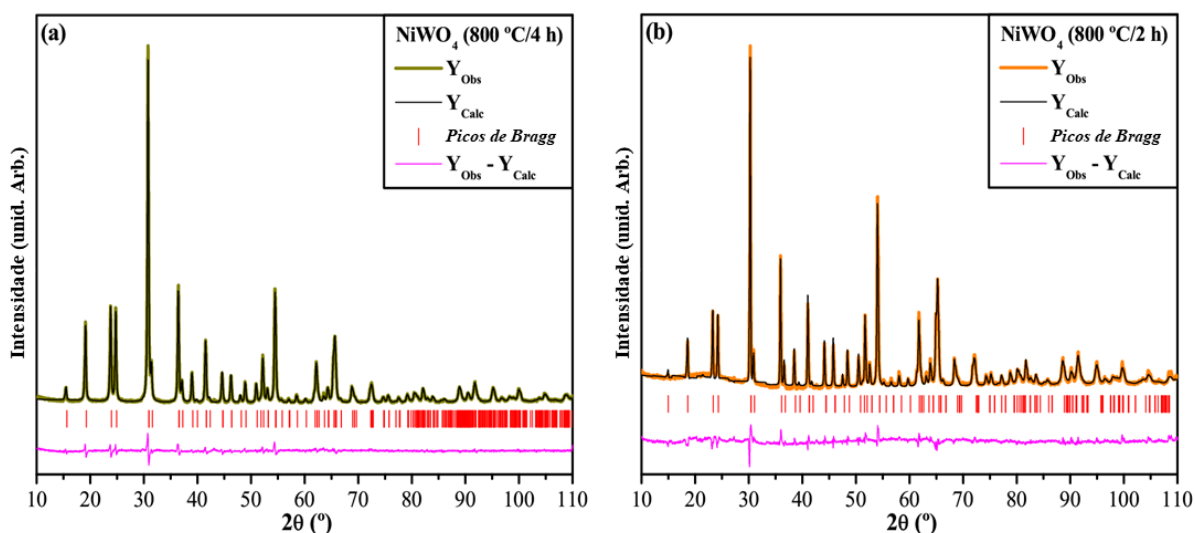
O método de refinamento de Rietveld é baseado na construção de padrões de difração calculados em relação ao modelo estrutural empregado como padrão cristalográfico (RIETVELD, 1967, 1969). Este refinamento estrutural usa os padrões calculados com um ajuste do Fit em relação à localização dos dados do padrão para fornecer os parâmetros estruturais da amostra e a difração do perfil (RIETVELD, 1969).

Neste trabalho, o método de refinamento de Rietveld foi aplicado para ajustar os melhores parâmetros de rede da célula unitária, fatores estruturais como posições atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico atômico (U_{iso}), devido aos diferentes métodos de síntese usados para obter os cristais de $NiWO_4$ e $CoWO_4$. Nessas análises, os parâmetros refinados foram as constantes de rede de deslocamento, linha de base, fator de escala, parâmetros de meia largura do perfil (u, v, w), parâmetros térmicos isotrópicos, parâmetros de rede e posições atômicas.

A linha de base (background) foi corrigida usando três funções polinomiais (P1, P2 e P3) do primeiro tipo (RIVLIN, 1974). A função de perfil de pico foi modelada usando uma convolução da função pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987) para efetivamente melhorar nossos dados de refinamento Rietveld.

A Figura 26 (a, b) ilustra os gráficos de refinamento de Rietveld para os padrões observados versus padrões calculados de cristais $NiWO_4$, enquanto a Figura 27 (a, b) exibe os gráficos de refinamento para os cristais de $CoWO_4$, preparados pelos dois métodos.

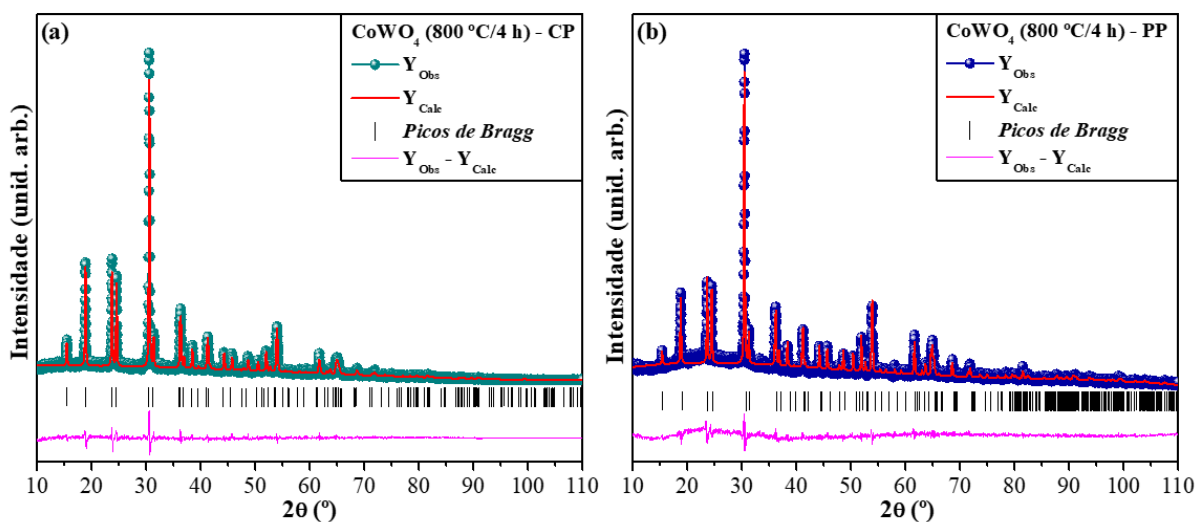
Figura 26 - Gráficos de Refinamento Rietveld dos padrões de DRX dos cristais de $NiWO_4$ sintetizados pelo (a) método de CP e (b) método de PP.



Como pode ser visto nas Figura 26 (a, b) e Figura 27 (a, b), os padrões de DRX na rotina Rietveld foram ajustados ao perfil de difração de padrão observado (experimentalmente), fornecendo os parâmetros estruturais do material desejado e seu perfil de difração (calculado). Neste estudo, o método de refinamento de Rietveld foi aplicado para

estimar as posições atômicas, os parâmetros de rede e o volume da célula unitária dos cristais NiWO_4 e CoWO_4 .

Figura 27 - Gráficos de Refinamento Rietveld dos padrões de DRX dos cristais de CoWO_4 sintetizados pelo (a) método de CP e (b) método de PP.



Este método de refinamento permite encontrar características estruturais peculiares dos cristais de NiWO_4 e CoWO_4 produzidos por cada tipo de síntese. O refinamento de Rietveld foi realizado utilizando o software ReX versão 0.9.2 (BORTOLOTTI; LUTTEROTTI; LONARDELLI, 2009), utilizando o arquivo ICSD n° 15852 relatado por Weitzel (WEITZEL, 1976), que apresenta padrões cristalográficos consistentes em boa concordância com estudos previamente relatados na literatura (KEELING, 1957).

Os cristais simples de NiWO_4 e CoWO_4 possuem uma estrutura monoclinica do tipo wolframita, apresentando um grupo espacial ($P2_1/c$), grupo de pontos de simetria (C_{2h}^4) e duas unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 2$). O refinamento estrutural confirmou a presença de cristais puros de NiWO_4 e CoWO_4 , sem nenhuma fase secundária ou deletéria.

Em geral, foram identificadas pequenas diferenças na escala de intensidade entre os padrões de DRX experimentais e calculados, conforme descrito pela linha ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$), e conforme ilustrado nas Figuras 26 (a, b) e 27 (a, b). No entanto, os nanocristais de NiWO_4 e CoWO_4 preparados pelo método de PP apresentam uma maior diferença nas linhas ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$). Mais detalhes sobre os dados obtidos na rotina de refinamento Rietveld para os cristais de NiWO_4 são exibidos na Tabela 2 (a, b) abaixo.

Tabela 2 - Dados de refinamento Rietveld para cristais NiWO₄ sintetizados pelo método de CP a 70 °C por 6 h e tratados termicamente a 800 °C por 4 h e (b) dados de refinamento Rietveld para cristais NiWO₄ sintetizados pelo método do PP a 90 °C para 2 h e tratado termicamente a 800 °C por 2 h, respectivamente.

Tabela 2 (a)

Átomos	Wyckoff	Sítio	x	y	z	U_{iso}
Ni	2f	2	0,5	0,658387	0,25	0,001801
W	2e	2	0	0,180158	0,25	0,006181
O1	4g	1	0,234622	0,120132	0,926045	0,023138
O2	4g	1	0,265161	0,387921	0,388909	0,004603

$a = 4,60230(4)$ Å, $b = 5,66444(4)$ Å, $c = 4,91306(8)$ Å, $V = 128,08(1)$ Å³; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90,07592(2)^\circ$; R_p (%) = 2,896, R_{exp} (%) = 2,531, R_{wp} (%) = 3,822, $\chi^2 = 2,2801$ e GoF = 1,51; $\rho = 7,95$ g/cm³; $\mu/\rho = 121,21$ cm²/g; tamanho do domínio (v.w) = 3611,61 Å.

Tabela 2 (b)

Átomos	Wyckoff	Sítio	x	y	z	U_{iso}
Ni	2f	2	0,5	0,657573	0,25	0,008466
W	2e	2	0	0,181141	0,25	0,016864
O1	4g	1	0,247695	0,112092	0,958423	0,009483
O2	4g	1	0,27652	0,388519	0,429221	0,004934

$a = 4,54832(2)$ Å, $b = 5,60170(1)$ Å, $c = 4,85616(9)$ Å, $V = 123,727(0)$ Å³; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90,05868(8)^\circ$; R_p (%) = 4,855, R_{exp} (%) = 2,673, R_{wp} (%) = 6,134, $\chi^2 = 5,29$ e GoF = 2,30
 $\rho = 8,23$ g/cm³; $\mu/\rho = 109,03$ cm²/g; tamanho do domínio (v.w) = 2266,77 Å.

Na Tabela 2, os parâmetros de ajuste (R_p , R_{wp} , R_{exp} e GoF) sugerem que os resultados do refinamento são muito confiáveis. Em geral, pequenas variações nas posições atômicas dos átomos de O foram identificadas, enquanto os átomos de Ni e W estão fixos em suas respectivas posições dentro da estrutura. Da mesma forma, os parâmetros de rede e posições atômicas obtidos a partir da análise de refinamento de Rietveld foram usados para iniciar a otimização da estrutura calculada. Este comportamento pode ser atribuído à possível obtenção de nanocristais de NiWO₄ quando estes métodos de sínteses são empregados. Nesse contexto,

também foram obtidos os índices de qualidade da rotina de refinamento Rietveld para os cristais de CoWO₄, que estão disponíveis na Tabela 3 (a, b).

Tabela 3 - Dados de refinamento Rietveld para cristais CoWO₄ sintetizados pelo método de CP a 70 °C por 6 h e tratados termicamente a 800 °C por 4 h e (b) dados de refinamento Rietveld para cristais CoWO₄ sintetizados pelo método do PP a 90 °C para 2 h e tratado termicamente a 800 °C por 4 h, respectivamente.

Tabela 3 (a)

Átomos	Wyckoff	Sítio	x	y	z	<i>U</i> _{iso}
Co	2 <i>f</i>	2	0,5	0,669812	0,25	0,044309
W	2 <i>e</i>	2	0	0,182346	0,25	0,051526
O1	4 <i>g</i>	1	0,218883	0,116066	0,954182	0,059304
O2	4 <i>g</i>	1	0,273348	0,381309	0,385495	0,001803

a = 4,6713(3) Å, *b* = 5,685(2) Å, *c* = 4,95156(4) Å, *V* = 131,500(9)Å³; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 89,99297(4)^\circ$; *R*_p(%) = 10,2007, *R*_{exp}(%) = 8,4985, *R*_{wp}(%) = 12,7579, $\chi^2 = 2,253594$, *GoF* = 1,5012; $\rho = 7,75 \text{ g/cm}^3$ e $\mu/\rho = 164,98 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Tabela 3 (b)

Átomos	Wyckoff	Sítio	x	y	z	<i>U</i> _{iso}
Co	2 <i>f</i>	2	0,5	0,666125	0,25	0,099467
W	2 <i>e</i>	2	0	0,180954	0,25	0,106288
O1	4 <i>g</i>	1	0,099286	0,099286	0,929666	0,099319
O2	4 <i>g</i>	1	0,248704	0,35799	0,397271	0,065079

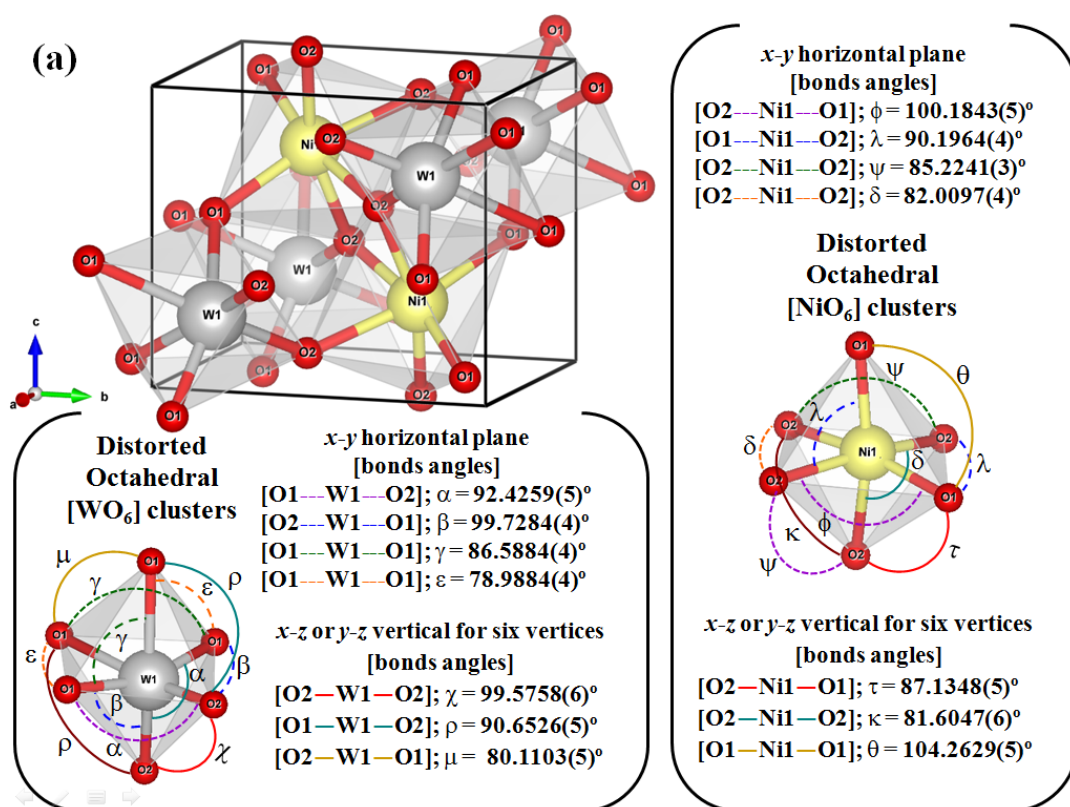
a = 4,70117(8) Å, *b* = 5,72087(4) Å, *c* = 4,98201(9) Å, *V* = 133,990(6)Å³; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90,02595(4)^\circ$; *R*_p(%) = 7,7364, *R*_{exp}(%) = 9,9954, *R*_{wp}(%) = 11,6727, $\chi^2 = 1,363768$, *GoF* = 1,167805; $\rho = 7,60 \text{ g/cm}^3$ e $\mu/\rho = 169,27 \text{ cm}^2/\text{g}$.

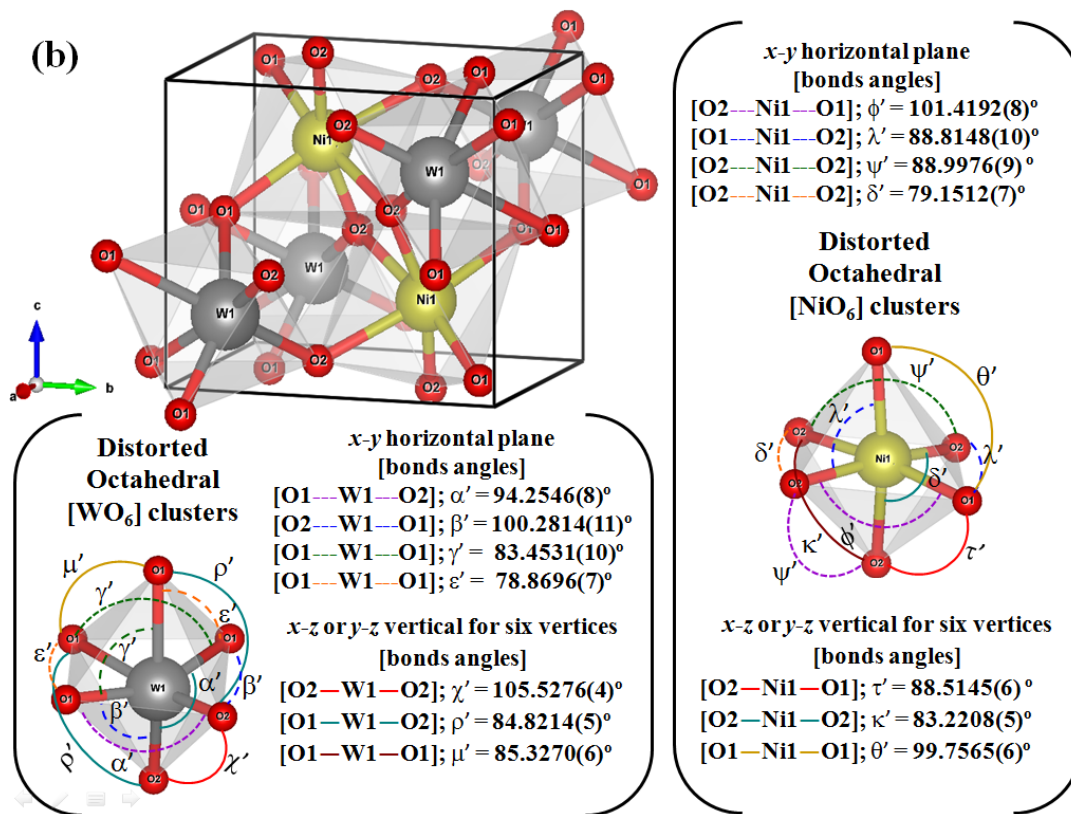
Assim como na Tabela 2 (a,b), os parâmetros de ajuste (*R*_p, *R*_{wp}, *R*_{exp} e χ^2) sugerem que os resultados de refinamento são muito confiáveis, apresentando apenas pequenas variações nas posições atômicas dos átomos de O, enquanto os átomos de Co e W permanecem fixos em suas respectivas posições dentro da estrutura.

5.3. COORDENADAS DE CLUSTERS E ANÁLISE DE MAPA DE DENSIDADE DE ELÉTRONS

Nas Figura 28 (a, b) e Figura 29 (a, b) é mostrado a representação esquemática da estrutura monoclinica com os valores dos parâmetros de rede, ângulo interno das células unitárias dos cristais de NiWO₄ e CoWO₄, sintetizados pelo método de CP e precursores poliméricos, respectivamente.

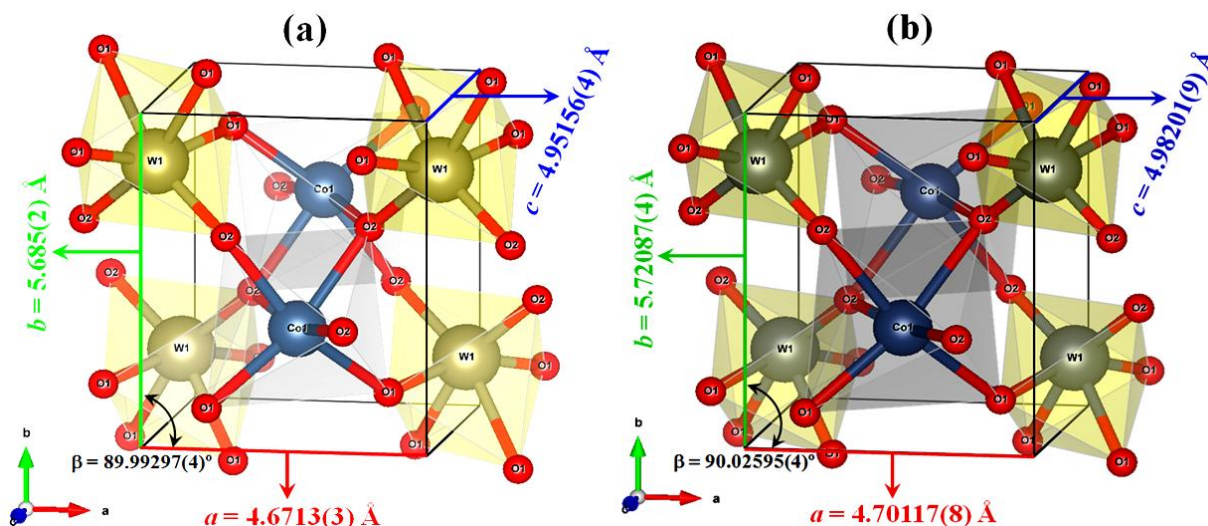
Figura 28 - Representação esquemática da célula unitária dos cristais de NiWO₄, sintetizados pelo método de CP (a) e PP (b).





É necessário relatar que as estruturas monoclinicas dos cristais NiWO₄ e CoWO₄ foram modeladas usando o Sistema de Visualização para Análise Eletrônica e Estrutural (VESTA) versão do software 3.4.8 para Windows 7-64 bits (MOMMA; IZUMI, 2008, 2011), utilizando os parâmetros de rede e posições atômicas obtidas a partir do refinamento de Rietveld dados listados nas Tabela 2 (a,b) e Tabela 3 (a,b).

Figura 29 - Representação esquemática da célula unitária dos cristais de CoWO_4 , sintetizados pelo método de CP (a) e PP (b).



A Figura 28 (a, b) ilustram que os aglomerados octaédricos distorcidos $[\text{WO}_6]$ e $[\text{NiO}_6]$ são poliedros do tipo octaedro com 6 vértices, 8 faces e 12 arestas (CAVALCANTE et al., 2013). Portanto, é possível observar que os valores de ângulo de ligação encontrados para os cristais de NiWO_4 apresentam algumas variações nos ângulos e comprimentos de ligação (O–W–O e O–Ni–O). Este comportamento resulta em distorções nos clusters octaédricos $[\text{WO}_6]$ e $[\text{NiO}_6]$ com graus distintos de ordem e desordem na rede cristalina. Como pode ser observado na Figura 28 (a, b), os cristais de NiWO_4 preparados pelo método do PP exibem mais distorções do que aqueles preparados pela CP.

Já nas estruturas modeladas para os cristais de CoWO_4 , mostradas na Figura 29 (a, b), são observados aglomerados octaédricos distorcidos de $[\text{CoO}_6]$ e $[\text{WO}_6]$ que são formados por diferentes tipos de poliedros octaedros com 6 vértices, 8 faces e 12 arestas (GONÇALVES et al., 2017). Além disso, foi verificado que ambos os cristais possuem o ângulo interno ($\beta \neq 90^\circ$), enquanto os cristais CoWO_4 preparados pelo método PP possuem um comprimento maior no parâmetro de rede b e no volume da célula unitária (Tabelas 3 (a, b)), possivelmente indicando comportamento mais anisotrópico do que cristais CoWO_4 preparados pelo método CP (SUN et al., 2014).

É possível notar também que os cristais CoWO_4 apresentam algumas variações nos ângulos e comprimentos de ligação (O–Co–O) e (O–W–O). Esta característica resulta em

distorções nos aglomerados octaédricos $[\text{CoO}_6]$ e $[\text{WO}_6]$ com distintos graus de ordem-desordem na rede cristalina. Finalmente, como pode ser observado nas estruturas da Figuras 29 (a, b), os cristais CoWO_4 preparados pelo método CP exibem mais distorções em suas ligações químicas do que aqueles preparados pelo método PP.

Os modelos de densidade eletrônica foram calculados usando o fator de estrutura da transformada de Fourier a partir dos parâmetros de estrutura e fatores de espalhamento atômico de átomos livres obtidos a partir dos dados de refinamento de Rietveld para os cristais NiWO_4 e CoWO_4 obtidos pelos métodos de CP e PP, respectivamente. Esses dados foram usados no software VESTA versão 3.5.7 (MOMMA; IZUMI, 2008, 2011) para modelar o mapa de densidade eletrônica usando uma alta resolução de 0,0105 a 0,030 Å. Essas figuras exibem escalas de cores para cada plano, que indicam zonas com altas e baixas densidades eletrônicas.

As Figuras 30 (a – f) e 31 (a – f) mostram as isolinhas 2D dos modelos de densidade de elétrons nos planos (111), (010) e (121) para cristais NiWO_4 e CoWO_4 , sintetizados pelo método de CP e precursores poliméricos, respectivamente.

Figura 30 - Isolinhas 2D dos modelos de densidade de elétrons nos planos (111), (010) e (121) para cristais NiWO_4 , sintetizados pelo método de CP (a, b, c) e precursores poliméricos (d, e, f).

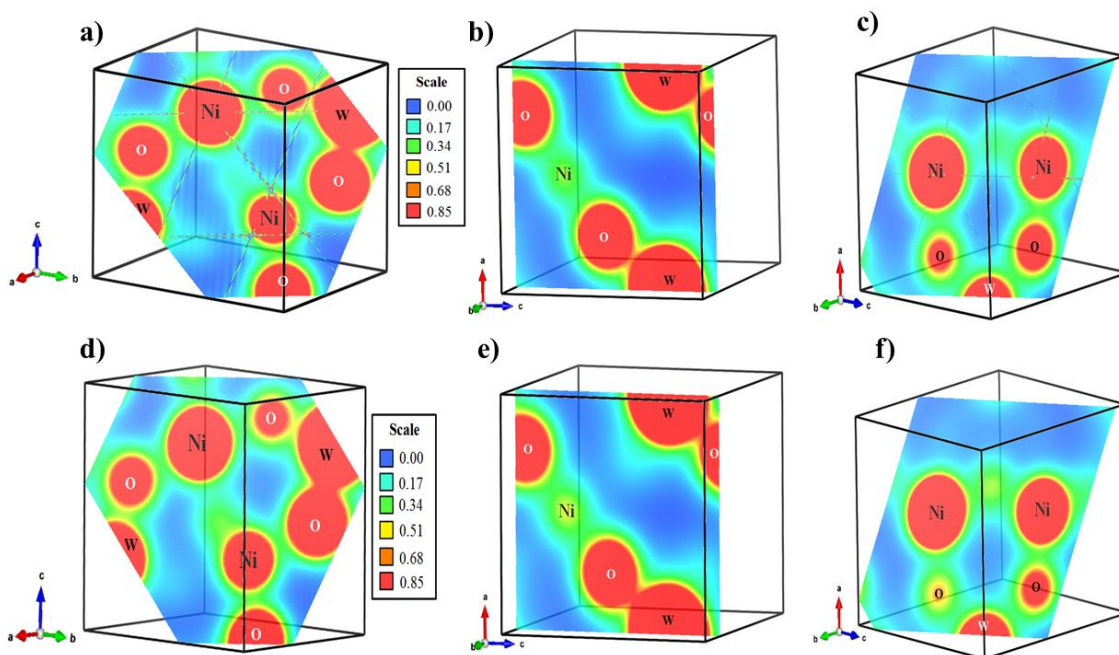
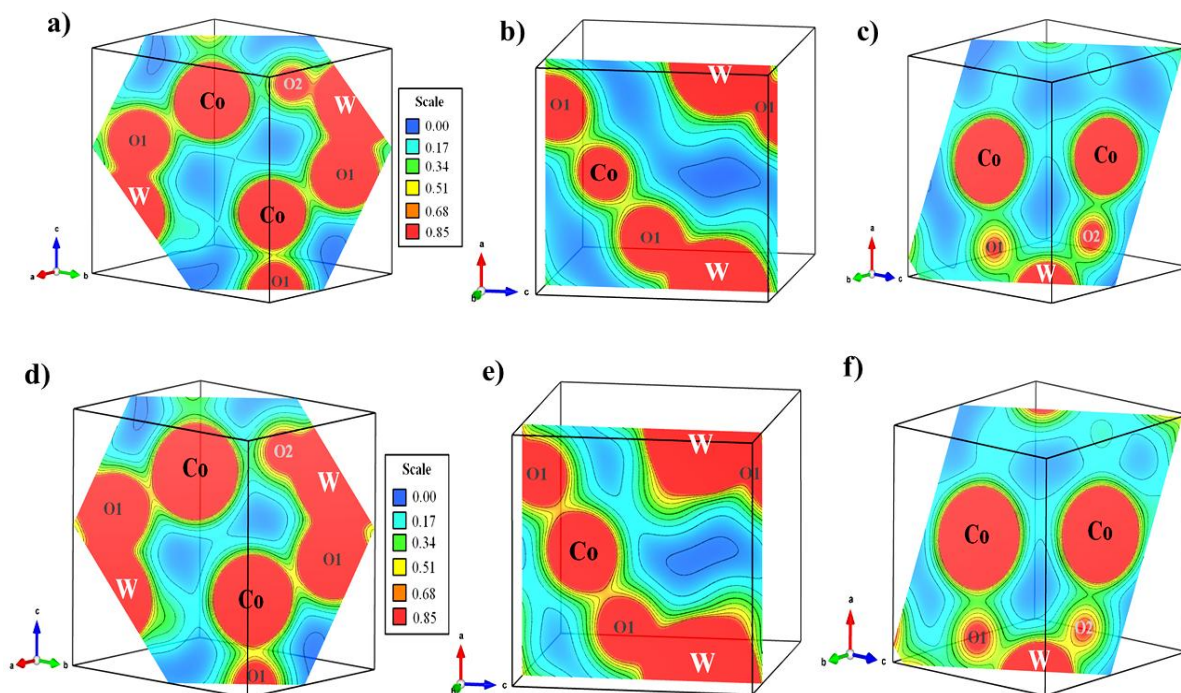


Figura 31 - Isolinhas 2D dos modelos de densidade de elétrons nos planos (111), (010) e (121) para cristais CoWO_4 , sintetizados pelo método de CP (a, b, c) e precursores poliméricos (d, e, f).



Nas Figuras 30 (a) e 31 (a) é possível observar as regiões azuis que estão relacionadas à ausência de carga eletrônica, enquanto as áreas vermelhas exibem uma alta densidade eletrônica no plano (111). Além disso, pode-se verificar a presença de distribuições de cargas eletrônicas não homogêneas próximas às ligações O–Ni–O (para o NiWO_4) e O–Co–O (para o NiWO_4) relacionadas a um deslocamento atômico, sugerindo a existência de grandes distorções entre os átomos dos metais de Ni e Co com o oxigênio (O).

Foi observado tanto para o NiWO_4 como para o CoWO_4 dois átomos de W para cada átomo dos metais e três átomos de O no plano (010), devido à presença de distorções nos aglomerados octaédricos $[\text{WO}_6]$ (Figuras 30 (b) e 31 (b)). Para os cristais NiWO_4 preparados pelo método de CP, observou-se que os átomos de Ni e W são capazes de compartilhar o mesmo átomo de O no plano (121). Este comportamento é explicado pelas diferenças nas distâncias de ligação entre O–Ni–O e O–W–O (Figura 30 (c)). Para os cristais CoWO_4 preparados pelo método CP, observou-se que os átomos de Co e W são capazes de compartilhar os mesmos átomos de O1 e O2 no plano (121).

Foi observado ainda que os átomos Ni, Co e W preparados pelo método CP, são capazes de compartilhar os mesmos átomos de O1 e O2 no plano (121). Este comportamento é explicado pelas diferenças nas distâncias das ligações (O–Ni–O), (O–Co–O) e (O–W–O) devido à presença de diferentes agrupamentos octaédricos de $[\text{NiO}_6]$ / $[\text{WO}_6]$ e $[\text{CoO}_6]$ / $[\text{WO}_6]$, presentes em cristais com tipo estruturas monoclinicas de wolframita (Figura 30 (c) e 31 (c)).

Os cristais NiWO_4 e CoWO_4 sintetizados pelo método PP, Figuras 30 (d-f) e 25 (d-f) para o plano (111), é observado uma distribuição não homogênea de cargas entre as ligações O–Ni–O (para o NiWO_4) e O–Co–O (para o CoWO_4) apresentando distorções menores do que as apresentadas pelo método de CP. No plano (010), foram observadas as mesmas distorções nos aglomerados octaédricos $[\text{WO}_6]$ e presença de interação eletrônica ou proximidade de cargas entre os átomos O e W, conforme mostrado na Figura 30 (e).

Por fim, no plano (121) observou-se, para ambos os cristais que os átomos de Ni, Co e W compartilham os mesmos átomos de O, com maior densidade de carga de elétrons nos átomos de Ni e Co, conforme mostrado nas Figuras 30 (f) e 31 (f). Além disso, notou-se que um átomo de O tinha uma densidade de carga eletrônica menor nos dois cristais (NiWO_4 e CoWO_4) preparados pelo método do PP. Esses resultados corroboram com o modelo de coordenação do cluster ilustrados anteriormente nas Figuras 28 (a,b) e 29 (a,b).

5.4. ANÁLISE DE ESPECTROS MICRO-RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível por moléculas (CAVALCANTE, 2009). Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo desta maneira, identificar as estruturas moleculares do material por meio de seus modos vibracionais. Foi possível realizar esta técnica somente para o CoWO_4 .

Os cristais de tungstato com estrutura monoclinica do tipo wolframita, apresentam um total de ($3N = 36$ graus de liberdade), conforme descrito por meio de análise de teoria de grupo padrão, grupo espacial ($P2/c$), grupo de pontos de simetria (C_{2h}^4), duas unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 2$) e nº 13 na tabela internacional de cristalografia desses óxidos (MOREIRA et al., 2015; RUIZ-FUERTE et al., 2011; XU et al., 2014).

Portanto, temos a presença de $N = 12$ átomos dentro da célula unitária monoclinica, conforme ilustrado anteriormente na Figura 29 (a,b). Os cristais CoWO_4 têm 36 modos de

vibração distintos (Raman) e [infravermelho], conforme indicado na Equação (32) (KALINKO, A.; KUZMIN, A.; ROY, P.; EVARESTOV, 2016; MOREIRA et al., 2015):

$$\Gamma_{\{(Raman) e [Infravermelho]\}} = \{(8A_g + 10B_g) + [8A_u + 10B_u]\} \quad (\text{Eq. 32})$$

onde o A_g e B_g , são modos vibracionais ativos de Raman, enquanto A_u e B_u são modos vibracionais ativos no espectro infravermelho. Os modos A e B não são degenerados. Os subscritos “g” e “u” indicam a paridade sob inversão em cristais Centrossimétricos $CoWO_4$. Portanto, apenas 18 modos vibracionais ativos são esperados nos espectros Raman desses cristais $CoWO_4$, conforme representado pela equação reduzida (Equação 33) abaixo (C. STELLA; N. SOUNDARARAJAN; K. RAMACHANDRAN, 2015):

$$\Gamma_{(Raman)} = (8A_g + 10B_g) \quad (\text{Eq. 33})$$

De acordo com a literatura recente (ALAGUMALAI et al., 2020; CHANDRASEKARAN et al., 2021), dados de refinamento estrutural obtidos empregando o método de Rietveld e cálculos da teoria de grupos. Os cristais $CoWO_4$ exibem uma estrutura monoclinica do tipo wolframita, que é composta e formada apenas por aglomerados octaédricos distorcidos $[CoO_6]$ e $[WO_6]$. Portanto, esses cristais têm uma simetria de grupo (O_h) e um local de simetria (C_2). Os espectros micro-Raman dos cristais $CoWO_4$ podem ser classificados em dois tipos de grupos (modos vibracionais externos e internos).

Os modos vibracionais externos estão relacionados aos fônons da rede, que correspondem ao movimento de aglomerados octaédricos distorcidos $[CoO_6]$ na célula unitária monoclinica. Os modos vibracionais internos são atribuídos a vibrações de aglomerados octaédricos distorcidos $[WO_6]$, assumindo um centro de massa em estado estacionário. Os aglomerados octaédricos distorcidos $[WO_6]$ possuem simetria de grupo (O_h), onde essas vibrações são compostas por 6 modos vibracionais internos ($4A_g$ e $2B_g$).

Os outros modos vibracionais externos ($4A_g$ e $8B_g$) nos espectros Raman estão relacionados a diferentes modos ópticos e tipos de vibrações de alongamento e flexão, como: simétrico, anti-simétrico, tesoura, torção, balanço, sacudidela e transversal a curto alcance de ligações entre dois aglomerados octaédricos distorcidos $[_5OW-O-WO_5]$ e aglomerados octaédricos distorcidos interconectados $[_5OW-O-CoO_5-O-WO_5]$ (MCZKA et al., 2011).

A Figura abaixo exhibe os espectros micro-Raman para cristais $CoWO_4$ preparados pelos métodos CP e PP, respectivamente.

(703-711 cm^{-1}) é atribuída ao alongamento simétrico das ligações $v_{\text{sim}}[\leftarrow_5\text{OW}-\text{O}-\text{WO}_5\rightarrow]$ entre os aglomerados octaédricos distorcidos $[\text{WO}_6]-[\text{WO}_6]$ em boa conformidade com a literatura (MCZKA et al., 2011; MOREIRA et al., 2015) como mostra a Figura 26 (a, b), enquanto o modo vibracional Raman ativo ($1B_g$) com baixa intensidade em torno de 190-191 cm^{-1} é atribuído ao modo ótico transversal $T'[\leftarrow\text{Co}\leftarrow\text{O}\nearrow-\text{O}_5\nearrow]$, observado na Figura 32 (a, b). Portanto, todos os modos vibracionais Raman ativos, que foram identificados nos picos Raman, correspondem a uma estrutura monoclinica do tipo wolframita.

As posições experimentais de 18 modos vibracionais Raman ativos foram identificadas como (● para cristais CoWO_4 preparados pelo método CP) e (■ para cristais CoWO_4 preparados pelo método PP). Sua posição relativa para todos os modos vibracionais Raman ativos foram comparados com aqueles modos ativos Raman relatados na literatura e estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados comparativos dos modos ativos no Raman dos cristais de CoWO_4 sintetizados pelos métodos CP e PP, obtido no presente trabalho com aqueles relatados na literatura.

Modo de Simetria (O_h^7)	Método de Síntese	FGT+MF	THEO	OPH	MF	CP	PP	
T		1000	–	180	1000	800	800	
(°C)	<i>Atribuição de modo ativo no Raman</i>							
t		–	–	12	–	4	4	
(h)								
B_g	$T'[\leftarrow\text{W}\leftarrow\text{O}\nearrow-\text{O}_5\nearrow]$	88	99	–	93,9	94	95	
A_g	$T'[\leftarrow\text{W}\leftarrow\text{O}\nearrow-\text{O}_5\nearrow]$	125	140	–	133,7	131	131	
B_g	$T'[\leftarrow\text{Co}\leftarrow\text{O}\nearrow-\text{O}_5\nearrow] + T'[\leftarrow\text{W}\leftarrow\text{O}\nearrow-\text{O}_5\nearrow]$	154	168	–	161,6	150	152	
B_g	$T'[\leftarrow\text{Co}\leftarrow\text{O}\nearrow-\text{O}_5\nearrow] + T'[\leftarrow\text{W}\leftarrow\text{O}\nearrow-\text{O}_5\nearrow]$	185	192	–	164,2	160	161	
B_g	$T'[\leftarrow\text{Co}\leftarrow\text{O}\nearrow-\text{O}_5\nearrow]$	199	193	198	188,4	190	191	
A_g	$T'[\leftarrow\text{Co}\leftarrow\text{O}\nearrow-\text{O}_5\nearrow]$	–	237	–	211,1	204	208	
<i>Modos vibracionais ativos no Raman</i>	B_g	$\tau[\leftarrow\text{O}_2\leftarrow\text{W}\nearrow\text{O}_5\nearrow]$	271	292	273	271,7	261	264
	A_g	$\rho[\leftarrow\text{O}_2\leftarrow\text{W}\nearrow\text{O}_5\nearrow] + T'[\leftarrow\text{Co}\leftarrow\text{O}\nearrow-\text{O}_5\nearrow]$	–	299	–	280,4	279	280
	B_g	$\omega[\leftarrow\text{O}_2\leftarrow\text{W}\nearrow\text{O}_5\searrow]$	315	317	333	308,9	311	313
	A_g	$\delta_{\text{tes}}[\leftarrow\text{O}_2\leftarrow\text{W}\nearrow\text{O}_5\searrow] + v_{\text{sim}}[\leftarrow_5\text{OW}-\text{O}-\text{WO}_5\rightarrow]$	332	361	–	338,3	328	329
	B_g	$\delta_{\text{sim}}[\leftarrow_5\text{OW}-\text{O}-\text{WO}_5\rightarrow] + \rho[\leftarrow\text{O}_2\leftarrow\text{W}\rightarrow\text{O}_5\rightarrow]$	–	379	–	355,1	353	355
	A_g	$v_{\text{sim}}[\leftarrow_5\text{OW}-\text{O}-\text{WO}_5\rightarrow]$	403	407	406	406,6	407	408
	B_g	$v_{\text{sim}}[\leftarrow_5\text{OW}-\text{O}-\text{WO}_5\rightarrow]$	496	510	–	508,9	503	505

	A_g	$\delta_{sim}[\leftarrow_5OW-O-WO_5\rightarrow]$	530	551	528	540,3	535	536
	B_g	$\nu_{sim}[\leftarrow_5OW-O-WO_5\rightarrow]$	657	646	–	656,8	658	659
	A_g	$\nu_{sim}[\leftarrow_5OW-O-WO_5\rightarrow]$	686	692	689	691,9	703	711
	B_g	$\nu_{antisim}[\leftarrow_5OW-O-WO_5\rightarrow]$	765	781	767	770,8	802	803
	A_g	$\nu_{sim}[\leftarrow_2\leftarrow W\rightarrow O_5\rightarrow]$	881	874	879	884,9	881	884
<i>Ref.</i>	–		(RUIZ-FUERTES et al., 2011)	(RUIZ-FUERTES et al., 2011)	(XU et al., 2014)	(MOREIRA et al., 2015)	[✖]	[✖]

T = temperatura; t = tempo; FGT = técnica de crescimento de fluxo; FD = Fluxo Derretido; OPH = hidrotérmico de um vaso; CP = Coprecipitação; PP = Precursor Polimérico; THE = Teórico por DFT no pacote de simulação ab initio de Viena; sim = simétrico; antisim = antissimétrico; tes = tesoura; τ = Torção; ρ = Balanço; ω = abanando; T' = transversal; Modos vibracionais ativos de Raman = (cm^{-1}), Ref. = Referências e ✖ = Este Trabalho.

Como pode ser observado na Tabela 4, há uma boa concordância entre os modos vibracionais ativos de Raman para nossos cristais CoWO_4 preparados pelo método CP e PP, alguns trabalhos relatados na literatura sintetizados experimentalmente e calculados teoricamente pelo pacote ab initio de Viena (MOREIRA et al., 2015; RUIZ-FUERTES et al., 2011; XU et al., 2014).

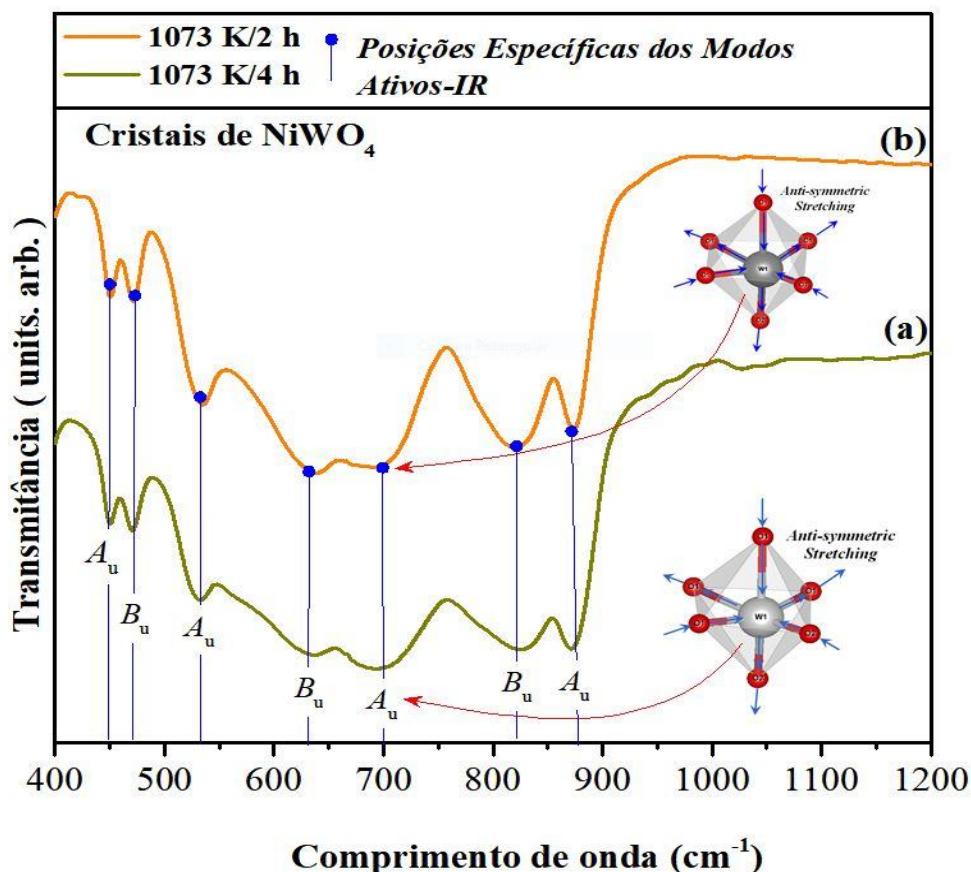
Algumas pequenas variações nas posições típicas dos modos vibracionais Raman podem ser causadas pelos diferentes métodos de preparação, tamanho médio do cristal, distorções nas ligações (O–Co–O)/(O–W–O), forças de interação envolvendo os grupos de coordenação octaédricos interconectados de $[\text{WO}_6]$ - $[\text{CoO}_6]$ - $[\text{WO}_6]$ e/ou diferentes graus de ordem-desordem estrutural dentro da rede monoclinica.

5.5. ANÁLISE DOS ESPECTROS DE FT-IR

A técnica de absorção na região do infravermelho foi usada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de rotação, torção, deformação e vibração dos átomos constituintes dos cristais NiWO_4 e CoWO_4 .

De acordo com a literatura (CAVALCANTE et al., 2013; GEETANJALI et al., 2019; HITHA et al., 2020), a espectroscopia de infravermelho (IR) pode elucidar os diferentes tipos de modos vibracionais entre o átomo W com os átomos Ni, Co e O e suas ligações interatômicas nos cristais NiWO_4 e CoWO_4 . As Figuras 33 (a,b) e 34 (a, b) exibem os espectros FTIR dos cristais NiWO_4 e CoWO_4 sintetizados pelos métodos de CP e PP, respectivamente.

Figura 33 - Espectros FTIR de cristais NiWO₄ sintetizados pelos métodos CP (a) e PP (b).



De acordo com os cálculos da teoria de grupo e simetria é previsto a presença de 36 modos vibracionais óticos e acústicos distintos em espectros Raman e infravermelho para cristais NiWO₄ e CoWO₄ conforme indicado pela Equação (34) abaixo (KALINKO et al., 2016; MOREIRA et al., 2015; PROSNIKOV et al., 2017):

$$\Gamma_{\{Optico+Acoustico\}} = \{8A_g + 8A_u + 10B_g + 10B_u\} \quad (\text{Eq. 34})$$

No entanto, ambos os materiais sintetizados apresentaram apenas 15 modos vibracionais ativos de IR (modos 7A_u e 8B_u) dos 18 (teoricamente) modos previstos que podem ser detectados (MACZKA et al., 2011), conforme representado pela Equação (35):

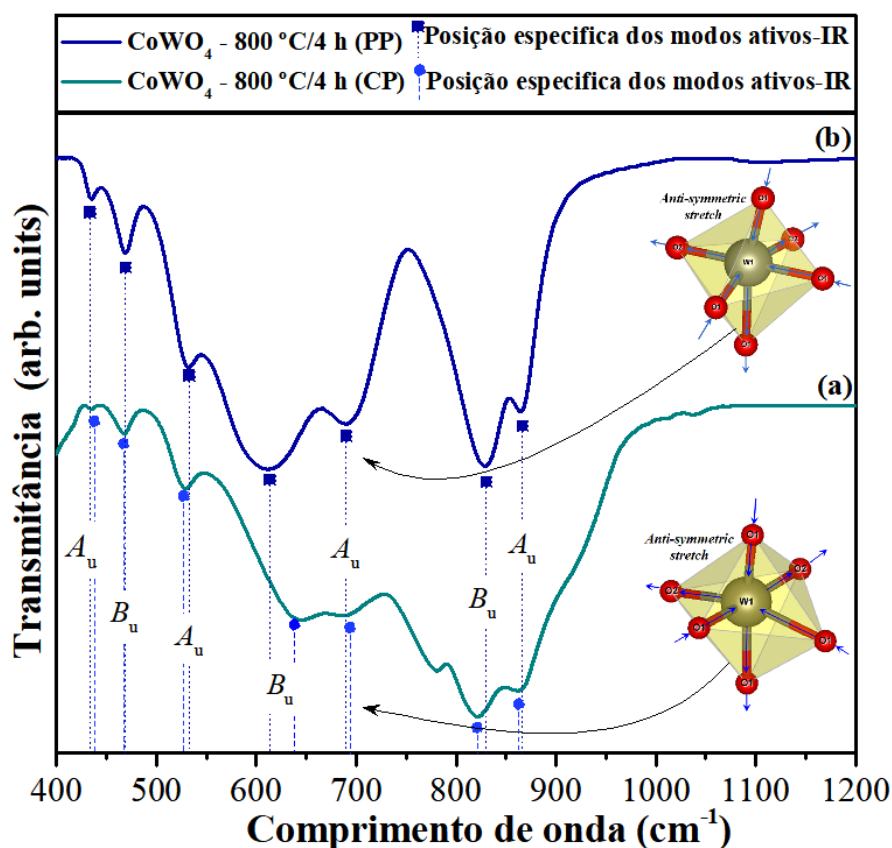
$$\Gamma_{\text{[Infrared]}} = [8A_u + 10B_u] \quad (\text{Eq. 35})$$

Os 3 modos ($1A_u$ e $2B_u$) que não foram identificados no espectro infravermelho, devido serem apenas vibrações acústicas, reduzem a Equação (35) a (36) abaixo (MACZKA et al., 2011; MOREIRA et al., 2015):

$$\Gamma_{[\text{Infrared}]} = [7A_u + 8B_u] \quad (\text{Eq. 36})$$

Para os dois cristais preparados pelos métodos CP e PP, Figura 33 (a,b) e 34 (a,b) foi possível detectar 7 modos ativos no infravermelho na região de 400 a 1.200 cm^{-1} , que estão relacionados aos modos $4A_u$ e $3B_u$. O modo $1A_u$ para o NiWO_4 está localizado em cerca de 873 cm^{-1} (Figura 33 (a, b) e em torno de 864 cm^{-1} para o CoWO_4 , e são relacionados a vibrações de alongamento simétrico [$\leftarrow\text{O}_2\leftarrow\text{W}\rightarrow\text{O}_5\rightarrow$] em clusters octaédricos distorcidos de $[\text{WO}_6]$.

Figura 34 - Espectros FT-IR de cristais CoWO_4 sintetizados pelos métodos CP (a) e PP (b).



Além disso, foi observada ainda uma banda IR menor em 823 cm^{-1} (para o NiWO_4) e em 830 cm^{-1} (para o CoWO_4) que estão relacionadas ao modo óptico de $1B_u$ no centro da

zona, já relatada por Kalinko et al. (2016). Outra banda de baixa intensidade em 699 cm^{-1} foi observada para os espectros do NiWO_4 (Figura 33 (a, b)) e em 692 cm^{-1} para os espectros do CoWO_4 (Figura 34 (a, b)), que estão relacionadas às vibrações de alongamento antissimétrico $\nu_{\text{antisim}}[\text{O}_2\text{W}\text{O}_5]$ em clusters octaédricos distorcidos de $[\text{WO}_6]$ (MAHDI; RAHIMI-NASRABADI; KHALILIAN-SHALAMZARI, 2012; TAO et al., 2019; XIAO et al., 2020).

Também foi observado para o NiWO_4 e CoWO_4 um ombro na região de 633 cm^{-1} e outro em torno de $641\text{-}613\text{ cm}^{-1}$ (modo $1B_u$), respectivamente, que podem ser atribuídos aos modos ópticos (HARSHAN et al., 2018; MACZKA et al., 2011). As vibrações de alongamento simétrico ($\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{W}\rightarrow\text{O}\leftarrow\text{W}\rightarrow\text{O}\rightarrow$) entre os clusters de $[\text{WO}_6]\text{-}[\text{WO}_6]$ foram verificadas em 532 cm^{-1} para o NiWO_4 e em torno de $528\text{-}532\text{ cm}^{-1}$ para o CoWO_4 , que são relacionadas ao modo óptico $1B_u$ para vibrações de alongamento antissimétrico e vibrações de tesoura de $\nu_{\text{antisim}}[\text{O}_5\text{O}\text{W}\text{O}_5] + \delta_{\text{tes}}[\text{O}_2\text{W}\text{O}_5]$ nos clusters de $[\text{WO}_6]$.

Para o NiWO_4 foram observadas ainda, vibrações de alongamento simétrico ($\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{Ni}\rightarrow\text{O}\rightarrow$) para os clusters octaédricos distorcidos de $[\text{NiO}_6]$, detectados na região de 471 cm^{-1} e uma pequena banda em 449 cm^{-1} que está relacionada ao modo $1A_u$ de vibrações de flexão simétrica (OWO) em clusters octaédricos distorcidos de $[\text{WO}_6]$ (CLARK; DOYLE, 1966).

Já nos cristais de CoWO_4 foi visto também uma banda relacionada ao modo $1B_u$ em torno de $467\text{-}469\text{ cm}^{-1}$ atribuída a vibrações de alongamento antissimétrico e de ligações $\delta_{\text{antisim}}[\text{O}_5\text{O}\text{W}\text{O}_5]$ e ao modo $1A_u$ em $434\text{-}435\text{ cm}^{-1}$ atribuídas a alongamentos antissimétricos e modos de torção relacionados às ligações $\delta_{\text{antisim}}[\text{O}_5\text{O}\text{W}\text{O}_5] + \tau[\text{O}_2\text{W}\text{O}_5]$ em clusters octaédricos distorcidos de $[\text{WO}_6]$ (MACZKA et al., 2011).

Uma comparação entre as respectivas posições dos modos vibracionais de IR-ativos dos cristais NiWO_4 e CoWO_4 obtidos neste trabalho e em outros publicados na literatura (HARSHAN et al., 2018; JU et al., 2020; KALINKO et al., 2016; MACZKA et al., 2011; STELLA; SOUNDARARAJAN; RAMACHANDRAN, 2015) são mostradas nas Tabelas 5 e 6, para cada cristal, respectivamente.

Tabela 5 - Comparação entre as respectivas posições dos modos vibracionais de IR-ativos dos cristais NiWO₄ preparados pelo método de CP e PP e aqueles reportados na literatura.

Modos de simetrias (O _h ⁷)	Método de Síntese	P-APC	P-C	P-C	P-C	CP-C	PP	
		T (°C)	900	600	700	1000	600	600
		Tempo (h)	8	9	3	24	4	2
Modos ativos no Infravermelho	A _u	446	–	455	450	449	448	
	B _u	457	471	–	–	471	470	
	A _u	514	536	533	–	532	531	
	B _u	560	637	618	–	633	631	
	A _u	677	705	698	–	699	697	
	B _u	745	820	822	820	823	822	
	A _u	862	876	872	–	873	872	
Ref.		(KALINK O et al., 2016)	(MAHDI et al., 2012)	(HARSH AN et al., 2018)	(CLARK ; DOYLE, 1966)	[✖]	[✖]	

T = Temperatura; P-APC = Pós-recozimento do precipitado com calcinação; P-C = Precipitação com calcinação; CP-C = Coprecipitação com calcinação; PP = Precursor polimérico; Modos ativos no infravermelho = (cm⁻¹); Ref. = Referências e ✖ = Este trabalho.

Tabela 6 - Comparação entre as respectivas posições dos modos vibracionais de IR-ativos dos cristais CoWO₄ preparados pelo método de CP e PP e aqueles reportados na literatura.

Modos de simetria (O _h ⁷)	Métodos de Síntese	SSR	MF	CLOA	PS	CP	PP	
		T (°C)	1100	1000	–	800	800	800
	Modos ativos no infravermelho	t (h)	2	–	–	2	4	4
Modos ativos no infravermelho	A _u	δ _{antisim} [κ ₅ OκWκOκWκO ₅] + τ[κO2κWκO ₅ κ]	445,57	433	434	430	434	435
	B _u	δ _{antisim} [κ ₅ OκWκOκWO ₅ κ]	470,78	463	444	–	467	469
	A _u	v _{antisim} [κ ₅ OκWκOκWO ₅ κ] + δ _{tes} [κO2κWκO ₅ κ]	–	510	505	–	528	532
	B _u	v _{antisim} [κ ₅ OκWκOκWO ₅ κ]	531,63	538	535	–	641	613
	A _u	v _{antisim} [κ ₅ OκWκOκWO ₅ κ]	685,30	625	651	605	692	690
	B _u	v _{antisim} [κO2κWκO ₅ κ]	–	759	742	–	821	830
	A _u	v _{sim} [←O2←W→O ₅ →]	855,11	841	854	850	863	864
Ref.	–	–	(JU et al., 2020)	(MOR EIRA et al., 2015)	(KALI al., 2016)	(STELLA et al., 2015)	[✖]	[✖]

T = Temperatura; t = Tempo RES= Reação em estado sólido; FD = Fluxo Derretido; CLOA = Cálculos de Combinação linear de orbitais atômicos; PS = Precipitação simples; CP = Coprecipitação; PP = Precursor polimérico; sim = Simétrica; antisim = Antissimétrico; tes = Tesoura; τ = torção; ρ = Balanço; ω = abanado; T' = Transversal; Modos ativos no infravermelho = (cm⁻¹); Ref. = Referências e ✖ = Este trabalho.

Conforme mostrado nas Tabela 5 e 6, os modos de infravermelho ativo encontrados nos cristais obtidos por CP e método de PP indicam boa conformidade entre os números de onda dos modos infravermelho-ativo que foram determinados experimentalmente a aqueles relatados na literatura por outras rotas de sínteses.

5.6. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DOS CRISTAIS DE NiWO_4 E CoWO_4

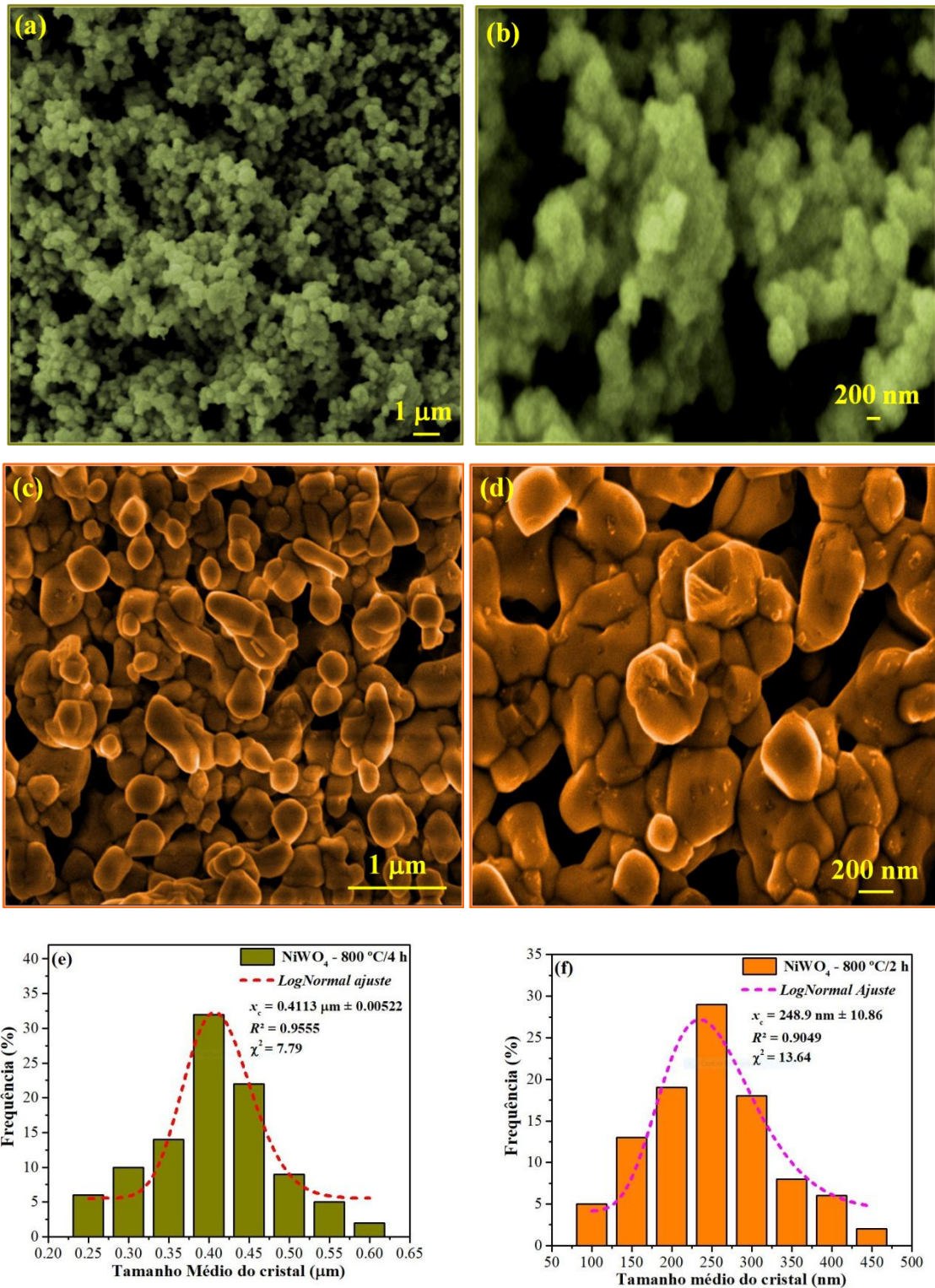
A morfologia e o tamanho médio das partículas de NiWO_4 e CoWO_4 obtidos pelos métodos CP e PP foram observados e investigados por meio de imagens de MEV-EC e MET conforme mostrado nas Figuras 35 (a–f), 36 (a–f), 37 (a–c) e 38 (a–d).

5.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV–EC)

É possível observar na imagem de MEV-EC em baixa ampliação da Figura 35(a), que os cristais de NiWO_4 obtidos pelo método CP contêm partículas quase esféricas formadas por um aglomerado de várias nanocristais de NiWO_4 , como mostrado na Figura 35(b). Este processo de crescimento é dominante para uma agregação aleatória e espontânea de nanocristais NiWO_4 para formar cristais semelhantes a esferas maiores e é impulsionado termodinamicamente porque os cristais maiores são mais energeticamente favorecidos do que os cristais menores (PARK et al., 2007).

Por outro lado, os cristais de CoWO_4 obtidos pelo método CP, apesar de exibirem cristais com morfologias quase esféricas, apresentam também algumas partículas irregulares semelhantes a elipse, como mostrado na Figura 36(a). Nesse caso, atribuí-se esse efeito a condição de síntese do método CP, que é responsável por promover o crescimento quase isotrópico devido à maior presença de cristais de CoWO_4 em formato esférico, apesar da estrutura monoclínica ser anisotrópica. Assim, o processo de crescimento é dominante para uma agregação aleatória e espontânea de pequenos cristais para formar cristais de CoWO_4 semelhantes a uma elipse.

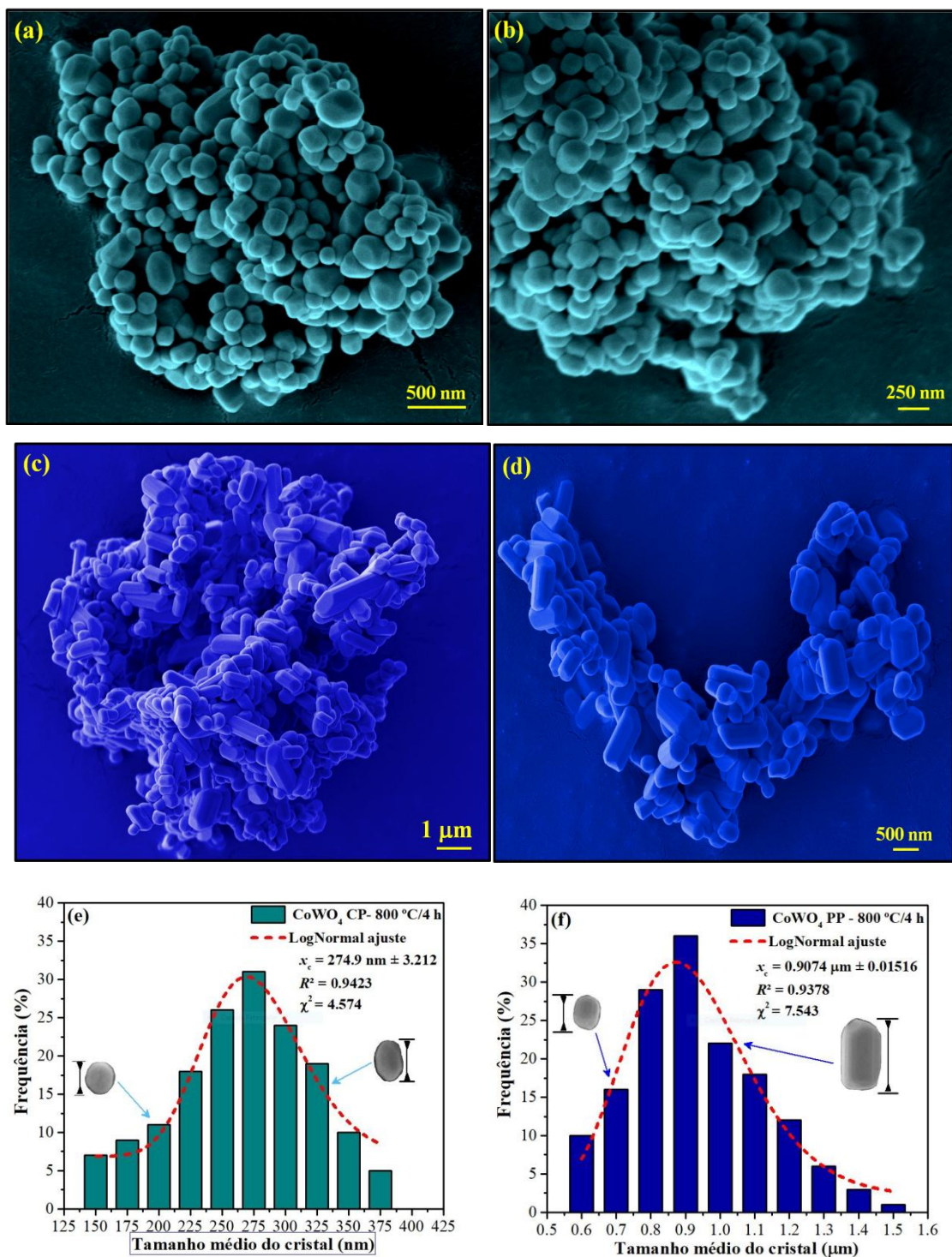
Figura 35 - Imagens de MEV-EC em baixa e alta ampliação de cristais de NiWO_4 sintetizados pelos métodos de (a, b) CP e (c, d) PP e (e, f) distribuição de tamanho médio de cristais para cristais de NiWO_4 obtidos pelos métodos CP e PP, respectivamente.



No geral, é reportado na literatura que os cristais de NiWO_4 e CoWO_4 podem ser facilmente obtidos em nanoescala (AHMED et al., 2016; HE et al., 2015; QUINTANA-

MELGOZA; GÓMEZ-CORTÉS; AVALOS-BORJA, 2002). Já em outros trabalhos são relatados a obtenção desses cristais na escala do micrométrica (KUMAR et al., 2018; MANI et al., 2016).

Figura 36 - Imagens de MEV-EC em baixa e alta ampliação de cristais de CoWO_4 sintetizados pelos métodos de (a,b) CP e (c, d) PP e (e, f) distribuição de tamanho médio de cristais para cristais de CoWO_4 obtidos pelos métodos de CP e PP, respectivamente.



Todos esses comportamentos são provocados devido à estabilidade dos íons complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ em meio aquoso, que diminui a velocidade de interação ou atração eletrônica com os ânions do complexo de tungstato WO_4^{2-} aumentando a cinética da reação e diminuindo a taxa de crescimento e o tamanho dos cristais de NiWO_4 e CoWO_4 , respectivamente.

Além disso, pode ser visto nas Figuras 35 (c,d) e 36 (c,d), que várias partículas de NiWO_4 e CoWO_4 preparadas pelo método PP apresentam morfologias irregulares, distribuição não uniforme do tamanho das partículas e natureza muito aglomerada. Isso porque os tratamentos térmicos realizado a 800 °C por induziu um processo de decomposição de compostos orgânicos residuais e promove o aparecimento de poros por meio desta decomposição que foi lentamente reduzida pelo crescimento das micropartículas, formando grandes regiões agregadas com formas irregulares (LEITE et al., 1995a). Além disso, a energia térmica favorece o mecanismo de difusão, levando as micropartículas a uma massa mais densa (Figuras 35 (d) e 36 (d)), resultando no estreitamento dos grãos. Este mecanismo de crescimento ocorre por meio do movimento do contorno do grão devido a uma redução na energia total da superfície do contorno do grão (LEITE et al., 1995b).

Como método de comparação da forma e do tamanho médio dos cristais de NiWO_4 e CoWO_4 obtidos pelos métodos CP e PP, foram contados 100 cristais de cada material, com bom contorno e qualidade, por meio de várias imagens de MEV-EC. Em seguida, o teste de normalidade Shapiro-Wilk (W) foi empregado para verificar se os dados estão normalmente distribuídos (SHAPIRO; WILK, 1965). Portanto, em todos os casos, a contagem de tamanhos de cristal é bem descrita por uma distribuição logarítmica de acordo com a Equação (37) abaixo:

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi wx}} e^{-\frac{[\ln \frac{x}{x_c}]^2}{2w^2}} \quad (\text{Eq. 37})$$

onde, y_0 é o primeiro valor no eixo y, A é a amplitude, w é a largura, π é uma constante e x_c é o valor central da curva de distribuição no eixo x. Em todas as investigações, o tamanho médio do cristal foi estimado usando o GNU Image Manipulation Program (GIMP 2.10.10 versão para Windows 7-64 bits).

A distribuição do tamanho médio de partícula dos cristais de NiWO_4 obtidos pelo método CP foi estimada na faixa de 0,25 nm a 0,6 nm (Figura 35 (e)). Além disso, esses cristais NiWO_4 exibem forma de esferas irregulares, e cerca de 32% desses cristais têm um

tamanho médio de aproximadamente 0,4 nm, a contagem foi de 100 cristais para cada material.

No entanto, a distribuição do tamanho médio de partícula para os cristais NiWO_4 obtidos pelo método PP foi estimada na faixa de 100 nm a 450 nm (Figura 35 (f)). Além disso, esses cristais NiWO_4 apresentam forma irregular como flocos e esferas, e em torno de 29% desses cristais têm um tamanho médio de aproximadamente 250 nm.

Portanto, de acordo com a literatura estes cristais de NiWO_4 não são nanocristais, uma vez que os nanocristais ou partículas cristalinas apresentam uma distribuição de tamanho médio de 1 a 100 nm, o que tem sido objeto de inúmeros estudos científicos em todo o mundo devido às suas intrigantes propriedades ópticas (SHAPIRO; WILK, 1965).

Já para os cristais de CoWO_4 obtidas pelo método CP, as distribuições de tamanho médio para foram contadas e estimadas na faixa de 150 a 375 nm; assim, esses cristais estão em escala submicrométrica de 100 a 1000 nm (Figura 36 (e)). Além disso, esses cristais de CoWO_4 apresentam formato esférico irregular com maior percentual para o tamanho médio dos cristais em torno de 31% referente a 275 nm.

Além disso, a distribuição de tamanho médio de partícula para os cristais CoWO_4 obtidos pelo método PP foi estimada na faixa de 600 nm a 1,5 μm (Figura 36 (f)). E esses cristais apresentam um formato de bastonete e também quase esféricos, com maior percentual para o tamanho médio dos cristais em torno de 36% referente a 900 nm.

Por fim, uma porcentagem relativa considerável (%) em torno de 38,75% dos cristais CoWO_4 preparados pelo método PP está entre 1,0 e 1,5 μm , que são em decorrência da presença de microcristais CoWO_4 , enquanto os 61,25% são atribuídos a outros cristais menores de CoWO_4 com tamanho médio entre 600 e 900 nm na escala submicrométrica.

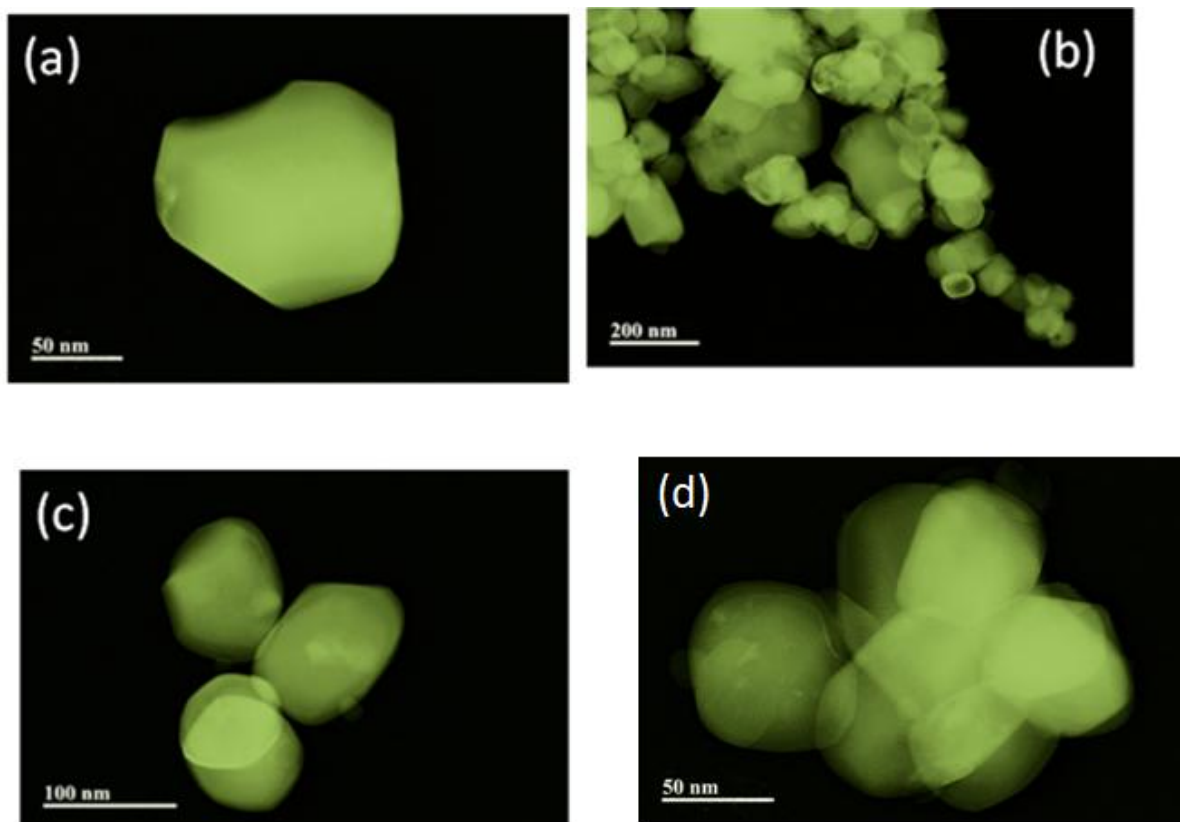
5.6.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET e micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução, foram utilizadas para investigar com detalhes nanométricos o tamanho das partículas e a sua forma. (XU, et al., 2016; ELIZIÁRIO, et al., 2009)

As nanopartículas de NiWO_4 sintetizadas por coprecipitação formaram aglomerados, as imagens de baixa e alta resolução mostram o material de formato quase esférico, com o tamanho ~ 50 nm, as imagens também mostram a formação de aglomerados, estes resultados corroborando com o MEV-EC e DRX apresentado neste trabalho, como mostra as Figuras 37

(a–c), o formato da nanopartícula corrobora também com a literatura apresentada, na qual esse formato é chamado de “nanobricks”.(ALSHEHRI et al., 2017b; HITHA et al., 2020; WANG et al., 2016; XU, et al., 2016)

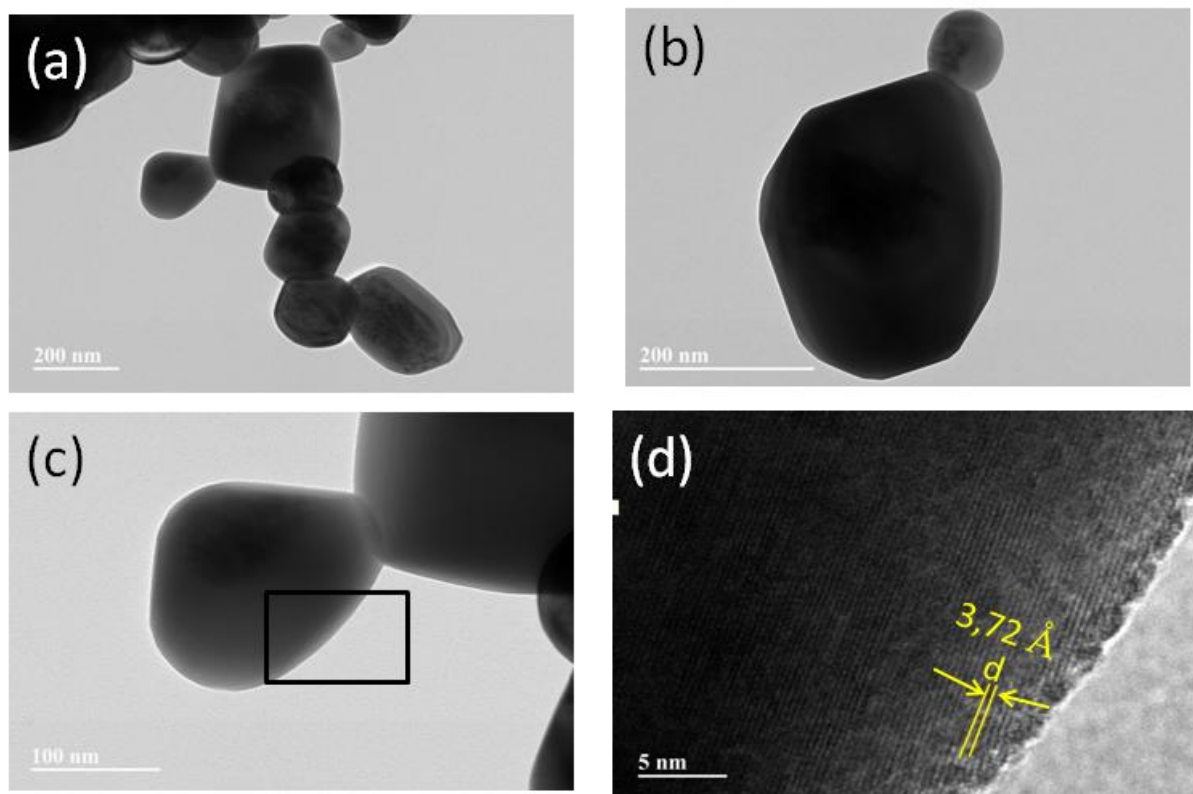
Figura 37 – Imagens de MET em baixa resolução dos cristais de NiWO₄ sintetizados pelos métodos de CP (a,b,c e d).



Os cristais de CoWO₄ sintetizados por coprecipitação e precursores poliméricos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET em baixa e alta ampliação, conforme é apresentada na Figura 38. Para os cristais de CoWO₄ pelo método CP, as imagens apresentaram: uma formação de aglomerado (a), formato esférico não regular (b e c), e tamanho do cristal analisado ~ 250 nm, esse morfologia concordam com a literatura (JIA et al., 2012; NIE et al., 2020b; SHANMUGAPRIYA et al., 2016), e corroboram com os resultados do MEV e DRX em tamanho e morfologia como mostra as Figuras 38 (a–d). A Figura 38(d) mostra uma micrografia TEM de alta ampliação de um cristal individual escolhida na Figura 38(c) (retângulo preto), onde a média dos espaçamento interplanar foi mensurada e assim, encontrada a media de ~ 3,72 Å, de acordo com cartão cristalográfico do

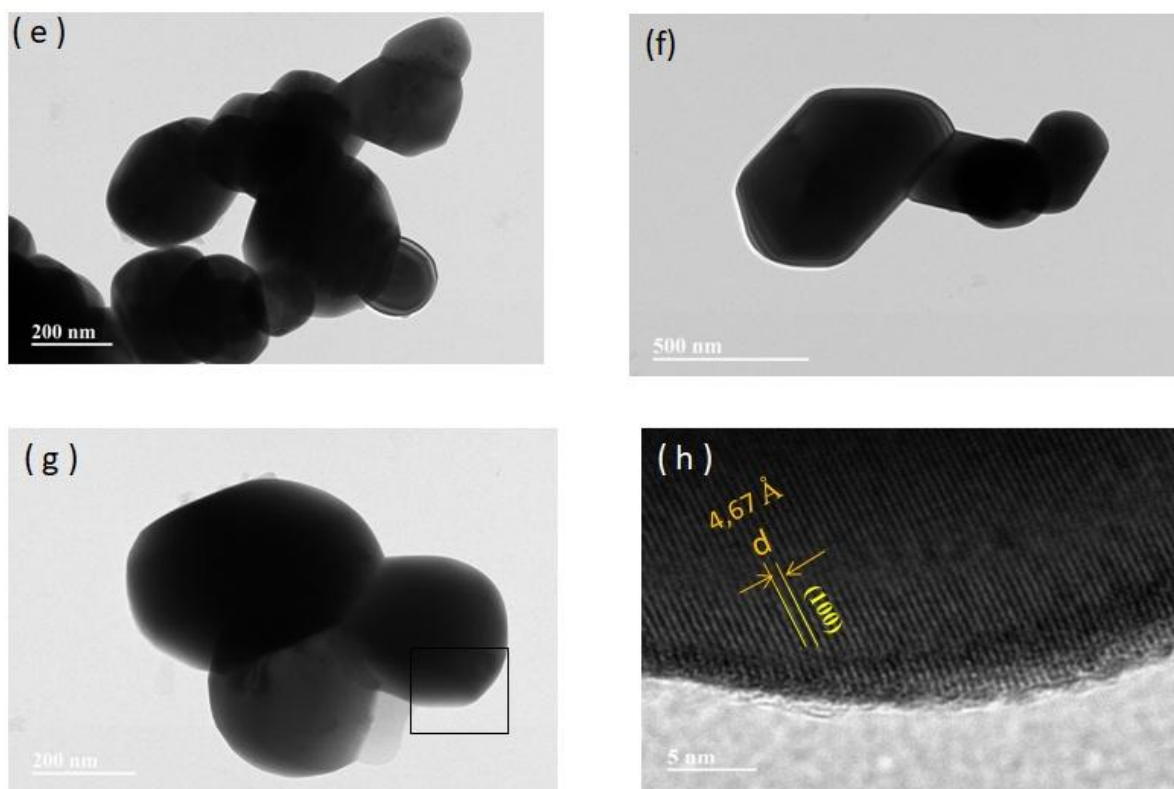
material ICSD 15851, obteve-se o planos de cada imagem de alta resolução MET, Figura 38 (d e h).

Figura 38 – Imagens de MET em baixa resolução dos cristais de CoWO_4 sintetizados por CP, morfologia e tamanho (a, b e c) e imagens alta resolução HR-MET (d), espaçamento interplanar e plano.



Já as partículas de CoWO_4 obtidas pelo método PP, com imagens de baixa resolução de MET, apresentaram morfologias esférica não regulares e em formas de bastonetes, o tamanho apresentado pelos cristais foi de ~ 600 nm, confirmando partículas micrométricas, como mostra as Figuras 38 (e–h), onde mostra a natureza cristalina do material, na Figura 38 (h), foi realizado um MET em alta resolução, calculados o espaçamento interplana $\sim 4,68$ Å que corresponde ao plano cristalográfico (100). Essas imagens corroboram com as análises de morfologia e tamanho de MEV e DRX, apresentadas por este trabalho, as análises estão de acordo com a literatura (ALSHEHRI et al., 2017b; HASSANPOUR et al., 2021; THILAGAVATHI et al., 2021).

Figura 39 – Imagens de MET em baixa resolução dos cristais de CoWO_4 sintetizados por CP, morfologia e tamanho (e, f, g, h) e imagens HR-MET (h), espaçamento interplanar e plano.



A microscopia eletrônica de transmissão confirmam o tamanho do cristal de CoWO_4 sintetizado por PP maiores que os cristais de CP.

5.7. PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS CRISTAIS DE NiWO_4 E CoWO_4

O valor de E_{gap} para cristais de NiWO_4 e CoWO_4 obtidos pelos dois métodos de síntese foram estimados e calculados por uma equação de Kubelka-Munk modificada (Equação 38) (KUBELKA; MUNK, 1931; MORALES, 2007).

$$[F(R_{\infty})hv] = C_1(hv - E_{\text{gap}})^n \quad (\text{Eq. 38})$$

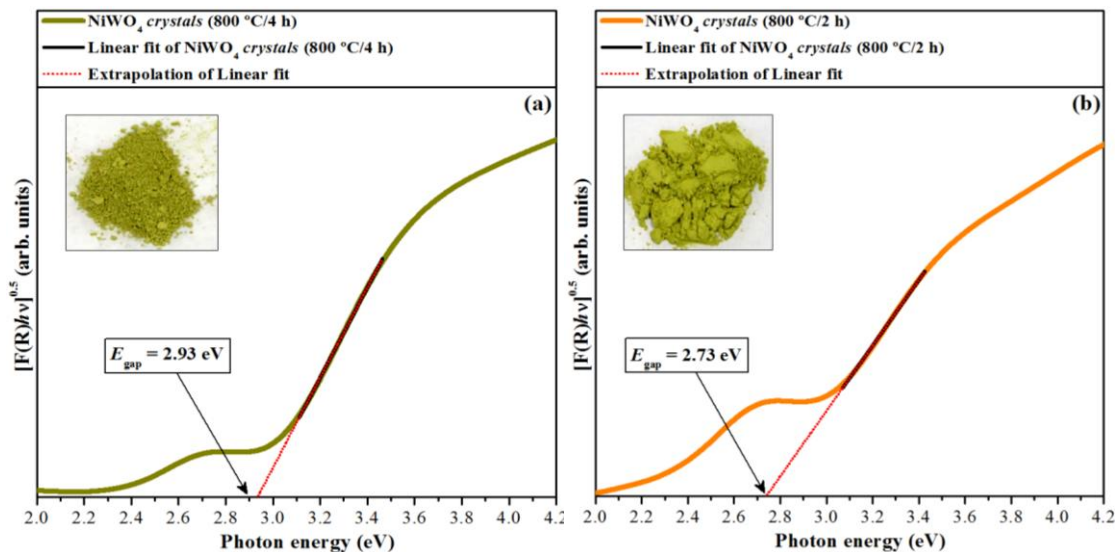
onde, $F(R_{\infty})$ é a função Kubelka-Munk, R_{∞} é a refletância ($R_{\infty} = R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}$; $R_{\text{padrão}}$ refere-se a sulfato de bário [BaSO_4]), hv é a energia do fóton, C_1 é uma constante de proporcionalidade, E_{gap} é o gap óptico e n é uma constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas ($n = 0,5$ para permitido diretamente, $n = 2$ para permitido indiretamente,

$n = 1,5$ para proibido diretamente e $n = 3$ para proibido indiretamente) (HOANG; OH; CHOI, 2018a).

Portanto, os valores de E_{gap} para os cristais NiWO_4 foram calculados com base na literatura anterior (HOANG; OH; CHOI, 2018a; ROSAL et al., 2018), o que indica um espectro UV-Vis de refletância difusa óptica governado por transições eletrônicas indiretas, já o CoWO_4 apresenta transições eletrônicas diretas (HOANG; OH; CHOI, 2018). Neste fenômeno, após o processo de absorção eletrônica, elétrons localizados em estados de energia mínima na banda de condução (BC) são capazes de relaxar aos estados de energia máxima da banda de valência (BV) entre os diferentes k-pontos na zona de Brillouin (KUZMIN; KALINKO; EVARESTOV, 2011).

Com base nessas informações, os valores de E_{gap} foram calculados usando $n = 2$ para os cristais de NiWO_4 e $n = 0,5$ para os cristais de CoWO_4 na Equação (18). Traçando os valores de $[F(R_{\infty})/hv]^{0,5}$ e $[F(R_{\infty})/hv]^2$ contra hv para NiWO_4 e CoWO_4 respectivamente, usando a Equação (18), os valores de E_{gap} (exp) de ambos os materiais, foram estimados extrapolando a porção linear da curva UV-Vis para a interceptação do eixo-y ($Y = 0$), como mostrado nas Figuras 39 (a,b) e 40 (a,b).

Figura 40 - Espectros de UV-Vis dos cristais de NiWO_4 sintetizados pelos métodos de (a) CP e (b) PP, seguido de tratamento térmico a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 e 2 h, respectivamente. As inserções mostram as fotos digitais dos cristais NiWO_4 obtidos para cada método.

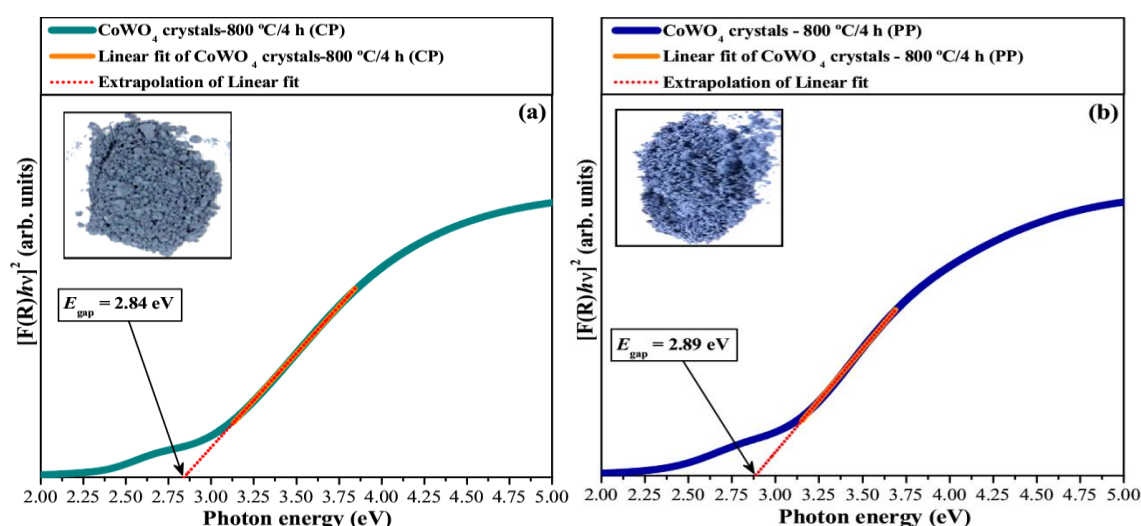


Conforme exibido nas Figura 39 (a, b) e 40 (a, b), os perfis do espectro UV-Vis dos nanocristais NiWO_4 e CoWO_4 respectivamente, indicam um comportamento óptico característico de materiais cristalinos estruturalmente ordenados. Os cristais de NiWO_4

apresentam um gap óptico indireto com valores ($E_{\text{gap}} = 2,73$ e $2,93$ eV), e os cristais de CoWO_4 um gap direto com valores ($E_{\text{gap}} = 2,84$ e $2,89$ eV).

Para o NiWO_4 , essa pequena diferença nos valores de $E_{\text{gap}} = 0,2$ eV está possivelmente relacionada a diversas características dos defeitos da estrutura eletrônica, conforme explicado anteriormente nas Figuras 28 (a, b) e 30 (a – f)), já para o CoWO_4 , a diferença nos valores de $E_{\text{gap}} = 0,05$ eV pode ser relacionada também a defeitos estruturais, bem como ao efeito Jahn-Teller e níveis eletrônicos intermediários, discutidos nas Figuras 29 (a, b) e 31 (a – f)).

Figura 41 - Espectros de UV-Vis dos cristais de CoWO_4 sintetizados pelos métodos de (a) CP e (b) PP, seguido de tratamento térmico a 800 °C por 4 h, respectivamente. As inserções mostram as fotos digitais dos cristais CoWO_4 obtidos para cada método.



Além disso, um pequeno ombro foi observado $\sim 2,7$ eV em ambos os cristais NiWO_4 e $\sim 2,65$ eV também em ambos os cristais CoWO_4 , o que é possivelmente devido à presença de um estado de defeito *midgap*. Para os tungstatos de metal de transição, os orbitais $2p$ (átomos de O) são predominantes na (BV) máxima, enquanto a (BC) mínima é predominantemente composta de orbitais $3d$ (átomos de Ni) e orbitais $5d$ (átomos de W) (HOANG; OH; CHOI, 2018a; KUZMIN; KALINKO; EVARESTOV, 2011).

Os semicondutores NiWO_4 e CoWO_4 absorvem a luz visível com um comprimento de onda menor que 460 nm e 425 nm respectivamente, devido ao grande intervalo de banda ($\sim 2,7$ eV) e ($2,84 < 2,89 < \sim 2,92$ eV). De acordo com os dados relatados na literatura (ALSHEHRI et al., 2017a; BALASURYA et al., 2021; BHARATI; SINGH; WANKLYN, 1981; CHEN; HE, 2014; EL-SHEIKH; RASHAD, 2015b; HAN et al., 2016; HOANG; OH; CHOI, 2018a; KARTHIGA et al., 2015; LÓPEZ et al., 2016; NAIK; SALKER, 2010; SHEPARD; SMEU, 2018b; TANEJA et al., 2018) os materiais preparados

experimentalmente e calculados teoricamente apresentam diferentes valores de band gap ótico que variam de 2,95 eV a 3,20 eV para o NiWO₄ e de 2,20 eV a 3,20 eV no caso do CoWO₄, os quais mostram variados métodos de síntese, formas, e tamanhos médios de cristal obtidos por metodologias experimentais na literatura, que são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados comparativos entre as características morfológicas (tamanho e forma do cristal) e valores de E_{gap} de NiWO₄ e CoWO₄ sintetizados pelos métodos de CP e PP, seguido de tratamento térmico à 800 °C por 4 e 2 h obtidos no presente trabalho com aqueles relatados na literatura.

<i>Material</i>	<i>M. de Síntese</i>	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	<i>Forma do cristal</i>	<i>Tamanho médio do cristal (nm)</i>	<i>E_{gap}</i> (eV)	<i>Ref.</i>
NiWO ₄	SF	500	6	Tijolos	0,020	2,95	(ALSHEHRI et al., 2017a)
	SA	500	1	Esfera	0,012	2,54	(ANIS et al., 2018)
	ME	600	10	Esférico	0,010–0,0355	3,20	(EL-SHEIKH; RASHAD, 2015b)
	THEO	–	–	-	–	3,70	(EL-SHEIKH; RASHAD, 2015b)
	THEO	–	–	-	–	2,72	(EL-SHEIKH; RASHAD, 2015b)
	THEO	–	–	-	–	2,42	(EL-SHEIKH; RASHAD, 2015b)
	CP-C	800	4	Esferas irregulares	0,25–0,60	2,73	[✖]
	PP	800	2	Flocos e esferas irregulares	0,1–0,45	2,93	[✖]
CoWO ₄	HC	180	24	Esférico	50	2,61	(HAN et al., 2016)
	CP-C	500	1	Quase esférico	30–50	2,95	(NAIK; SALKER, 2010)
	FD	1250	15	Monocristais	4000	2,80	(BHARATI; SINGH; WANKLYN, 1981)
	DFT	–	–	–	–	3,20	(HOANG; OH; CHOI, 2018a)
	SASRFC	500	1	Esférico	70	2,58	(CHEN; HE, 2014)
	CP-C	400	4	Aglomerados esféricos	2000	2,20	(LÓPEZ et al., 2016)
	CP-C	500	1	Esférico	–	2,86	(BALASURYA et al., 2021)
	PAHC	150	15	Esférico	25	2,40	(TANEJA et al., 2018)
CP	800	4	Quase esférico e semelhante a uma elipse	150–375	2,84	[✖]	
PP	800	4	Tipo bastão e quase esférico	600–1500	2,89	[✖]	

T = temperatura; t = tempo; SF = sais fundidos; SA = solução aquosa; ME = microemulsão; THEO = Teórico com diferentes funcionais; HC = hidrotérmico convencional; CP-C = Coprecipitação com calcinação; FD = Fluxo Derretido; DFT = teoria da funcional da densidade; SASRFC = reação de solução aquosa de sal seguida de calcinação; PAHC: Hidrotermal assistida por precipitação convencional; CP = Coprecipitação; PP = precursor polimérico; Ref. = Referências; e ✖ = Este Trabalho.

Como pode ser visto na Tabela 7, todos os resultados obtidos experimentalmente em nosso estudo estão em concordância com a literatura (ALSHEHRI et al., 2017a; BALASURYA et al., 2021; BHARATI; SINGH; WANKLYN, 1981; CHEN; HE, 2014; EL-SHEIKH; RASHAD, 2015b; HAN et al., 2016; HOANG; OH; CHOI, 2018a; KARTHIGA et al., 2015; LÓPEZ et al., 2016; NAIK; SALKER, 2010; SHEPARD; SMEU, 2018b; TANEJA et al., 2018). Algumas pequenas diferenças nos valores de E_{gap} relatados anteriormente na literatura com os valores obtidos no presente trabalho, estão relacionadas a características particulares de defeitos de estrutura eletrônica e/ou a presença de mais níveis eletrônicos localizados entre a BV e a BC.

Além disso, os sub-microcristais CoWO_4 preparados pelo método CP exibem um valor E_{gap} menor, que os sub-microcristais e microcristais CoWO_4 ; este comportamento é atribuído à maior presença de defeitos superficiais e estruturais na faixa média e distorções de ligação locais que produzem níveis eletrônicos localizados entre bandas (*band gap*). Para o NiWO_4 , todos os dados estatísticos obtidos através da contagem de tamanhos de partículas usando imagens de MEV-EC foram bem descritos pela distribuição log-normal.

5.8. ANÁLISES COLORIMÉTRICAS

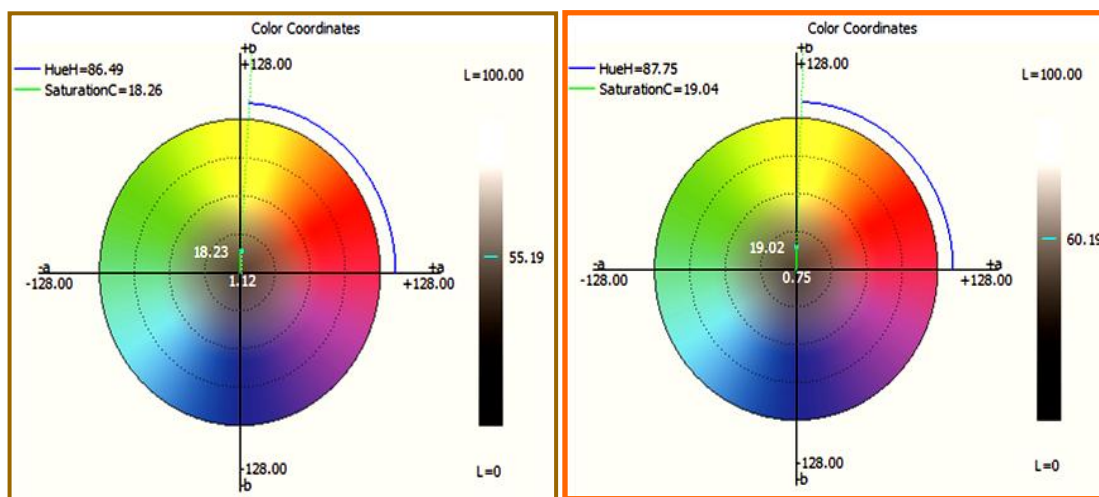
A análise de colorimetria foi realizada pelo espaço de cores CIELAB definido pela *International Commission on Illumination* (CIE) em 1976 (BORCARD; GILLET; LEGENDRE, 2001). Para tanto, as medidas de cores foram realizadas em três leituras em um ângulo de 90° para cada amostra, obtendo-se uma média das três leituras (L^* , a^* e b^*) conforme mostrado nas Figuras 41 (a,b) e 42 (a,b), que correspondem as informações colorimétricas obtidas para os cristais de NiWO_4 e CoWO_4 , preparados pelos métodos CP e PP, respectivamente.

O CIELAB é o espaço de cores mais popular para medir a cor de objetos e tem sido amplamente utilizado desde sua criação. A CIE definiu este espaço de cor unificado em 1976 para reduzir um dos maiores problemas do espaço Y_{xy} original: distâncias iguais no diagrama de cromaticidade x e y não correspondem à mesma diferença de cor percebida.

Neste espaço de cores, o L^* indica a luminosidade e a^* e b^* são as coordenadas de cromaticidade. A coordenada de colorimetria a^* é atribuída a ($-a$ = cor verde) e ($+ a$ = cor vermelha) em valores no eixo- x , já a coordenada de colorimetria b^* é correspondente a ($-b$ = cor azul) e ($+ b$ = cor amarela) em valores no eixo- y , enquanto que L^* representa a

luminosidade, que pode variar (de 0 = preto a 100 = branco) em valor no eixo-z (OHTA; ROBERTSON, 1980; RAGAIN, 2016).

Figura 42 - Diagrama de cromaticidade (L^* , a^* , b^*) em forma de círculo para cristais de NiWO_4 sintetizados pelos métodos CP (a) e PP (b), seguido de tratamento térmico à 800 °C por 4 h e 2 h, respectivamente.

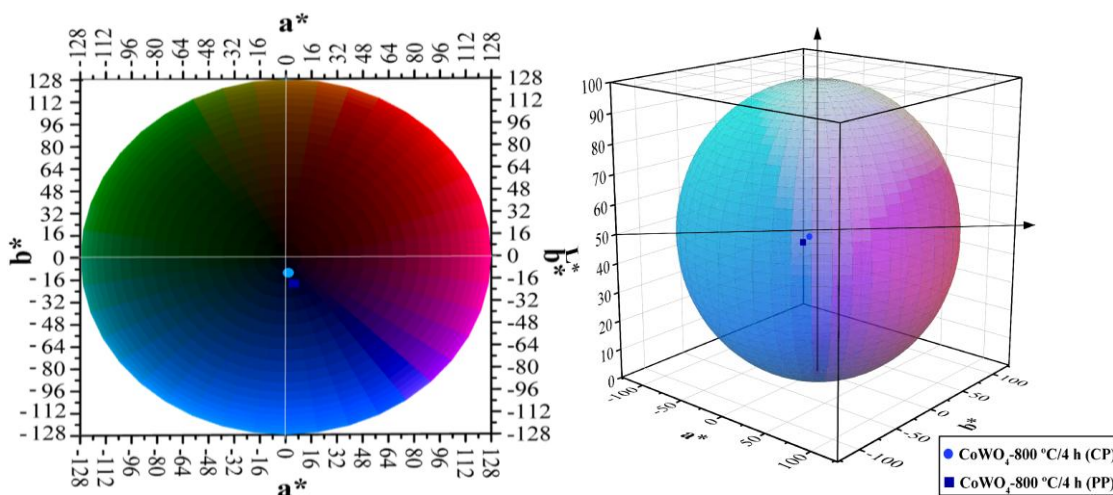


A partir análise realizada, pode-se observar que os cristais de NiWO_4 preparados pelo método CP e PP, se cristalizam com uma coloração amarela e segundo as coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , b^*), todos os cristais preparados possuem valores mais altos de L^* e b^* , em comparação com os valores de a^* , confirmando que esses materiais possuem uma tonalidade amarela bastante luminosa. Esses resultados podem ser atribuídos às propriedades ópticas do NiWO_4 , bem como ao tamanho e forma das partículas.

Por outro lado, também é possível observar uma diferença na pigmentação amarela para esses dois cristais sintetizados por diferentes rotas de sínteses diferentes, conforme mostrado na Figura 41 (a, b), e essas mudanças foram correlacionadas com todos os parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) mostrados na Tabela 8.

Para o CoWO_4 , os valores de L^* , a^* , b^* foram relacionados com escalas mostradas nos diagramas de círculos 2D e 3D, apresentados na Figura 42 (a, b). Os cristais de CoWO_4 preparados pelo método CP e PP apresentaram valores de L^* e b^* maiores que os valores de a^* , sustentando o fato de que esses cristais possuem colorações azuladas. Esses resultados podem ser atribuídos tanto ao tamanho e a forma dos cristais, quanto às suas propriedades ópticas, já discutidas em sessão anteriores.









Figura 43 - Diagrama de cromaticidade (L^* , a^* , b^*) em forma de círculo 2D e 3D para cristais de CoWO_4 sintetizados pelos métodos CP (a) e PP (b), seguido de tratamento térmico à 800 °C por 4 h, respectivamente.



A diferença na pigmentação azul dos cristais de CoWO_4 obtidos por diferentes métodos de sínteses (CP e PP), assim como a variação na pigmentação amarela dos cristais de NiWO_4 , foram observadas também através de fotos digitais e estão disponíveis na Tabela 8, assim como todos os dados qualitativos mais obtidos nas análises de colorimetria.

As mudanças na pigmentação dos cristais de NiWO_4 e CoWO_4 foram bem correlacionadas com todas os parâmetros de cores (L^* , a^* , b^*) qualitativos obtidos pelo software de cores FRU® versão 3.22. Essas mudanças também foram bem relacionadas aos parâmetros qualitativos visuais obtidos por meio de fotos digitais de alta qualidade capturadas dos cristais NiWO_4 e CoWO_4 , que foram utilizados para registrar os valores de RGB e HEX, apresentados na Tabela 8, empregando o software Detector de Cor - Instant Color Detect versão 1.0.1.

Tabela 8 - Coordenadas colorimétricas (valores de L^* , a^* , b^* , ΔE^* , C^* e H^*), valores de RGB , códigos HEX e nomes das cores dos cristais de $NiWO_4$ e $CoWO_4$ sintetizados pelos métodos CP e PP.

<i>MS</i>	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	ΔE^*	<i>C*</i>	<i>H*</i>	<i>*RGB Medido</i>	<i>*HEX Medido</i>	<i>*Cor mais próxima encontrada</i>	<i>**Cor mais próxima observada</i>	<i>**RGB observado</i>	<i>**HEX observado</i>
NiWO ₄ -CP	55,195	1,11775	18,225	58,136	18,26	86,49	143,131,101	#8F8365	Verde cleveland 	Amarelo brass 	149,131,73	#Bobo4a
NiWO ₄ -PP	60,190	0,7475	19,025	63,129	19,04	87,75	156,144,111	#9C906F	Anil suave 	Amarelo-verde 	181,186,41	#B5ba29
CP – PP	-4,995	0,37025	-0,8	-4,993	-0,78	-1,26						
<i>MS</i>	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	ΔE^*	<i>C*</i>	<i>H*</i>	<i>*RGB Medido</i>	<i>*HEX Medido</i>	<i>*Cor mais próxima encontrada</i>	<i>**Cor mais próxima observada</i>	<i>**RGB observado</i>	<i>**HEX observado</i>
CoWO ₄ -CP	48,734	0,763	-12,520	50,321	12,543	-86,51	143;131;101	#6D7489	Ardósia cinza sólido 	Azul lapis lazuli 	45;88;139	#2D588B
CoWO ₄ -PP	45,410	3,03	-19,246	49,416	19,4837	-81,05	99;107;140	#636B8C	Azul sólido 	Azul ardósia escuro 	47;72;131	#2F4883
CP – PP	3,324	-2,267	6,726	7,8375	-6,9407	-5,46						

MS = Método de síntese; CP = Coprecipitação; PP = Precursor Polimérico; CP-PP = Diferença entre a cor informada nos dois métodos de sínteses; L^* = Luminosidade, a^* (+ a^* indica a cor vermelha e $-a^*$ indica a cor verde); b^* (+ b^* indica a cor amarela e $-b^*$ indica a cor azul); ΔE = Diferença de energia entre as amostras; C = Cromia; H = ângulo de matriz, RGB = é a abreviação do sistema de cores aditivas em que R é vermelho, G é verde e B é azul; HEX = é a abreviação da notação hexadecimal das cores; (*) = Dados obtidos com Software Color FRU® versão 3.22 e (**) = Dados obtidos com o Software Color detector - instant color detect versão 1.0.1.

Os valores dos parâmetros (L^* , a^* e b^*) qualitativos, bem como a diferença de energia (ΔE), cromaticidade (C) e o ângulo de matiz (H°), foram calculados utilizando as Equações (39-41) abaixo:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{Eq. 39})$$

$$C = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (\text{Eq. 40})$$

$$H = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (\text{Eq. 41})$$

onde ΔE é a diferença de energia entre a média colorida, ΔL é a diferença no brilho entre duas superfícies vivas e (Δa^* , Δb^*) são as diferenças nas coordenadas de cor a^* e b^* , respectivamente. O C está relacionado à vivacidade ou opacidade de uma cor ou quanto próxima a cor está do cinza ou do matiz puro. Por fim, o H (ângulo de matiz) está relacionado a uma das principais propriedades, chamadas de parâmetros de aparência de cor e descreve como a cor é semelhante ou diferente dos estímulos descritos como vermelho (**R**), verde (**G**), azul (**B**) ou amarelo (**Y**).

Finalmente, observamos que os parâmetros apresentados na Tabela 8 para os cristais de NiWO_4 , mostram uma maior luminosidade, cromaticidade e diferença de energia para os cristais sintetizado pelo método de PP e comparação com os cristais obtidos pelo método CP, isso pode ser atribuído ao seu valor de E_{gap} , tamanho das partículas e sua forma. Por outro lado, os cristais de CoWO_4 sintetizados CP apresenta uma maior luminosidade, menor opacidade e maior diferencia de energia comparada com o CoWO_4 preparado pelo método PP, isso pode ser atribuída também ao tamanho das partículas e formas e ao seu valor de E_{gap} .

5.9. PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS DE CoWO_4

As propriedades eletroquímicas dos filmes de nanocristais de CoWO_4 obtidos pelos métodos CP e PP foram investigadas pelas técnicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria. Os resultados como supercapacitores assimétricos (CoWO_4/FTO) corresponderam a capacitância específica, densidade de energia e potência para os eletrodos. Os filmes de CoWO_4 foram investigados usando uma célula de compartimento único com três eletrodos em solução aquosa de Na_2SO_4 ($1,0 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH} \sim 7$) como eletrólito.

5.9.1. Voltametria cíclica (VC)

A VC foi usada para determinar a faixa de potencial em que o assimétrico supercapacitor pode operar sem sofrer reações de oxidação/redução, ou seja, despreendimento de oxigênio e hidrogênio, e também calcular a capacitância específica. A Figura 43 apresenta as curvas de voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CoWO₄-CP e CoWO₄-PP em diferentes janelas de potenciais (entre 0,0 e 1,0 V vs Ag/AgCl) a uma taxa de varredura de 20 mV s⁻¹ e as capacitâncias específicas correspondentes. O melhor desempenho eletroquímico dos materiais ativos é obtido pela mais larga área da curva de CV (ANITHA et al., 2020). Visto que é de grande interesse no estudo dos supercapacitores os potenciais dos materiais ativos que favoreçam as reações de oxidação/redução. No entanto, os picos redox ocorrem devidos à cinética de transferência de carga de Co²⁺/Co³⁺ nos tungstatos metálicos (DHILIP KUMAR et al., 2016) e portanto, o mecanismo redox faradaico de superfície correspondem a reações de transferência de carga do cobalto, enquanto elemento W não está envolvido nas reações faradaicas (CHEN et al., 2016).

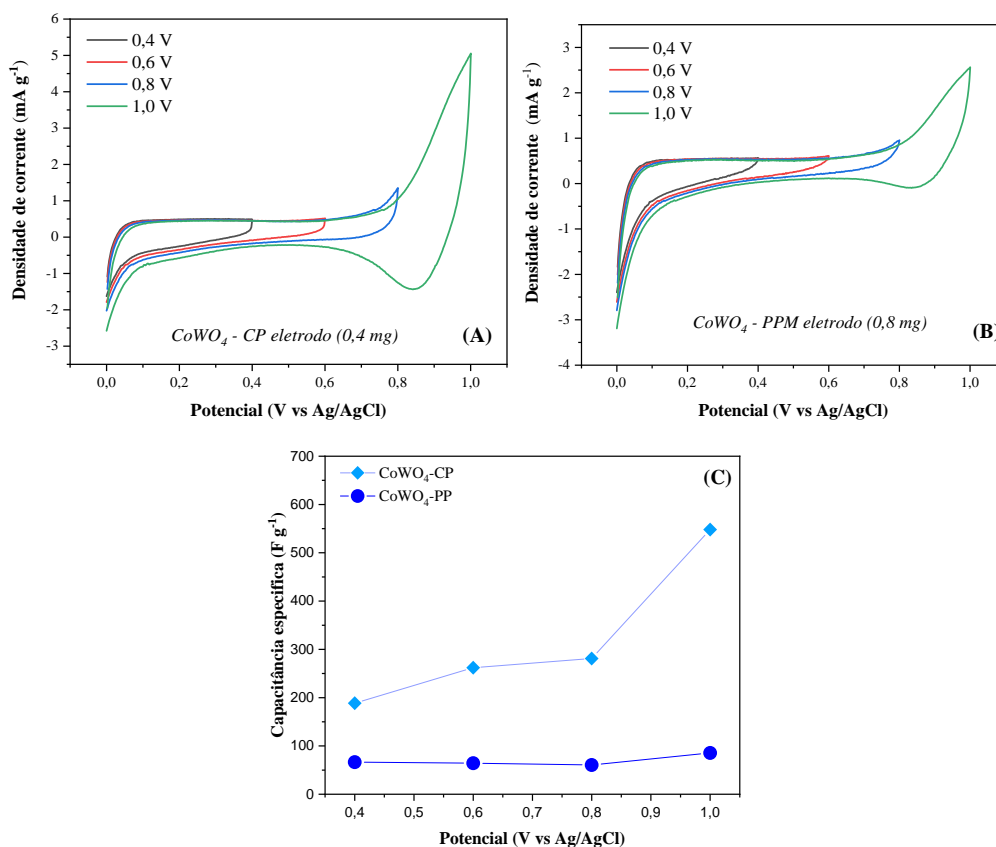
Apesar desses picos serem observados mais evidentemente no potencial redox em mais altos potenciais. Para este estudo em potenciais mais positivos, ou seja, entre 0 e 1,0 V há um crescimento acentuado nos valores de densidade de corrente no final da janela de potencial a partir de 0,6 V, o que acarreta reação de evolução de oxigênio.

Os gráficos da Figura 43 (a e b) mostram que a área dos eletrodos CoWO₄ preparados por diferentes métodos de síntese foi determinada para uma faixa de potencial, em que os picos redox foram mais claramente observados em cujo o formato mais se aproxima da forma retangular (XING et al., 2015). Além disso, um par de picos redox simétricos observados em cada curva VC, indicando que as características de capacitância são governadas principalmente pelo mecanismo redox faradaico na interface eletrólito/eletrodo (CHOUDHARY et al., 2017). Os picos de oxirredução indicam que esses supercapacitores assimétricos também apresenta uma natureza pseudocapacitiva como prevista na literatura (XING et al., 2015). A partir disso, foi realizada a janela de potencial de 0,0 a 0,4 V para análise de capacitância específica, por esta apresentar boa estabilidade eletroquímica, não exibindo fenômenos pronunciados de oxirredução.

A capacitância específica dos eletrodos foi calculada para cada voltamograma cíclico em função do potencial aplicado como mostra a Figura 43 (c). O valor de capacitância específica aumenta com o aumento da janela de potencial, e isto é melhor observado para o

eletrodo de $\text{CoWO}_4\text{-CP}$, porém o valor que mais se aproxima para ambos é correspondente as curvas de 0 a 0,4, sendo $188,38 \text{ F g}^{-1}$ e $66,45 \text{ F g}^{-1}$, para $\text{CoWO}_4\text{-CP}$ e $\text{CoWO}_4\text{-PP}$, respectivamente. A maior proximidade das capacitâncias específicas é outro fator determinante para escolha da janela de potencial, apesar do favorecimento da capacitância específica em maiores potenciais. Vale ressaltar que, esse comportamento faradaico não altera o comprometimento do supercapacitor por ser mínimo em relação aos processos capacitivos.

Figura 44 - Curvas de voltametria cíclica de $\text{CoWO}_4\text{-CP}$ (a) e $\text{CoWO}_4\text{-PP}$ (b) em diferentes faixas de potencial e (c) capacitância específica em função do potencial aplicado.



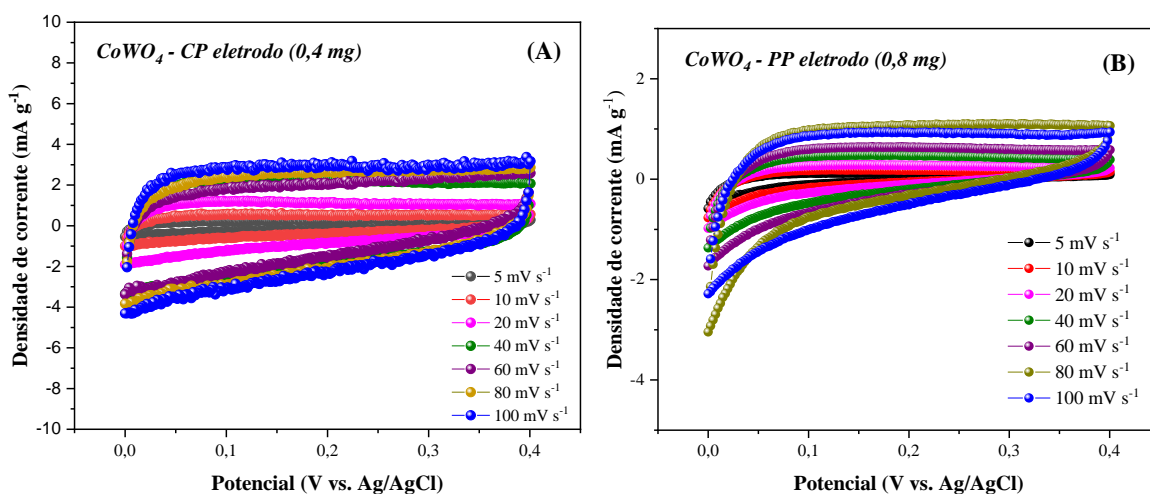
Para explorar as aplicações de armazenamento de energia dos eletrodos de CoWO_4 preparados em diferentes métodos de sínteses, as curvas de voltamograma cíclicos (CV) foram realizadas em eletrólito aquoso de Na_2SO_4 uma faixa de potencial de 0,0 a 0,4 V em uma taxa de varredura de 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mV s^{-1} e suas respectivas capacitâncias específicas, como mostrados na Figura 44. Em princípio, um critério importante para a tomada de curvas voltamétricas, em um determinado eletrólito (por exemplo, eletrólito aquoso) usando um potenciostato é a escolha de uma janela de tensão adequada, a qual o

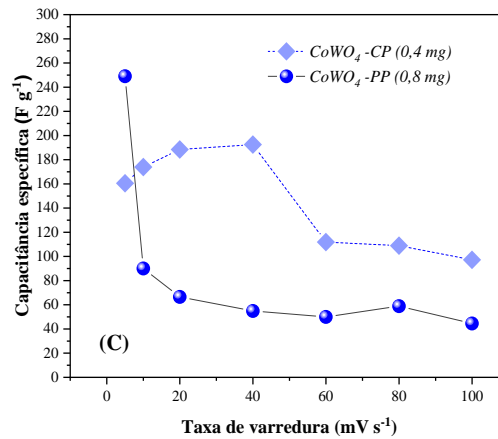
eletrólito presente na célula não sofra eletrólise e os eletrodos sejam estáveis, com perfis voltamétricos quase retangulares e simétricos (NUNES, 2019).

O comportamento pseudocapacitivo dos supercapacitores assimétricos foram integralmente dependentes da taxa de varredura em um eletrólito aquoso (pH ~ 7). A Figura 44 (a e b) mostra que os eletrodos alcançaram uma densidade de corrente de grande magnitude de 4 mA g^{-1} e -4 mA g^{-1} para $\text{CoWO}_4\text{-CP}$ e $1,5 \text{ mA g}^{-1}$ e $-2,5 \text{ mA g}^{-1}$ usando potenciais de 0,0 V e 0,4 V, respectivamente, em alta taxa de varredura.

Nota-se que todas as velocidades de varredura as curvas apresentaram uma forma quase retangular, a qual está associada ao comportamento supercapacitivo para ambos os eletrodos de CoWO_4 , como mostra a Figura 44 (a e b). Porém, mesmo em alta taxa de varredura, a forma simétrica mais retangular do $\text{CoWO}_4\text{-CP}$ foi mantida, o que indica um bom desempenho de carga e descarga do material (LI et al., 2018). A Figura 44 (c) exibe as C_s para $\text{CoWO}_4\text{-CP}$ e $\text{CoWO}_4\text{-PP}$ calculadas a partir de curvas CV em diferentes taxas de varredura usando a Equação (27) descrita na metodologia.

Figura 45 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) $\text{CoWO}_4\text{-CP}$ e (b) eletrodos $\text{CoWO}_4\text{-PP}$ em diferentes taxas de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} em solução de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e (c) capacitâncias específicas em função da taxa de varredura.





Como mostrado na Figura 44 (c), as C_s para eletrodo $\text{CoWO}_4\text{-CP}$ são 160,5, 173,9, 188,4, 192,5, 111,8, 108,9 e 97,2 F g^{-1} nas taxas de varredura de 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mV/s , respectivamente; e para o eletrodo $\text{CoWO}_4\text{-PP}$ são 249,1, 90,1, 66,5, 54,9, 49,9, 58,9 e 44,5 F g^{-1} nas taxas de varredura correspondentes.

A diminuição em C_s com o aumento da taxa de varredura é atribuída à incapacidade de acessibilidade total de íons eletrolíticos às superfícies internas dos materiais ativos para armazenamento de carga devido ao tempo de difusão reduzido em uma alta taxa de varredura (WANG et al., 2012). Além disso, a C_s para $\text{CoWO}_4\text{-PP}$ é muito maior do que para $\text{CoWO}_4\text{-CP}$, apenas em 5 mV s^{-1} e menores nas outras taxas de varredura, implicando que a estrutura, morfológica, menor tamanho, sítio ativo e distribuição das partículas influencia no desempenho supercapacitivo do eletrodo CoWO_4 em comparação (XING et al., 2015).

O C_s para $\text{CoWO}_4\text{-CP}$ conforme preparado pelo método de CP (160,5 F/g a 5 mV/s) também é muito maior do que aqueles para tungstato de metal à base de Co, como CoWO_4 nanocristalino (60,6 F g^{-1} a 5 mV/s) (XU et al., 2014) e nanofolhas CoWO_4 (156 F/g a 5 mV/s) e para $\text{CoWO}_4\text{-PP}$ preparado pelo método dos precursores poliméricos (249,07 F g^{-1}) é ainda maior que CoWO_4 modificado, como óxido de grafeno/nanocompósitos CoWO_4 (159,9 F g^{-1} a 5 mV/s) (ZHANG et al., 2018) e nanocompósitos $_{0,2}\text{CoWO}_4\text{-}_{0,8}\text{NiWO}_4$ (196,7 F g^{-1} a 20 mV/s) (WANG et al., 2016) e do que CoWO_4 puro, como CoWO_4 nanocristalino (231,1 F g^{-1} a 50 mV/s) (HE et al., 2015).

Como pode ser apresentado na Tabela 9, apresentamos diferenças significativas nos valores de capacitância específica (C_s) para os cristais CoWO_4 puros e cristais CoWO_4 modificados quando comparados com outros trabalhos anteriores relatados na literatura, de estado cristalino e amorfo. Portanto, essa diferença em C_s é atribuível às taxas redox relativamente mais lentas de certos sítios ativos e possível efeito de desordem de ordem na

rede devido a níveis intermediários específicos entre a banda de valência e a banda de condução do semicondutor, neste caso, o CoWO_4 empregado como um supercapacitor.

Tabela 9 - Dados eletroquímicos de diferentes cristais CoWO₄ empregados como candidatos promissores para supercapacitores.

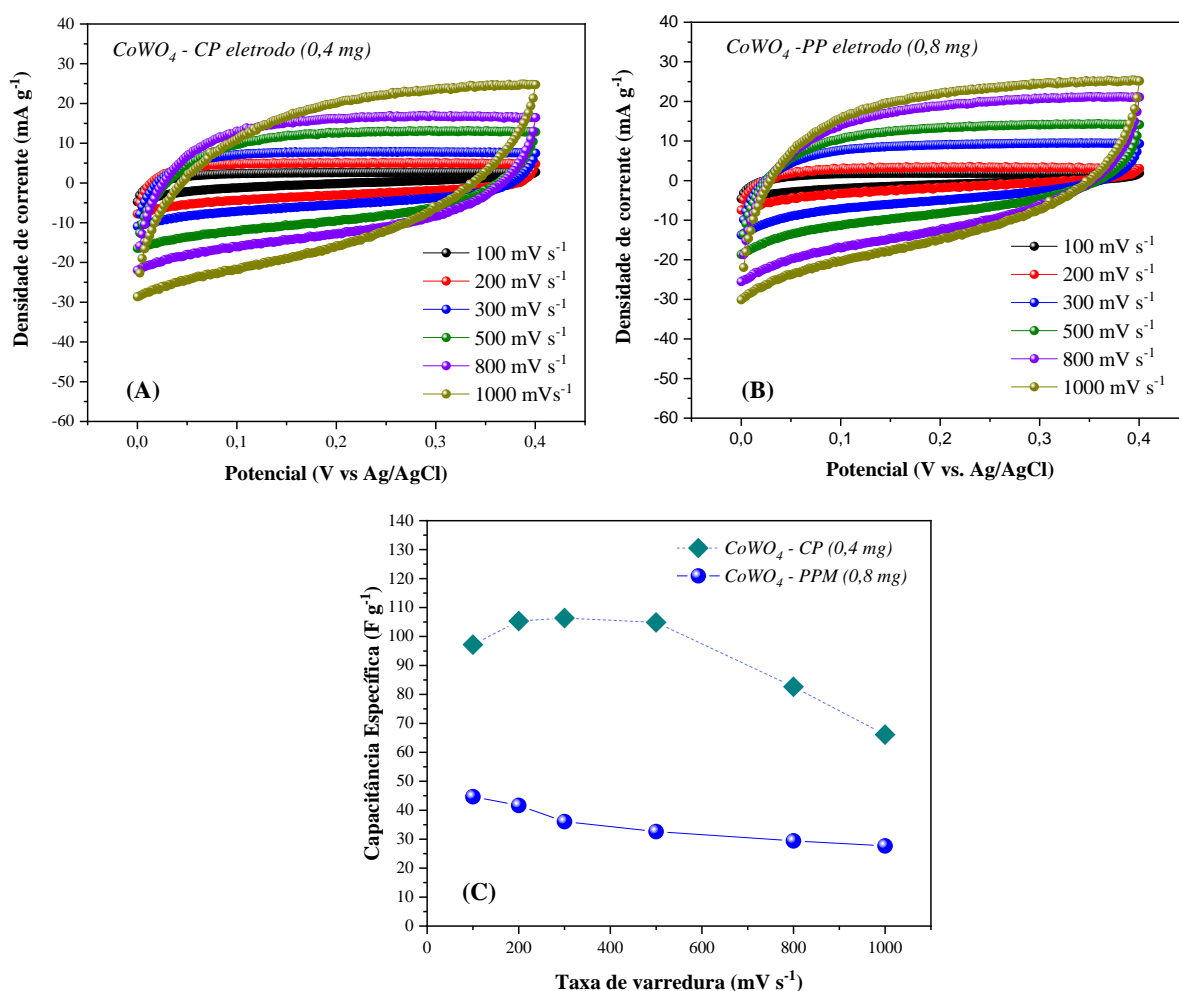
<i>Material</i>	<i>Método</i>	<i>Temperatura(°C)/ Tempo(h)</i>	<i>Eletrólito</i>	<i>Varredura</i>	<i>Capacitância específica</i>	<i>Ref.</i>
CoWO ₄ nanocristalino	Método hidrotermal One-pot	180 °C/12 h	KOH	5 mV s ⁻¹	60,6 Fg ⁻¹	(XU et al., 2014)
Óxido de grafeno/CoWO ₄ nanocompósito	Método hidrotermal One-pot	180 °C/12 h	KOH	5 mV s ⁻¹	159,9 Fg ⁻¹	(XU et al., 2014)
CoWO ₄ -amorfo	Método Wet-chemical	60 °C/12 h	KOH	5 mV s ⁻¹	403 Fg ⁻¹	(XING et al., 2015)
CoWO ₄ -cristalino	Método hidrotermal	160 °C/12 h	KOH	5 mV s ⁻¹	264 Fg ⁻¹	(XING et al., 2015)
CoWO ₄ nanocristalino	Método hidrotermal	180 °C/8 h	KOH	50 mV s ⁻¹	231,1Fg ⁻¹	(HE et al., 2015)
CoWO ₄ nano shuttles/espuma Ni	Método hidrotermal	180 °C/8 h	KOH	50 mV s ⁻¹	764,4 Fg ⁻¹	(HE et al., 2015)
CoWO ₄ Nanopartículas	Método de CP simples	70 °C/12 h	KOH	20 mV s ⁻¹	74,8 Fg ⁻¹	(WANG et al., 2016)
_{0.2} CoWO ₄ - _{0.8} NiWO ₄ nanocompósitos	Método de CP simples	70 °C/12 h	KOH	20 mV s ⁻¹	196,7 Fg ⁻¹	(WANG et al., 2016)
CoWO ₄ nanopartículas	Método de reação de precipitação simples	75 °C/2 h	H ₂ SO ₄	2 mV s ⁻¹	378 Fg ⁻¹	(ADIB et al., 2016)
CoWO ₄ nanopós	Método de irradiação por micro-ondas simples	500 °C/2 h	KOH	100 mV s ⁻¹	45 Fg ⁻¹	(DHILIP KUMAR; KARUPPUCHAMY, 2016)
CoWO ₄ nanosheets	Método hidrotermal simples	150 °C/6 h	KOH	5 mV s ⁻¹	1127,6 Fg ⁻¹	(CHEN et al., 2016)
Dandelion-Like Co ₃ O ₄ /CoWO ₄ heterojunctions	Método hidrotermal simples	180 °C/5 h	KOH	5 mV s ⁻¹	331,6 Fg ⁻¹	(DING et al., 2017)
CoWO ₄ nanofolhas	Método hidrotermal por duas etapas	130 °C/10 h	KOH	50 mV s ⁻¹	289,6 Fg ⁻¹	(GE et al., 2018)
CoWO ₄ /Co-1xS Bastão híbrido como uma haste	Método hidrotermal por duas etapas	130 °C/10 h	KOH	10 mV s ⁻¹	1894,5 Fg ⁻¹	(GE et al., 2018)
CoWO ₄ nano-esferas	Método hidrotermal	160 °C/18 h	KOH	5 mV s ⁻¹	1446,5 Fg ⁻¹	(LOKHANDE et al.,

						2018a)
Nanotubos de carbono-CoWO ₄ nanocompósito	Método hidrotermal	160 °C/18 h	KOH	5 mV s ⁻¹	1486,5 Fg ⁻¹	(LOKHANDE et al., 2018b)
3D hetero-estrutura CoWO ₄ /Co ₃ O ₄ nanofios	Método hidrotermal por micro-ondas simples/calcinção	110 °C/0.5 h 400°C/2 h	KOH	5 mV s ⁻¹	1728 Fg ⁻¹	(ZHANG et al., 2018)
Hidróxido dupla camada hierárquica - CuAl/CoWO ₄ nanocompósitos	Método solvatermal	110 °C/12 h	KOH	5 mV s ⁻¹	675 Fg ⁻¹	(SANATI et al., 2019)
CoWO ₄ nanopartículas	Método hidrotermal de micro-ondas eficiente	110 °C/0.5 h	KOH	5 mV s ⁻¹	496 Fg ⁻¹	(ZHANG et al., 2019)
3D heteroestrutura CoWO ₄ /Co ₃ O ₄ nanocone	Método hidrotermal de micro-ondas eficiente/calcinção	110 °C/0.5 h 400 °C/2 h	KOH	5 mV s ⁻¹	1728 Fg ⁻¹	(ZHANG et al., 2019)
CoWO ₄ /rGO/CoWO ₄ compósitos	Método spray pirólise	380 °C/2 h 450 °C/2 h	Na ₂ SO ₄	5 mV s ⁻¹	500 Fg ⁻¹	(DHILIP et al., 2020)
3D hollow Flower-like CoWO ₄ /Ni-espuma	Método hidrotermal/Calcinção	110 °C/10 h 350 °C/2 h	KOH	5 mV s ⁻¹	1395 Fg ⁻¹	(CHU et al., 2020)
CoWO ₄ /NiCo ₂ O ₄ nanoestruturas	Método hidrotermal / Calcinção	150 °C/10 h 350 °C/3 h	KOH	10 mV s ⁻¹	1923 Fg ⁻¹	(ARVIND; ANIMESH, 2020)
CoWO ₄ nanoflocos	Método de óxidos de metal de transição híbrido	120 °C/24 h 300 °C/5 h	KOH	5 mV s ⁻¹	885,6 Fg ⁻¹	(ANITHA et al., 2020)
CoWO ₄ /CoMn ₂ O ₄ nanoflocos compósito	Método de óxidos de metal de transição híbrido	120 °C/24 h 300 °C/5 h	KOH	5 mV s ⁻¹	2259,6 Fg ⁻¹	(ANITHA et al., 2020)
CoWO ₄ nanopartículas	Método hidrotermal úmido	60 °C/2 h 80 °C/2 h	KOH	10 mV s ⁻¹	128 Fg ⁻¹	(THIAGARAJAN; BALAJI; MADHAVAN, 2020)
CoWO ₄ /Ni nanocompósito	Método hidrotermal úmido	60 °C/2 h 80 °C/2 h	KOH	10 mV s ⁻¹	271 Fg ⁻¹	(THIAGARAJAN; BALAJI; MADHAVAN, 2020)
CoWO ₄ nanopartículas	Método hidrotermal	180 °C/12 h	KOH	50 mV s ⁻¹	56,6	(HOU; GAO;

CoWO ₄ nanopartículas /Co–B20wt% nanopartículas	Método hidrotérmico/método de precipitação química úmida / Reação com BH ₄	180 °C/12 h 80 °C/12 h	KOH	50 mV s ⁻¹	177,4	KONG, 2020) (HOU; GAO; KONG, 2020)
CoWO ₄ nanoesferas dopada-S	método hidrotérmico escalável de uma etapa simples	140 °C/10 h	KOH	2 mV s ⁻¹	177,25	(PATIL et al., 2021)
CoWO ₄ nanocristais	Método de CP	800 °C/4 h	Na ₂ SO ₄	40 mV s ⁻¹	192,5 Fg⁻¹	Este trabalho
CoWO ₄ nanocristais	Método dos precursores poliméricos	800 °C/4 h	Na ₂ SO ₄	5 mV s ⁻¹	249, Fg⁻¹	Este trabalho

Na Figura 45, apresenta voltamogramas cíclicos para velocidades de varreduras de 100 a 1000 mV s^{-1} . Os voltamogramas de ambos os eletrodos mostram que o aumento da velocidade de varredura possibilitou a diminuição da definição das curvas voltamétricas de pseudocapacitor, perdendo o formato retangular característico e o desaparecimento dos processos redox, como mostrado na Figura 45 (a e b).

Figura 46 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) CoWO_4 -CP e (b) eletrodos CoWO_4 -PP em diferentes taxas de varredura de 100 a 1000 mV s^{-1} em solução de Na_2SO_4 1,0 mol L^{-1} e (c) capacitâncias específicas em função da taxa de varredura.



Conforme Ferreira (2017) (FERREIRA, 2017), essa mudança nas curvas pode ser causada pela diminuição do acesso das espécies do eletrólito no interior do material ativo do eletrodo ao acelerar o processo faradaico. Com isso, uma velocidade de varredura maior limita a difusão das espécies e permite o acesso dos íons somente na superfície externa, já numa velocidade menor, os íons podem acessar também o interior dos poros. Já foi

observando na Figura 44 uma diminuição da capacitância, e é claramente identificado com aumento mais brusco da velocidade de varredura na Figura 45 (a e b), assim a consequente perda do formato retangular da curva da VC, remete a diminuição da capacitância específica, conforme observado na Figura 45 (c).

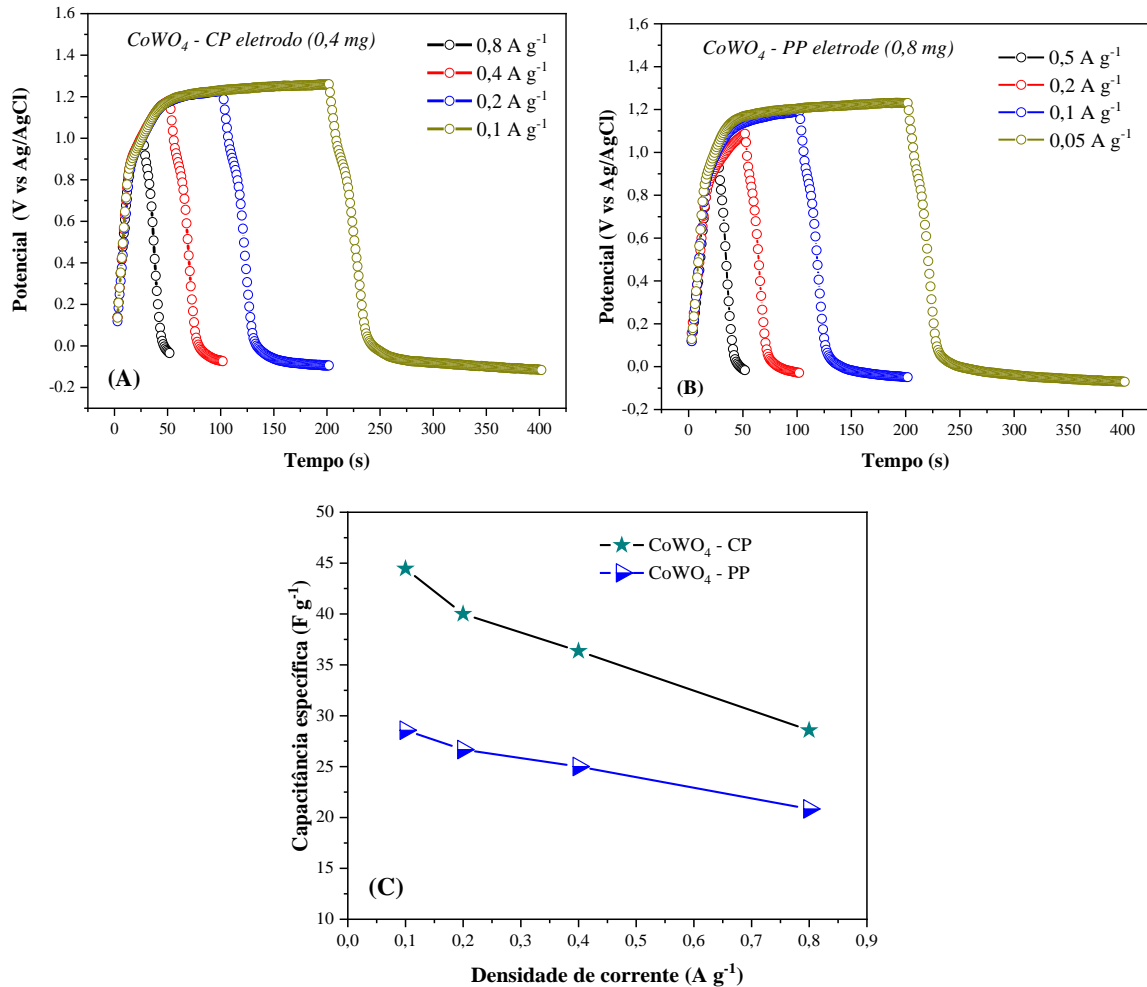
Com isso, pode-se observar que há uma diminuição na capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura, esse comportamento e tipo de resultados de supercapacitores já observado em outros trabalhos encontrados na literatura (CHEN et al., 2016; NADERI et al., 2017). Observou-se também que as Cs do eletrodo de CoWO₄-CP manteve-se superior a Cs do CoWO₄-PP. A capacitância específica Cs foi calculada a partir dos dados dos voltamogramas cíclicos usando a Equação (27).

Em concordância com a Figura 44, os valores de capacitância para a VC em 10 mV s⁻¹ foram de 173,9 e 90,1 F g⁻¹ e em 1000 mV s⁻¹ foram de 66,10 e 27,6 F g⁻¹ para os eletrodos de CoWO₄-CP e CoWO₄-PP, ou seja, houve retenção de capacitância de 61,99 e 69,37%. Esse resultado promove ao material estudado que mesmo em altas velocidades de varredura o supercapacitor ainda permanece com ótima capacitância levando em comparação a alta velocidade de varredura, o que mostra que o filme de nanocristais de CoWO₄ em diferentes métodos de síntese mantém a difusão das espécies na interface eletrólito/eletrodo, mesmo operando a altas velocidades de varreduras (CHALUPCZOK et al., 2018).

5.9.2. Carga-descarga galvanostática (CDG)

Para avaliar ainda mais o comportamento capacitivo dos eletrodos, curvas de carga-descarga galvanostática (CDG) em diferentes densidades de corrente para CoWO₄-CP e CoWO₄-PP foram analisados. Uma comparação das curvas CDG dos eletrodos de CoWO₄ são apresentados na Figura 46.

Figura 47 - Curvas de carga-descarga galvanostática dos eletrodos de (a) $\text{CoWO}_4\text{-CP}$ e (b) $\text{CoWO}_4\text{-PP}$ e (c) Capacitância específica calculada dos eletrodos CoWO_4 a uma densidade de corrente de 0,05 a 0,8 A g^{-1} .



É possível observar uma semelhança no comportamento das curvas CDG. As curvas quanto mais simétricas indicam uma boa eficiência Coulombiana, a qual reversibilidade durante o processo de carga/descarga (MIAO et al., 2021). Nota-se que para as densidades de correntes de 0,4 e 0,8 A g^{-1} do eletrodo de $\text{CoWO}_4\text{-CP}$ e 0,2 e 0,5 A g^{-1} do eletrodo de $\text{CoWO}_4\text{-PP}$ maior linearidade semelhante ao supercapacitor convencional, ou seja, como formato de triângulo, carga e descarga bastante simétrica.

Enquanto, que em baixas densidades de correntes (0,1 e 0,2 A g^{-1} para $\text{CoWO}_4\text{-CP}$ e 0,05 e 0,1 A g^{-1} para $\text{CoWO}_4\text{-PP}$) apresenta curvas não lineares. Isto deve se ao fato de exibir platôs de voltagens proeminentes com diferentes zonas de polarização característicos de supercapacitores redox, e que podem ser bem mais evidentes em baixas velocidades de varredura (CUNHA, 2020). De fato, o comportamento não linear nas curvas de CDG exibido

durante o processo de carga↔descarga é devido ao desempenho pseudocapacitivos dos eletrodos, e a qual resultou em excelentes resultados nas curvas de CV (DHILIP KUMAR; KARUPPUCHAMY, 2016).

As capacitâncias da célula foram calculadas a partir das curvas de descarga, utilizando a Equação (28). Como pode ser visto na Figura 46 (c), a capacitância diminui gradativamente à medida que a densidade de corrente de carga/descarga aumenta. Apesar dessa queda ser significativa, cerca de 35% e 27% para os eletrodos de CoWO₄-CP e CoWO₄-PP, respectivamente, o dispositivo é capaz de manter uma considerável capacitância para uma corrente relativamente alta. Essa queda pode estar relacionada com a velocidade da carga/descarga. Se o processo de carga/descarga for muito rápido, apenas uma parte das cargas participarão destes processos como foi relato anteriormente nas curvas de voltametrias cíclicas (FERREIRA, 2017).

Outras explicações dadas aos maiores valores de capacitância específica em relação as mais baixas densidades de correntes, ocorre devido a difusão e o carregamento de íons aumentarem com o tempo de reação, permitindo que a maior parte da área ativa do material seja carregada no tempo de descarga, portanto eleva os valores de capacitância em as densidades de corrente mais baixas. Nas densidades de corrente mais altas, a difusão é controlada e a migração de íons eletrolíticos fica limitada, o que faz com que algumas áreas superficiais ativas fiquem inacessíveis ao armazenamento de carga (THANGAPPAN et al., 2018).

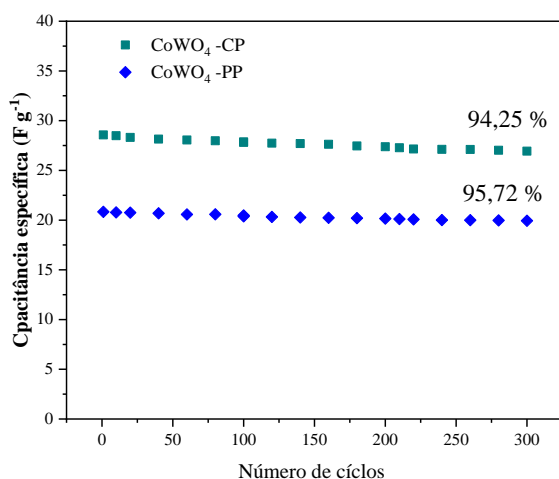
O valor de capacitância específica em menor densidade de corrente foi 44,45 e 28,57 F g⁻¹, a 0,1 e 0,05 A g⁻¹, para os eletrodos de CoWO₄-CP e CoWO₄-PP, respectivamente. Em comparação a literatura foi possível observar maiores valores de capacitância específica de carga/descarga. Kumar e colaboradores obtiveram a capacitância específica para eletrodos de nanopós de Co-WO₃ e CoWO₄ calcinados em diferentes temperaturas (400 e 500 °C) com valores de 45,0, 22,58 e 12,97 F g⁻¹, respectivamente a uma densidade de corrente de 0,25 A g⁻¹ em 2,0 mol L⁻¹ de KOH como eletrólito.

5.9.3. Estabilidade cíclica

A fim de discutir melhor a estabilidade eletroquímica, carga-descarga galvanostática dos eletrodos de nanocristais de CoWO₄ em Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ foram examinados ao longo de 300 ciclos de carga/descarga na densidade de corrente de 0,8 e 0,5 A g⁻¹ para CoWO₄-CP e CoWO₄-PP, respectivamente.

O gráfico da relação da capacitância e o número de ciclos e mostrada na Figura 47. A capacitância específica dos materiais teve retenção de 94,25% e 95,72% do primeiro ciclo para o último diminuindo suavemente no decorrer dos ciclos. Mostrando que a capacitância diminui de 28,57 F g⁻¹ para o primeiro ciclo, a 266,93 F g⁻¹ para último ciclo do CoWO₄-CP e 20,83 F g⁻¹ para o primeiro ciclo, a 19,94 F g⁻¹ para o último ciclo do CoWO₄-CP.

Figura 48 - Estabilidade cíclica para os eletrodos de CoWO₄ tratados termicamente por CP e PP em 300 ciclos em Na₂SO₄ a 1,0 mol L⁻¹.



Esta consequente retenção ao longo dos ciclos é atribuída ao desempenho das cargas na dupla camada elétrica, ou seja, enquanto o número de ciclos prossegue as espécies que contribuem para os processos capacitivos provenientes das reações redox na dupla camada elétrica tornarão cada vez mais escasso, provocando assim decréscimo na capacitância específica (FERREIRA, 2017). Mas de qualquer forma ambos os eletrodos possuem boa estabilidade química e eletroquímica nos processos de carga/descarga.

5.9.4. Parâmetros de Ragone

O estudo eletroquímico dos supercapacitores assimétricos pode informar sobre a capacitância específica, reversibilidade dos ciclos de carga e descarga, e a ciclagem galvanostática. Além desses dados é possível ainda determinar os parâmetros de Ragone (densidade de energia e densidade de potência).

A densidade de energia indica a quantidade de energia que o capacitor armazena por unidade de massa. Já a densidade de potência, mostra a rapidez que o capacitor pode entregar essa energia armazenada em seus terminais (TRIGUEIRO, 2014; YU; CHABOT; ZHANG,

2013). Os valores de densidade de energia e potência foram calculados de acordo com as equações (29) e (30) e estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Energia e potência específica em relação a densidade de corrente.

<i>Eletrodos</i>	<i>Densidade de Corrente (A g⁻¹)</i>	<i>Energia Específica (Wh kg⁻¹)</i>	<i>Potência Específica (W kg⁻¹)</i>	<i>Referências</i>
<i>Heteroestrutura de Nanocones de CoWO₄/Co₃O₄ NCAS desenvolvidas com espuma de Ni.</i>	-	45	750	ZHANG et. al. 2019
<i>Nanopartículas de CoWO₄</i>	-	22,2	350	ADIB et. al. 2016
<i>Heteroestrutura de CoO/Co₃O₄</i>	-	10,5	140	PANG et. al. 2015
<i>Heteroestrutura de nano-agulhas de Co₃O₄/CoWO₄rGO/ Com eletrodos híbridos</i>	-	19,1	531	XU, et. al. 2016
<i>Nanocones Co₃O₄</i>	-	34	335	ZHANG; ZHAO; XU 2014
<i>Nanoestruturas MnO₂/ CoWO₄ dopadas com nitrogênio</i>	-	18,2	42,05	SOHOULI et. al. 2021
<i>CoWO₄-CP</i>	0,1	13,3	59	[✖]
	0,2	12,6	113	
	0,4	11,1	220	
	0,8	10,1	360	
<i>CoWO₄-PP</i>	0,05	6,8	30,8	[✖]
	0,1	6,5	59,5	
	0,2	6,2	112	
	0,5	6,1	225	

Ref. = Referências e [✖] = Este Trabalho.

De acordo com a tabela, os eletrodos de CoWO_4 conseguem manter a capacidade de armazenar a energia, pois os valores de energia específica diminuem lentamente com o aumento da densidade de corrente. Em contrapartida, os eletrodos de CoWO_4 possuem capacidade de armazenamento de cargas, pois os valores de potência específica aumentam com a densidade corrente. Isto indica que os filmes de nanocristais de CoWO_4 preparados em diferentes formas de sínteses são materiais promissores para uso em armazenadores de energia como os supercapacitores.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi obtido com sucesso os cristais puros e monofásicos de CoWO_4 e cristais monofásicos de NiWO_4 , ambos preparados pelos métodos CP e PP, após tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e 2 h. Esses materiais foram caracterizados estruturalmente e morfologicamente por meio de padrões de DRX, análise de refinamento de Rietveld, Raman (apenas para o CoWO_4), espectroscopia FTIR e imagens de MEV-EC e TEM. Além disso, seus valores de Energia de gap óptico (E_{gap}) e comportamento colorimétrico foram investigados em detalhes usando espectroscopia UV-Vis e colorimetria, sendo averiguado ainda, o desempenho dos filmes de CoWO_4 como eletrodo em supercapacitor.

- Os padrões de DRX e os dados do refinamento de Rietveld confirmaram a formação dos cristais de CoWO_4 e NiWO_4 , com uma estrutura monoclinica do tipo wolframita, grupo espacial ($P2/c$) e grupo de pontos de simetria (C_{2h}^4). Por meio destas análises foi possível inferir também, que o uso de diferentes métodos de síntese causou modificações nos comprimentos das ligações e/ou distorções nos ângulos das ligações dos octaédricos de $[\text{CoO}_6]/[\text{WO}_6]$ e $[\text{NiO}_6]/[\text{WO}_6]$. Os mapas de densidade eletrônica mostraram uma grande distribuição não homogênea de cargas entre os octaédricos distorcidos de $[\text{CoO}_6]$ no plano (121), dos cristais de CoWO_4 preparados pelo método PP, bem como nos octaédricos distorcidos de $[\text{NiO}_6]$ também no plano (121) dos cristais de NiWO_4 .
- Na análise de Raman foram identificados 18 modos vibracionais ativos para os cristais de CoWO_4 preparados por ambos os métodos, havendo uma boa concordância entre os modos dos materiais sintetizados e os de outros trabalhos relatados na literatura.
- Nos espectros de FT-IR dos cristais de CoWO_4 e NiWO_4 obtidos pelos métodos CP e PP, foi possível detectar apenas 7 modos vibracionais ativos de infravermelho, que estão relacionados aos modos $4A_u$ e $3B_u$. A análise indica ainda, uma boa conformidade entre os números de onda dos modos ativos que foram determinados experimentalmente e os dados relatados em outras pesquisas por métodos de síntese diferentes.
- As imagens de MEV-EC, TEM e TEM de alta resolução mostraram que os cristais de NiWO_4 preparados pelo método CP, contêm partículas quase esféricas formadas por um aglomerado de várias nanocristais de NiWO_4 , já os cristais de CoWO_4 também obtidos pelo método CP, apesar de exibirem cristais com morfologias quase esféricas,

apresentam também algumas partículas irregulares semelhantes a elipse. Por outro lado, várias partículas de NiWO₄ e CoWO₄ preparadas pelo método PP, apresentaram morfologias irregulares, distribuição não uniforme do tamanho das partículas e natureza muito aglomerada.

- A microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa e alta resolução confirmaram o tamanho e a morfologia dos cristais de NiWO₄ – CP com a forma esférica. Para os cristais de CoWO₄, apresentou morfologia: esférica não regular para CP, e elíptica e em nanobastonetes para PP, confirmou os planos cristalográficos do CoWO₄.
- Em relação ao comportamento óptico, os cristais de NiWO₄ apresentam um gap óptico indireto com valores ($E_{\text{gap}} = 2,73$ e $2,93$ eV), e os cristais de CoWO₄ um gap direto com valores ($E_{\text{gap}} = 2,84$ e $2,89$ eV), que corroborados com os encontrados na literatura e indicam a capacidade de absorção da luz visível. As mudanças nos valores de E_{gap} estão provavelmente associados ao aumento na distorção octaédrica devido aos níveis eletrônicos intermediários entre o BV e o BC, além do efeito Jahn-Teller no caso particular do NiWO₄.
- Foi possível identificar na análise colorimétrica, uma boa correlação com pequenas diferenças nas coordenadas de cores (L^* , a^* e b^*) entre os cristais. Nos materiais sintetizadas pelo método CP, foram observadas as cores Ardósia cinza sólida e Verde cleveland para o CoWO₄ e NiWO₄, respectivamente, bem como, o Azul sólido para o CoWO₄ e Anil suave para o NiWO₄ no método PP. No entanto, as cores observadas pelo software detector são mais semelhantes ao Azul-lápis lazúli e ao Azul ardósia escuro no caso do CoWO₄, e Amarelo-brass e Amarelo-verde para o NiWO₄. Com base nos resultados, é possível acreditar que esses óxidos podem ser aplicados como pigmentos coloridos inorgânicos.
- Os Parâmetros de Ragone apresentaram para densidade de energia e densidade de potência nos valores de CoWO₄ – CP $10,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ e 360 W kg^{-1} e para CoWO₄ – PP $6,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ e 225 W kg^{-1} , os valores mostraram alta densidades, na qual apresentam atribui-se uma alto desempenho eletroquímico atribuído as estruturas, ao tamanho de partícula e alta área superficial do eletrodo.
- Finalmente, foi demonstrado ainda, um comportamento eletroquímico dos eletrodos de CoWO₄, que exibiram uma capacitância específica de $192,5 \text{ F g}^{-1}$ a 40 mV s^{-1} para o CoWO₄-CP e $249,1 \text{ F g}^{-1}$ a 5 mV s^{-1} para o CoWO₄-PP, além da estabilidade cíclica do supercapacitor ter uma retenção próxima a 95% para ambos os eletrodos. Portanto,

os eletrodos catódicos CoWO_4 obtidos por diferentes métodos de síntese apresentaram valores de capacitância específica significativos, os quais se tornaram materiais promissores para uso em supercapacitores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADIB, K. et al. Facile chemical synthesis of cobalt tungstates nanoparticles as high performance supercapacitor. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 5, p. 4541–4550, 2016.
- AGHAALI, M. H.; FIROOZI, S. Enhancing the catalytic performance of Co substituted NiAl_2O_4 spinel by ultrasonic spray pyrolysis method for steam and dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 1, p. 357–373, 2021.
- AHMED, J. et al. rGO supported NiWO_4 nanocomposites for hydrogen evolution reactions. **Materials Letters**, v. 240, p. 51–54, 2019.
- AHMED, M. I. et al. Synthesis of mesoporous NiWO_4 nanocrystals for enhanced photoelectrochemical water oxidation. **Materials Letters**, v. 177, p. 135–138, 2016.
- ALAGUMALAI, K. et al. One-pot engineering of novel cashew like cobalt tungstate; dynamic electrocatalyst for the selective detection of promethazine hydrochloride. **Microchemical Journal**, v. 159, p. 105381, 2020.
- ALSHEHRI, S. M. et al. Synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic properties of NiWO_4 nanobricks. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 16, p. 8178–8186, 2017a.
- ALSHEHRI, S. M. et al. Synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic properties of NiWO_4 nanobricks. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 16, p. 8178–8186, 2017b.
- ALVES, T. M. M. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- ANIS, S. F. et al. Photoelectrochemical activity of electrospun $\text{WO}_3/\text{NiWO}_4$ nanofibers under visible light irradiation. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 3, p. 2208–2220, 2018.
- ANITHA, T. et al. Preparation and characterization of $\text{CoWO}_4/\text{CoMn}_2\text{O}_4$ nanoflakes composites on Ni foam for electrochemical supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, v. 30, 2020.
- ARVIND, S.; ANIMESH, O. K. Assembling NiCo_2O_4 nanorods to 3D layered CoWO_4 networks for supercapacitor electrode materials. **AIP Conference Proceedings**, v. 2244, p. 10–14, 2020.
- AYODE OTITOJU, T. et al. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 85, p. 34–65, 2020.
- BALASURYA, S. et al. Novel $\text{CoWO}_4\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ NCs: Synthesis, enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation and its antimicrobial activity. **Surfaces and Interfaces**, v. 25, p. 101237, 2021.

- BĚLINA, P. et al. A comparative study of the influence of the method of synthesis of intermediate products in the preparation of $\text{CoNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ and $\text{MnNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ and their color properties in ceramic glazes. **Chemical Papers**, v. 71, n. 9, p. 1597–1603, 2017a.
- BĚLINA, P. et al. A comparative study of the influence of the method of synthesis of intermediate products in the preparation of $\text{CoNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ and $\text{MnNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ and their color properties in ceramic glazes. **Chemical Papers**, v. 71, n. 9, p. 1597–1603, 2017b.
- BERNARDES, J. DE C. **Produção de Nanopartículas de Titanato de Bário via Método de Pechini**. [s.l.: s.n.].
- BHARATI, R.; SINGH, R. A.; WANKLYN, B. M. On electrical transport in CoWO_4 single crystals. **Journal of Materials Science**, v. 16, n. 3, p. 775–779, 1981.
- BI, Y. et al. NiWO_4 nanoparticles: A promising catalyst for hydrodesulfurization. **Chemical Communications**, v. 46, n. 39, p. 7430–7432, 2010.
- BLOVSKÁ, V.; BĚLINA, P.; ŠULCOVÁ, P. Synthesis of tungstate pigments of the formula $\text{MNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ (M = Ni, Zn, Mn). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, n. 1, p. 83–89, 2013.
- BONDIOLI, F. et al. New glass-ceramic inclusion pigment. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 4, p. 1070–1071, 2005.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. DE. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4–6, p. 13–17, 1998.
- BORCARD, D.; GILLET, F.; LEGENDRE, P. **Color Appearance Models**. [s.l.: s.n.].
- BORTOLOTTI, M.; LUTTEROTTI, L.; LONARDELLI, I. ReX: A computer program for structural analysis using powder diffraction data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 3, p. 538–539, 2009.
- C. STELLA; N. SOUNDARARAJAN; K. RAMACHANDRAN. Structural and optical property of $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{WO}_4$. **AIP Conference Proceedings**, v. 1665, n. 4, p. 050153–1–050153–3, 2015.
- CAMARGOS, J. A. A.; GONÇALEZ, J. C. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. **Brasil Florestal**, v. 71, p. 30–41, 2001.
- CASQUEIRA, R. G.; SANTOS, S. F. Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações. In: **Série Rochas e Minerais Industriais**. [s.l.: s.n.]. p. 45.
- CAVALCANTE, L. S. et al. Synthesis, characterization, structural refinement and optical absorption behavior of PbWO_4 powders. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 150, n. 1, p. 18–25, 2008.

- CAVALCANTE, L. S. Ordem-Desordem: Uma Avaliação Estrutural do $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{T}_{1-x})\text{O}_3$. **Departamento de Química**, p. 132, 2009.
- CAVALCANTE, L. S. et al. A combined theoretical and experimental study of electronic structure and optical properties of $\beta\text{-ZnMoO}_4$ microcrystals. **Polyhedron**, v. 54, p. 13–25, 2013.
- CHALUPCZOK, S. et al. The Redox Chemistry of Ruthenium Dioxide: A Cyclic Voltammetry Study—Review and Revision. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2018, p. 1–15, 2018.
- CHANDRASEKARAN, S. et al. A novel cobalt tungstate and reduced graphene oxide composite for hydrogen evolution reaction in acid medium. **Materials Letters**, v. 300, p. 130274, 2021.
- CHEN, F. et al. $\text{NiS}/\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{NiWO}_4$ nanoarrays towards all-solid-state hybrid supercapacitor with record-high energy density. p. 1–9, 2020.
- CHEN, P.; HE, H. Y. H_2 evolution from $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{MWO}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) systems by photocatalytic reaction. **Research on Chemical Intermediates**, v. 40, n. 5, p. 1947–1956, 2014.
- CHEN, S. et al. Facile Synthesis of CoWO_4 Nanosheet Arrays Grown on Nickel Foam Substrates for Asymmetric Supercapacitors. **ChemElectroChem**, v. 3, n. 9, p. 1490–1496, 2016.
- CHERUSSERI, J.; PANDEY, D.; THOMAS, J. Symmetric, Asymmetric, and Battery-Type Supercapacitors Using Two-Dimensional Nanomaterials and Composites. **Batteries & Supercaps**, v. 3, n. 9, p. 860–875, 2020.
- CHOUDHARY, N. et al. Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. **Advanced Materials**, v. 29, n. 21, 2017.
- CHU, D. et al. 3D Hollow Flower-like CoWO_4 Derived from ZIF-67 Grown on Ni-foam for High-Performance Asymmetrical Supercapacitors. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 15, n. 11, p. 1750–1755, 2020.
- CLARK, G. M.; DOYLE, W. P. I_x & α -red spectra of anhydrous molybdates and tungstates. v. 22, n. 1960, 1966.
- COIMBRA, D. W. R. et al. Structural refinement, morphology and photocatalytic properties of $\beta\text{-(Ag}_{2-2x}\text{Zn}_x)\text{MoO}_4$ microcrystals synthesized by the sonochemical method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 2, p. 1322–1344, 2019.
- CONWAY, B. E. Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical

energy storage. **Proceedings of the International Power Sources Symposium**, v. 138, n. 6, p. 319–327, 1991.

CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications**. 1. ed. New York: Springer US, 1999. v. 25

CORDEIRO, M. A. L.; LEITE, E. R.; CARLOS, S. Estudo da sinterização de nanopartículas por microscopia eletrônica de transmissão in situ (In situ transmission electron microscopy study of nanoparticle sintering). v. 61, p. 269–275, 2015.

COSTA, A. F. et al. Preparação de pigmentos de aluminatos de cobalto para aplicação em vidrados cerâmicos (Preparation of cobalt aluminates pigments for use in ceramic glazes). v. 62, p. 179–185, 2016.

CUNHA, M. R. **Síntese e caracterização de sulfeto de cobre/carbono: eletrodo tipo bateria para aplicação em dispositivo de armazenamento de energia**. [s.l.: s.n.].

DA SILVA, G. M. et al. Development of low-cost metal oxide pH electrodes based on the polymeric precursor method. **Analytica Chimica Acta**, v. 616, n. 1, p. 36–41, 2008.

DEY, S. et al. Metal-to-metal charge transfer in AWO_4 (A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) compounds with the wolframite structure. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 9, p. 4394–4399, 2014.

DHILIP KUMAR, R. et al. Synthesis of nanostructured Cu- WO_3 and CuWO_4 for supercapacitor applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 3, p. 2926–2932, 2016.

DHILIP KUMAR, R.; KARUPPUCHAMY, S. Microwave mediated synthesis of nanostructured Co- WO_3 and CoWO_4 for supercapacitor applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 674, p. 384–391, 2016.

DHILIP, P. et al. Alternate Layers of Cobalt Doped Tungsten Oxide and Reduced Graphene Oxide Composite as Electrode Material for Supercapacitor. **Asian journal of chemistry**, v. 32, n. 4, p. 822–826, 2020.

DING, K. et al. Formation of Dandelion-Like $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoWO}_4$ Heterojunctions for Enhanced Supercapacitive Performance. **ChemElectroChem**, v. 4, n. 11, p. 3011–3017, 2017.

DOS SANTOS, T. V. et al. Tin, niobium and tin-niobium oxides obtained by the Pechini method using glycerol as a polyol: Synthesis, characterization and use as a catalyst in fructose conversion. **Catalysis Today**, 2020.

DU, X.; SHAO, Q.; ZHANG, X. Metal tungstate dominated $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{NiWO}_4$ nanorods arrays as an efficient electrocatalyst for water splitting. **International Journal of Hydrogen**

- Energy**, v. 44, n. 5, p. 2883–2888, 2019.
- DUNNING, N. J.; MEGAW, H. D. The Crystal Structure of Magnesium Tungstate. v. 42, n. 8, p. 705–709, 1946.
- EL-SHEIKH, S. M.; RASHAD, M. M. Novel Synthesis of Cobalt Nickel Tungstate Nanopowders and its Photocatalytic Application. **Journal of Cluster Science**, v. 26, n. 3, p. 743–757, 2015a.
- EL-SHEIKH, S. M.; RASHAD, M. M. Novel Synthesis of Cobalt Nickel Tungstate Nanopowders and its Photocatalytic Application. **Journal of Cluster Science**, v. 26, n. 3, p. 743–757, 2015b.
- ELIZIÁRIO, S.A., CAVALCANTE, L.S., SCZANCOSKI, J.C., PIZANI, P.S., VARELA, J.A., ESPINOSA, J.W.M., LONGO, E. Morphology and Photoluminescence Of HfO₂ Obtained By Microwave-Hydrothermal, **Nanoscale Res Lett**, v. 4 p. 1371–1379, 2009.
- EL JABBAR, Y. et al. Preparation and characterisation of green nano-sized ceramic pigments with the spinel structure AB₂O₄ (A = Co, Ni and B = Cr, Al). **Solid State Communications**, v. 334–335, p. 114394, 2021.
- ESCOBAR, C. et al. The relation between light wolframite and common wolframite. **American Mineralogist**, v. 56, p. 489–498, 1971.
- FAN, Y. et al. Synthesis of a Novel Disperse Reactive Dye Involving a Versatile Bridge Group for the Sustainable Coloration of Natural Fibers in Supercritical Carbon Dioxide. **Advanced Science**, v. 6, n. 1, p. 1–14, 2019.
- FANTOZZI, G. Welcome to Ceramics: A New Open Access Scientific Journal on Ceramics Science and Engineering. **Ceramics**, v. 1, n. 1, p. 1–2, 2017.
- FERREIRA, C. S. **Síntese e caracterização da mistura ternária de óxidos Ni-CoSn para aplicações em capacitores eletroquímicos**. [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 2017.
- FOGGI, C. C. et al. Synthesis and evaluation of α -Ag₂WO₄ as novel antifungal agent. **Chemical Physics Letters**, v. 674, p. 125–129, 2017.
- FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, v. 39, p. 937–950, 2001.
- GARCÍA-PÉREZ, U. M.; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, A.; PERAL, J. Transition metal tungstates synthesized by co-precipitation method: Basic photocatalytic properties. **Electrochimica Acta**, v. 81, p. 227–232, 2012.
- GARUSINGHE, U. M. et al. Water Resistant Cellulose-Titanium Dioxide Composites for Photocatalysis. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–13, 2018.
- GE, J. et al. Hydrothermal Synthesis of Hybrid Rod-Like Hollow CoWO₄/Co_{1-x}S for High-

- Performance Supercapacitors. **ChemElectroChem**, v. 5, n. 7, p. 1047–1055, 2018.
- GEETANJALI et al. Optimization of operating conditions of miniaturize single chambered microbial fuel cell using NiWO₄/graphene oxide modified anode for performance improvement and microbial communities dynamics. **Bioresource Technology**, v. 285, p. 121337, 2019.
- GILCHRIST, A.; NOBBS, J. Colorimetry, Theory. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, p. 337–343, 1999.
- GOMES, Y. F. et al. Synthesis and characterization of Y (In, Mn) O₃ blue pigment using the complex polymerization method (CPM). **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 11932–11939, 2018.
- GONÇALVES, R. F. et al. Structural investigation and photoluminescent properties of ZnWO₄:Dy³⁺ nanocrystals. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 20, p. 15466–15479, 2017.
- GOUVEIA, A. F. et al. Electronic Structure, Morphological Aspects, and Photocatalytic Discoloration of Three Organic Dyes with MgWO₄ Powders Synthesized by the Complex Polymerization Method. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 8, p. 2952–2970, 2020.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Fixação do Corante A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente. v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.
- HAN, S. et al. Zn_{1-x}Co_xWO₄ (0 ≤ x ≤ 1) full range solid solution: Structure, optical properties, and magnetism. **Materials Research Bulletin**, v. 74, p. 436–440, 2016.
- HAN, Y. et al. Cobalt polyoxometalate-derived CoWO₄ oxygen-evolving catalysts for efficient electrochemical and photoelectrochemical water oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 367, p. 212–220, 2018.
- HAO, M.; MENG, X.; MIAO, Y. Synthesis of NiWO₄ powder crystals of polyhedron for photocatalytic degradation of Rhodamine. **Solid State Sciences**, v. 72, p. 103–108, 2017a.
- HAO, M.; MENG, X.; MIAO, Y. Synthesis of NiWO₄ powder crystals of polyhedron for photocatalytic degradation of Rhodamine. **Solid State Sciences**, v. 72, p. 103–108, 2017b.
- HARSHAN, H. et al. Structural, optical and magnetic properties of nanophase NiWO₄ for potential applications. **European Physical Journal B**, v. 91, n. 11, 2018.
- HASSANPOUR, M. et al. Toxicity evaluation and preparation of CoWO₄ nanoparticles towards microalga *Dunaliella salina*. **Environmental Science and Pollution Research**, p.

36314–36325, 2021.

HE, G. et al. One pot synthesis of nickel foam supported self-assembly of NiWO₄ and CoWO₄ nanostructures that act as high performance electrochemical capacitor electrodes.

Journal of Materials Chemistry A, v. 3, n. 27, p. 14272–14278, 2015.

HESS, C. New advances in using Raman spectroscopy for the characterization of catalysts and catalytic reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 5, p. 3519–3564, 2021.

HEYER, O. et al. A new multiferroic material: MnWO₄. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 18, n. 39, 2006.

HIEN, T. et al. Nano Energy Superior photoelectrochemical activity of self-assembled NiWO₄–WO₃ heteroepitaxy. v. 23, p. 153–160, 2016.

HITHA, H. et al. Structural and optical modification of NiWO₄ – Formation of NiWO₄/SnPc nanocomposite for improved photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, p. 122080, 2020.

HOANG, K.; OH, M.; CHOI, Y. Electronic structure, polaron formation, and functional properties in transition-metal tungstates. **RSC Advances**, v. 8, n. 8, p. 4191–4196, 2018a.

HOANG, K.; OH, M.; CHOI, Y. Electronic structure, polaron formation, and functional properties in transition-metal tungstates. **RSC Advances**, v. 8, n. 8, p. 4191–4196, 2018b.

HOLDER, C. F.; SCHAAK, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. **ACS Nano**, v. 13, n. 7, p. 7359–7365, 2019.

HOSSEINZADEH, S. et al. High saturation magnetization, low coercivity and fine YIG nanoparticles prepared by modifying co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 476, p. 355–360, 2019.

HOU, J.; GAO, J.; KONG, L. Interfacial Engineering in Crystalline Cobalt Tungstate/Amorphous Cobalt Boride Heterogeneous Nanostructures for Enhanced Electrochemical Performances. **ACS Appl. Energy Mater.** n. 3, p. 11470–11479, 2020.

IRO, Z. S.; SUBRAMANI, C.; DASH, S. S. A brief review on electrode materials for supercapacitor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 12, p. 10628–10643, 2016.

JACOB, K. T. Phase relationships in the system Ni-W-O and thermodynamic properties of NiWO₄. **Journal of Materials Science**, v. 12, n. 8, p. 1647–1652, 1977.

JERÓNIMO, G. F. R. **Nanoespumas de Ni-Cu funcionalizadas com óxidos/hidróxidos de cobalto para supercondensadores do tipo redox Engenharia Química**. [s.l: s.n.].

JIA, H. et al. Different catalytic behavior of amorphous and crystalline cobalt tungstate for

- electrochemical water oxidation. **RSC Advances**, v. 2, n. 29, p. 10874–10881, 2012.
- JU, J. et al. **Síntese de titanato de bário pelo método Pechini**. [s.l.: s.n.]. v. 43
- JUCÁ, A. C. S. et al. Structure, Morphology Features and Photocatalytic Properties of α - Ag_2WO_4 Nanocrystals-modified Palygorskite Clay. **Journal of Photocatalysis**, v. 2, p. 114–129, 2021.
- KAKIHANA, M. “Sol-Gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 7–55, 1996.
- KALINKO, A.; KUZMIN, A.; ROY, P.; EVARESTOV, R. A. . Synchrotron-based far-infrared spectroscopy of nickel tungstate. **Low Temperature Physics**, v. 42, p. 552, 2016.
- KALINKO, A. et al. Synchrotron-based far-infrared spectroscopy of nickel tungstate. **Low Temperature Physics**, v. 42, n. 7, p. 552–555, 2016.
- KARTHIGA, R. et al. Photocatalytic and antimicrobial activity of NiWO_4 nanoparticles stabilized by the plant extract. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 123–129, 2015.
- KEELING, R. O. The structure of NiWO_4 . **Acta Crystallographica**, v. 10, n. 3, p. 209–213, 1957.
- KIHLBORG, L.; GEBERT, E. CuWO_4 , a distorted Wolframite-type structure. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 26, n. 7, p. 1020–1026, 1970.
- KIM, D. W. et al. Electronic band structures and photovoltaic properties of MWO_4 (M=Zn, Mg, Ca, Sr) compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 8, p. 2103–2107, 2011.
- KUBELKA, P.; MUNK, F. An article on optics of paint layers. **Z. Tech. Phys.**, v. 12, n. 1930, p. 593–601, 1931.
- KUMAR, M. et al. Morphology-controlled synthesis of 3D flower-like NiWO_4 microstructure via surfactant-free wet chemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 753, p. 791–798, 2018.
- KUMAR, S. et al. 0D to 3D carbon-based networks combined with pseudocapacitive electrode material for high energy density supercapacitor: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126352, 2021.
- KUZMIN, A.; KALINKO, A.; EVARESTOV, R. A. First-principles LCAO study of phonons in NiWO_4 . **Central European Journal of Physics**, v. 9, n. 2, p. 502–509, 2011.
- LEITE, E. R. et al. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO_3 : Part I.

- Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. **Ceramics International**, v. 21, n. 3, p. 143–152, 1995a.
- LEITE, E. R. et al. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part II. Particle and agglomerate morphologies. **Ceramics International**, v. 21, n. 3, p. 153–158, 1995b.
- LI, X. et al. Fabrication of γ -MnS/rGO composite by facile one-pot solvothermal approach for supercapacitor applications. **Journal of Power Sources**, v. 282, p. 194–201, 2015.
- LI, X. et al. Electrochemical Properties of RuO₂ Electrodes as a Function of Thin Film Thickness. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 1, p. 347–352, 2018.
- LIANG, F.; HUANG, L.; TIAN, L. cobalt phosphide nanostructures for advanced supercapacitor electrodes. **CrystEngComm**, 2018.
- LIANG, Y. Y.; LI, H. L.; ZHANG, X. G. Solid state synthesis of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 1, p. 599–605, 2007.
- LIMA, E. S. **Nanopartículas de ferrita de zinco via modificação do método de coprecipitação: estudo do glicerol como direcionador estrutural e morfológico**. [s.l.] Universidade Federal Do Ceará, 2019.
- LIMA, N. A. et al. NiWO₄ powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments. v. 9, n. 1, p. 55–63, 2020a.
- LIMA, N. A. et al. NiWO₄ powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 9, n. 1, p. 55–63, 2020b.
- LINDON, J.; HOLMES, J.; TRANTER, G. Colorimetry , Theory. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, 2019.
- LOKHANDE, V. et al. 1.5 V Symmetric supercapacitor device based on hydrothermally synthesized Carbon nanotubes and Cobalt Tungstate nanocomposite electrodes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 211, p. 214–224, 2018a.
- LOPES, F. H. P. et al. Aplicação de Microcristais de β -(Ag₂MoO₄) na Descoloração dos Corantes Orgânicos Azul de Metileno e Rodamina B. In: **Química: debate entre a vida moderna e o meio ambiente**. [s.l: s.n.]. p. 138–152.
- LÓPEZ-ORTIZ, A. et al. Thermodynamic evaluation during the reduction of MWO₄ (M = Fe, Mn, Ni) with methane for the production of hydrogen-syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 4, p. 12315–12323, 2019.
- LÓPEZ, X. A. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of MWO₄ (M = Ni, Co, Cu and Mn) tungstates. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n.

48, p. 23312–23317, 2016.

MACZKA, M. et al. Lattice dynamics and temperature-dependent Raman and infrared studies of multiferroic. v. 174439, p. 1–14, 2011.

MAHDI, S.; RAHIMI-NASRABADI, M.; KHALILIAN-SHALAMZARI, M. Applied Surface Science Synthesis, structure characterization and catalytic activity of nickel tungstate nanoparticles. v. 263, p. 745–752, 2012.

MANI, S. et al. Hydrothermal synthesis of NiWO₄ crystals for high performance non-enzymatic glucose biosensors. **Scientific Reports**, v. 6, n. 24128, p. 2–9, 2016.

MARANHA, F. G. et al. Synthesis and characterization of pigments of the LaAl_{1-x}Fe_xO₃ system – Application in ceramic and polymer. **Dyes and Pigments**, v. 133, p. 304–310, 2016.

MATENCIO, T. Importância dos materiais cerâmicos na nossa sociedade. **Revista Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 1, p. 1–2, 2020.

MCLAREN, K. XIII—The Development of the CIE 1976 (L* a* b*) Uniform Colour Space and Colour-difference Formula. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 92, n. 9, p. 338–341, 1976.

MCZKA, M. et al. Lattice dynamics and temperature-dependent Raman and infrared studies of multiferroic Mn_{0.85}Co_{0.15}WO₄ and Mn_{0.97}Fe_{0.03}WO₄ crystals. **Phys. Rev. B**, v. 83, n. 9, p. 174439, 2011.

MELCHIADES, F. G. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos Introdução. 2014.

MIAO, W. et al. Uniform phosphorus doped CoWO₄@NiWO₄ nanocomposites for asymmetric supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 877, 2021.

MJEJRI, I.; MORNET, S.; GAUDON, M. From nano-structured polycrystalline spheres with Zn_{1-x}Co_xO composition to core-shell Zn_{1-x}Co_xO@SiO₂ as green pigments. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 777, p. 1204–1210, 2019.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.

MORALES, A. E. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of unsupported nanostructures. **Revista Mexicana de Física**, v. 53, n. 5, p. 18–22, 2007.

MOREIRA, R. L. et al. Optical phonon modes and infrared dielectric properties of monoclinic CoWO₄ microcrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 4, 2015.

- NADERI, H. R. et al. Decoration of nitrogen-doped reduced graphene oxide with cobalt tungstate nanoparticles for use in high-performance supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 1025–1034, 2017.
- NAIK, S. J.; SALKER, A. V. Solid state studies on cobalt and copper tungstates nano materials. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 12, p. 2065–2072, 2010.
- NIE, Z. et al. Advanced electrocatalytic properties of nano-CoWO₄ and CoWO₄/nitrogen-doped graphene oxide as the anode materials of water electrolysis. **Results in Materials**, v. 6, p. 100094, 2020a.
- NIE, Z. et al. Advanced electrocatalytic properties of nano-CoWO₄ and CoWO₄/nitrogen-doped graphene oxide as the anode materials of water electrolysis. **Results in Materials**, v. 6, p. 100094, 2020b.
- NITHYA, P.; ROUMANA, C. Unexpected high efficient dye sensitized solar cell based NiWO₄ decorated bio activated carbon nanosheets hybrid photoanodes by one-pot facile hydrothermal approach. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 118, p. 108039, 2020.
- NIU, J.; PELL, W. G.; CONWAY, B. E. Requirements for performance characterization of C double-layer supercapacitors: Applications to a high specific-area C-cloth material. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 725–740, 2006.
- NIU, L. et al. Simple synthesis of amorphous NiWO₄ nanostructure and its application as a novel cathode material for asymmetric supercapacitors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 16, p. 8044–8052, 2013.
- NOLETO, L. F. G. et al. Ag₃PO₄/SBA-15 under visible radiation based on WLEDs light. In: [s.l: s.n.]. p. 163–182.
- NUNES, W. G. **Desenvolvimento de capacitores eletroquímicos para armazenamento de Energia**. [s.l: s.n.].
- NÚÑEZ, I. et al. Estudio de las condiciones de síntesis del pigmento cerámico pink coral, Fe-ZrSiO₄. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 37, n. 4, p. 299–305, 1998.
- OHTA, N.; ROBERTSON, A. R. **Colorimetry: Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.]. v. 30, 2008.
- OHTA, N.; ROBERTSON, A. R. R. **Colorimetry : Fundamentals and Applications**. John Wiley ed. England: [s.n.]2008.
- OLIVEIRA, D. F. DE. **Confiabilidade Metrológica e Validação de Procedimentos Espectroradiométricos para Medição de Fontes Luminosas Dissertação de Mestrado**

Danielle Ferreira de Oliveira Confiabilidade Metrológica e Validação de Procedimentos Espe. [s.l: s.n.],2006.

OLIVEIRA, D. M. F. Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados e sua utilização em nanocompósitos com poli(álcool vinílico).Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências) DQ, Universidade Estadual de Maringá, 2009.

OLIVEIRA, Y. L. et al. Structural characterization, morphology, optical and colorimetric properties of NiWO₄ crystals synthesized by the co-precipitation and polymeric precursor methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 1221, p. 128774, 2020.

PACCE, A. Estudo da influência do ph e da temperatura na obtenção do óxido de ferro e manganês – MnFe₂O₄. [s.l.] Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

PACKIARAJ, R. et al. Investigation on the structural, morphological and electrochemical properties of nickel tungstate for energy storage application. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 126, n. February, 2021.

PANDEY, P. K.; BHAVE, N. S.; KHARAT, R. B. Structural, optical, electrical and photovoltaic electrochemical characterization of spray deposited NiWO₄ thin films. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 22, p. 4659–4664, 2006.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11–27, 2006.

PARHI, P.; KARTHIK, T. N.; MANIVANNAN, V. Synthesis and characterization of metal tungstates by novel solid-state metathetic approach. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 465, n. 1–2, p. 380–386, 2008.

PANG, M. et al. Ethanol-assisted solvothermal synthesis of porous nanostructured cobalt oxides (CoO/Co₃O₄) for high-performance supercapacitors. **Chemical Engineering Journal** v.280, p. 377–384, 2015.

PARK, J. et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630–4660, 2007.

PATIL, S. J. et al. Bottom-up Approach for Designing Cobalt Tungstate Nanospheres through Sulfur Amendment for High-Performance Hybrid Supercapacitors. **ChemSusChem**, v. 14, n. 6, p. 1602–1611, 2021.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent 3.330.697**, 1967.

PENG, X.; LI, M.; CHAN, C. K. Investigation of the optical absorbance, electronic, and photocatalytic properties of (Cu_{1-x}Co_x)₂(OH)PO₄ solid solutions. **Journal of Physical**

- Chemistry C**, v. 119, n. 9, p. 4684–4693, 2015.
- PEREIRA, A. R. P.; SILVA, M. J. DE S. F. DA; OLIVEIRA, J. A. DOS S. Análise química de pigmentos minerais naturais de Itabirito (MG). **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 35–41, 2007.
- PEREIRA, C. D. Influência da refletância e da emitância de superfícies externas no desempenho térmico de edificações. **Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)**, 2014.
- PHANI, A. R. et al. Structural characterization of bulk $ZnWO_4$ prepared by solid state method. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 19, p. 4879–4883, 2000.
- POONAM et al. Review of supercapacitors: Materials and devices. **Journal of Energy Storage**, v. 21, p. 801–825, 2019.
- PROSNIKOV, M. A. et al. Lattice and spin dynamics in a low-symmetry antiferromagnet $NiWO_4$. **Physical Review B**, v. 96, n. 1, p. 1–10, 2017.
- PULLAR, R. C.; FARRAH, S.; ALFORD, N. M. N. $MgWO_4$, $ZnWO_4$, $NiWO_4$ and $CoWO_4$ microwave dielectric ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 1059–1063, 2007.
- QIN, H. et al. A multi-responsive healable supercapacitor. **Nature Communications**, v. 12, n. 4297, p. 1–11, 2021.
- QUINTANA-MELGOZA, J. M.; GÓMEZ-CORTÉS, A.; AVALOS-BORJA, M. Reduction of NO by CO over $NiWO_4$, NiO, and WO_3 catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 76, n. 1, p. 131–140, 2002.
- RADÓN, A. et al. Structure and optical properties of Fe_3O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers. **Materials Characterization**, v. 131, n. April, p. 148–156, 2017.
- RAGAIN, J. C. A Review of Color Science in Dentistry: Colorimetry and Color Space. **Journal of Dentistry, Oral Disorders & Therapy**, v. 4, n. 1, p. 01–05, 2016.
- RAJAEIYAN, A.; BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. M. Comparison of sol-gel and co-precipitation methods on the structural properties and phase transformation of γ and α - Al_2O_3 nanoparticles. **Advances in Manufacturing**, v. 1, n. 2, p. 176–182, 2013.
- RAJAGOPAL, S. et al. Hydrothermal synthesis and electronic properties of $FeWO_4$ and $CoWO_4$ nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 340–345, 2010.
- REDDY, A. E. et al. $NiMoO_4@NiWO_4$ honeycombs as a high performance electrode material for supercapacitor applications. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 27, p. 9057–9063, 2018.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

RIVLIN, T. J. **Chebyshev Polynomials: From Approximation Theory To Algebra And Number Theory (Pure And Applied Mathematics: A Wiley Series Of Texts, Monographs And Tracts)**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. v. 2017

RODRIGUES, D. C. S. Síntese de nanopartículas de magnesioferrita por coprecipitação de íons metálicos. 2008. 228f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2008.

ROSAL, F. J. O. et al. Electronic structure, growth mechanism, and sonophotocatalytic properties of sphere-like self-assembled NiWO₄ nanocrystals. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 98, p. 34–40, 2018.

ROSTAMPOUR, M.; EAVANI, S. Synthesis and characterization of the novel nano composite pigments using CoWO₄ on different silica sources: A comparative study. **Powder Technology**, v. 363, p. 86–94, 2020a.

ROSTAMPOUR, M.; EAVANI, S. Synthesis and characterization of the novel nano composite pigments using CoWO₄ on different silica sources: A comparative study. **Powder Technology**, v. 363, p. 86–94, 2020b.

RUIZ-FUERTES, J. et al. High-pressure Raman spectroscopy and lattice-dynamics calculations on scintillating MgWO₄: Comparison with isomorphous compounds. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 83, n. 21, p. 1–11, 2011.

SAGADEVAN, S.; PODDER, J.; DAS, I. Synthesis and characterization of CoWO₄ nanoparticles via chemical precipitation technique. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 9, p. 9885–9890, 2016.

SAMBATH KUMAR, K.; CHERUSSERI, J.; THOMAS, J. Two-Dimensional Mn₃O₄ Nanowalls Grown on Carbon Fibers as Electrodes for Flexible Supercapacitors. **ACS Omega**, v. 4, n. 2, p. 4472–4480, 2019.

SANATI, S. et al. Hierarchical CuAl-layered double hydroxide/CoWO₄ nanocomposites with enhanced efficiency for use in supercapacitors with long cycling stability. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 38, p. 15240–15248, 2019.

SANTOS, A. G. DOS. **Desenvolvimento de uma rota química alternativa de síntese de SrCO_{0,8}Fe_{0,2}O₃-sigma e LaNi_{0,3}Co_{0,7}O₃-sigma para a aplicação na reação de oxidação de**

Co. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Quimica Nova**, v. 29, n. 1, p. 124–128, 2006.

SCHERRER, P.; DEBYE, P. Werk Übergeordnetes Werk. **Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse**, v. 2, p. 101–120, 1918.

SELVI, S. et al. Facile Synthesis of CeO₂/CoWO₄ Hybrid Nanocomposites for High Photocatalytic Performance and Investigation of Antimicrobial Activity. **Journal of Electronic Materials**, v. 50, n. 5, p. 2890–2902, 2021.

SEN, A.; PRAMANIK, P. A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal molybdate powders. **Materials Letters**, v. 52, n. 1–2, p. 140–146, 2002.

SHANMUGAPRIYA, S. et al. Temperature dependent electrical and magnetic properties of CoWO₄ nanoparticles synthesized by sonochemical method. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 214, p. 57–67, 2016.

SHAPIRO, A. S. S.; WILK, M. B. An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples) Published by: Biometrika Trust Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/2333709>. **Biometrika**, v. 52, n. 3/4, p. 591–611, 1965.

SHARMA, P.; BHATTI, T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 12, p. 2901–2912, 2010.

SHEPARD, S.; SMEU, M. Ab initio study of structural and electronic properties of copper and nickel tungstate. **Computational Materials Science**, v. 143, p. 301–307, 2018a.

SHEPARD, S.; SMEU, M. Ab initio study of structural and electronic properties of copper and nickel tungstate. **Computational Materials Science**, v. 143, p. 301–307, 2018b.

SHIN, J. et al. Catalytic Activity of Ni_{1-x}Li_{2x}WO₄ Particles for Carbon. p. 1–13, 2019.

SILVA, L. N. S. et al. Synthesis of NiMoO₄ by the Complexation Method Combining EDTA-Citrate and its Behavior Against Biodiesel Acidity. **Materials Research**, v. 24, n. 4, p. 1–8, 2021.

SILVA, M. M. DE S. **Síntese e caracterização do Molibdato de Estrôncio obtido a partir do Síntese método de complexação combinado EDTA/Citrato para degradação fotocatalítica de corante da indústria têxtil**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SILVA, R. C. et al. Electronic Structure, Morphological Aspects, Optical and Electrochemical Properties of RuO₂ Nanocrystals. **Electronic Materials Letters**, v. 15, n. 5, p. 645–653, 2019.

SILVA, R. C. **Síntese de nanocristais/filmes de óxido rutênio (IV), investigação da estrutura eletrônica, propriedades fotocatalíticas e eletroquímicas para supercapacitores.** [s.l: s.n.].

SIRITANON, T.; JIAMPRASERTBOON, A.; YONG, N. Structure and optical properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ solid solutions. **Materials Letters**, v. 145, p. 316–320, 2015.

SLEIGHT, A. W. Accurate cell dimensions for ABO_4 molybdates and tungstates. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 28, n. 10, p. 2899–2902, 1972.

SOUSA FILHO, P. C. DE; SERRA, O. A. Liquid Phase Synthesis Methodologies for the Obtainment of Rare Earth-Based Inorganic Nanomaterials. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.

SOHOULI, E., ADIB, K., MADDAH, B., NAJAF, M. Manganese dioxide/cobalt tungstate/nitrogen-doped carbon nano-onions nanocomposite as new supercapacitor electrode. **Ceramics International**, 2021.

STELLA, C.; SOUNDARARAJAN, N.; RAMACHANDRAN, K. Structural and Optical Property of $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{WO}_4$. v. 050153, p. 1–4, 2015.

STOLLER, M. D.; RUOFF, R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. **Energy and Environmental Science**, v. 3, n. 9, p. 1294–1301, 2010.

SUN, B. et al. Hydrothermal synthesis and resistive switching behaviour of $\text{WO}_3/\text{CoWO}_4$ core-shell nanowires. **CrystEngComm**, v. 16, n. 42, p. 9891–9895, 2014.

SWADDLE, T. W.; FABES, L. Octahedral–tetrahedral equilibria in aqueous cobalt(II) solutions at high temperatures. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 58, n. 14, p. 1418–1426, 1980.

TANEJA, P. et al. Visible-light driven photocatalytic degradation of brilliant green dye based on cobalt tungstate (CoWO_4) nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 211, p. 335–342, 2018.

TANG, J. et al. Facile synthesis of layered MnWO_4 /reduced graphene oxide for supercapacitor application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 666, p. 15–22, 2016.

TAO, K. et al. Ultrafine Co_2P anchored on porous CoWO_4 nanofiber matrix for hydrogen evolution: Anion-induced compositional/morphological transformation and interfacial electron transfer. **Electrochimica Acta**. v. 328, 2019.

THANGAPPAN, R. et al. Facile synthesis of RuO_2 nanoparticles anchored on graphene

nanosheets for high performance composite electrode for supercapacitor applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, p. 339–349, 2018.

THIAGARAJAN, K.; BALAJI, D.; MADHAVAN, J. Cost-Effective Synthesis of Efficient CoWO₄/Ni Nanocomposite Electrode Material for Supercapacitor Applications. 2020.

THILAGAVATHI, T. et al. WO₃/CoWO₄ nanocomposite synthesis using a facile coprecipitation method for enhanced photocatalytic applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 154, p. 110066, 2021.

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79–83, 1987.

TRIGUEIRO, J. P. C. **Desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho baseados em eletrodos nanoestruturados e eletrólitos de líquidos iônicos**. [s.l: s.n.].

UNGELNENK, J. et al. Polyol-mediated low-temperature synthesis of crystalline tungstate nanoparticles MWO₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). **Solid State Sciences**, v. 31, p. 62–69, 2014.

VASILYEVA, M. S. et al. Ti/TiO₂-CoWO₄-Co₃(PO₄)₂ composites: Plasma electrolytic synthesis, optoelectronic properties, and solar light-driven photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 863, 2021.

VIEIRA, E. G. et al. Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. **Cerâmica**, v. 59, n. 351, p. 417–425, 2013.

VIEIRA, V. E. M. et al. Tungstato de magnésio (MgWO₄): uma revisão sobre os métodos de síntese Data. In: OLIVEIRA, A. C. DE (Ed.). **A geração de novos conhecimentos na química 2**. [s.l: s.n.]. p. 138–152.

VOGLER, A.; KUNKELY, H. Excited state properties of organometallic compounds of rhenium in high and low oxidation states. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 200–202, p. 991–1008, 2000.

WANG, J. G. et al. Rational synthesis of MnO₂/conducting polypyrrole@carbon nanofiber triaxial nano-cables for high-performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 33, p. 16943–16949, 2012.

WANG, Y. et al. High rate capability of mesoporous NiWO₄-CoWO₄ nanocomposite as a positive material for hybrid supercapacitor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 182, p. 394–401, 2016.

WANG, Y. et al. Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a

review. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 1, p. 173–200, 2021.

WEITZEL, H. Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten. **Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures**, v. 144, n. 1–6, p. 238–258, 1976.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245–4269, 2004.

XIA, H. et al. A symmetric RuO₂/RuO₂ supercapacitor operating at 1.6 v by using a neutral aqueous electrolyte. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 15, n. 4, p. 62–65, 2012.

XIAO, E. et al. Phonon characteristics and dielectric properties of a phase pure CoWO₄ ceramic. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 15705–15708, 2020.

XIE, J. et al. Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions. **Journal of Power Sources**, v. 401, p. 213–223, 2018.

XING, X. et al. CoWO₄ nanoparticles prepared by two methods displaying different structures and supercapacitive performances. **Electrochimica Acta**, v. 157, p. 15–22, 2015.

XU, XIAOWEI; YANG, YANG; WANG, MAN; DONG, PEI; BAINES, ROBERT; SHEN, JIANFENG; YE, MINGXIN. Straightforward synthesis of hierarchical Co₃O₄@CoWO₄/rGO core-shell arrays on ni as hybrid electrodes for asymmetric supercapacitors. **Ceramics International**, v. 115, p. 60–66, 2016.

XU, X. et al. Facile synthesis of reduced graphene oxide/CoWO₄ nanocomposites with enhanced electrochemical performances for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 150, p. 23–34, 2014.

XU, X. et al. Fabrication of CoWO₄@NiWO₄ nanocomposites with good supercapacitive performances. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 837–845, 2015.

YANG, Y. et al. 3D nanoporous ZnWO₄ nanoparticles with excellent electrochemical performances for supercapacitors. **Materials Letters**, v. 177, p. 34–38, 2016.

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications**. [s.l.: s.n.].

YU, S. H. et al. General synthesis of single-crystal tungstate nanorods/nanowires: A facile, low-temperature solution approach. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 8, p. 639–647, 2003.

ZASSO, C. F. A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores Introdução. v. 2, p. 41–50, 1997.

ZAWAWI, S. M. M. et al. Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO₄: M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method. **Chemistry Central Journal**, v.

7, n. 1, p. 1–10, 2013.

ZHANG, L.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 9, p. 2520–2531, 2009.

Zhang, X., Zhao, Y., Xu, C. Surfactant dependent self-organization of Co_3O_4 nanocones on Ni foam for high performance supercapacitors from nanocone microspheres to nanocone paddy fields, **Nanoscale** 6, 3638–3646, 2014.

ZHANG, M. et al. 3D hierarchical $\text{CoWO}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanowire arrays for asymmetric supercapacitors with high energy density. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 291–300, 2018.

ZHANG, M. et al. Study of pseudocapacitive contribution to superior energy storage of 3D heterostructure $\text{CoWO}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocone arrays. **Journal of Power Sources**, v. 418, p. 202–210, 2019.

ZHEN, L. et al. A facile hydrothermal route to the large-scale synthesis of CoWO_4 nanorods. **Materials Letters**, v. 62, n. 10–11, p. 1740–1742, 2008.

ZHOU, N. et al. Synthesis and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{C}_x\text{O}$ green pigments with low content cobalt oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 711, p. 406–413, 2017.

ZHOU, Y. X. et al. Hierarchical FeWO_4 microcrystals: Solvothermal synthesis and their photocatalytic and magnetic properties. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 1082–1090, 2009.

ZHU, T. et al. Electrochemically-synthesized tungstate nanocomposites $\gamma\text{-WO}_3/\text{CuWO}_4$ and $\gamma\text{-WO}_3/\text{NiWO}_4$ thin films with improved band gap and photoactivity for solar-driven photoelectrochemical water oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 762, p. 90–97, 2018.

ZINOV'EV, D. V.; SOLE, P. Quaternary codes and biphasic sequences from Z8-codes. **Problemy Peredachi Informatsii**, v. 40, n. 2, p. 50–62, 2004.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Preparar os filmes de NiWO_4 , assim como os estudos eletroquímicos.
- Realizar um estudo comparativo entre os dois filmes (NiWO_4 e CoWO_4).
- Realizar ensaios fotocatalíticos na degradação de poluentes orgânicos, etc.