

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO
TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE
CRISTAIS DE NiWO₄**

ANA GABRIELE DA COSTA SALES

ORIENTADOR: PROF. DR. GERALDO EDUARDO DA LUZ JÚNIOR

Co-ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. GIZEUDA LAVOR DA PAZ

Teresina – PI
2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO
TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE
CRISTAIS DE NiWO₄**

ANA GABRIELE DA COSTA SALES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química
Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior

Teresina – PI

2022

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE CRISTAIS DE NiWO₄

ANA GABRIELE DA COSTA SALES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química

Aprovado em 14 de fevereiro de 2022.

Membros da Banca:

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior
(Presidente da Banca – UESPI)

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante
(Membro Titular – UESPI)

Prof. Dr. Eroni Paz dos Santos
(Membro Titular – UFPI)

Prof. Dr. Gustavo Oliveira de Meira Gusmão
(Membro Suplente – UESPI)

Teresina – PI

2022

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais Antônio Welleton Alves de Sales e Josiana da Costa Cruz e a minha irmã Isabele Eugênia da Costa Sales, por todo apoio durante essa caminhada, amor, cuidado, compreensão e por sempre estarem ao meu lado nas horas mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

- ❖ Primeiramente agradeço a Deus e a minha fé, pois sem a fé que tenho em Deus nada seria possível até aqui;

- ❖ A minha família por todo apoio durante esses anos de estudos longe deles, mesmo longe sempre presentes me cuidando;

- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior, por essa caminhada juntos em meio a tantas adversidades e obstáculos, sempre me fazendo acreditar que tudo no final dá certo;

- ❖ A minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Gizeuda Lavor da Paz, por todas as contribuições dadas a esse trabalho;

- ❖ Aos amigos que conquistei durante o mestrado, que viraram uma família pra mim e serão inesquecíveis, são eles: Gabriel, Maciel, Ana Karina, Kerlane, João Paulo e Antonio Neto;

- ❖ Aos meus compadres Raphael e Larissa, por sempre me ajudarem e trazerem felicidade a minha vida através do meu afilhado Joaquim;

- ❖ Aos amigos do grupo de pesquisa GreenTec, ciência não se faz sozinho e sou imensamente grata a todas as parcerias que conquistei durante esse período, em especial a Bruna Rafaela e Aline Brandão;

- ❖ As amigadas que carrego comigo há muitos anos, que sempre se orgulham das minhas conquistas e jamais me deixam desistir, são eles: minha prima Carol, Iana, Gabrielle, João Pedro, David, Ezekyel, Luma, Elaine, Iara, Karla, Daniele, Izabelle e Beatriz;

- ❖ Por fim, ao laboratório GERATEC/UESPI e aos laboratórios parceiros para realização dessa pesquisa.

“Amar e mudar as coisas me interessa mais.”

(Belchior)

RESUMO

SALES, A.G.C. **Influência da temperatura de tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de cristais de NiWO₄**. 2022. 73 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

Neste trabalho, investigamos o efeito do tratamento térmico no comportamento estrutural e óptico de cristais de NiWO₄ sintetizados por coprecipitação seguida pelo método hidrotérmico, com pós-tratamento em diferentes temperaturas. Padrões de DRX, refinamento de Rietveld e espectros Raman indicam que os cristais de NiWO₄ possuem uma estrutura monoclinica semelhante à volframita com um grupo espacial (*P2/c*) e um grupo de simetria pontual (*C_{2h}⁴*). Um crescimento preferencial nos planos (011) foi observado a 500 °C, confirmado por DRX, teórico e documentado, portanto, na variação que ocorre no *eixo-y* das coordenadas do átomo de tungstênio (W) para modelagem das células unitárias e nos eventos sofridos nesta faixa de temperatura nas curvas de análise termogravimétrica (*TGA*)/*DTGA* e varredura diferencial de calorimetria (*DSC*). Na espectroscopia Raman, o espectro NiWO₄ mudou gradualmente nos espectros de seu caráter nanométrico e tornou-se um material *bulk*. Os valores de E_{gap} mostraram uma tendência de redução da temperatura com o aumento do tratamento térmico até 500 °C (2,75 eV), aumentando a partir daí. Tais alterações foram confirmadas na análise colorimétrica, onde a partir da temperatura de 500°C/2h o material adquiriu a cor amarela e passa a ser pretendido.

Palavras-chave: Tungstato de níquel; Temperatura alta; Temperatura de transição de fase; Refinamento Rietveld.

ABSTRACT

SALES, A.G.C. **Influence of heat treatment temperature on structural and optical properties of NiWO₄ crystals.** 2022. 73 p. Dissertation (Mesters in Chemistry) – State University of Piauí. Teresina.

In this work, we investigated the effect of heat treatment on the structural and optical behavior of NiWO₄ crystals synthesized by coprecipitation followed by the hydrothermal method, with post-treatment at different temperatures. XRD patterns, Rietveld refinement and Raman spectra indicate that NiWO₄ crystals have a wolframite-like monoclinic structure with a space group (*P2/c*) and a point symmetry group (*C_{2h}⁴*). A preferential growth in the (011) planes was observed at 500 °C, confirmed by XRD, theoretical and documented, thus, crimped on the y-axis of partialst (W) tung event sequences for modeling unit cells/crystals¹⁰ in this temperature range in TGA and DSC. In Raman spectroscopy, the NiWO₄ spectrum gradually changed in the spectra from its nanometer character and became a bulk material. The E_{gap} values showed a tendency of temperature reduction with increasing heat treatment up to 500 °C (2.75 eV), increasing from there. Such alterations being confirmed in the colorimetric analysis, where from the temperature of 500 °C/2h the material acquired the yellow color and it becomes intended.

Keywords: Nickel tungstate; High temperature; Phase transition temperature; Rietveld refinement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação do poliedro de coordenação para o átomo central no sistema cúbico.....	22
Figura 2.2. Representação da célula unitária dos cristais de NiWO ₄ e seus respectivos clusters octaédricos [WO ₆] e [NiO ₆].....	24
Figura 2.3. Fluxograma com influências da temperatura nas sínteses de materiais nanométricos.....	30
Figura 3.2. Fluxograma geral da síntese dos cristais de NiWO ₄	33
Figura 3.3. Fluxograma geral da análise de Raman com variação de temperatura dos cristais de NiWO ₄	36
Figura 3.4. Imagens do equipamento utilizado nas análises Raman com variação de temperatura para os cristais de NiWO ₄	37
Figura 4.1. Análise Termogravimétrica (<i>TGA</i>) e análise Termogravimétrica Diferencial (<i>DTG</i>) dos cristais de NiWO ₄	39
Figura 4.2. Curva de análise de varredura diferencial de calorimetria (<i>DSC</i>) dos cristais de NiWO ₄	40
Figura 4.3. Padrões de DRX dos cristais de NiWO ₄ calcinado a 100, 200, 300, 400, 500, 690 e 750 °C por 2h	42
Figura 4.4. Padrões de DRX teóricos para a amostra dos cristais de de NiWO ₄ tratada a 500 °C por 2h e para o de COD-CIF n° 235272 (ICSD)	42
Figura 4.5. (a-c) Refinamento Rietveld dos padrões de DRX dos cristais de NiWO ₄ calcinado a 500, 690 e 750 °C por 2h, respectivamente	44
Figura 4.6. Representação da célula unitária dos cristais de NiWO ₄ 500 °C por 2h e seus respectivos clusters	47
Figura 4.7. Representação da célula unitária dos cristais de NiWO ₄ seus respectivos clusters octaédricos.....	47
clusters	

Figura 4.8. (a) Espectros Raman normalizados dos cristais de NiWO₄ em função da temperatura, considerando intervalos de temperatura entre uma medida e outra de 20 °C. **(b)** Espectros Raman em algumas temperaturas específicas, evidenciando o intervalo de temperatura onde ocorre o início da polimerização das nanopartículas de NiWO₄. **(c)** Posição versus temperatura..... 50

Figura 4.9. (a-h) Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton dos cristais de NiWO₄ para determinação da energia de *bandgap* pelo método Kubelka – Munk 53

Figura 4.10. Energia de bandgap em função da temperatura..... 54

Figura. 4.11. CIELAB com diagrama de cromaticidade L*, a*, b* e cor da esfera em cristais de NiWO₄ sintetizados pelo método de coprecipitação e tratamento hidrotérmico..... 55

Figura. 4.12. Coordenadas colorimétricas para cristais de NiWO₄ sintetizados pelo método de coprecipitação e tratamento hidrotérmico a 100 a 750 °C por 2h 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Classificações e características dos tipos de cerâmicas.....	19
Tabela 2.2. Formas de incorporação aos precipitados no método de coprecipitação.....	27
Tabela 2.3. Parâmetros importantes na síntese de método hidrotermal.....	28
Tabela 2.4. Fatores que influenciam a formação de cristais em método hidrotermal	28
Tabela 3.1. Massa, grau de pureza e origem dos reagentes utilizados na síntese dos cristais de NiWO ₄	31
Tabela 3.2. Temperaturas utilizadas no tratamento térmico dos cristais de NiWO ₄ por 2h	32
Tabela 4.1. Parâmetros do Refinamento de NiWO ₄ com tratamento térmico de 500 °C por 2h	45
Tabela 4.2. Parâmetros do Refinamento de NiWO ₄ com tratamento térmico de 690 °C por 2h	46
Tabela 4.3. Parâmetros do Refinamento de NiWO ₄ com tratamento térmico de 750 °C por 2h	46
Tabela 4.4. Parâmetros de rede, ângulos e volume da célula unitária para NiWO ₄ com tratamento térmico de 500 °C por 2h e COD-CIF 235272	46
Tabela 4.5. Coordenadas atômicas utilizadas na célula unitária com tratamento térmico de 500 ° C por 2h.....	48
Tabela 4.6. Coordenadas atômicas utilizadas na célula unitária com COD-CIF 235272	48

Tabela 4.7. Coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , b^* , ΔE^* , C^* e H^*), valores RGB, códigos HEX e nomes de núcleos dos cristais de $NiWO_4$ sintetizados pelo método de coprecipitação e tratamento hidrotérmico.....	58
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

χ^2 - Fator de ajuste;

CIF- Arquivo de Informações Cristalográficas;

DRX- Difração de raios X;

DSC - Differential Scanning Calorimetry (varredura diferencial de calorimetria)

DTGA – Derivada Termogravimétrica

e- - Elétron;

eV- Elétron-volt

E_{BG} - Energia de banda proibida (*band gap*);

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*;

IUPAC- *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada);

N₂ - Nitrogênio

NiWO₄- Tungstato de níquel;

pH- Potencial hidrogeniônico;

R_B - Fator de Bragg;

R_{exp} - Fator de perfil ponderado esperado;

R_p - Fator de perfil;

R_{wp} - Fator de perfil ponderado;

TGA – Termogravimetria

UV-Vis - Espectroscopia de Ultravioleta Visível;

°C - Graus Celsius;

2 θ - Ângulo de Bragg.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos	14
CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 Materiais cerâmicos.....	18
2.2.1 <i>Materiais cerâmicos avançados</i>	19
2.2 Tungstos metálicos.....	20
2.2.1 <i>Características gerais</i>	20
2.2.2 <i>Estrutura</i>	21
2.3 Tungstato de níquel – NiWO ₄	23
2.3.1 <i>Características gerais</i>	23
2.3.2 <i>Estrutura</i>	23
2.3.3 <i>Propriedades e aplicações</i>	25
2.4 Rotas de síntese para obtenção de NiWO ₄	26
2.4.1 <i>Coprecipitação</i>	26
2.4.2 <i>Método hidrotermal</i>	27
2.5 Influência da temperatura nas sínteses de materiais nanométricos/cerâmicos avançados.....	29
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	31
3.1 Materiais e Reagentes.....	31
3.2 Síntese dos cristais de NiWO ₄	31
3.3 Caracterizações estruturais e ópticas.....	33
3.3.1 <i>Análises Termogravimétrica e de Varredura diferencial de calorimetria</i>	34
3.3.2 <i>Difração de Raios X</i>	34
3.3.3 <i>Refinamento Rietveld</i>	34
3.3.4 <i>Espectroscopia Raman</i>	35
3.3.5 <i>Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)</i>	37
3.3.6 <i>Análises colorimétricas</i>	37

SUMÁRIO

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.4 Análises Termogravimétrica e de Varredura diferencial de calorimetria.....	38
4.2 Difração de raios X (DRX).....	40
4.3 Refinamento Rietveld e Célula Unitária.....	43
4.4 Espectros Raman.....	49
4.5 Espectroscopia de reflectância difusa (UV-vis).....	52
4.6 Análises colorimétricas.....	54
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	60
REFERÊNCIAS.....	62

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Diversos materiais são estudados em suas diversas formas de sínteses, variações e aplicações. Nos últimos tempos é possível notar o grande destaque, dentro das mais variadas pesquisas, do tungstato de níquel (NiWO_4), o qual faz parte do grupo dos tungstatos. Tungstatos de metal exibem a fórmula geral AWO_4 , onde A é um modificador de rede de cátion divalente ($\text{A}^{2+} = \text{Mn, Fe, Co, Ni ou Cd}$; metais de transição-d). Os tungstatos metálicos do tipo volframita são monoclinicos com o grupo espacial (P2/c), grupo pontual de simetria (C_{2h}^4) e duas unidades de fórmulas moleculares por célula unitária ($\text{Z}=2$) [1,2]. A coordenação química para o formador de rede (W^{6+}) e modificador (A^{2+}) em tungstatos metálicos é idêntica; o formador e o modificador da rede são compostos de grupos de coordenação octaédricos [WO_6] e [AO_6] distorcidos, respectivamente [3].

Para os átomos de tungstênio adotarem uma coordenação octaédrica, formando uma estrutura monoclinica volframita depende do raio iônico do modificador de rede, o raio catiônico sendo menor que 0,77 Å, tais como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+} [4]. Estas nanopartículas de tungstato de metal exibem um gap com transição indireta na faixa de 2,41 eV a 2,95 eV [5], fazendo parte de uma importante família de materiais do ponto de vista tecnológico, por possuírem diversas propriedades e aplicações [6-7].

Os cristais de NiWO_4 exibem uma estrutura eletrônica particular, que permite uma ampla gama de aplicações, como catalisar hidrodessulfurização, uso em catalisadores heterogêneos, a detecção ultrasensível e seletiva de p-xileno de nível sub-ppm e como células fotoanódicas em células eletroquímicas fotovoltaicas [3,5,8]. É possível citar também uma gama de propriedades físico-químicas, como aplicações em áreas como o magnetismo [9], eletrodos de supercapacitores tipo

híbrido [10], eletrocatalisadores ativos para reações de evolução de hidrogênio [11], oxidação de água fotoeletroquímica [12], entre outras.

O NiWO_4 , é um produto barato, não tóxico e ambientalmente um óxido metálico benigno [13], possui características como citadas; propriedades eletroquímicas, natureza favorável ao meio ambiente e maior capacitância específica [14]. Contudo, o material de óxido de níquel puro possui algumas desvantagens de baixa estabilidade e baixa condutividade, pois o óxido de níquel na forma pura tem uma estrutura cúbica e se comporta como um isolante à temperatura ambiente, o que reduz sua condutividade [15]. Por isso, destaca-se, a importância da incorporação de elementos nas sínteses desse tipo de material, elementos do grupo VI como tungstênio, para a melhoria das aplicações e propriedades desses óxidos [16].

As propriedades termodinâmicas do NiWO_4 , mostram que preparar esse material a temperatura ambiente usando sais precursores e/ou solventes não é fácil, os cristais exibem altas temperaturas de fusão de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ [17-18]. Por conta da alta temperatura de cristalização para o hidrotermal ($180\text{ }^\circ\text{C}$ para 12h) [19], o produto que forma o precipitado de NiWO_4 é amorfo, que requer um pós-tratamento térmico $\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$ em torno de no mínimo 1 hora [20-21]. Pode-se destacar o uso da rota de síntese de coprecipitação, pois é uma rota simples, rápida e um método químico suave. Existem diversas vantagens como; baixa temperatura de calcinação, baixo custo, e acima de tudo, não requer condições especiais de operação [22]. Esta técnica é provavelmente a mais usada para preparar pós nanométricos [23-24].

Modificações das propriedades desejadas podem ser alcançada através de aplicação de vários métodos e diferentes etapas. Em particular, os métodos de coprecipitação e precursor polimérico envolvem a mistura de diferentes reagentes químicos em um meio aquoso, a fim de obter o óxido composto na estequiometria desejada [25,26,27]. Portanto, no presente trabalho, são investigadas e relatadas as principais características dos nanocristais de NiWO_4 tratados termicamente a 100, 200, 300, 400, 500, 690 e $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, obtidos por método de coprecipitação e tratamento hidrotermal; e como essa variação de temperatura influencia a formação do material, são relatadas características estruturais e ópticas. É apresentado um estudo relacionado a variação de temperatura de calcinação deste material através de Difração de Raios X (DRX) experimental e teórico, Refinamento Rietveld,

Espectroscopia Raman, Análises de *TGA/DTGA* e *DSC*, Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e Análises colorimétricas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Investigar as principais características dos nanocristais de NiWO_4 , tratados termicamente variando de 100 a 750 °C, obtidos por método de coprecipitação e tratamento hidrotermal, através de características estruturais e ópticas; e como essa variação de temperatura influencia a formação do material.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanocristais de tungstato de níquel (NiWO_4) pelo método de coprecipitação;
- Variar as temperaturas de tratamento térmico dos nanocristais de NiWO_4 em: 100, 200, 300, 400, 500, 690 e 750 °C;
- Caracterizar e investigar as propriedades estruturais e ópticas do NiWO_4 ;
- Analisar a relação da variação de temperatura na síntese com a formação dos nanocristais de NiWO_4 ;
- Otimizar as condições reacionais para obtenção dos nanocristais de NiWO_4 , contribuindo para o desenvolvimento da síntese e suas variações.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos são normalmente compostos de dois ou mais elementos, um deles sendo obrigatoriamente um não-metal, enquanto o outro pode, ou não, pertencer à família dos elementos metálicos. A natureza das ligações químicas existentes nos materiais cerâmicos pode ser tanto iônica quanto covalente, sendo comum a existência de materiais que são formados por esses dois tipos de ligações. De fato, a predominância do caráter iônico das ligações existentes no material irá depender da eletronegatividade dos átomos presentes na estrutura que se analisa [28, 29].

Devido à natureza de suas ligações químicas, os materiais cerâmicos normalmente são duros, frágeis, possuem elevado ponto de fusão, baixa condutividade térmica e elétrica, alta estabilidade térmica e química, e elevada resistência à compressão. Em razão de suas propriedades, a aplicação de materiais cerâmicos nas mais variadas áreas do conhecimento humano vem crescendo bastante, havendo inclusive casos em que esta é a única classe de material utilizada [30].

As cerâmicas apresentam diversas formas e níveis de classificação. É importante salientar as principais diferenças entre as cerâmicas ditas tradicionais, onde estão incluídas peças de indústrias da construção civil e artefatos domésticos, e as chamadas cerâmicas avançadas ou especiais, onde estão as peças submetidas a rigorosas condições de trabalho, exigindo alto desempenho e propriedades ímpares como alta dureza, alta resistência ao desgaste, inércia química e alto ponto de fusão, entre outras [28-30]. A Tabela 2.1 mostra um resumo das diferenças entre cerâmicas tradicionais e avançadas.

Tabela 2.1. Classificações e características dos tipos de cerâmicas

Parâmetro	TIPOS DE CERÂMICAS	
	Tradicional	Avançada
Matéria-prima	Sintética	Natural
Tamanho de partícula	< 10 µm	0,5 – 1000 µm
Preparação do pó	Altamente controlado	Convencional
Conformação	Altamente controlado	Convencional
Sinterização	Pouca fase vítrea	Considerável fase líquida
Microestrutura	Microscopia eletrônica	Microscopia ótica

Fonte: BARSOUM, 2003.

2.1.1 Materiais cerâmicos avançados

As cerâmicas avançadas são aquelas produzidas a partir de um pó de natureza sintética, de alta pureza e, através do controle rigoroso de todas as etapas do processo, apresentam propriedades destacadas quando comparadas às tradicionais.

As cerâmicas avançadas são aquelas em que os materiais são sintetizados e modificados para aplicação em alta tecnologia que vão desde o uso no setor de eletrônica, no setor automobilístico, na indústria de base e em outros setores industriais. As suas propriedades físicas estão sendo cada vez mais trabalhadas e aprimoradas, tais como propriedades ópticas, elétricas e magnética. Estas características, permitem a obtenção de cerâmicas com fins específicos e com propriedades direcionada a diversos setores tecnológicos. E com os avanços obtidos nos estudos das cerâmicas, sua distinção entre cerâmicas tradicionais e avançadas vão se estreitando, mostrando que as primeiras podem sofrer modificações e aprimoramentos, recebendo benefícios do avanço da tecnologia aplicada as mesmas [31].

Por outro lado, a própria indústria e a pesquisa científica tem aprimorado muito dos materiais cerâmicos tradicionais, como no caso de pigmentos inorgânicos sintéticos e o uso de vermiculita, uma argila mineral, na produção de vidro-cerâmicos de melhor qualidade. Assim, 23 a indústria passa a usá-los em substituição aos pigmentos naturais, procurando sintetizar pigmentos com cores e propriedades

físicas superiores a estes ^[32]. Esses materiais avançados apresentam características individualmente projetadas para servir aplicações específicas de modo a aperfeiçoar um conjunto particular de propriedades requeridas. Muitas dessas cerâmicas técnicas modernas exibem propriedades que nunca foram antes pensadas pelos ceramistas do passado.

O surgimento das cerâmicas avançadas começou com a necessidade de sofisticação e aprimoramento tecnológico dos materiais cerâmicos em diversas áreas. Basicamente, as cerâmicas avançadas e as tradicionais são iguais, podendo ser aplicadas para as mesmas finalidades, porém o número de variáveis envolvidas no processamento é reduzido, a matéria-prima é extremamente pura, em sua maioria sintética e por isso muito cara, o processo é controlado rigorosamente e as caracterizações são técnicas, sofisticadas quando se trata da cerâmica avançada. Na maioria das vezes são utilizadas novas técnicas de conformação, tratamentos específicos de sinterização e requerem extensivos acabamentos e testes antes de serem colocados em uso ^[33].

2.2 Tungstatos metálicos

2.2.1 Características gerais

Os tungstatos são óxidos metálicos com a composição MWO_4 , no qual se destaca o metal tungstênio na forma de óxido e M representa os metais alcalinos, alcalinos-terrosos e os metais de transição, sendo que os metais alcalinos formam tungstatos solúveis, enquanto os metais alcalinos-terrosos e de transição formam tungstatos com baixíssima solubilidade em água, com várias aplicações devido às suas características estruturais, eletrônicas, físicas e químicas ^[34].

Entre os materiais cerâmicos, os tungstatos apresentam diversas propriedades físicas que são aplicadas em diversos setores tecnológicos. Os tungstatos apresentam propriedades fotoluminescentes, destacando-se o tungstato de cálcio que emite luz fluorescente na região azul do espectro visível sob excitação de radiação ultravioleta com baixo comprimento de onda. A fluorescência é uma característica marcante nos tungstatos com estrutura scheelita, entretanto também podemos ver um pouco dessa fluorescência em tungstatos com estrutura volframita como o tungstato de níquel que apresenta picos de emissão na região violeta-azul do espectro visível sob excitação de radiação ultravioleta em 325 nm. A maioria dos

tungstato metálico emite na região azul do espectro visível e a intensidade da emissão é controlada pelo número de transferência de cargas e pelos defeitos na superfície do material [35].

Das propriedades ópticas do tungstato, além da fotoluminescência, temos a cor que é conferida pelo metal bivalente, devido as transições eletrônicas dos orbitais d do metal bivalente sobre ação dos átomos de oxigênio no octaedro $[Me_xO_{6-12+x}]$. Dessa forma, os tungstatos podem ser usados como pigmentos inorgânicos, apresentando cores vivas e confiáveis para uso em 26 pinturas, em revestimento de peças cerâmicas e também em vidros. E além disso temos a possibilidade de obter partículas finíssimas, de ordem nanométrica, que aumentam as possibilidades de uso dos tungstatos como pigmentos [36].

2.2.2 Estruturas

Os tungstatos metálicos podem apresentar duas estruturas poliedrais distintas conforme o tamanho do raio iônico do cátion divalente que é o modificador da rede cristalina. Assim, para cátions com raios atômicos maiores que 0,99 Å os átomos de tungstênio adotam um número de coordenação igual a 4, $[WO_4]$, ou seja, com estrutura tetraédrica e como exemplo, temos os cátions de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+} . E quando o cátion tiver o raio iônico menor que 0,77 Å, o tungstênio adota uma coordenação octaédrica, $[WO_6]$, e como exemplos temos os cátions de Ni^{2+} , Fe^{2+} e outros metais que apresentam raios menores [37].

Aos tungstatos com estrutura tetraédrica é dado o nome de estrutura scheelita cuja origem vem do minério que é composto por tungstato de cálcio, $CaWO_4$. E aos tungstatos com estrutura octaédrica são denominados de estrutura volframita que vem do minério com o mesmo nome que é composto por tungstato de Ferro e Mn $(Fe, Mn)WO_4$. Os tungstatos que apresentam estrutura volframita, normalmente se cristalizam com estrutura cristalina monoclinica, enquanto os tungstatos com estrutura scheelita se cristalizam com estrutura cristalina tetragonal. Essas estruturas podem sofrer modificações sob altas pressões, onde conforme a pressão aplicada poderemos ter mudanças de fase, como exemplo o tungstato de manganês, $MnWO_4$, que apresenta a fase dominante volframita sob pressão ambiente, 24 enquanto sob altas pressões sofre modificações na sua estrutura cristalina assumindo a forma triclinica [33].

Como já dito anteriormente as duas estruturas principais dos tungstatos são a volframita e a schelita, apresentam um grupo espacial ($P2/c$), e possuem um grupo espacial ($I41/a$), respectivamente. Exemplos destas estruturas incluem o $NiWO_4$ (volframita) 15 com clusters octaédricos para o Ni e para o W. Dentre as vantagens das matrizes de tungstato em diversas áreas, destaca-se sua alta estabilidade química, alto coeficiente de absorção de raios X e alta geração de luz. Além disso, tungstatos possuem baixa energia de fônons que pode minimizar as perdas de energia devido as transições não radiativas aumentando desta forma a eficiência quântica [38].

Sendo assim, muitas propriedades são bastante similares a da estrutura volframita, como podemos ver e distinguir na Figura 1 - Representação do poliedro de coordenação para o átomo central no sistema cúbico. (a) Número de coordenação 6 - octaédrica, (b) Número de coordenação 4 – tetraédrica. As estruturas tetraédrica e octaédrica são as mais comuns para os tungstatos. No entanto, outras estruturas cristalinas são assumidas pelos tungstatos, que dependendo do raio iônico do metal bivalente [37, 39].

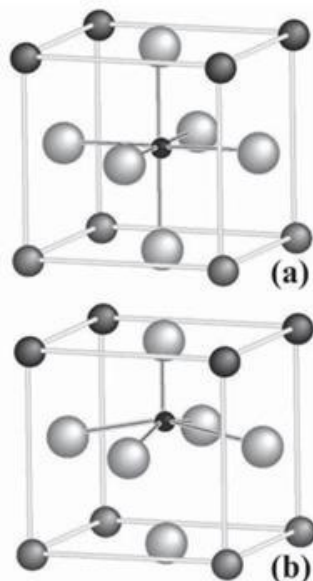


Figura 2.1. Representação do poliedro de coordenação para o átomo central no sistema cúbico

Fonte: LUCENA et al., 2004.

2.3 Tungstato de níquel – NiWO₄

2.3.1 Características gerais

Os tungstatos com estrutura monoclitica do tipo volframita como em especial o tungstato de níquel (NiWO₄) são exemplos de materiais semicondutores com propriedades ópticas ativas como, por exemplo, propriedades fotoluminescentes, propriedades fotocatalíticas, eletroluminescentes. Dentre esses tungstatos, NiWO₄, CoWO₄ e Bi₂WO₆ ganharam considerável atenção devido às excelentes atividades farádicas e, portanto, capacidade de armazenamento de energia [40, 41, 42].

Os óxidos/hidróxidos de metais de transição como NiO, Ni(OH)₂, Co₃O₄ são materiais de eletrodos farádicos comumente empregados devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade e alta capacidade específica [43, 44, 45]. Óxidos metálicos binários NiCo₂O₄, ZnCo₂O₄, CdMn₂O₄ e os materiais de eletrodo de hidróxido relacionados são relatados para oferecer maior capacitância farádica em relação ao óxido monometálico como consequência das contribuições farádicas sinérgicas de ambos os elementos metálicos [46, 47, 48].

As estratégias de síntese do MWO₄ incluem principalmente o método hidrotérmico, coprecipitação, método solvotérmico, deposição eletroquímica, síntese mediada por microemulsão e outros métodos. Por reação de co-precipitação, foram preparados NiWO₄ esféricos compostos de nanocristais. Além disso, nanocristais de NiWO₄, podem ser facilmente colhidos por rota hidrotermal. Diferentes morfologias de NiWO₄ podem ser preparadas em vários substratos [49, 50, 51, 52].

2.3.2 Estrutura

Os cristais de NiWO₄, bem como os tungstatos metálicos, exibem uma fórmula geral (AWO₄), onde A são cátions bivalentes (A²⁺ = Mn, Fe, Co, Zn ou Cd; metais de transição-d) designados como modificadores de rede. Sua estrutura eletrônica é monoclinica do tipo volframita com grupo espacial *P2/c*, grupo pontual de simetria (*C_{2h}²*) e duas unidades de fórmula molecular por célula unitária (*Z* = 2).

Todos estes tungstatos apresentam a mesma coordenação química para o formador de rede (W⁶⁺) e modificadores de rede (A²⁺), que são compostos por clusters octaédricos [WO₆] e [AO₆] distorcidos [53, 54, 55], como pode ser visto na Figura 2.2.

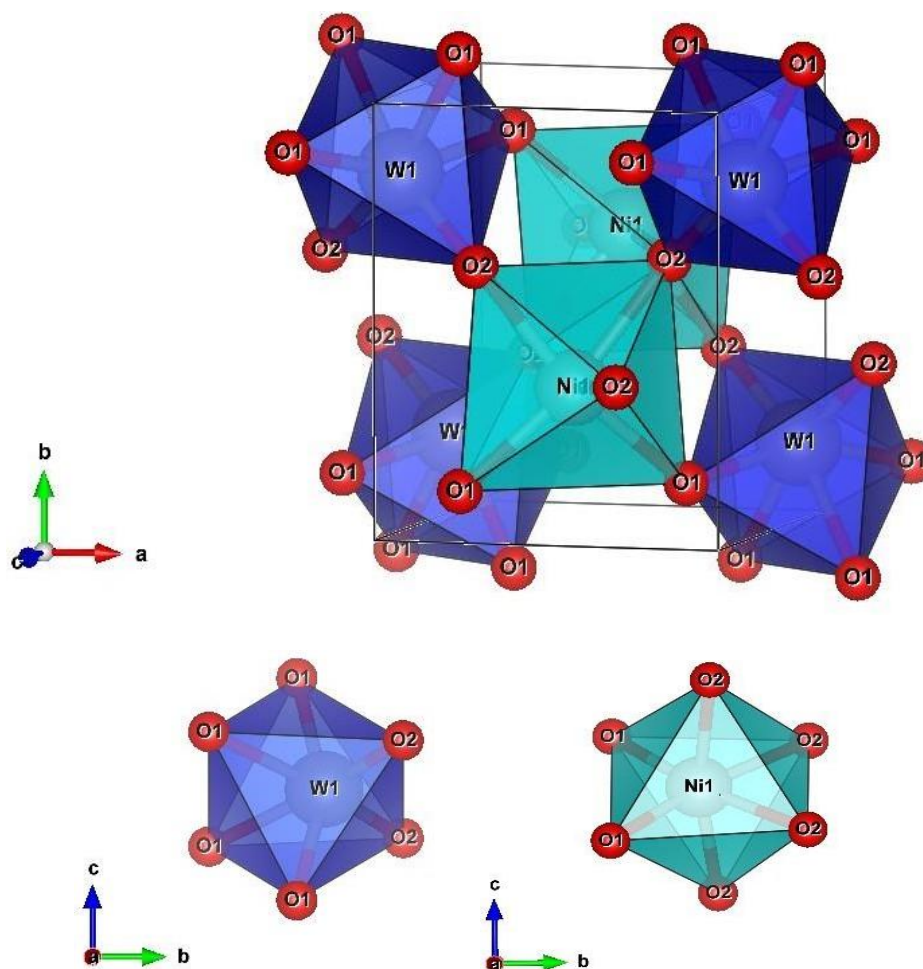


Figura 2.2. Representação da célula unitária dos cristais de NiWO₄ e seus respectivos clusters octaédricos [WO₆] e [NiO₆]

Fonte: Autor, 2022.

A estrutura dos cristais do NiWO₄ exibe grupos octaédricos com ligações interatômicas dos tipos O-Ni-O e O-W-O que estão ordenadas na parte externa da célula unitária. Nesta célula unitária, ambos os átomos de Ni e W são coordenados por seis átomos de O, formando grupos de coordenação [NiO₆] e [WO₆] com configuração octaédrica distorcida que são poliedros com 6 vértices, 8 faces e 12 arestas. Em cada tipo de cristal, obtido em diferentes tipos de síntese, podem ser exibidas características particulares em relação a diferenças nos ângulos de ligação (O-Ni-O) e (O-W-O). Conforme demonstrado pela literatura o NiWO₄ possui boas propriedades luminescentes [56, 57, 58].

2.3.3 Propriedades e aplicações

Das principais propriedades dos tungstatos as que mais chamam atenção dos pesquisadores são fotoluminescência e fotocatalise. A fotocatalise vem sendo utilizada no processo de degradação de corantes sintéticos liberados nos rios na forma de resíduos orgânicos oriundos de atividades industriais [59].

Diferentes setores da atividade industrial ou agrícola produzem grandes quantidades de resíduos tóxicos ou ricos em atividades microbianas. Em atividades agrícolas, uma das maiores preocupações é a contaminação de águas utilizadas nessas atividades. Há uma grande quantidade de fertilizantes e agrotóxicos sendo constantemente eliminados durante o desenvolvimento de culturas agrícolas. O NiWO_4 é utilizado como fotocatalisador de diversos poluentes orgânicos, especialmente corantes orgânicos oriundos de atividades industriais despejados na forma de efluentes em rios e lagos [60].

Em relação às propriedades termodinâmicas da fase NiWO_4 , a literatura explicou que estes cristais apresentam altas temperaturas de fusão em torno de $1390\text{ }^\circ\text{C} \sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ [61, 62]. Em geral, a preparação desta fase pura à temperatura ambiente usando diferentes sais precursores e/ou solventes não é fácil ou possível devido a sua alta temperatura de cristalização sob condições hidrotérmicas em torno de $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas e sob condições normais de temperatura ($25\text{ }^\circ\text{C}$) e pressão (1 atm) ocorrer a precipitação do NiWO_4 amorfo, que é necessário um tratamento térmico a temperaturas acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por no mínimo 2h [63].

As propriedades ópticas deste sal de níquel estão diretamente relacionadas aos íons aniônicos (WO_6^{2-}) bem como as irregularidades superficiais apresentadas na estrutura do próprio cristal. Tem sido relatado que as principais bandas de absorção dos cristais do tipo volframita de estrutura AWO_4 ($A = \text{Fe, Ni, Mn, Cd, Mg, Zn}$) apareceu na gama de $450\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ [64]. As bandas de absorção de estruturas como WO_2 , entidade presente nos grupos W_2O_8 , podem aparecer entre 876 e 820 cm^{-1} . Bandas de absorção entre 705 e 637 cm^{-1} são típicas de alongamentos assimétricos da espécie W_2O_2 . Bandas que confirmam a formação de produto NiWO_4 cristalizado [65].

Os sais de NiWO_4 apresentam importantes propriedades electrocrômicas, alta estabilidade estrutural e boas propriedades fotocatalíticas. Esta última tem surgido com uma das principais opções no processo de degradação de corantes orgânicos

oriundos de indústrias têxteis, de papéis e curtumes que apresentam alta atividade carcinogênica [66]. Na literatura observaram-se propriedades físico-químicas e aplicabilidades muito boas em diferentes campos, como degradação magnética, eletrodos supercapacitores, eletrocatalisadores ativos para reação de evolução de hidrogênio, fotoluminescência (PL), entre outras [67, 68, 69].

2.4 Rotas de síntese para obtenção de NiWO₄

Neste trabalho foram utilizadas duas rotas de síntese para obtenção dos nanocristais de NiWO₄: coprecipitação seguida de tratamento hidrotermal convencional, as quais são especificadas, destacadas as principais características, parâmetros e vantagens de uso abaixo.

2.4.1 Coprecipitação

O termo coprecipitação, refere-se a uma contaminação do precipitado por cátions indesejáveis que na maioria das vezes são solúveis nas condições da precipitação dos mesmos de interesse. A coprecipitação também pode ser utilizada para designar o método de preparação de pós-precursores, cuja solução que contém a mistura de cátions é condicionada de modo a precipitarem juntos [70].

A coprecipitação é um importante método de separação/pré-concentração para metais traços devido a sua simplicidade, baixo consumo de solvente e alto fator de pré-concentração. Além disso, diversos analitos podem ser separados e pré-concentrados em uma única etapa da matriz utilizando diferentes coprecipitantes, orgânicos ou inorgânicos [71, 72, 73, 74].

O método de coprecipitação é baseado em misturar cátions e ânions em proporções que excedam o produto de solubilidade, dessa forma ocorre uma mudança no pH da solução, aquosa ou não, quando o ânion responsável pela formação do sal insolúvel é adicionado. Nesse momento, ocorre a precipitação. Durante esse processo, a fase da nucleação ocorre e predomina, um grande número de pequenas partículas é produzido [75, 76].

A coprecipitação é um método de síntese que corresponde ao processo pelas quais substâncias solúveis se incorporam aos precipitados durante sua formação. Esse processo pode ocorrer de três maneiras distintas [77, 78]. Cada tipo de síntese determina o tamanho, a forma e a uniformidade das partículas [79].

Tabela 2.2. Formas de incorporação aos precipitados no método de coprecipitação

Formas de incorporação aos precipitados
<p>Coprecipitação por adsorção superficial</p> <p>A adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface. Dessa forma, o precipitado tende a arrastar consigo substâncias estranhas. Para resolver este problema faz-se a precipitação em meio de excesso de sais de amônio</p>
<p>Coprecipitação por oclusão</p> <p>A oclusão é a obstrução momentânea de uma abertura. Portanto, uma substância adsorvida fica fisicamente presa dentro do cristal a medida que cresce. Dessa forma, a coprecipitação pode ocorrer por íons da rede cristalina ou pela água nas fendas de imperfeição do cristal formado</p>
<p>Coprecipitação por inclusão</p> <p>Ocorre quando a substância ocupa um local de rede na estrutura de cristal do transportador, resultando em um defeito cristalográfico, mas não estrutural. Isto pode acontecer quando o raio iônico e a carga da impureza são semelhantes aos do transportador</p>

Fonte: KOLTHOFF, 1932, BLANEY, 2007.

2.4.2 Método hidrotermal

Síntese hidrotérmica refere-se à utilização de reações químicas que são realizadas em uma autoclave, que é mantida acima da temperatura ambiente e pressão para sintetizar um produto. Processos de sínteses hidrotérmicas seguem um mecanismo de dissolução / precipitação, onde a força motriz para o processo é a diferença de solubilidade de pelo menos um reagente solúvel e o produto insolúvel [80].

Tabela 2.3. Parâmetros importantes na síntese de método hidrotermal

Os parâmetros importantes na síntese hidrotérmica
<ul style="list-style-type: none">▪ Concentração do mineralizador;<ul style="list-style-type: none">▪ Tempo de reação;▪ Temperatura;▪ Composição dos óxidos alvo.
Fonte: SHAON et al., 2012.

O método hidrotérmico é amplamente utilizado para síntese de materiais cristalinos. Este processo de cristalização ocorre a temperaturas elevadas no meio aquoso. A maioria das fases cristalinas que se obtém em condições hidrotermais, sob pressão autógena, é metaestável. Se o tempo de cristalização não for suficiente para a formação dos cristais, muitas fases cristalinas desaparecem e se formam outras de estabilidade relativa. Pela identificação e escolha de bons parâmetros na síntese hidrotermal é possível obter uma determinada fase com alto grau de cristalinidade [81].

Tabela 2.4. Fatores que influenciam a formação de cristais em método hidrotermal

Os principais fatores que influenciam a formação de cristais
<ul style="list-style-type: none">▪ Composição do gel;<ul style="list-style-type: none">▪ pH;▪ Temperatura;▪ Tempo de cristalização.
Fonte: MONTAZERI et al., 2010.

Entre as várias técnicas de processamento de material, a síntese hidrotermal apresenta um baixo consumo de energia, método de fabricação benigno para o meio ambiente, capaz de produzir pós homogêneos, com maior grau de cristalinidade e um melhor controle sobre o tamanho e a forma [82].

O importante da síntese hidrotérmica é que a pureza dos pós sintetizados hidrotermicamente excede significativamente o grau de pureza dos materiais de partida, isso porque a cristalização hidrotermal é um processo de auto-purificação,

durante o qual o crescimento de cristais/cristalitos tendem a rejeitar as impurezas presentes no ambiente de crescimento [83].

2.5 Influência da temperatura nas propriedades de materiais nanométricos/cerâmicos avançados

O aumento da temperatura geralmente gera materiais com maiores comprimentos, maior grau de organização e cristalinidade. A temperatura também é um fator muito importante na determinação da morfologia geral do produto. Esse parâmetro é tão eficaz na formação, quanto a concentração alcalina no meio reacional [84].

Dos métodos de síntese, reações no estado sólido, é o mais utilizado na indústria por ser um processo considerado simples e um dos mais barato. O método consiste na mistura de óxidos e posterior tratamento térmico (calcinação). Este método apresenta problemas na produção de materiais nanométricos, além do fato dos processos de difusão entre os óxidos serem lentos, necessitando elevadas temperaturas que aumentam o custo final na produção do pigmento. Desta forma, há necessidade de adicionar novas substâncias, mineralizadores, para abaixar a temperatura. E os pós obtidos precisam passar por processo de moagem para diminuir o tamanho das partículas [85].

A velocidade de formação do material é controlada por alguns fatores. Sendo o primeiro a temperatura, conforme citado anteriormente, que é um fator que está diretamente relacionado a cinética da reação. Assim, quanto maior a temperatura maior a velocidade da reação. Um outro fator é o tamanho das partículas que quanto menor mais rápida será a velocidade de reação. Sendo um fator que envolve o raio das partículas individuais e a variação do tamanho médio destes no pigmento. E o terceiro fator está relacionado ao grau de contato das partículas. Por não ser tão homogêneo a velocidade de reação dependerá do contato inicial entre os reagentes, dependendo assim de como foram inicialmente misturados [86].

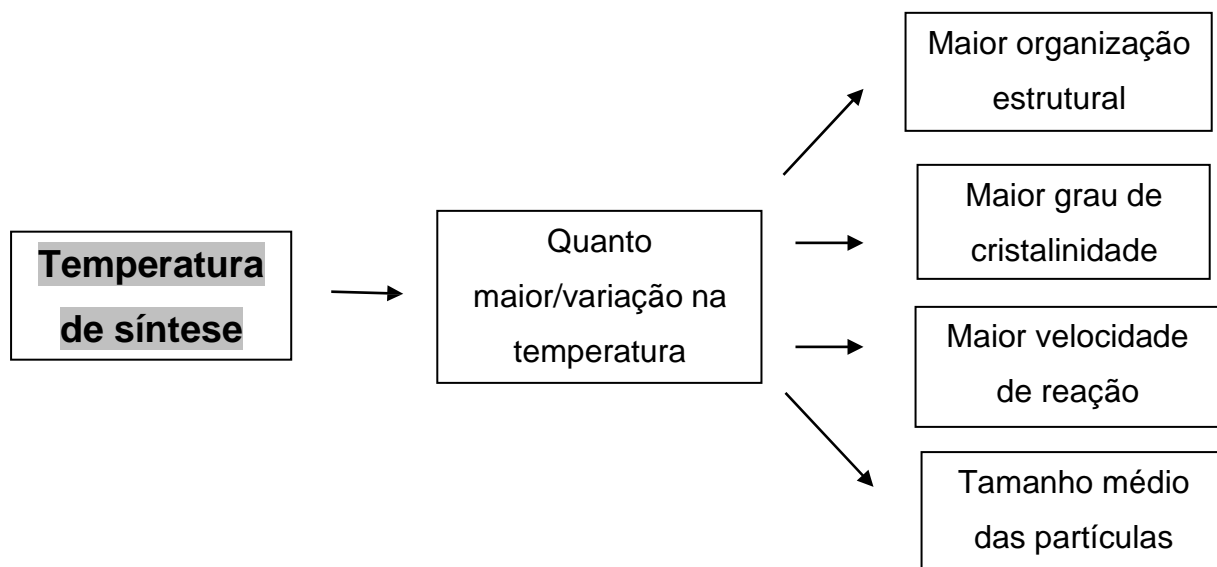


Figura 2.3. Fluxograma com influências da temperatura nas sínteses de materiais nanométricos

Fonte: Autor, 2022.

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

Na Tabela 3.1, são apresentados os reagentes e suas respectivas massas utilizadas na síntese dos cristais de tungstato de níquel, além de sua origem e grau de pureza. Os demais materiais utilizados, são descritos no tópico 3.2 na descrição completa da síntese.

Tabela 3.1 – Massa, grau de pureza e origem dos reagentes utilizados na síntese dos cristais de NiWO₄

Reagentes	Massas	Grau de pureza/Origem
Nitrato de níquel (II) Hexahidratado [Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O]	0,59349 g	99,0% Sigma-Aldrich
Tungstato de sódio di-hidratado (Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O)	0,66636 g	98,0% Sigma-Aldrich

Fonte: Autor, 2022.

3.2 Síntese dos cristais de NiWO₄

A síntese do NiWO₄ se deu pelo método de coprecipitação seguida de tratamento hidrotermal. Os percussores utilizados foram 2×10^{-3} mol de nitrato de níquel (II) [Ni(NO₃)₂ · 6H₂O] e 2×10^{-3} mol de tungstato de sódio (VI) di-hidratado (Na₂WO₄ · 2H₂O); os quais foram separadamente colocados em dois tubos de plástico do tipo Falcon, com capacidade de 50 mL e dissolvidos em 50 mL de água deionizada. Em seguida, as soluções de ambos os materiais foram transferidas dos tubos Falcon para um béquer de 250 mL e sonicados por 10 minutos. Após 48 horas em repouso, formou-se o precipitado verde que foi centrifugado e lavado cerca de 15

vezes com água deionizada, para retirada dos contra íons presentes. O precipitado obtido foi transferido para um recipiente de teflon, colocado em uma autoclave de aço inoxidável e hidrotermalizado em estufa a 180°C por 12 horas, logo após seco a 100 °C por 6 horas. Por fim, o material passou por o tratamento térmico variando a temperatura de 100 a 750 °C, as quais estão especificadas na Tabela 3.2, por 2h (10°/min) em um forno tipo mufla sem fluxo de ar [21, 87].

Tabela 3.2. Temperaturas utilizadas no tratamento térmico dos cristais de NiWO₄ por 2h

Temperatura (°C)
100 °C
200 °C
300 °C
400 °C
500 °C
690 °C
750 °C

Fonte: Autor, 2022.

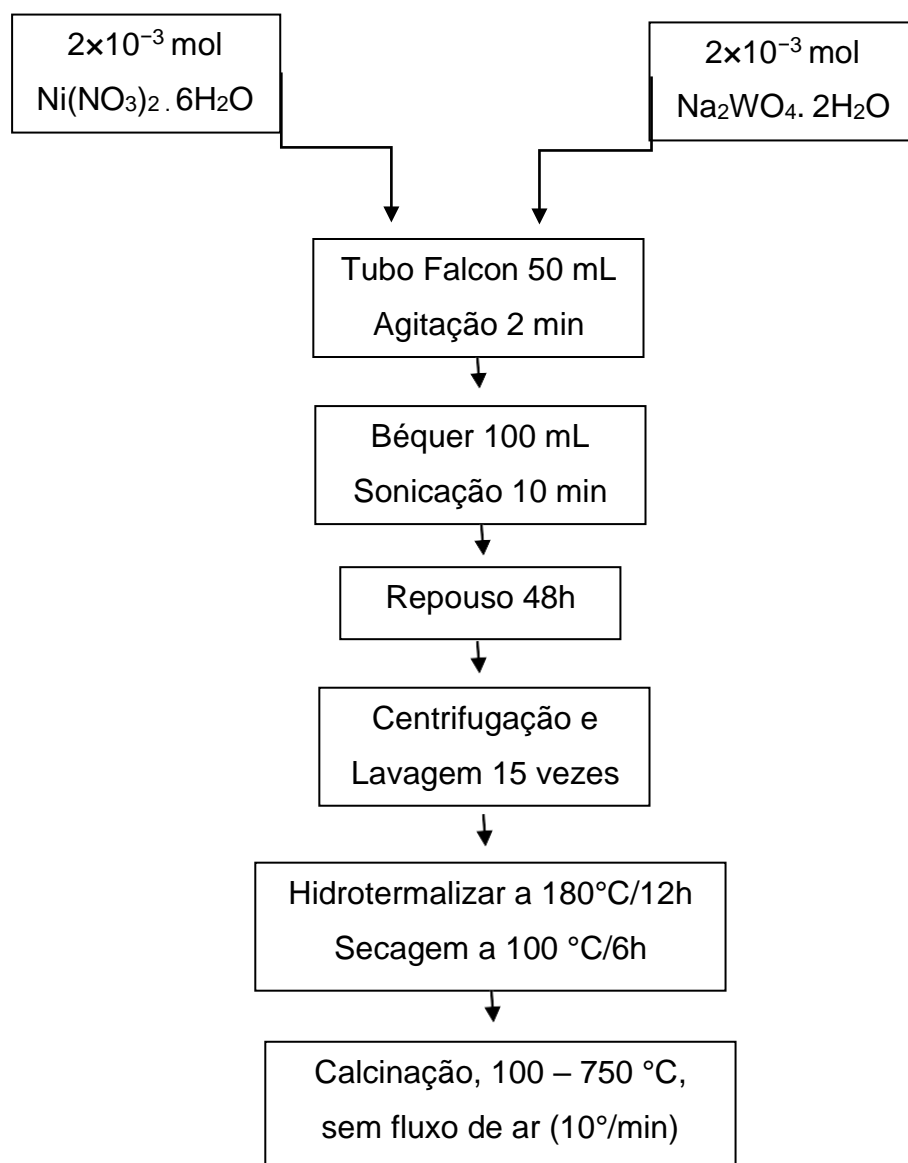


Figura 3.2. Fluxograma geral da síntese de NiWO₄

Fonte: Autor, 2022.

3.3 Caracterizações estruturais e ópticas

As amostras obtidas foram caracterizadas estruturalmente utilizando as técnicas de difração de raios X, refinamento Rietveld, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta e visível e análises colorimétricas a fim de requer conhecimento sobre diversas propriedades do material.

3.3.1 Análises Termogravimétrica e de Varredura diferencial de calorimetria

As análises termogravimétricas de NiWO_4 foram realizadas com uma variação de aquecimento de 25 a 900 °C, a 10 °C min^{-1} , sob atmosfera de gás nitrogênio (N_2). As curvas foram obtidas em um analisador termogravimétrico modelo TGA-50 (Shimadzu) e plotadas com porcentagem de massa (%) vs temperatura (°C).

As análises de varredura diferencial de calorimetria foram realizadas com uma variação de aquecimento de 25 a 600 °C, a 10 °C min^{-1} , sob atmosfera de gás N_2 . As curvas foram obtidas em um DSC-60 (Shimadzu) e plotadas com variação de fluxo de calor (mW) vs temperatura (°C).

3.3.2 Difração de raios X

A evolução estrutural e as fases cristalinas presentes na organização das amostras foram determinadas por intermédio da técnica de difração de raios X (DRX), usando um difratômetro de raios-X LabX XRD-6000 (Shimadzu, Japão) operando com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), ângulo de difração incidente de 2θ variando de 10° a 110° e varredura passo 0,02°/min. Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com as fichas do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) de cartão n° 235272.

3.3.3 Refinamento Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X ou nêutrons, permitindo a obtenção de valores refinados para os parâmetros de estrutura cristalina de certo material utilizando dados coletados de difração. Assim, o difratograma de cada amostra é obtido utilizando-se de uma rotina mais longa, num processo de varredura passo a passo com incremento de $\Delta 2\theta$, no qual o tamanho do passo é tipicamente da ordem de 0,01°.

O Refinamento Rietveld foi realizado utilizando o software Fullprof Suite 2K versão 7.40 e a Célula Unitária foi modelada usando o sistema de visualização para software de análise eletrônica e estrutural (VESTA) versão 3.4.8 para Windows 7-64 bits. A partir do difratograma obtido, estas estruturas são refinadas de tal maneira

que o difratograma calculado se aproxime de melhor maneira do difratograma observado.

3.3.4 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro Jobin Yvon/Horiba Raman, modelo T64000, equipado com um microscópio Olympus, modelo BX41, e uma objetiva de longa distância de trabalho 20x (20x LWD). A amostra foi colocada e pressionada sobre uma lâmina de safira de 3 mm. A lâmina com a amostra foi cuidadosamente posicionada dentro da câmara de temperatura do Linkam, modelo TS1200, cujo controle de temperatura era garantido pelo controlador T95. A amostra foi excitada por um laser verde ($\lambda = 532$ nm, potência na posição da amostra ~ 10 mW) e o sinal Raman detectado por um CCD (Charge-Coupled Device) resfriado com nitrogênio líquido. As medições foram realizadas com o ponto laser na mesma posição na superfície da amostra. Cada medição teve duração total de 4 minutos e foi realizada na região entre 70 e 1150 cm^{-1} . O intervalo de temperatura entre uma medição e outra foi de 20 °C, garantindo 90s de estabilização da temperatura antes de cada medição.

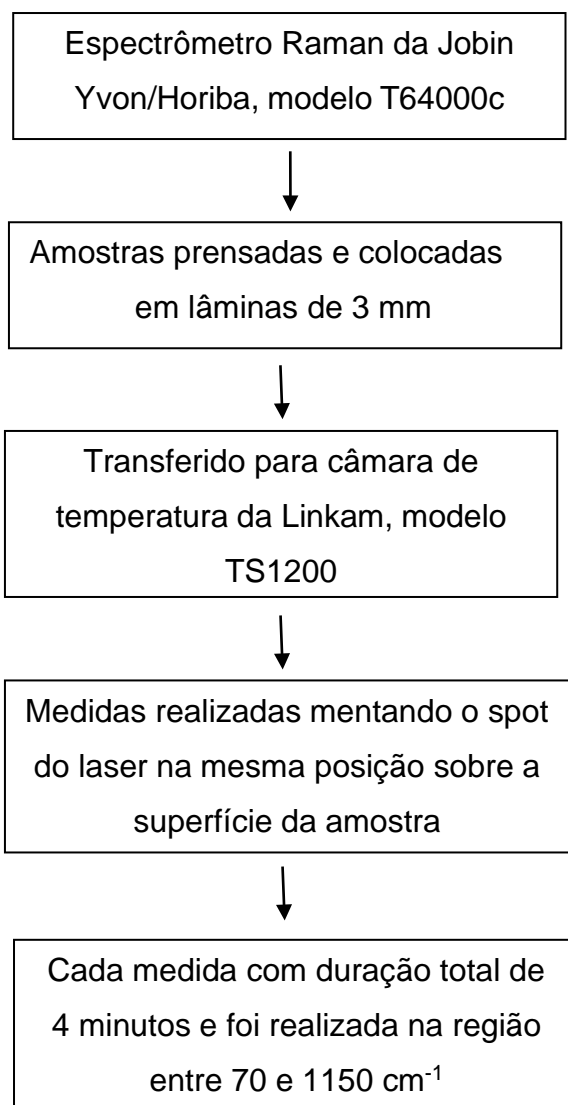


Figura 3.3. Fluxograma geral da análise de Raman com variação de temperatura dos cristais de NiWO_4

Fonte: Autor, 2022.

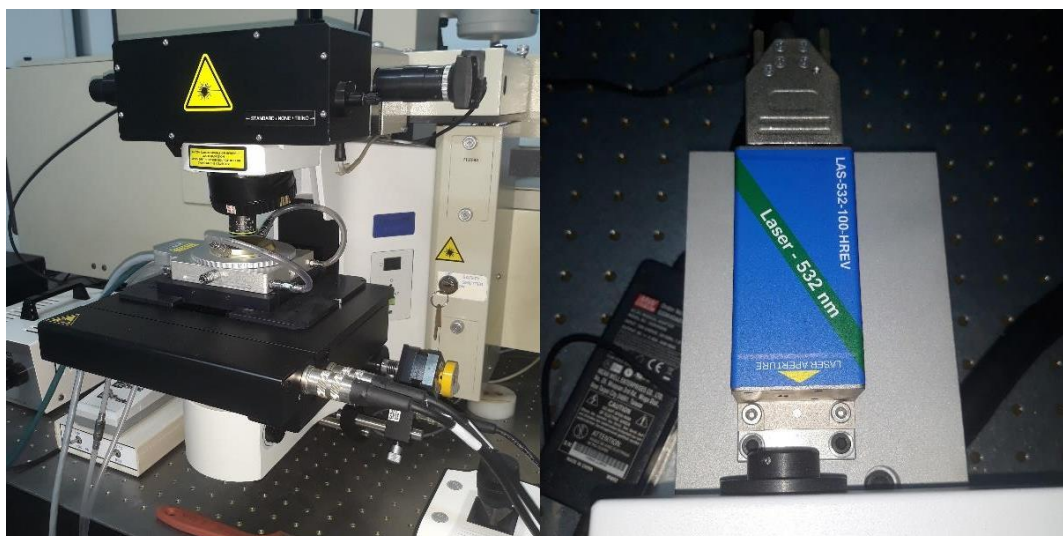


Figura 3.4. Imagens do equipamento utilizado nas análises Raman com variação de temperatura para os cristais de NiWO_4

Fonte: Autores, 2022.

3.3.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos cristais de NiWO_4 foram realizadas através das medições de espectroscopia utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, programado para o modelo de refletância difusa e utilizando um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm, com velocidade de varredura 600 nm/min.

3.3.6 Análises colorimétricas

As cores dos cristais de NiWO_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^*a^*b no espaço de cores CIELAB definido pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) em 1976.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises Termogravimétrica e de Varredura diferencial de calorimetria

A análise termogravimétrica (*TGA*) é uma técnica analítica bastante utilizada para observar a decomposição térmica e a cinética do processo de pirólise de materiais. A Figura 4.1 mostra as curvas *TGA/DTGA* dos cristais de NiWO_4 . A amostra foi aquecida da temperatura ambiente de 25 °C até 750 °C. As curvas para o NiWO_4 mostram duas etapas de perda percentual de massa. A amostra sofre uma perda de massa de cerca de 2% na faixa de temperatura de 50 a 150 °C, atribuída à desidratação do material e gases absorvidos pela superfície [88, 89].

Entre a faixa de temperatura de 500 a 600 °C é possível notar uma perda de massa de cerca de 1%, a qual se relaciona com a variação sofrida pelo material nessa temperatura de síntese (500°C), confirmadas pelas análises de DRX e Raman. Acima de 600 °C, o perfil atinge um platô. Nanopartículas de NiWO_4 são termicamente estáveis e geralmente não sofrem perda de massa na faixa de temperatura 440–870 °C [88, 89].

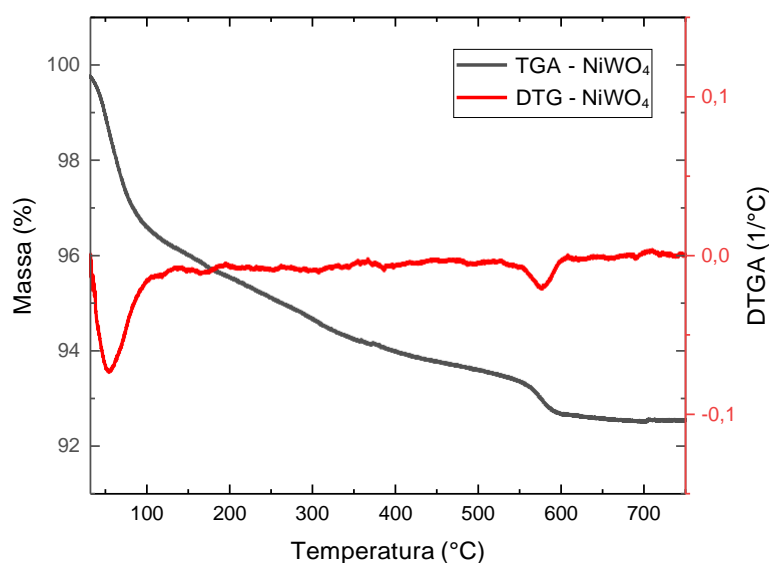


Figura 4.1. Análise Termogravimétrica (*TGA*) e análise Termogravimétrica Diferencial (*DTGA*) dos cristais de NiWO_4

A análise de varredura diferencial de calorimetria é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor na substância e referência são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura programada. A Figura 4.2 mostra a curva de análise de varredura diferencial de calorimetria da amostra de NiWO_4 , a qual foi aquecida a temperatura ambiente de 25 °C até 600 °C. É possível notar três eventos bem definidos na curva apresentada, sendo o primeiro deles um pico endotérmico em torno da faixa da temperatura de 50 a 150 °C, detectado também nas curvas de *TGA/DTGA*, esse evento é relacionado a perda de massa do material a qual é atribuída a saída de água do mesmo [88].

O segundo evento é um pico de características exotérmica em torno da temperatura de 250 °C, porém não havendo perda de massa do material. O terceiro e último evento ocorrido na amostra é de característica exotérmica, em torno da faixa de temperatura de 500 a 600 °C, neste evento existe a perda de massa do material, a qual também é possível ser vista nas curvas de *TGA/DTGA* presentes na Figura 4.7.

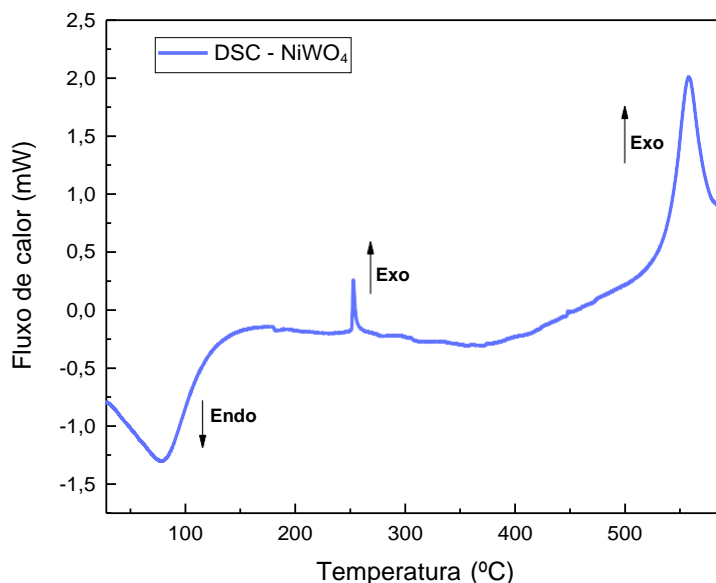


Figura 4.2. Curva de análise de varredura diferencial de calorimetria (*DSC*) dos cristais de NiWO₄

Através das curvas de *TGA/DTGA* e *DCS*, é possível observar uma variação ocorrida na mesma faixa de temperatura (500-600 °C) das caracterizações estruturais do NiWO₄ que podem ser comprovadas nos resultados de DRX, Refinamento Rietveld e espectros Raman apresentados posteriormente, os quais concordam com a variação e crescimento preferencial parcial sofridos pelos cristais de NiWO₄ na temperatura de tratamento térmico de 500 °C, observados nos resultados de DRX e DRX Teórico a seguir.

4.2 Difração de Raios X (DRX)

Através do DRX, o grau de ordem e desordem estrutural, periodicidade de uma rede cristalina em materiais pode ser observado [90-91]. Na Figura 4.3, estão apresentados os difratogramas de raios-X dos cristais de NiWO₄, os quais passaram por tratamento térmico a 100, 200, 300, 400, 500, 690 e 750 °C por 2h, respectivamente.

Verifica-se que, independentemente da temperatura de tratamento térmico, todos os difratogramas exibidos na Figura 4.3 apresentam picos de difração em

posições que estão de acordo com a estrutura esperada para o NiWO_4 , i.e., monoclinica do tipo volframita. De acordo com a literatura, os picos localizados possivelmente em torno de 30,8, 36,6, 41,8, 46,6, 54,6, 57,3 e 65,8 2θ ($^\circ$) podem ser atribuídos a reflexões nos seguintes planos cristalográficos (111), (002), (102), (211), (202), (212) e (311), respectivamente. O material sintetizado foi, portanto, indexado a carta cristalográfica (ICSD) n $^\circ$ 235272 [21, 92-93].

O aumento da temperatura do tratamento térmico para as amostras de NiWO_4 promoveu um gradual aumento de cristalinidade, demonstrando uma variação aparente das intensidades relativas e das formas dos picos característicos. Entre as temperaturas de 100 a 400 $^\circ\text{C}$ por 2h, nota-se um grau de organização menor dos cristais, sendo refletido no perfil dos picos quando comparada as amostras com temperaturas mais elevadas e seu gradual aumenta na cristalinidade do material.

Através do padrão de difração de raios-X, na temperatura de 500 $^\circ\text{C}$ foram observadas alterações significativas tanto na intensidade dos picos de difração (maior cristalinidade do material) quanto na razão das intensidades entre os planos (011)/(110). As amostras submetidas a temperaturas superiores a 500 $^\circ\text{C}$ por 2h apresentam melhor cristalinidade, porém diferindo na razão entre as intensidade dos planos (011)/(110). O que se pode sugerir com base nos dados de difração de raios-X que a temperatura de síntese influenciou tanto no grau de cristalinidade dos materiais quanto no crescimento preferencial parcial para os planos (011)/(110), o que pode ser visto através da construção do DRX teórico apresentado na Figura 4.4, tanto para a amostra de NiWO_4 tratada a 500 $^\circ\text{C}$ por 2h, como para o de COD-CIF n $^\circ$ 235272 (ICSD).

Existe no DRX teórico a razão para a variação sofrida nos planos (011)/(110) para a amostra de 500 $^\circ\text{C}$ por 2 h em relação ao pico de maior intensidade que é de [45,0%/52,2%], correspondente ao plano (111). A razão para variação destes mesmos planos (011)/(110) em relação ao de maior intensidade para 235272 (ICSD) é de [38,5%/34,2%]. Tais valores do DRX experimental, apresentado na Figura 4.3, são para a amostra de NiWO_4 a 500 $^\circ\text{C}$ por 2h de [23,7%/38,3%], para 690 $^\circ\text{C}$ por 2h [26,6%/28,2%] e por fim 750 $^\circ\text{C}$ por 2 h de [28,9%/26,8%].

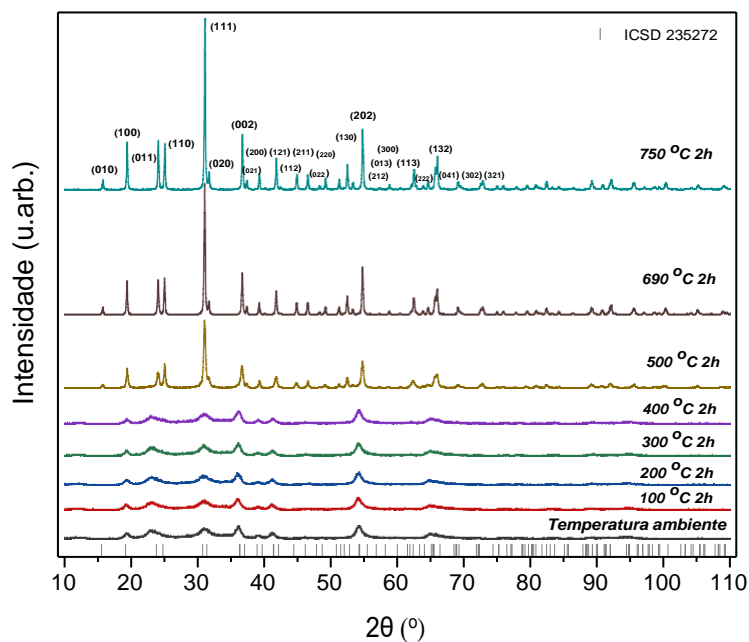


Figura 4.3. Padrões de DRX dos cristais de NiWO₄ calcinado a 100, 200, 300, 400, 500, 690 e 750 °C por 2h

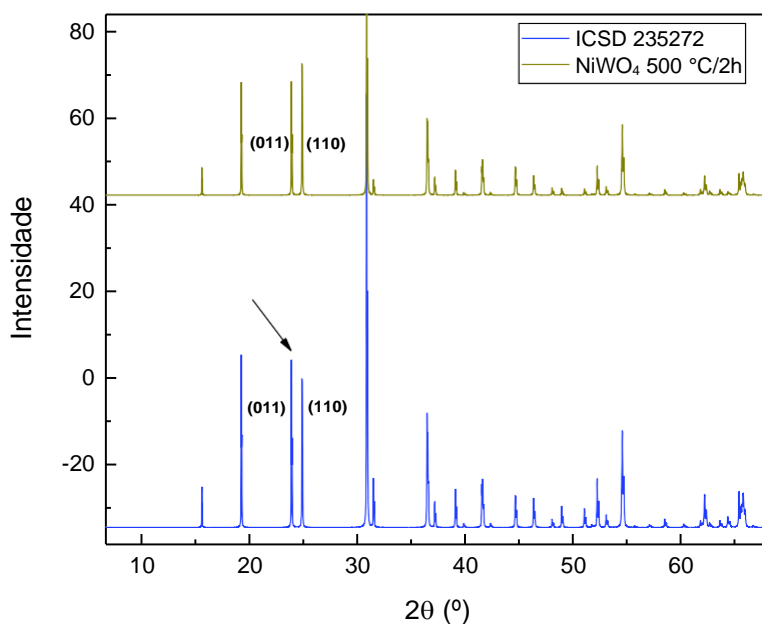


Figura 4.4. Padrões de DRX teóricos para a amostra de NiWO₄ tratada a 500 °C por 2h e para o de COD-CIF n° 235272 (ICSD)

Os resultados obtidos pela difração de raios-X foram confrontados, através da realização do refinamento do perfil de difração de raios -X utilizando o método proposto por Rietveld para as amostras que apresentaram melhor grau de cristalinidade que o método exige (500, 690 e 750 °C por 2h). As temperaturas abaixo destas não foram refinadas devido a perfil dos picos de difração que contribuem diretamente para a convergência entre os dados calculados e observados durante a rotina de refinamento.

4.3 Refinamento Rietveld e Célula Unitária

Com o objetivo de confrontar a estrutura monoclinica dos cristais de NiWO₄, realizou-se o Refinamento Rietveld, através do software FullProf Suite Program® versão 7.40, utilizando o ICSD nº 235272 (este número de CIF para as temperaturas de 690 e 750 °C por 2 h), que apresenta bons padrões cristalográficos já relatados na literatura [21].

O método Rietveld é baseado na construção de padrões teóricos de diferenças calculadas de acordo com um modelo estrutural [94,95]. Os principais parâmetros analisados dentro do Refinamento Rietveld são: R_p (fator de perfil), R_{wp} (fator de perfil ponderado), R_{exp} (fator de perfil ponderado esperado), R_{Bragg} (fator de Bragg) e χ^2 (fator de ajuste). De maneira geral, o valor ideal de χ^2 é 1,0, e que o mesmo representa o quadrado da razão (R_{wp}/R_{exp}) [96].

Ao realizar-se o refinamento dos padrões de difração de raios X, os valores aceitáveis dos parâmetros R_{wp} e R_{exp} devem ser inferiores a 30% e o valor de χ^2 deve ser menor que 1,7 [97]. Além dos critérios numéricos, deve-se acompanhar no gráfico a convergência dos picos, propostos pelo modelo adotado, com os obtidos no difratograma experimental [98]. É importante frisar que os índices de confiabilidade R_{wp} , R_{exp} e o χ^2 monitoram a qualidade do refinamento em relação ao perfil do difratograma, mas não se relacionam com a estrutura cristalina do material [94].

Na figura 4.5(a–c), estão representados os Refinamentos Rietveld dos padrões de DRX dos cristais de NiWO₄ tratados termicamente a 500, 690 e 750 °C por 2 h, respectivamente. Os quais foram modelados usando a função matemática

para o perfil do pico de difração *Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt axial divergence asymmetry* (pV-TCHZ). O refinamento confirma que o NiWO_4 possui estrutura monoclinica com grupo espacial ($P2/c$), com dois unidades de formula molecular por célula unitária [91].

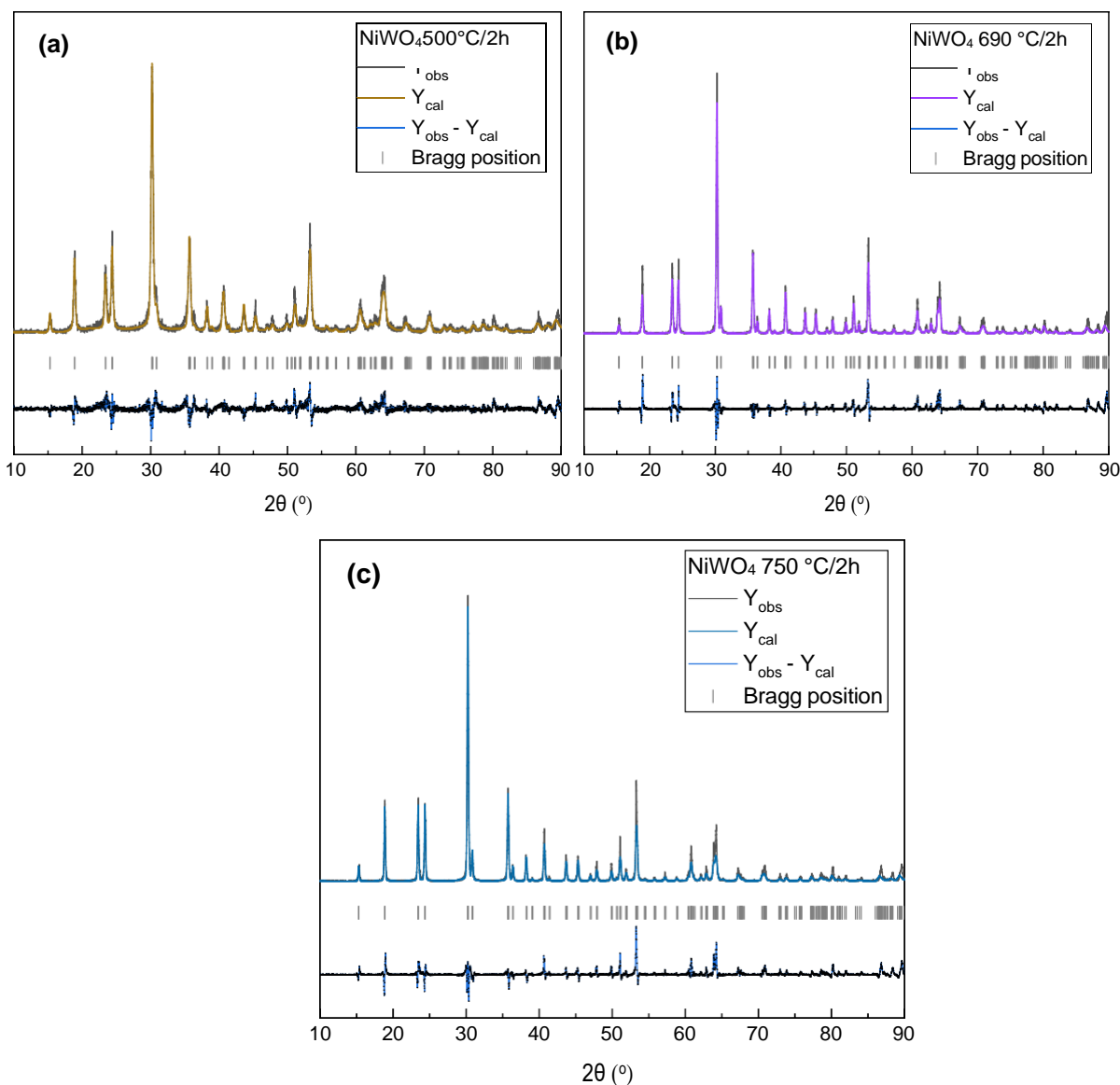


Figura 4.5 (a-c) Refinamento Rietveld dos padrões de DRX NiWO_4 calcinado a 500, 690 e 750 °C por 2h, respectivamente

Nas Tabelas (4.1-4.3) dispostas abaixo, se encontram apresentados os parâmetros de Refinamento para os cristais de NiWO_4 a 500, 690 e 750 °C por 2 h

500, 600 e 700 °C/2h, respectivamente. Vale ressaltar que os valores relativamente altos de R_p , R_{pw} e R_{exp} , podem estar relacionados a maior dispersão da radiação de fundo (*background*) dos raios X que pode além de outros fatores está relacionado a quantidade de material amorfo ou a natureza intrínseca do material [99].

É importante afirmar que os parâmetros de qualidade R_p , R_{pw} e R_{exp} quando os dados referentes aos parâmetros estruturais e de rede obtidos (estes com sentido físico) após o refinamento junto a representação gráfica. Demonstraram qualidade quando confrontado com os dados reportados no cartão n° 235272 do ICSD. Porém para a amostra 500 °C por 2 h os valores exibidos após a convergência não apresentam qualidade e tão pouco sentido físico nos parâmetros refináveis U, V, W, X e Y. Afim de contornar o problema foi necessário o modelamento computacional de uma nova célula unitária para obtenção de arquivo Crystallographic Information File (CIF) Arquivo de Informações Cristalográficas). O arquivo gerado foi submetido ao método de Rietveld e durante a rotina de tratamento convergiu para dados com parâmetros de célula e de rede com sentido físico e graficamente indexado ao perfil experimental.

Tabela 4.1. Parâmetros do Refinamento de NiWO₄ com tratamento térmico de 500 °C por 2h

Átomos	x	y	z	B/sB	occ./socc.	Mult
Ni ₁	0.50000	0.66371	0.25000	0.000	0.500	2
W ₁	0.00000	0.17491	0.25000	0.000	0.500	2
O ₁	0.23818	0.14178	0.90619	0.044	1.000	4
O ₂	0.27074	0.39381	0.38888	0.856	1.000	4

Sistema do Cristal = monoclinico; Grupo Espacial = $P_1 2/c_1$; V = 7.407 g/cm³;
 $R_p = 29.7$; $R_{wp} = 36.9$; $R_{exp} = 25.57$; $\chi^2 = 2.08$

Tabela 4.2. Parâmetros do Refinamento de NiWO₄ com tratamento térmico de 690 °C por 2h

Átomos	x	y	z	B/sB	occ./socc.	Mult
Ni ₁	0.50000	0.65822	0.25000	0.000	0.520	2
W ₁	0.00000	0.18080	0.25000	0.000	0.500	2
O ₁	0.25597	0.12711	0.87828	0.000	0.980	4
O ₂	0.27893	0.36715	0.38960	0.000	1.000	4

**Sistema do Cristal = monoclinico; Grupo Espacial = P₁ 2/c₁; V = 7.196 g/cm³;
Rp = 31.5 R_{wp} = 41.1; R_{exp} = 29.98; χ^2 = 1.88 e S = 1.371 (cartão COD-CIF nº 235272)**

Tabela 4.3. Parâmetros do Refinamento de NiWO₄ com tratamento térmico de 750 °C por 2h

Átomos	x	y	z	B/sB	occ./socc.	Mult
Ni ₁	0.50000	0.66616	0.25000	0.000	0.497	2
W ₁	0.00000	0.15880	0.25000	0.000	0.420	2
O ₁	0.22880	0.11560	0.87360	0.000	0.587	4
O ₂	0.22497	0.36951	0.36345	0.000	1.000	4

Sistema do Cristal = monoclinico; Grupo Espacial = P₁ 2/c₁; V = 6.403 g/cm³; Rp = 33.1 R_{wp} = 40.1; R_{exp} = 27.01; χ^2 = 2.20 (cartão COD-CIF nº 235272)

Na Tabela 4.4, estão os parâmetros de rede e ângulos dos cristais de NiWO₄, assim como o volume da célula unitária estão de acordo com dados reportados no cartão nº 235272 do ICSD.

Tabela 4.4. Parâmetros de rede, ângulos e volume da célula unitária para NiWO₄ com tratamento térmico de 500 °C por 2h e COD-CIF 235272

NiWO ₄ (500 °C/2h)	Parâmetros de rede (Å)			Ângulos da célula unitária (°)			Volume da célula (Å ³)
	a	b	c	α	β	γ	a.b.c
	4.60220	5.67220	4.92130	90.0	90.05	90.0	128.468517

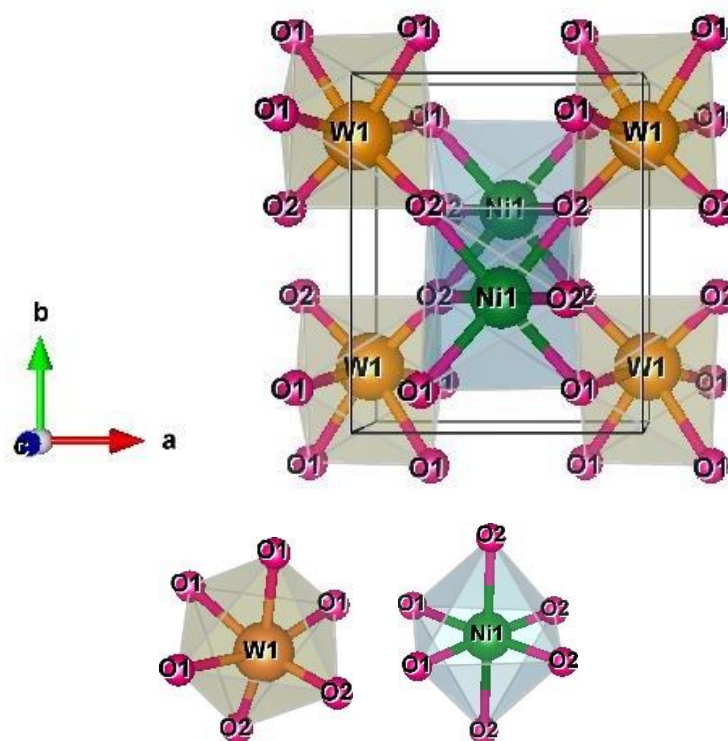


Figura 4.6. Representação da célula unitária do NiWO₄ 500 °C por 2h e seus respectivos clusters

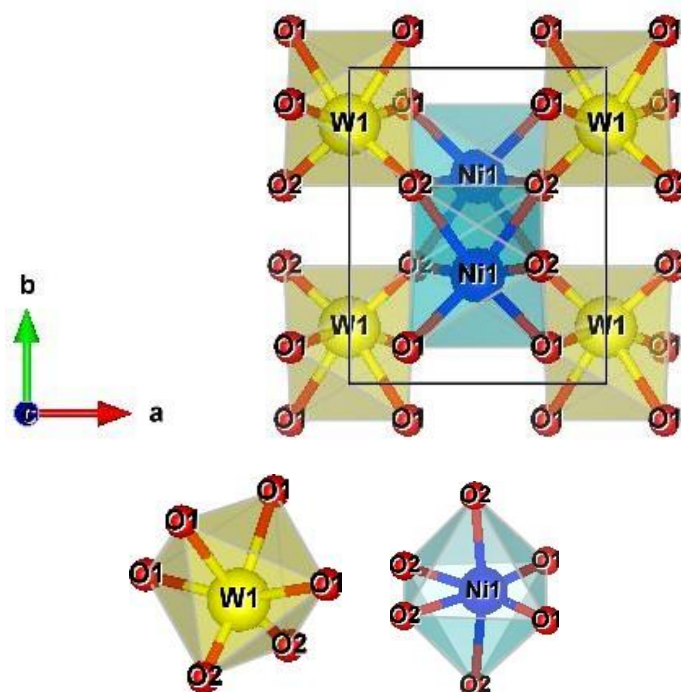


Figura 4.7. Representação da célula unitária do NiWO₄ seus respectivos clusters octaédricos

As Figuras 4.6 e 4.7 representam as células unitárias e seus respectivos grupos de coordenação octaédricos distorcidos de [NiO₆] e [WO₆], modeladas para o material com temperatura de calcinação 500 °C por 2 h, a qual não se encaixou no CIF proposto para as duas demais (n° 235272) e a célula unitária teórica para o CIF n° 235272 (ICSD). Ambas possuem grupo espacial (*P2/c*), grupo pontual de simetria (*C_{2h}⁴*), e duas unidades de fórmula molecular por célula unitária (*Z = 2*) [91]. As células foram modeladas a partir dos parâmetros de rede obtidos através do Refinamento Rietveld e utilizando o programa VESTA versão 3.4.8.

Tabela 4.5. Coordenadas atômicas utilizadas na célula unitária com tratamento térmico de 500 ° C por 2h

Átomos	Posição	Site	x	y	z	U _{iso}
Ni	2f	2	0.50000	0.65620	0.25000	0.00213
W	2e	2	0.00000	0.16880	0.25000	0.00157
O ₁	4g	1	0.22880	0.11560	0.87360	0.01345
O ₂	4g	1	0.25380	0.37330	0.35470	0.03874

Tabela 4. 6. Coordenadas atômicas utilizadas na célula unitária com COD-CIF 235272

Átomos	Posição	Site	x	y	z	U _{iso}
Ni	2f	2	0.50000	0.65620	0.25000	0.00213
W	2e	2	0.00000	0.17880	0.25000	0.00157
O ₁	4g	1	0.22880	0.11560	0.87360	0.01345
O ₂	4g	1	0.25380	0.37330	0.35470	0.03874

Através das Tabelas 4.5 e 4.6, nas quais estão presentes as coordenadas para modelar as células unitárias representadas acima, é possível observar quando comparadas os valores de coordenadas atômicas do eixo *y* para os átomos de tungstênio (W), o que pode indicar a mudança de fase presente do material de NiWO₄ tratado a 500 °C por 2h o que corrobora com a variação na razão entre os planos (011)/(110) do perfil de difração em relação as demais amostras, confirmando o crescimento referencial para estes planos. Cristais do tipo volframita apresentam sua célula unitária é formado por grupos de coordenação octaédricos distorcidos [NiO₆]/[WO₆]. A estrutura do cristal tende a apresentar caráter iônico para os cátions

(Ni²⁺) dos grupos de coordenação [NiO₆] e caráter covalente para os grupos octaédricos de [WO₆]. As estruturas estão de acordo com a literatura [100-101].

4.4 Espectros Raman

De acordo com os resultados de DRX, a estrutura do NiWO₄ é monoclinica do tipo volframita, pertencente ao grupo espacial (*P2/c*), com grupo pontual de simetria (*C_{2h}⁴*) e duas fórmulas por célula unitária (*Z=2*). Logo, pela teoria de grupos, esse material deve apresentar um total de 36 modos vibracionais, dos quais 18 modos vibracionais são ativos Raman, 15 são ativos Infravermelho e 3 são acústicos. Os modos estão distribuídos em termos das representações irreduzíveis do grupo fator *C_{2h}*, conforme as relações abaixo:

$$\mathbf{T}_{\text{(Raman+Infra)}} = 8\mathbf{A}_g + 10\mathbf{B}_g + 8\mathbf{A}_u + 10\mathbf{A}_u$$

Portanto, espera-se observar 18 picos nos espectros Raman desse material [102, 103, 104]. Contudo, dependendo do grau de ordenamento da estrutura, da presença de defeitos, do tamanho das partículas que compõem o material e da degenerescência dos modos vibracionais, esse número de modos observados pode ser diferente, e geralmente é menor. Nesse sentido, realizamos medidas Raman em função do aumento de temperatura para investigar, por meio das alterações espectrais, i.e., número e amplitudes dos modos vibracionais observados, a evolução estrutural do NiWO₄ [105].

Os espectros Raman de tungstatos podem ser divididos em duas regiões de modos vibracionais: a região dos modos externo (< 600 cm⁻¹) e a dos modos interno (> 600 cm⁻¹). Os modos externos estão relacionados a vibrações da rede cristalina, que envolve o movimento dos octaedros distorcidos formado pelos íons de níquel [NiO₆] na célula unitária. Os modos internos estão relacionados às vibrações dos clusters de octaedros distorcidos formados pelos íons de tungstênio [WO₆], onde o modo mais intenso, centrado em torno de 880 cm⁻¹, é designado ao modo de estiramento simétrico no W=O/ (W–O–W–O) [101-106,107,108].

Aglomerados octaédricos distorcidos [WO₆] têm uma simetria onde as vibrações são compostas por 6 modos internos (4A_g e 2B_g). O modo vibracional

interno (Ag) Raman é atribuído a um aglomerado tetraédrico de tungstênio; no entanto, atribuímos este O modo Raman está relacionado ao octaédrico distorcido $[\text{WO}_6]$ [109].

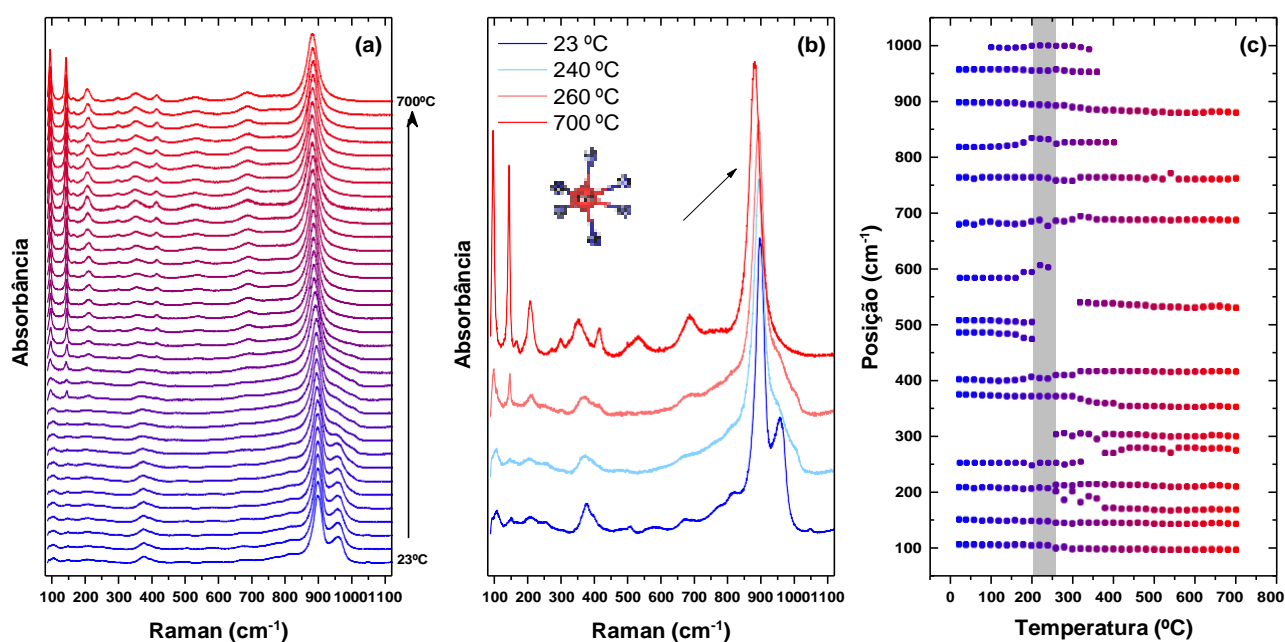


Figura 4.8. (a) Espectros Raman normalizados do NiWO_4 em função da temperatura, considerando intervalos de temperatura entre uma medida e outra de 20 °C. (b) Espectros Raman em algumas temperaturas específicas, evidenciando o intervalo de temperatura onde ocorre o início da polimerização das nanopartículas de NiWO_4 . (c) Posição versus temperatura.

A Figura 4.8(a) mostra o conjunto de medidas Raman realizadas na amostra de NiWO_4 em função da temperatura no intervalo de temperatura de 23 °C a 700 °C com $\Delta T = 20$ °C. O perfil apresentado no espectro da medida realizada a temperatura ambiente (23 °C) está compatível com aquele esperado para o NiWO_4 . Contudo, por conta do caráter nanométrico das partículas que compõem a amostra (*as-prepared*), os picos, como esperado, estão mais largos e deslocados quando comparado com materiais bulk de mesma composição, devido ao efeito de confinamento de fônons [110, 111]. Observa-se também, claramente, a presença do pico centrado em 950 cm⁻¹. Esse pico aparece devido à quebra de simetria nos grupos de coordenação

octaédricos distorcidos de $[\text{WO}_6]$ gerada pelo caráter nanométrico das partículas [112,113,114].

Com o aumento da temperatura, observa-se alterações graduais nos espectros. Alguns picos ficam cada vez mais intensos e estreitos, e outros surgem (principalmente na região abaixo de 300 cm^{-1}). Até a temperatura de $240 \text{ }^\circ\text{C}$, uma das principais alterações ocorre no modo em torno de 950 cm^{-1} . Ele fica cada vez menos intenso e mais largo, e praticamente desaparece a partir da temperatura em torno de $250 \text{ }^\circ\text{C}$; embora ainda seja possível detectá-lo até a temperatura de $360 \text{ }^\circ\text{C}$ (na Figura 4.8(c)).

Verificando-se atentamente a evolução dos espectros com o aumento da temperatura, percebe-se que as principais mudanças ocorrem entre as temperaturas 240 e $260 \text{ }^\circ\text{C}$, i.e., alguns modos surgem e outros desaparecem nesse intervalo de temperatura, como pode ser visto em detalhes na Figura 4.8(b). Após a temperatura de $260 \text{ }^\circ\text{C}$, ocorre, principalmente, a definição gradual dos modos (aumento na intensidade e redução na largura), que está relacionado ao processo de transformação gradual da estrutura: de nanopartículas para bulk. Em outras palavras, está ocorrendo um processo agregação gradual ou amadurecimento (*ripening Ostwald*) das nanopartículas para a formação do bulk, que se inicia e finaliza, respectivamente, nas temperaturas em torno de 250°C e $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (região destaca em cinza), como pode ser verificado na Figura 4.6(c).

A partir da temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, a amostra perde completamente o seu caráter nanométrico e passa a responder cada vez mais como um material bulk [106,107,108,115]. As alterações estruturais observadas parecem iniciar em temperaturas mais baixas que aquelas demonstradas por DRX. Contudo, essa diferença já era esperada. Diferentemente das medidas de DRX, que foram realizadas em amostras tratadas termicamente *ex situ* em temperaturas específicas, as medidas Raman foram realizadas *in situ*, variando-se a temperatura gradativamente e sem um tempo longo de patamar de aquecimento. Além disso, a atuação constante do laser na superfície da amostra (no ponto de excitação) contribui para um aumento na temperatura local. Podendo a temperatura local ser diferente da medida pelo termopar do controlador de temperatura, a qual depende da potência do laser e das características físico-químicas da amostra, como alta absorção e baixa condutividade térmica.

4.5 Espectroscopia de reflectância difusa (UV-vis)

A energia do gap óptico (E_{gap}) dos nanocristais NiWO₄ foi estimada através da equação de Kubelka-Munk, descrita abaixo ^[116,117]:

$$F(R_{\infty})hv = C_1 (hv - E_{\text{gap}})^n$$

onde, $F(R_{\infty})$ é a função Kubelka-Munk, R_{∞} é a refletância ($R_{\infty} = R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}$) hv é a energia do fóton, C_1 é uma constante de proporcionalidade, E_{gap} é o valor de energia de *bandgap* óptico, e n é uma constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas (no caso desse material foi adotado $n = 1/2$, para transições eletrônicas indiretas) ^[21, 118].

Para nanocristais NiWO₄, cálculos teóricos indicam um espectro de refletância difusa óptica governado por transições eletrônicas indiretas ^[17]. Neste fenômeno, após a absorção de fótons, elétrons localizados em estados de energia mínima na banda de condução (CB - BC) são capazes de relaxar até os estados de energia máxima da banda de valência (VB - BV) entre diferentes k -pontos na zona de Brillouin ^[119, 114].

O valor experimental de E_{gap} de NiWO₄ foi obtido por extrapolação da parte linear do gráfico de $[F(R_{\infty})hv]^{1/2}$ em função da energia do fóton. A Figura 4.9(a-h), são apresentados os espectros de absorção óptica em função da energia do fóton do NiWO₄ de 100 °C por 2 h a 750 °C por 2h para determinação da energia de *bandgap*, onde os nanocristais indicam um comportamento de estruturalmente materiais cristalinos ordenados com valores do $E_{\text{gap}(\text{exp})}$ de 2,97– 2,96 – 2,96 – 2,94 – 2,92 – 2,75 – 3,06 e 3,08 eV, respectivamente.

Esses cristais apresentam um *bandgap* óptico indireto com valores ($E_{\text{gap}} = 2,73$ e 2,93 eV), respectivamente. As pequenas diferenças nos valores dos cristais de NiWO₄ apresentados abaixo podem ser relacionadas ao Efeito Jahn-Teller nos clusters de [WO₆]-d⁴, níveis eletrônicos intermediários ou defeitos de estrutura eletrônica ^[91].

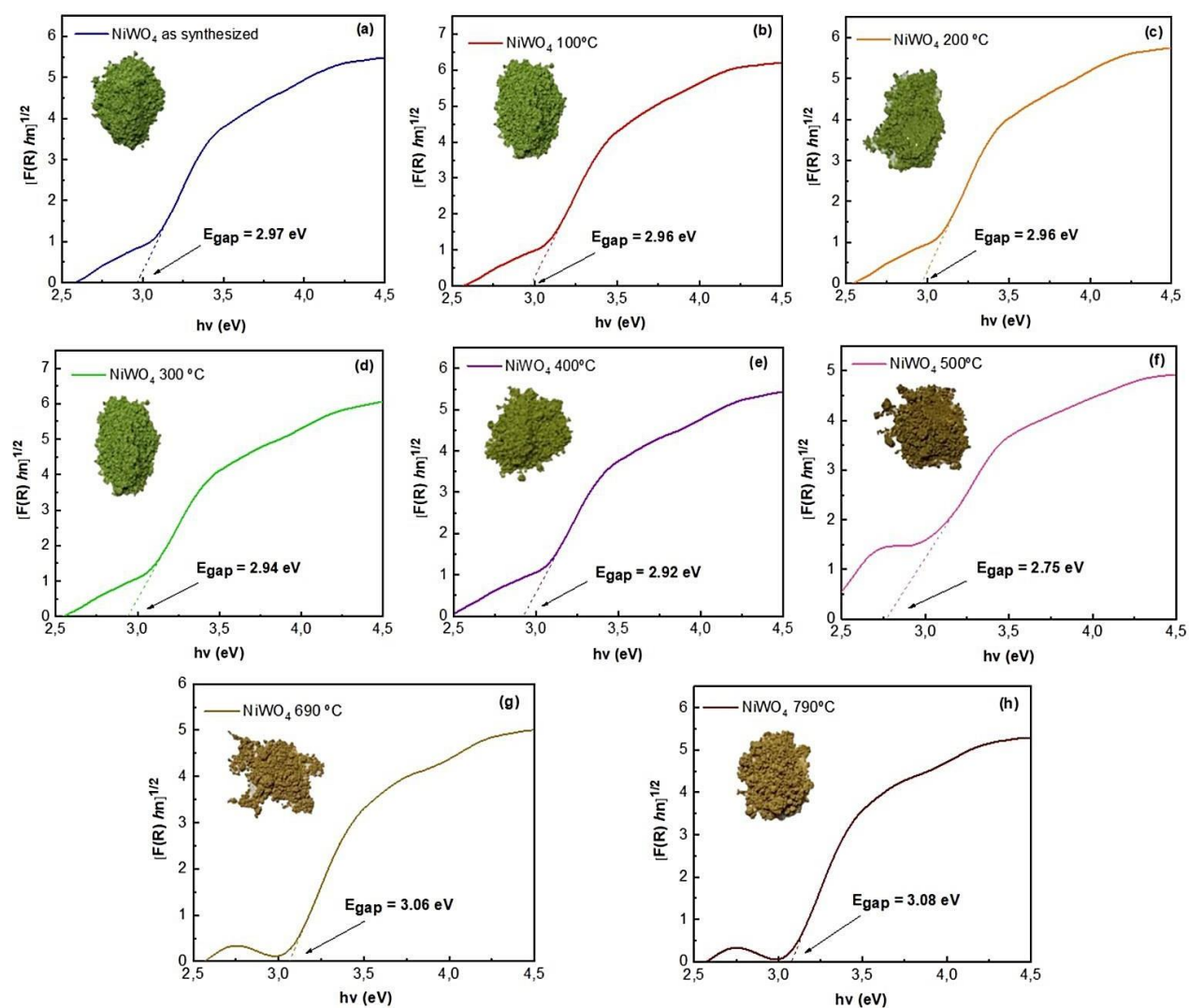


Figura 4.9. (a-h) Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton do NiWO₄ para determinação da energia de *bandgap* pelo método Kubelka – Munk.

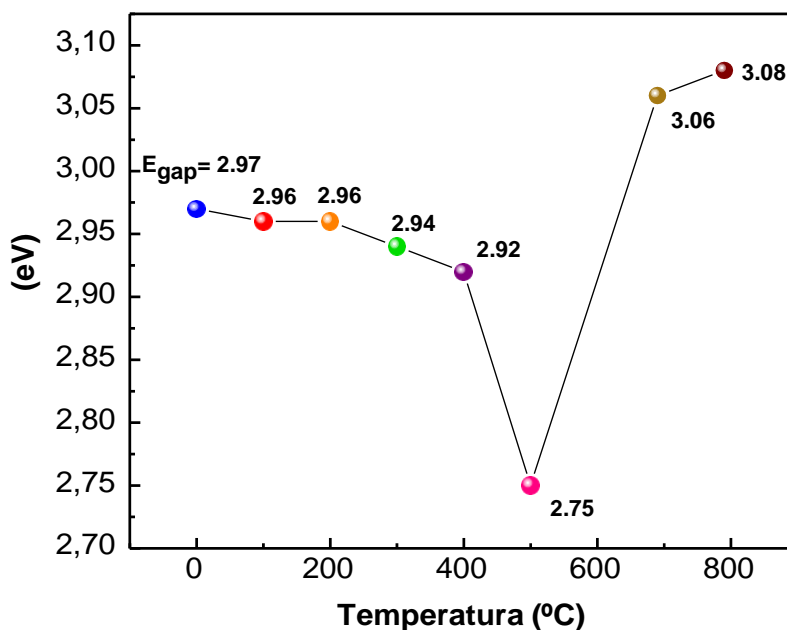


Figura 4.10. Energia de *bandgap* e função da temperatura

É possível notar, através da Figura 4.10, uma diminuição do E_{gap} da temperatura de 100 °C até 500 °C, onde ocorre uma queda brusca no valor, isso pode ser associada ao crescimento preferencial nos planos (011/110) percebida para essa temperatura. Além disso, um pequeno ombro entre 2,5 e 2,9 eV também pode ser observado nos espectros apresentados, o que é possivelmente devido à presença de estados de mid-gap ^[91]. Em tungstatos de metal de transição MWO_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$), os orbitais 2p (átomos de O) estão predominantemente no máximo VB, enquanto o CB mínimo é predominantemente composto de orbitais 3d (Átomos de Ni) e orbitais 5d (átomos de W) ^[91, 120]

4.6 Análises colorimétricas

A análise colorimétrica foi realizada por meio do CIELAB color espaço definido pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) em 1976 ^[121]. As medidas de cor foram realizadas em três leituras em um ângulo de 90° para cada amostra, obtendo uma média das leituras (L^* , a^* e b^*). Na Figura 4.11 é possível observar a

representação geral em círculo e cor de esfera na para cristais de NiWO_4 sintetizados pelo método de coprecipitação e tratamento hidrotérmal.

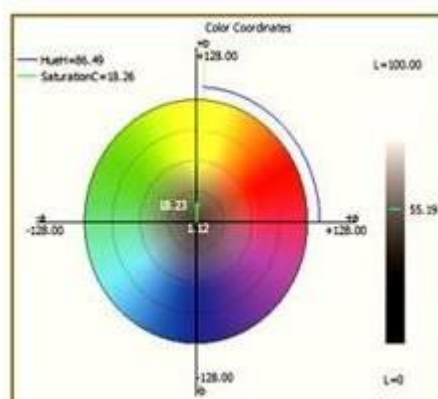


Figura 4.11. CIELAB com diagrama de cromaticidade L^* , a^* , b^* e cor da esfera em cristais de NiWO_4 sintetizados pelo método de coprecipitação e tratamento hidrotérmico

Os dados CIELAB são o espaço de cores mais popular e reconhecido em todo o mundo, usando um padrão branco como referência através de um colorímetro para medir a cor do objeto e é amplamente utilizado na literatura [122-124]. Nesse espaço de cor, L^* indica luminosidade e a^* e b^* são a cromaticidade coordenadas. A coordenada de colorimetria a^* corresponde a ($-a =$ verde color) e ($+a =$ cor vermelha) em valores no eixo x, a coordenada colorimétrica b^* corresponde a ($-b =$ cor azul) e ($+b =$ cor amarela) em valores no eixo y, e L^* é a luminosidade, que pode variar (de 0 = preto a 100 = branco) em valor no eixo z [125-126], as quais podem ser vistas representadas no gráfico da Figura 4.12. A coordenada **-a** ganha destaque no gráfico para as amostras com tratamento por 2h de 100 até 400 °C, onde predomina a coloração verde. Já a coordenada **+b** se encontram presentes as amostras a partir de tratamento de térmico de 2h a 500° C até 750 °C, onde predominada a coloração amarela, caracterisricas para cristais de NiWO_4 , e é a partir de 500° °C que o material adquire tal coloração.

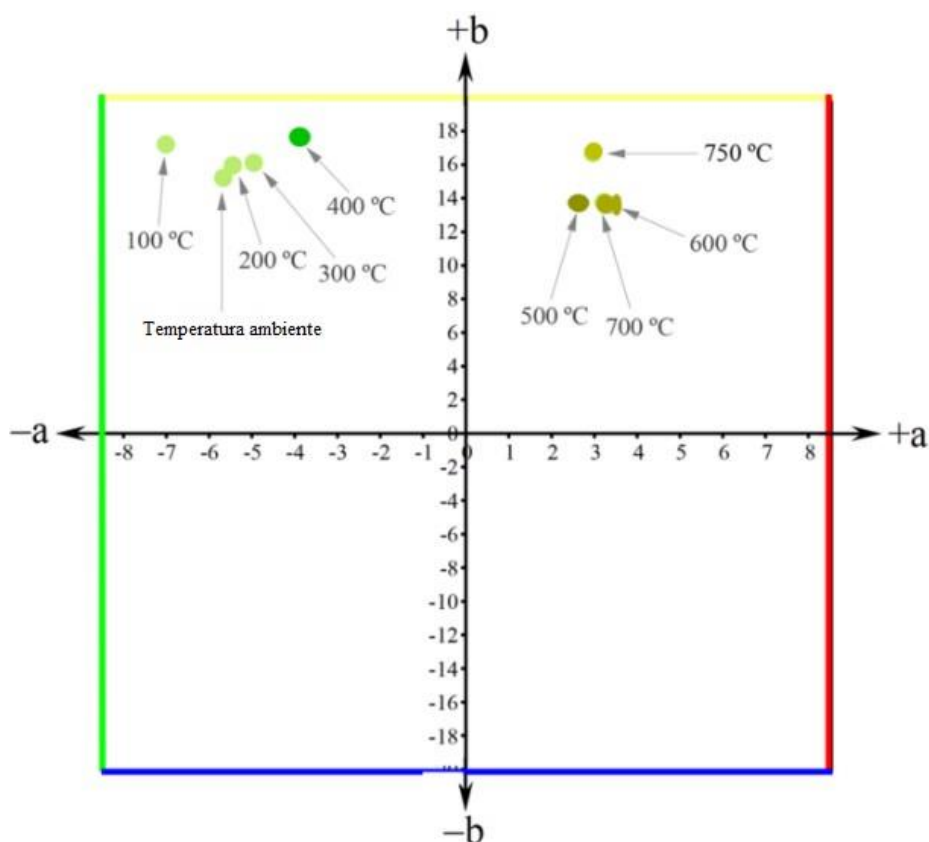


Figura 4.12. Coordenadas colorimétricas para cristais de NiWO₄ sintetizados pelo método de coprecipitação e tratamento hidrotérmico a 100 a 750 °C por 2h

Os valores de coordenadas de cores foram obtidos pelo software de cores FRU® versão 3.22 dos cristais NiWO₄ foram usados para obter valores RGB, apresentados em Tabela 4.7, empregando o Color Detector - Instant Color Detect 1.0.1 para Janelas para esta observação qualitativa visual. Conforme observado na Tabela 7, obtivemos os valores L*, a* e b* e calculamos a diferença de energia (ΔE), Cromo (C) e o ângulo Hue (H) utilizando as equações (1-3) abaixo:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{Eq. 1})$$

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

$$H = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$











onde ΔE é a diferença de energia entre média colorida, ΔL é a diferença de brilho entre duas superfícies vívidas e Δa^* e Δb^* são as diferenças nas coordenadas de cor a^* e b^* , respectivamente. C é relacionado com a vivacidade ou opacidade de uma cor ou quão próxima a cor está cinza ou o tom puro. Por fim, H é uma das principais propriedades (chamados parâmetros de aparência de cor) da cor e descreve como a cor é semelhante ou diferente dos estímulos descritos como vermelho (**R**), verde (**G**), azul (**B**) ou amarelo (**Y**).

A partir análise realizada, pode-se observar que os cristais de NiWO_4 , se cristalizam com uma coloração amarela e segundo as coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , b^*), todos os cristais preparados possuem valores bem 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.

A temperatura de calcinação do NiWO_4 foram realizadas entre 100 ° a 750 °C. Nesta primeira etapa, com as temperatura variando entre 25 °C (temperatura ambiente) a 300 °C obteve-se aumento da de luminosidade (L), da Croma (C) e da variação da energia (ΔE) com a cor observada variando do verde oliva escuro para o amarelo esverdeado. Entre 400 °C e 500 °C, observou-se a diminuição da luminosidade (L) e da cromia (C) diminuição da variação de energia (ΔE), diminuição também da tonalidade (H), cor mais próxima observada está entre o amarelo esverdeado e o amarelo sépia. Entre 690 °C e 750 °C há novamente um aumento da luminosidade (L), da Cromia (C), da variação de energia (ΔE) e da tonalidade (H), a cor mais próxima observada está variando do marrom sela ao dourado escuro (sendo ambas as cores uma variação do amarelo escuro).

Como é possível notar através da Tabela 4.7, a predominância da cor amarelada, já bastante presente na literatura para esse tipo de material, se dá a partir da temperatura de 500 °C e se intensifica até a última temperatura de calcinação de 750 °C, o que corrobora com a variação sofrida pelo material na temperatura de 500 °C em todas as caracterizações apresentadas neste trabalho, sendo assim, possível afirmar a mudança preferencial de plano ocorrido para os cristais de NiWO_4 na temperatura de 50°C/2h.

Tabela 4.7. Coordenadas colorimétricas (valores de L^* , a^* , b^* , ΔE^* , C^* e H^*), valores de RGB , códigos HEX e nomes das cores dos cristais de $NiWO_4$ 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>
$NiWO_4$ 0° C	58,31	-5,67	15,22	60,53	16,24	-69,57	80,110,24	#506e18	Verde Oliva-escuro 	Verde Oliva-escuro 	80,110,24	#506e18
$NiWO_4$ 100 °C	59,06	-7,01	17,22	61,92	18,59	-67,86	80,110,24	#506e18	Verde Oliva-escuro 	Verde Oliva 	92,115,27	#5c731b
$NiWO_4$ 200 °C	59,41	-5,45	15,97	61,76	16,88	-67,86	107,142,35	#6b8e23	Oliva 	Oliva 	105,121,47	#69792f
$NiWO_4$ 300 °C	59,75	-4,96	16,12	62,08	16,86	-72,88	119,141,54	#778d36	Oliva 	Amarelo Esverdeado 	119,141,54	#778d36
$NiWO_4$ 400 °C	57,12	-3,85	17,64	59,91	18,06	-77,67	107,142,35	#6b8e23	Oliva Parda 	Amarelo Esverdeado 	110,119,27	#6e771b

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

NiWO ₄ 500 °C	53,67	2,64	13,67	55,45	13,92	79,06	112,87,20	#705714	Sépia	Amarelo Sépia	95,74,21	#5f4a15
NiWO ₄ 690 °C	58,82	3,39	13,62	60,47	14,03	76,02	128,97,46	#80612e	Marrom Cactos	Marrom Sela	126,102,39	#7e6627
NiWO ₄ 700 °C	59,06	3,21	13,76	61,44	14,12	76,89	128,97,46	#80612e	Marrom Cactos	Marrom Sela	131,107,41	#836b29
NiWO ₄ 750 °C	59,89	2,96	16,68	62,24	16,94	79,95	184,134,11	#b8860b	Bastão Dourado Escuro	Dourado Escuro	140,116,45	#8c742d

MS = Método de síntese; 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 = Cromo; 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.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Portanto, os cristais de NiWO_4 foram sintetizados e obtidos com sucesso por via coprecipitação seguido de tratamento térmico variando de 100, 200, 300, 400, 500, 690 e 750 °C por 2 horas. Nas análises termogravimétricas e de varredura diferencial de calorimetria foram observados eventos relacionados a perda de massa do material já presente na literatura e uma variação entre as temperaturas de 500 e 600 °C de caráter exotérmico, sendo atrelada à variação sofrida durante essa temperatura comprovadas no DRX e demais caracterizações.

Os padrões de DRX para o material mostraram que o mesmo apresentou uma estrutura monoclinica do tipo volframita. O Refinamento Rietveld confirmou que o NiWO_4 sintetizado cristaliza no espaço monoclinico grupo $P2_1/c$, com dois unidades de formula de célula unitária e grupo pontual de simetria (C_{2h}^4). As amostras de NiWO_4 demonstraram uma variação aparente das intensidades relativas e das formas dos picos característicos, sugerindo a passagem de uma estrutura com menor grau de organização estrutural para uma estrutura com maior grau de organização estrutural quando submetidas a temperatura elevadas, o que sugere o aumento da cristalinidade.

Para a amostra submetida a temperatura de 500°C alterações significativas tanto na intensidade dos picos de difração, quanto na razão das intensidades entre os planos (011)/(110), comprovadas no DRX teórico apresentado. É possível observar, quando comparadas os valores de coordenadas atômicas do eixo y para os átomos de tungstênio (W), o que é indicado pela variação presente na intensidade dos picos de difração presente no material de NiWO_4 tratado a 500 °C por 2h, o que corrobora com a variação na razão e crescimento preferencial parcial entre os planos (011/110) do perfil de difração em relação demais amostras.

No espectro de Raman com o aumento da temperatura, ocorrem alterações graduais dos espectros, sendo as principais mudanças entre as temperaturas 240 e

260 °C. Com o aumento da temperatura, observa-se alterações graduais nos espectros. Alguns picos ficam cada vez mais intensos e estreitos, e outros surgem (principalmente na região abaixo de 300 cm⁻¹). Após a temperatura de 260 °C, ocorre, principalmente, a definição gradual dos modos, que está relacionado ao processo de transformação gradual da estrutura: de nanopartículas para *bulk*. A partir de 400 °C o material ganha completamente o caráter de um material *bulk*.

Os valores de *bandgap* (E_{gap} óptico indireto) para o material foram de 2,97 – 2,96 – 2,96 – 2,94 – 2,92 – 2,75 – 3,06 e 3,08 eV, corroborando com os valores encontrados na literatura, sendo o valor de 2,75 eV o da temperatura de 500°C por 2h, confirmando a variação nos planos (011/110) e como isso alterou a formação do material, visto também nas análises colorimétricas, onde a referência de amarelo/amarelada para os cristais de NiWO₄ foi intensificada a partir da temperatura de 500°/2h.

REFERÊNCIAS

- ¹ S.M.M. Zawawi, R. Yahya, A. Hassan, H.N.M.E. Mahmud, M.N. Daud. Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO₄; M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method. **Chem. Cent. J.** v.7 p. 80-89, 2013.
- ² Parhi, P., Karthik, T.N. and Manivannan, V. Synthesis and Characterization of Metal Tungstates by Novel Solid-State Metathetic Approach. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 465, p. 380-386, 2008.
- ³ Almeida, M. A. P., Cavalcante, L. S., Siu Li, M., Varela, J. A., LONGO, E. Structural Refinement and Photoluminescence Properties of MnWO₄ Nanorods Obtained by Microwave-Hydrothermal Synthesis. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v.22, p.264 - 271, 2012.
- ⁴ A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, Barium Molybdate and Barium Tungstate Nanocrystals Synthesized by a Cyclic Microwave Irradiation. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, v. 6, n. 70, p. 955-959, jun. 2009.
- ⁵ T. Montini, V. Gombac, A. Hameed, L. Felisari, G. Adami and P. Fornasiero, Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates, **Chem. Phys. Lett.**, v. 498, p. 113–119, 2010.
- ⁶ Y. Su, G. Li, Y. Xue, L. Li. J. Tunable Physical Properties of CaWO₄ Nanocrystals via Particle Size Control. **J. Phys. Chem. C**, v. 18, n. 111, p. 6684-6689, 2007.
- ⁷ F. R. C. Ciaco, F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. R. Leite, R. S. Lazarro, J. A. Varela, C. A. Paskocimas, A. G. Souza. The role of lattice modifiers in the production of photoluminescence in CaWO₄. **Cerâmica**, v. 50, p. 43-49, mar. 2004.
- ⁸ T.H. Kim, C.H. Kwak, J.H. Lee. NiO/NiWO₄ Composite Yolk–Shell Spheres with Nanoscale NiO Outer Layer for Ultrasensitive and Selective Detection of Subppm-level p-Xylene. **Acs Appl. Mater. Interfaces**, v. 37, n. 9, p. 32034-32043, ago. 2017.
- ⁹ C.B. Liu, Z.Z. He, Y.J. Liu, R. Chen, M.M. Shi, H.P. Zhu, C. Dong, J.F. Wang. Magnetic anisotropy and spin-flop transition of NiWO₄ single crystals. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 444, p. 190-192, dez. 2017.
- ¹⁰ S. Chen, G. Yang, Y. Jia, H. Zheng. Three-dimensional NiCo₂O₄@NiWO₄ core–shell nanowire arrays for high performance supercapacitors. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 5, p. 1028-1034, jan. 2017.
- ¹¹ S.F. Anis, B.S. Lalia, A.O. Mostafa, R. Hashaikeh. Electrospun nickel–tungsten oxide composite fibers as active electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **Journal Of Materials Science**, v. 52, n. 12, p. 7269-7281, 2017.

¹² M.I. Ahmed, A. Adam, A. Khan, M.N. Siddiqui, Z.H. Yamani, M. Qamar. Synthesis of mesoporous NiWO₄ nanocrystals for enhanced photoelectrochemical water oxidation. **Materials Letters**, v. 177, p. 135-138, 2016.

¹³ GEETANJALI; RANI, Radha; KUMAR, Sanjay. Microbial community dynamics of microbial fuel cell in response to NiWO₄/rGO nanocomposites as electrocatalyst and its correlation with electrochemical properties. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104668, fev. 2021.

¹⁴ GONÇALVES, Josué M.; SILVA, Matheus I. da; TOMA, Henrique E.; ANGNES, Lucio; MARTINS, Paulo R.; ARAKI, Koiti. Trimetallic oxides/hydroxides as hybrid supercapacitor electrode materials: a review. **Journal Of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 21, p. 10534-10570, 2020.

¹⁵ IKRAM, Muhammad; JAVED, Yasir; SHAD, Naveed Akhtar; SAJID, Muhammad Munir; IRFAN, Muhammad; MUNAWAR, Anam; HUSSAIN, Tousif; IMRAN, Muhammad; HUSSAIN, Dilshad. Facile hydrothermal synthesis of nickel tungstate (NiWO₄) nanostructures with pronounced supercapacitor and electrochemical sensing activities. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 878, p. 160314, out. 2021.

¹⁶ MOLLARASOULI, Fariba; MAJIDI, Mir Reza; ASADPOUR-ZEYNALI, Karim. Enhanced activity for non-enzymatic glucose biosensor by facile electro-deposition of cauliflower-like NiWO₄ nanostructures. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, v. 118, p. 301-308, jan. 2021.

¹⁷ R.O. Keeking Jr., The structure of NiWO₄, **Acta Cryst.** v. 10, p. 209–213, 1957.

¹⁸ S. OISHI, Y. FURUICHI, K. KITAJIMA. GROWTH OF NiWO₄ CRYSTALS FROM Na₂W₂O₇ FLUX. **J. MATER. SCI.** v. 31, p.5309–5312, 1996.

¹⁹ R. Kumar, T. Bhuvana, A. Sharma. Nickel tungstate–graphene nanocomposite for simultaneous electrochemical detection of heavy metal ions with application to complex aqueous media. **RSC Adv.** v. 7, p. 42146–42158, 2017.

²⁰ H.Y. He, L.Y. Cao, Z. He, J. Lu. Surface characterisations and photocatalytic property of MWO₄ (M = Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺) nanoparticles. **Int. J. Nano Biomater.** v. 5, p.113–124, 2014.

²¹ 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, dez. 2018.

²² LONGO, E.; SOUZA, G.; SOLEDADE, L.E.B.; PONTES, F.M.; MAURERA, M.A.M.A.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. Microstructural and optical characterization of

CaWO₄ and SrWO₄ thin films prepared by a chemical solution method. **Materials Letters**, Amsterdam, v.58, n.5, p.727-732, Feb, 2004.

²³ J.G. Cheng, Y.C. Wu, Y.H. Xia, C.P. Lei, Y. Jiang, Preparation and characterization of W-Cu nanopowder by a novel homogenous coprecipitation process, **J. Funct. Mater.** v. 35, p. 3006–3006, 2004.

²⁴ I.M. Pinatti, I.C. Nogueira, W.S. Pereira, P.F.S. Pereira, R.F. Gonçalves, J.A. Varela, E. Longo, I.L.V. Rosa, Structural and photoluminescence properties of Eu³⁺ doped α-Ag₂WO₄ synthesized by the green coprecipitation methodology, **Dalton Trans.** v. 44, p. 17673–17685, 2015.

²⁵ L. Niu, Z. Li, Y. Xu, J. Sun, W. Hong, X. Liu, J. Wang, S. Yang, Simple synthesis of amorphous NiWO₄ nanostructure and its application as a novel cathode material for asymmetric supercapacitors. **ACS Appl. Mater. Interfaces.** v. 5, p. 8044–8052, 2013.

²⁶ R. Karthiga, B. Kavitha, M. Rajarajan, A. Suganthi, Photocatalytic and antimicrobial activity of NiWO₄ nanoparticles stabilized by the plant extract. **Mater. Sci. Semicond. Process.** v. 40, p. 123–129, 2015.

²⁷ J. Shin, J.Y. Do, R. Kim, N. Son, N.-K. Park, H.J. Ryu, M.W. Seo, J. Chi, Y.S. Youn, M. Kang, Catalytic activity of Ni_{1-x}Li_{2x}WO₄ particles for carbon dioxide photoreduction. **Catalysts.** v. 9, p. 467–479, 2019.

²⁸ CALLISTER, W. D., **Fundamentals of materials science and engineering**, John Wiley and Sons Inc., 5 ed, EUA, 2001.

²⁹ BARSOUM, M., W., **Fundamentals of ceramics**, Institute of Physics Publishing, Inglaterra, 2003.

³⁰ ASKELAND, D., R., **Ciencia e ingeniería de los materiales**, International Thomson Editores, 3 ed, México, 1998.

³¹ CHARREYRON, P. Advanced Ceramics Market Development. **Ceramic Industry**, n. April, p. 15–18, 2013.

³² SILVA JR, C. N. et al. Ceramic Processing Research Preparation of glass-ceramics from vermiculite clay mineral. **Ceramic Processing Research**, v. 15, n. 5, p. 360–365, 2014.

³³ Oliveira, G. R., Queiroz, L. K. Moreira, P. C. **Cerâmica, polímeros e suas utilizações na indústria do petróleo**. Universidade Federal do Espírito Santo – Campus São Mateus Centro, Engenharia do Petróleo, 2010.

³⁴ RAJAGOPAL, S. et al. Hydrothermal synthesis and electronic properties of FeWO₄ and CoWO₄ nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 340–345, 2010.

-
- ³⁵ 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. 80, 2013.
- ³⁶ DE OLIVEIRA, A. et al. Yellow Zn_xNi_{1-x}WO₄ pigments obtained using a polymeric precursor method. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 210–216, 2008.
- ³⁷ SOUSA, R. B. et al. **Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio**. v. 61, p. 224–235, 2015.
- ³⁸ LUCENA, P. R. et al. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica**, v. 50, p. 138–144, 2004.
- ³⁹ POURMORTAZAVI, S. M. et al. Facile Chemical Synthesis and Characterization of Copper Tungstate Nanoparticles. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 24, n. 2, p. 333–339, 2014.
- ⁴⁰ G. Nagaraju, R. Kakarla, SM Cha e JS Yu. Highly flexible conductive fabrics with hierarchically nanostructured amorphous nickel tungsten tetraoxide for enhanced electrochemical energy storage. **Nano Res.**, v. 8, p. 3749 -3763, 2015.
- ⁴¹ X. Xu, J. Gao, G. Huang, H. Qiu, Z. Wang, J. Wu, Z. Pan e F. Xing. Fabrication of CoWO₄@NiWO₄ nanocomposites with good supercapacitive performances **Electrochim. Acta**, v. 174, p. 837-845, 2015.
- ⁴² H. Zheng, G. Yang, S. Chen e Y. Jia. Hydrothermal Synthesis of 3D Porous Structure Bi₂WO₆/Reduced Graphene Oxide Hydrogels for Enhancing Supercapacitor Performance. **ChemElectroChem**, v. 4, p. 577-584, 2017.
- ⁴³ J. Gui, J. Zhang, T. Liu, Y. Peng e J. Chang. Two-step controllable preparation of NiO nanocrystal anchored reduced graphene oxide sheets and their electrochemical performance as supercapacitors **New J. Chem.**, v. 41, p. 10695-10702, 2017.
- ⁴⁴ H. Xie, S. Tang, D. Li, S. Vongehr e X. Meng. Flexible Asymmetric Supercapacitors Based on Nitrogen-Doped Graphene Hydrogels with Embedded Nickel Hydroxide Nanoplates. **ChemSusChem**, v. 10, p. 2301-2308, 2017.
- ⁴⁵ X. Wu, L. Meng, Q. Wang, W. Zhang e Y. Wang. A flexible asymmetric fibered-supercapacitor based on unique Co₃O₄@PPy core-shell nanorod arrays electrode. **Chem. Eng. J.**, v. 327, p.193-201, 2017.
- ⁴⁶ V. Veeramani, R. Madhu, S.-M. Chen, M. Sivakumar, C.-T. Hung, N. Miyamoto e S.-B. Liu. NiCo₂O₄-decorated porous carbon nanosheets for high-performance supercapacitors. **Electrochim. Acta**, v. 247, p. 288-295, 2017.
- ⁴⁷ D. Song, J. Zhu, J. Li, T. Pu, B. Huang, C. Zhao, L. Xie e L. Chen. Free-standing Two-dimensional Mesoporous ZnCo₂O₄ Thin Sheets Consisting of 3D Ultrathin

Nanoflake Array Frameworks for High Performance Asymmetric Supercapacitor. **Electrochim. Acta**, v. 257, p. 455-464, 2017.

⁴⁸ HJ Kim, CW Kim, SY Kim, AE Reddy e CVVM Gopi. Facile synthesis of unique diamond-like structured CdMn₂O₄@CdMn₂O₄ composite material for high performance supercapacitors. **Mater. Lett.**, v. 210, p. 143 -147, 2018.

⁴⁹ X. Xing e J. Wang. Reduced graphene oxide incorporated NiWO₄ for high-performance energy storage. **J. Mater. Sci.: Mater. Elétron.**, v. 27, p.11613-11622, 2016.

⁵⁰ MI Ahmed, A. Adam, A. Khan, MN Siddiqui, ZH Yamani e M. Qamar. Synthesis of mesoporous NiWO₄ nanocrystals for enhanced photoelectrochemical water oxidation. **Mater. Lett.**, v. 177, p. 135 -138, 2016.

⁵¹ X. Xu, L. Pei, Y. Yang, J. Shen e M. Ye, J. Facile synthesis of NiWO₄/reduced graphene oxide nanocomposite with excellent capacitive performance for supercapacitors. **Alloys Compd.**, v. 654, p. 23-31, 2016.

⁵² J. Liu, Z. Zhang, Z. Wang, M. Tang, J. Li, J. Yi, T. Zuo, Y. Wu e Q. Ma, J. Flower-like WO₃/CoWO₄/Co nanostructures as high performance anode for lithium ion batteries. **Alloys Compd.**, v. 727, p.107 -113, 2017.

⁵³ DIAS, CIMINELLI, V.S.T “Thermodynamic calculations and modeling of the hydrothermal synthesis of nickel tungstates”, **J. Eur. Ceram. Soc.** 21, 2001.

⁵⁴ MALAGUTTI, A.R.; MOURAO, H.A.J.L. GARBIN, J.R.; RIBEIRO, C. “Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes”, **Appl. Cataly. B.** 90, 2009.

⁵⁵ KUZMIN, A.; KALINKO, A.; EVARESTOV, R.A. “First-principles LCAO study of phonons in NiWO₄”, **Cent. Eur. J. Phys.** 9, 2011.

⁵⁶ SUN, W. ZHAO, L. WEI, H. LI, P. CHEN, “Enhanced resistive switching effect upon illumination in self-assembled NiWO₄ nano-nests”, **Chem. Commun.** 50, 2014.

⁵⁷ WILKINSON, M.J. SPRAGUE, “The magnetic structures of NiWO₄ and CoWO₄”, **Zeitschr. Für Kristallogr.** 145, 1977.

⁵⁸ ASSIS, F.C.C.; ALBENIZ, S.; GIL, A.; KORILI, S.A.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M.A. (Spain), Marcal, L.; Saltarelli, M.; Ciuffi, K.J. “Removal of organic pollutants from industrial wastewater -performance evaluation of inorganic adsorbents based on pillared clays”, **Desalination and Water Treatment.**, 39, 2012.

⁵⁹ MALAGUTTI, A.R.; MOURAO, H.A.J.L. GARBIN, J.R.; RIBEIRO, C. “Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes”, **Appl. Cataly. B.** 90, 2009.

-
- ⁶⁰ HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev.**, v.95, p.69-96, 1995.
- ⁶¹ LANDEE, C.P.; WESTRUM JR. E.F., “Thermophysical measurements on transitionmetal tungstates II. Heat capacities of antiferromagnetic nickel and cobalt tungstates”, **J. Chem. Thermodynam.** 8, 1976.
- ⁶² WILKINSON, M.J. SPRAGUE, “The magnetic structures of NiWO₄ and CoWO₄”, **Zeitschr. Für Kristallogr.** 145, 1977.
- ⁶³ COSTA, D.M.A.; JÚNIOR, A.C.B. “**Avaliação da necessidade do reuso de águas residuais**”, 21, 81, 2005.
- ⁶⁴ ARAÚJO, F.V.F. “Estudo do processo fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo”, **UFRJ, 2008, Tese de Doutorado, 183 p.**
- ⁶⁵ HITOKI, G.; TAKATA, T.; IKEDA, S.; HARA, M.; KONDO, J.N.; KAKIHANA, M.; DOMEN, K. “Mechano-catalytic overall water splitting on some mixed oxides”, **Catal. Today.** 63, 2000.
- ⁶⁶ TIAN, G.; SUN, S. “Additive induced morphology changes of nano-crystalline SrWO₄”, **Cryst. Res. Technol.**, 46, 2011.
- ⁶⁷ KUMAR, R. BHUVANA, T. SHARMA, A. Nickel tungstate graphene nanocomposite for simultaneous electrochemical detection of heavy metal ions with application to complex aqueous media **RSC Adv.** 7 p. 42146–42158, 2017.
- ⁶⁸ OISHI, S.; FURUICHI, Y.; KITAJIMA, K. Growth of NiWO₄ crystals from a Na₂W₂O₇ flux j. **mater. sci.** 31, p. 5309–5312, 1996.
- ⁶⁹ HELAÏLI, N.; BOUDJAMAA, A.; KEBIR, M.; BACHARI, K. Efficient photo-catalytic degradation of malachite green using nickel tungstate material as photo-catalyst, **Environm. Sci. Pollution Res.** 24 p. 6481–6491, 2017.
- ⁷⁰ SOUZA, N. S. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de ferro e de Grafite magnética fluida (GMF)**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- ⁷¹ Peker, D. S. K.; Turkoglu, O.; Soylak, M. Dysprosium (III) hydroxide coprecipitation system for the separation and preconcentration of heavy metal contents of table salts and natural waters. **J. Hazard. Mater.** v.143, p. 555, 2007.
- ⁷² Uluozlu, O. D.; Tuzen, M.; Mendil, D.; Soylak, M. Coprecipitation of trace elements with Ni²⁺/2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and its determination by flame atomic absorption spectrometry **J. Hazard. Mater.** p. 1032-1037, 2010.

-
- ⁷³ Mendil, D.; Karatas, M.; Tuzen, M. Separation and preconcentration of Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III) and Cr(III) ions with coprecipitation method without carrier element and their determination in food and water samples. **Food Chem.** v. 177, p. 320-324, 2015.
- ⁷⁴ Elçi, L.; Şahin, U.; Öztaş, S. Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation. **Talanta**, v. 44, p. 1017-1023, 1997.
- ⁷⁵ COSTA, Tharsia Cristiany de Carvalho. **Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso.** Tese (Doutorado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- ⁷⁶ PESSOA, R. C. **Obtenção da zircônia estabilizada em matriz de sílica amorfa.** Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.
- ⁷⁷ KOLTHOFF, I. M. Theory of coprecipitation. The formation and properties of crystalline precipitates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 860-881, Jan. 1932.
- ⁷⁸ BLANEY, Lee. Magnetite (Fe₃O₄): Properties, synthesis, and applications. **Paper 5, Bethlehem**, v.15, p. 33-81, 2007.
- ⁷⁹ LAURENT, S. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chem. Rev.**, Bethesda, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, Jun. 2008.
- ⁸⁰ Shao, Z., Zhou, W., Zhu, Z., Advanced Synthesis of Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. **Progress in Materials Science**, Vol. 57, p. 804–874, 2012.
- ⁸¹ Gomes, K. K. P.; **Síntese e Caracterização de Aluminofosfato Impregnado com Molibdênio/Zinco Visando a Dessulfurização por Adsorção.** 2011. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- ⁸² Montazeri, L., Javadpou J., Shokrgozar, M. A., Bonakdar, S., Javadian, S. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite and Fluorhydroxyapatite Nano-Size Powders. **Biomedical materials Bristol England**, vol. 5, p. 045004, 2010.
- ⁸³ Wojciech, L. Suchanek, Richard E. Riman. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. **Advances in Science and Technology**, vol. 45, p. 184-193, 2006.

-
- ⁸⁴ PANG, Y. L.; STEVEN, L. ONG, H. C. CHONG, W. T. A Critical Review on the Recent Progress of Synthesizing Techniques and Fabrication of TiO₂-Based Nanotubes Photocatalysts, **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 127–42, 2014.
- ⁸⁵ CASQUEIRA, R. DE G.; SANTOS, S. F. **Série Rochas e Minerais Industriais**, 2008.
- ⁸⁶ CABRELON, M. D.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO₄ via reação em estado sólido. **Cerâmica**, v. 53, p. 83–88, 2007.
- ⁸⁷ ALSHEHRI, S. M. et al. Synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic properties of NiWO₄ nanobricks. **Nem Journal of Chemistry**, v. 41, n. 16, p. 8178-8186, 2017.
- ⁸⁸ HARSHAN, Hitha; PRIYANKA, Karathan Parakkandi; SREEDEVI, Aikkara; JOSE, Anjali; VARGHESE, Thomas. Structural, optical and magnetic properties of nanophase NiWO₄ for potential applications. **The European Physical Journal B**, v. 91, n. 11, p. 287-297, nov. 2018.
- ⁸⁹ HITHA, H.; JOSE, Anjaly; JOHN, Mathew; VARGHESE, Thomas. Structural and optical modification of NiWO₄ – Formation of NiWO₄/SnPc nanocomposite for improved photocatalytic activity. **Materials Chemistry And Physics**, v. 239, p. 122080, jan. 2020.
- ⁹⁰ D.W.R. Coimbra, F.S. Cunha, J.C. Sczancoski, J.F.S. de Carvalho, F.R.C. de Macêdo, L.S. Cavalcante, Structural refinement, morphology and photocatalytic properties of β -(Ag₂-2xZnx)MoO₄ microcrystals synthesized by the sonochemical method. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.** v.30, p.1322–1344, 2018.
- ⁹¹ ZHOU, Xiang *et al.* XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. **Solid Earth Sciences**, v. 3, n. 1, p. 16-29, mar. 2018.
- ⁹² V.H. Weitzel, Z. Kristallogr. Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**. v.144, p. 238–258, 1976.
- ⁹³ Y.L. OLIVEIRA *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, n. 128774, dez. 2020.
- ⁹⁴ H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Crystallogr.** v. 2, p.151–152, 1967.

-
- ⁹⁵ H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, **J. Appl. Crystallogr.** v.2, p.65–71, 1969.
- ⁹⁶ SANTOS, C. O. P. Applications of the Rietveld Method and Potentialities of the Scarlert-Madsen Method. **Institute of Chemistry. UNESP.** 2009.
- ⁹⁷ ARAÚJO, J. C. DE; DULCE, G.; SOARES, D. A. Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios-x. **Química Nova**, v. 30, n.8, p. 1853–1859, 2007.
- ⁹⁸ Young, R. A. The Rietveld Method. **Oxford University Press:** London, 1995.
- ⁹⁹ COSTA, Tadeu M.s. et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Ag₃PO₄/SBA-15 in ciprofloxacin degradation under polychromatic irradiation. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 364, p.461-471, set. 2018.
- ¹⁰⁰ MURNI, S.; ZAWAWI, M.; YAHYA*, R.; HASSAN, A.; MAHMUD H N M E.; DAUD, M.N. Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO₄; M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method. **Chemistry Central Journal**, 2013.
- ¹⁰¹ 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, 2017.
- ¹⁰² M.A. Prosnikov, V.Y. Davydov, A.N. Smirnov, M.P. Volkov, R.V. Pisarev, P. Becker, L. Bohatý, Lattice and spin dynamics in a low-symmetry antiferromagnet NiWO₄, **Phys. Rev. B.** v.96, n. 1, 2017.
- ¹⁰³ A. Kuzmin, A. Kalinko, R. Evarestov, First-principles LCAO study of phonons in NiWO₄, **Open Phys.** v. 9, n. 2, p. 502–509, 2011.
- ¹⁰⁴ LV, Jiqing *et al.* Intrinsic properties and lattice vibrational characteristics of NiWO₄ ceramic. **Materials Chemistry And Physics**, v. 251, n. 1, 2020.
- ¹⁰⁵ 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, 7 jul. 2017.
- ¹⁰⁶ A. Kalinko, A. Kuzmin. Static and dynamic structure of ZnWO₄ nanoparticles. **J. Non-Cryst. Solids.** v. 357, p. 2595–2599, 2011.
- ¹⁰⁷ H.W. Shim, I.-S. Cho, K.S. Hong, A.-H. Lim, D.-W. Kim, Wolframite-type ZnWO₄ nanorods as new anodes for Li-ion batteries, **J. Phys. Chem. C**, v.115 n. 32, p.16228–16233, 2011.
- ¹⁰⁸ A. Perakis, E. Sarantopoulou, C. Raptis, Pressure and temperature-dependent Raman study of ZnWO₄, **High Pres. Res.** 18, p. 1–6, 2000.

-
- ¹⁰⁹ ALMEIDA, M. A. P.; CAVALCANTE, L. S.; LI, M. Siu; VAREL, J. A.; LONGO, E. Structural Refinement and Photoluminescence Properties of MnWO₄ Nanorods Obtained by Microwave-Hydrothermal Synthesis. **J Inorg Organomet Polym**, Jhghjg, v. 22, p. 264-271, 2012.
- ¹¹⁰ I.O.MAZALI *et al.* Structural and vibrational properties of nanocrystals. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, v. 68, n. 4, p. 622-627, abr. 2007.
- ¹¹¹ Mazali, I., Filho, AS, Viana, B. *et al.* Síntese controlável por tamanho de anatase de TiO₂ nanodimensionada usando vidro Vycor poroso como modelo. **J Nanopart Res**, 8, v. 141, 2006.
- ¹¹² SHARMA, Pratigya *et al.* Effect of the Anionic Counterpart: Molybdate vs. Tungstate in Energy Storage for Pseudo-Capacitor Applications. **Nanomaterials**, v. 11, n. 3, fev. 20212.
- ¹¹³ LIMA, Naiara 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, fev. 2020.
- ¹¹⁴ KASTURI, P. Rupa *et al.* Electrocatalytic hydrogen evolution reaction studies of NiW_{1-x}MoxO₄ (x=0.0, 0.5 and 1.0) nanoparticles in both acid and alkaline electrolytes. **Journal Of Materials Science: Materials In Electronics**, v. 31, n. 1, p. 2378-2387, jan. 2020.
- ¹¹⁵ RAMARAO, S. D.; MURTHY, V. R. K. Structural, Raman spectroscopic and microwave dielectric studies on Ni_{1-x}(Zn_{1/2}Zr_{1/2})_xW_{1-x}NbxO₄ ceramic compounds with wolframite structure. **The Royal Society Of Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 2311-2324, jan. 2015.
- ¹¹⁶ P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. **Z. Tech. Phys.** v.12, p. 593– 601, 1931.
- ¹¹⁷ A.E. Morales, E.S. Mora, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Rev. Mex. Fis. S.** v.53, p. 18–22, 2007.
- ¹¹⁸ K. Hoang, M. Oh, Y. Cho. Electronic structure, polaron formation, and functional properties in transition-metal tungstates. **RSC Adv.** v. 8, p. 4191–4196, 2018.
- ¹¹⁹ M. Masteri-Farahani, M. Saemi. Microemulsion-mediated synthesis, characterization and optical properties of spherical nickel tungstate nanocrystals. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.** v. 28, p. 1328–1335, 2017.

¹²⁰ F.F. Harno, A. Taufik, R. Saleh. Sonocatalytic and sonophotocatalytic activity of ternary Fe₃O₄/CeO₂/ZnO for waste water removal. **AIP Conf. Proc.** v.1862, p. 030021–030025, 2017.

¹²¹ M.D. Fairchild, “Color and Image Appearance Models”. **Color Appearance Models**, 3rd ed., John Wiley & Sons, p. 314–340, 2013.

¹²² P. Bělina, V. Machalík ova, N. Gorodylova, P. Šulcova, A comparative study of the influence of the method of synthesis of intermediate products in the preparation of CoNd₂W₂O₁₀ and MnNd₂W₂O₁₀ and their color properties in ceramic glazes. **Chem. Pap.** v. 71, p. 1597–1603, 2017.

¹²³ M. Rostampour, S. Eavani, Synthesis and characterization of the novel nano composite pigments using CoWO₄ on different silica sources: a comparative study, **Powder Technol.** v. 363, p. 86–94, 2020.

¹²⁴ N.A. Lima, L.D.S. Alencar, M. Siu-Li, C.A.C. Feitosa, A. Mesquita, J.-C. M’peko, M.I.B. Bernardi, NiWO₄ powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments, **J. Adv. Ceram.** v. 9, p. 55–63, 2020.

¹²⁵ J.C. Ragain, A review of color science in dentistry: colorimetry and color space, **J. Dent. Oral. Disord. Ther.** v. 4, p. 01–05, 2016.

¹²⁶ N. Ohta, R.A. Colorimetry, Fundamentals and Applications, **John Wiley & Sons**, p.197–204, 2005.