



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica
Mestrado - Doutorado

Tese de Doutorado

**Síntese verde de sistemas do tipo volframita (CoWO_4):
uma investigação estrutural, magnética, eletroquímica,
óptica, vibracional e energética**

Heytor Vitor Souza Bezerra de Azevêdo

JOÃO PESSOA - PARAÍBA

Setembro de 2022

HEYTOR VITOR SOUZA BEZERR DE AZEVÊDO

**Síntese verde de sistemas do tipo wolframita (CoWO_4):
uma investigação estrutural, magnética, eletroquímica,
óptica, vibracional e energética**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
da Universidade Federal da Paraíba, como
requisito para obtenção do título de Doutor
em Engenharia Mecânica.

Orientador: Profa. Dr^a. Danielle Guedes de Lima Cavalcante

JOÃO PESSOA - PARAÍBA

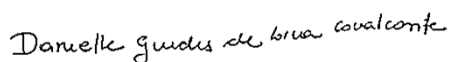
Setembro de 2022

**Síntese verde de sistemas do tipo volframita (CoWO₄): uma
investigação estrutural, magnética, eletroquímica, óptica, vibracional e
energética**

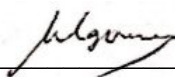
Heytor Vitor Souza Bezerra de Azevêdo

Este trabalho foi avaliado como adequado para a obtenção do título de "Doutor em Engenharia Mecânica" e aprovado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

Comitê avaliador:



Profa. Dr^a. Danielle Guedes de Lima Cavalcante
Orientadora e presidente do comitê de avaliação (DEM-UFPB)



Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes
Examinador externo (DFTE-UFRN)



Prof. Dr. Daniel Araújo Macedo
Examinador interno (DEMAT-UFPB)



Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes
Examinador interno (DEMAT-UFPB)



Profa. Dr^a. Kelly Cristiane Gomes da Silva
Examinador interno (CEAR-UFPB)



Prof. Dr. Tiberio Andrade dos Passos
Examinador interno (DEMAT -UFPB)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A994s Azevêdo, Heytor Vitor Souza Bezerra de.
Síntese verde de sistemas do tipo volframita (CoW04)
: uma investigação estrutural, magnética,
eletroquímica, óptica, vibracional e energética /
Heytor Vitor Souza Bezerra de Azevêdo. - João Pessoa,
2022.
112 f. : il.

Orientação: Danielle Guedes de Lima Cavalcante.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT/PPGEM.

1. Engenharia mecânica. 2. Síntese verde sol-gel. 3.
Volframita (CoW04). 4. Desempenho eletroquímico. 5.
Propriedades magnéticas. 6. Propriedades plasmônicas.
7. Propriedades fotoluminescentes. I. Cavalcante,
Danielle Guedes de Lima. II. Título.

UFPB/BC

CDU 621(043)

Declaração

Nenhuma parte do trabalho referido nesta tese foi submetida em apoio a uma solicitação de outro grau ou qualificação desta ou de qualquer outra universidade ou outro instituto de aprendizagem.

João Pessoa, setembro de 2022

Declaração de direitos autorais

Autorizo a reprodução total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte. É proibido fazer qualquer tipo de uso deste trabalho para revenda ou fins comerciais. Esta página deve fazer parte de quaisquer cópias feitas.

Mais informações sobre as condições sob as quais a divulgação, publicação e comercialização desta tese, os direitos autorais e qualquer propriedade intelectual e/ou reproduções descritas estão disponíveis na Política de propriedade intelectual da universidade em qualquer declaração de restrição de tese relevante depositada na Biblioteca da Universidade, Regulamentos da Biblioteca da Universidade e na política da Universidade sobre a apresentação de teses.

Dedico este trabalho a minha família, em especial, aos meus pais (Juarez e Lucineide), meus filhos (Ana Laura e Hennzo Vitor), minha esposa (Amanda), meus sobrinhos (Ana Júlia, Miguel e Augusto), minhas irmãs (Julianna e Ávila), meus cunhados (Dinarte, Leon). Vocês são minhas referências, com todo carinho, amor e afeto.

AGRADECIMENTOS

A princípio a DEUS, criador do Céu e da Terra, pela dádiva da vida plena, saúde, paz de espírito, amor, proteção infinita, e por sempre me guiar pelo caminho da justiça. Ele sempre esteve comigo em todos os momentos de dificuldade e conquistas, sem a Sua presença na minha vida não teria chegado até aqui. Agradeço imensamente por realizar este sonho de tornar-me Doutor.

A Nossa Senhora, mãe de Jesus, guardiã das famílias. Sempre me protegeu com seu manto sagrado. A São Mateus Moreira, nosso padroeiro e Santo Potiguar. Aquele que teve o seu coração arrancado pelas costas, e mesmo assim na hora de sua morte com muita fé exclamou: Louvado Seja o Santíssimo Sacramento.

A minha orientadora, Profa. Dra. Danielle Guedes de Lima Cavalcante, pela amizade, orientação e empenho dedicado à elaboração deste trabalho. Obrigado por tudo.

Ao Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes, pela amizade, paciência, orientação e apoio na minha vida pessoal e profissional. Sou grato por todos os conhecimentos e experiências compartilhados comigo. Obrigado por acreditar no meu futuro. A partir do momento que passei a integrar a sua equipe de pesquisa minha visão de mundo mudou completamente para melhor. Tenho certeza se não fosse o Senhor, não teria chegado até aqui.

Ao meu primeiro orientador, Prof. Dr. Jackson Severino Guedes de Lima (*in memorian*), que fez parte do meu primeiro ano de doutorado. Apesar do pouco tempo de convivência, deixou sua marca neste trabalho com sua indelével sabedoria. Sempre vou lembrar do Senhor não apenas como notável cientista que foi, no entanto, sobretudo, pelo grande ser humano. Obrigado, grande mestre!

Aos Professores Dr. Daniel Araújo de Macedo, Dr. Marco Antonio Morales Torres, Dr. Rodinei Medeiros Gomes, e Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva pelos valiosos conhecimentos ensinados, pelas excelentes estruturas laboratoriais fornecidas, dedicação, incentivo, perseverança e apoio na busca de mundo melhor através da ciência.

Ao CTGÁS-SENAI-ER por ter me acolhido e ofertar a oportunidade de atuar como docente, fica aqui o meu agradecimento a essa grande instituição que tive o prazer de colaborar transmitindo meus conhecimentos.

Ao IFRN, que a partir de agora será minha segunda casa, pois acabo de ser convocado através de concurso público para o cargo de docente em Sistemas Termofluidos e Instrumentação Industrial, Campus Mossoró. Após vários anos de lutas e

batalhas, consegui realizar meu sonho de me tornar professor em uma instituição federal. Obrigado, meu Deus!

Aos cientistas, pesquisadores e professores. Enfim, todos que promovem a ciência e a educação como meio de transformação social e lutam para melhorar a qualidade de vida da humanidade. Recentemente, passamos por tempos difíceis para vencer uma terrível pandemia (Covid-19) que assolou o mundo, entretanto, apesar dos seguidos ataques a ciência, percebemos sua importância para a nossa existência. Como diz o lema da USP: Scientia Vincet (Vencerás pela Ciência).

As Universidades Federais da Paraíba e Rio Grande do Norte (UFPB, UFRN).

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM-UFPB), aqui representadas pelas técnicas Mônica e Rosângela, funcionárias pacientes e empenhadas no auxílio aos alunos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro através da Bolsa de Doutorado (Código financeiro – 001).

Aos técnicos laboratoriais e professores do LSR-UFPB, DFTE-UFRN e DEMAT-UFRN, pelas caracterizações realizadas e utilização da estrutura, principalmente, do Laboratório de Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME) e o Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais.

A todos os meus amigos pelo respeito e convivência durante todos esses anos de mestrado e doutorado. Irei me eximir de citar nomes, pois posso esquecer de alguém e cometer de certa forma alguma “injustiça”. Agradeço a todos pelas histórias, diversões, brincadeiras, dores, oportunidades, sonhos e conquistas compartilhados. Por tudo que fizeram por mim, muito obrigado!

A minha Família, benção de Deus, que é fundamentada no amor. Neste momento de vitória, gostaria de agradecer a minha Família todo o apoio, compreensão, incentivo, conforto, segurança, palavras, amor, momentos de felicidade e amizade. Sem vocês, nada seria possível. Meus pais, Juarez e Lucineide, meus grandes incentivadores, sempre me ofereceram o melhor e nunca mediram esforços para me colocar no caminho da educação. Minhas irmãs, Julianna e Ávila, pelo carinho e afeto. A meus sobrinhos, Ana Júlia, Miguel e Augusto, seus sorrisos me tornam mais forte a cada dia. Meus cunhados, Dinarte e Leon, pelo apoio e incentivo. A minha esposa, Amanda Azevêdo, pelo inestimável apoio familiar que preencheu a minha ausência por forças das circunstâncias, obrigado pela compreensão, amor e incentivo ao longo de toda minha vida. Os amores da minha vida, meus filhos, Ana Laura e Hennzo Vitor, pelo amor, afeto,

carinho, companheirismo e por me fazer a pessoa mais feliz do mundo. Amo todos vocês, Família!

Para concluir, também agradeço a você, caro leitor. Que este trabalho possa, de alguma forma, contribuir para o desenvolvimento dos seus projetos. Obrigado pelo seu prestígio e pela sua atenção.

“O vento sopra onde quer. Você o escuta, mas não pode dizer de onde vem nem para onde vai. Assim acontece com todos os nascidos do Espírito”

(João 3,8 - Diálogo entre Jesus e Nicodemos).

Green synthesis of wolframite (CoWO₄) type systems: a structural, magnetic, electrochemical, optical, vibrational, and energetic investigation

Azevêdo, H. V. S. B. **Green synthesis of wolframite (CoWO₄) type systems: a structural, magnetic, electrochemical, optical, vibrational, and energetic investigation.** 2022. 112p. PhD thesis – Federal University of Paraíba, João Pessoa, 2022

Abstract

In this work, an experimental study of cobalt tungstate (CoWO₄) was developed, in which nanoparticles were produced by the Proteic Sol-Gel (SG) method. CoWO₄ structure consists of six oxygen atoms surrounding each tungsten atom forming a wolframite-like monoclinic structure. This ternary oxide has potential application as materials used for battery-like charge storage, sensors, or particles for spectral optimization. The proteic sol-gel method was employed for the preparation of CoWO₄ nanoparticles using two types of polymerizing agent: animal gelatin (collagen) and red algae agar-agar (*Rhodophyta*). This work is pioneering on the synthesis of wolframite (CoWO₄) via a proteic sol-gel route that uses animal gelatin as polymerizing agent, as well as a new green route that uses red algae (*Rhodophyta*) agar-agar. Elementary and advanced characterization techniques were applied to provide a detailed understanding of the morphological, structural, optical, magnetic, and electrochemical properties of the produced CoWO₄ nanoparticles, such as scanning electron microscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy, thermal analysis, FTIR, Raman, UV-Vis-NIR spectroscopies, X-ray diffraction with Rietveld refinement, magnetization measurements, linear-cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy. CoWO₄ nanoparticles present particle size distribution in the ranges of 36-68 nm and 31-85 nm for samples obtained with gelatin and agar-agar, respectively. Structural investigation by X-ray diffraction revealed a wolframite-type crystal structure with monoclinic Bravais network and P12/c1 point group. Based on Kubelka-Munk theory, the bandgap varied in the range of 2.5 to 0.74 eV. Raman spectroscopy demonstrated that the samples have 12 active phonons. The performance of CoWO₄ as battery-like electrodes is attributed to a surface faradaic redox reaction mechanism related to the reversible valence state between Co²⁺ and Co³⁺. The discharge curves of CoWO₄ fabricated by commercial gelatin and agar-

agar indicated no substantial difference in electrochemical performance, with a maximum specific capacity of 77 C g^{-1} at a specific current of 1 A g^{-1} . Magnetic evaluation at 300 K showed a paramagnetic behavior of the CoWO_4 compound. In samples prepared with agar-agar, the magnetic moments ranged from 4.59 to $4.96 \mu_{\text{B}}$ (in Bohr magneton units), and in samples prepared with commercial gelatine, the magnetic moments ranged from 4.58 to $4.92 \mu_{\text{B}}$. Fluorescence and plasmon band investigation revealed a structural relationship between amounts of defects and absorption of radiant energy, with the number of structural defects decreasing with increasing temperature. Furthermore, stoichiometric modification between the precursors allowed changes in photoluminescent and plasmonic properties, reaching maximum emission and absorption at 468 and 410 nm, respectively.

Keywords: Mechanical engineering; Green sol-gel synthesis; Wolframite (CoWO_4); Electrochemical performance; Magnetic properties; Plasmonic properties; Photoluminescent properties.

Síntese verde de sistemas do tipo volframita (CoWO₄): uma investigação estrutural, magnética, eletroquímica, óptica, vibracional e energética

Azevêdo, H. V. S. B. **Síntese verde de sistemas do tipo volframita (CoWO₄): uma investigação estrutural, magnética, eletroquímica, óptica, vibracional e energética.** 2022. 112p. Tese de Doutorado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2022.

Resumo

Neste trabalho, foi desenvolvido um estudo de cunho experimental do tungstato de cobalto (CoWO₄), em que nanopartículas foram produzidas pelo método Sol-Gel Proteico (SG). O CoWO₄ é constituído por seis átomos de oxigênio que circundam cada átomo de tungstênio formando uma estrutura monoclinica do tipo volframita. Este óxido ternário apresenta potencial aplicação em materiais utilizados para armazenamento de carga tipo bateria, sensores ou partículas para otimização espectral. O método sol-gel proteico foi empregado para a preparação de nanopartículas de CoWO₄ usando dois tipos de agente polimerizante: gelatina animal (colágeno) e ágar-ágar de alga vermelha (*Rhodophyta*). Este trabalho é pioneiro sobre a síntese de volframita (CoWO₄) através de uma rota proteica de sol-gel que usa gelatina animal como agente polimerizante, bem como uma nova rota verde que usa ágar-ágar de alga vermelha (*Rhodophyta*). Foram aplicadas técnicas de caracterização elementares e avançadas para fornecer um entendimento detalhado sobre as propriedades morfológicas, estruturais, ópticas, magnéticas e eletroquímicas do CoWO₄ produzido, tais como, microscopias eletrônicas de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios-x, análise térmica, espectroscopias FTIR, Raman, UV-Vis-NIR, difração de raios-x com refinamento Rietveld, espectroscopias, medidas de magnetização, voltametria linear-cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. As nanopartículas de CoWO₄ apresentam distribuição de tamanho de partícula nas faixas de 36-68 nm e 31-85 nm para amostras obtidas com gelatina e agar-agar, respectivamente. A investigação estrutural por difração de raios X revelou uma estrutura cristalina do tipo volframita com rede de Bravais monoclinica e grupo pontual P12/c1. Com base na teoria de Kubelka-Munk, o bandgap variou na faixa de 2.5 e 0.74 eV. A espectroscopia Raman demonstrou que as amostras têm 12 fônons ativos. O desempenho do CoWO₄ como eletrodos semelhantes a bateria é atribuído a um

mecanismo de reação redox faradaico de superfície relacionado ao estado de valência reversível entre Co^{2+} e Co^{3+} . As curvas de descarga do CoWO_4 fabricados por gelatina comercial e agar-agar não indicaram diferença substancial de desempenho eletroquímico, com capacidade específica máxima de 77 C g^{-1} em uma corrente específica de 1 A g^{-1} . A avaliação magnética a 300 K mostrou um comportamento paramagnético do composto CoWO_4 . As amostras preparadas com agar-agar os momentos magnéticos variaram de 4.59 to 4.96 μ_B (em unidades de magnetões de Bohr), e amostras preparadas com gelatina comercial os momentos magnéticos variaram de 4.58 to 4.92 μ_B . A investigação de fluorescência e banda de plamons revelou uma relação estrutural entre quantidades de defeitos e absorção de energia radiante, com a quantidade de defeitos estruturais diminuindo com o aumento da temperatura. Além disso, a modificação estequiométrica entre os precursores permitiu alterações nas propriedades fotoluminescentes e plasmônicas, alcançando máxima emissão e absorção em 468 e 410 nm, respectivamente.

Palavras-chave: Engenharia mecânica; Síntese verde sol-gel; Volframita (CoWO_4); Desempenho eletroquímico; Propriedades magnéticas; Propriedades plasmônicas; Propriedades fotoluminescentes.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.	Padrões de DRX com análise de refinamento Rietveld de pós CoWO_4 calcinados a 800 °C.	38
Fig. 2.	Imagens FESEM de pós CoWO_4 obtidas com (a) ágar-ágar e (c) gelatina e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partícula, (b) e (d).	39
Fig. 3.	Espectros FT-IR de pós CoWO_4 .	40
Fig. 4.	Espectros Raman de pós CoWO_4 .	41
Fig. 5.	Magnetização em função do campo magnético registrado a 300 K para pós CoWO_4 preparados com (a) ágar-ágar e (b) gelatina.	42
Fig. 6.	Os espectros de absorvância UV-vis adquiridos à temperatura ambiente para pós CoWO_4 usando (a) gelatina (b) ágar-ágar.	43
Fig. 7.	Curvas CV de eletrodos CoWO_4 feitos usando (a) ágar-ágar e (b) gelatina medidas em diferentes taxas de varredura em 3 M KOH. (c) Comparação das curvas CV registradas em 100 mV s^{-1} . (d) Gráficos de i_p versus $v^{1/2}$ com taxas de varredura variando de 5 a 100 mV s^{-1} .	45
Fig. 8.	Curvas de descarga de CoWO_4 obtidas usando (a) ágar-ágar e (b) gelatina em correntes específicas variando de 0,5 a 10 A g^{-1} .	46
Fig. 9.	Capacidade específica dos eletrodos CoWO_4 em correntes específicas variando de 0,5 a 10 A g^{-1} .	47
Fig. 10.	Comportamento da capacitância específica dos eletrodos CoWO_4 em uma corrente específica constante de 1 A g^{-1} em função do número de ciclos, com inserção de curvas de carga/descarga.	48
Fig. 11.	Diagramas de Nyquist dos eletrodos CoWO_4 com detalhes mostrando a região de alta frequência.	49
Fig. 12.	Curvas TG-DSC dos pós precursores do CoWO_4 obtidos com (a) agar-agar e (b) gelatina animal.	61
Fig. 13.	Padrões de difração de raios-x com análise de refinamento Rietveld de pós de CoWO_4 calcinados a 500, 600, 700 e 800 °C.	64
Fig. 14.	Espectros FT-IR de nanopartículas de CoWO_4 .	65
Fig. 15.	Modos vibracionais e de polarização induzida permitidas para a espectroscopia Raman de nanopartículas de CoWO_4 sintetizadas com (a) agar – agar e (b) gelatina.	68
Fig. 16.	Imagens FESEM de nanopartículas de CoWO_4 obtidas com ágar-ágar e gelatina e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partícula.	69
Fig. 17.	Mapeamento elemental e espectros EDS de nanopartículas de CoWO_4 obtidas com (a) Agar agar e (b) Gelatin e calcinadas a 800 °C.	70
Fig. 18.	Espectros de reflectância de CoWO_4 convertidos em pseudoabsorvância usando a função Kubelka-Munk.	71
Fig. 19.	Determinação de band gap a partir da análise dos espectros de absorção de CoWO_4 sintetizados usando (a) agar-agar e (b) gelatina.	72

Fig. 20.	Caracterização espectroscópica UV-VIS de CoWO_4 sintetizado usando (a) gelatina e (b) agar-agar.	73
Fig. 21.	Medições de M-H realizadas a 300 K para todas as amostras.	74
Fig. 22.	Padrões de DRX refinado por método Rietveld para a síntese do sistema wolframita e óxidos de tungstado por síntese via sol-gel com precursores de agar-agar e gelatina comercial a) configuração do sistema sintetizado da temperatura de 773 K. b) configuração do sistema sintetizado a temperatura de 1043 K.	91
Fig. 23.	Panorama geral das células unitárias do sistema estudado. a) Visão em perspectiva e laterais dos poliedros octaédrico do sistema de coordenação com os comprimentos de ligações da wolframita (CoWO_4). b) Visão em perspectiva e laterais dos poliedros octaédrico do sistema de coordenação com os comprimentos de ligações do óxido de tungstato (WO_3).	95
Fig. 24.	Modos vibracionais e de polarização induzida permitidas para a espectroscopia Ramam de nanopartículas GELCoW_2 , AACoW_2 , GELCo_2W , AACo_2W , GELWO_3 e AAWO_3 . a) Modos vibracionais para a síntese realizada a temperatura de 773 K. b) Modos vibracionais para a síntese realizada a temperatura de 1043 K. c) Modos principais de dispersão de energia por deformações intra-octaedral dos poliedros.	98
Fig. 25.	Caracterização espectroscópica UV-VIS das NPs sintetizadas de CoWO_4 (a) comercial (b) ágar-ágar.	101
Fig. 26.	Caracterização espectroscópica UV-VIS das NPs sintetizadas de CoWO_4 sintetizadas, com diferentes estequiometrias, com duas temperaturas de calcinação (a) 773 K (b) 1073 K.	102
Fig. 27.	Determinação de band gap a partir da análise dos espectros de absorção de CoWO_4 (a) ágar-ágar (b) gelatina.	103

LISTA DE TABELAS

Tab. 1.	Tamanho do cristalito (D_{DRX}), parâmetros de rede (a, b, c) e os índices de concordância Rietveld para os pós obtidos com agar-agar e gelatina.entre parênteses são o percentual em massa de cada fase.	39
Tab. 2.	Dados da decomposição térmica dos pós precursores de CoWO_4 .	61
Tab. 3.	Tamanhos de cristalito (D_{XRD}), parâmetros de rede (a, b e c) e índices de concordância obtidos por refinamento Rietveld para os pós de CoWO_4 .	64
Tab. 4.	Modos vibracionais de nanopartículas de CoWO_4 .	65
Tab. 5.	Descrição dos parâmetros de rede, análise quantitativa das fases e índices de concordância de Rietveld para amostras não-estequiométricas (2:1 e 1:2) de CoWO_4 .	93
Tab. 6.	Parâmetros estruturais dos quatro grupos de poliedros observados nos sistemas cristalinos. Descrição dos parâmetros de rede, análise quantitativa das fases e índices de concordância de Rietveld para amostras não-estequiométricas de CoWO_4 .	97

ACRÔNIMOS

CV	Cyclic Voltammetry, Voltametria cíclica
DC	Direct current, Corrente direta
DRX	Difração de raios-x
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy, Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy, Espectroscopia de impedância eletroquímica
FCC	Face-centered Cubic, Cúbico centrado na face
FESEM	Field emission scanning electron microscopy, Microscopia eletrônica por emissão de campo
HER	Hydrogen Evolution Reaction, Reação de evolução de hidrogênio
LSPRs	Ressonância plasmônica de superfície localizada
LSV	Linear Sweep Voltammetry, Voltametria de varredura linear
OER	Oxygen Evolution Reaction, Reação de evolução de oxigênio

LISTA DE SÍMBOLOS

%wt	% em peso
°C	Grau Celsius
μ	Permeabilidade Magnética
μ_B	Magneto de Bohr
μL	microlitro
a	Parâmetro de rede
Å	Angstrom
Ag/AgCl	Prata/cloreto de prata (eletrodo de referência)
C_{ad}	Capacitancia das especies intermediarias
C_{dl}	Capacitância de dupla camada
Cm	Centímetro
cm^2	Centímetro quadrado
Co	Cobalto
Co^{+2}	Cobalto com grau de oxidação 2
Co^{+3}	Cobalto com grau de oxidação 3
$\text{CuK}\alpha$	Copper K-alpha radiation
F	Constante de Faraday
Fe	Ferro
h	Hora
H	Hidrogênio
He	Hélio
K	Kelvin
KOH	Hidróxido de potássio
mg	Miligrama
mL	Mililitros
mm	Milímetros
MPa	Mega pascal
mV	Milívolte
Ni	Níquel
NPs	Nanopartículas
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
Oe	Oersted
pH	Potencial Hidrogeniônico
Q	Parâmetro de pseudocapacitancia
QS	Desdobramento Quadrupolar
RAA	Áreas de absorção relativa
R_{ad}	Resistencia associada a espécies intermediárias
R_{exp}	Intensidade esperada
R_p	Resistencia de polarização
R_s	Resistência ôhmica

R_{wp}	Intensidade observada
s	Segundo
T	Tesla
T_B	Temperature de bloqueio
T_N	Temperature de Néel
V	Taxa de varredura
W^{6+}	Tungstênio com grau de oxidação 6
θ	Teta
χ^2	Qui-quadrado
Ω	Ohms

SUMÁRIO

1. Introdução.....	23
1.1. Metas.....	27
1.1.1. Objetivo principal.....	27
1.1.2. Objetivos específicos.....	27
1.2. Motivação.....	27
1.3. Referências	28
2. Síntese verde de pós CoWO₄ usando ágar-ágar de alga vermelha (Rhodophyta) Estrutura, propriedades magnéticas e comportamento semelhante a bateria	34
2.1. Resumo.....	34
2.2. Introdução.....	35
2.3. Experimental.....	36
2.4. Resultados e discussão.....	38
2.4.1. Caracterização estrutural e morfológica.....	38
2.4.2. Caracterização magnética e energia de bandgap.....	41
2.4.3. Caracterização eletroquímica	43
2.5. Conclusões.....	49
2.6. Referências	50
3. Síntese ecologicamente correta e propriedades de nanopartículas de wolframita (CoWO₄)	57
3.1. Resumo.....	57
3.2. Introdução.....	58
3.3. Experimental.....	59
3.3.1. Materiais.....	59
3.3.2. Síntese e caracterização do CoWO ₄	59
3.4. Resultados e discussão.....	60
3.4.1. Caracterização estrutural e morfológica.....	60
3.4.2. Energia de bandgap propriedades ópticas.....	70
3.4.3. Caracterização magnética.....	73
3.5. Conclusões.....	75
3.6. Referências	75
4. A química verde sintetiza wolframitas (CoWO₄): uma investigação sobre razões estequiométricas, propriedades ópticas, estruturais e vibracionais	85
4.1 Resumo.....	85
4.2 Introdução.....	86
4.3 Materiais e métodos.....	88
4.3.1. Materiais	88
4.3.2. Síntese e caracterização.....	88
4.4 Resultados e discussão.....	89
4.4.1. Caracterização estrutural.....	89
4.4.2. Propriedades ópticas.....	100
4.5. Conclusões.....	103
4.6. Referências	104
5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	112
5.1 Conclusões.....	112
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	114

1. Introdução

A nanociência é o termo usado para descrever o estudo de materiais em escala nanométrica (ou seja, diâmetros de partícula menores que 100 nm) e nanotecnologia é a aplicação deste conhecimento para o desenvolvimento de novos produtos e serviços [1–3]. Os materiais nanoestruturados têm ganhado cada vez mais atenção dos pesquisadores devido às suas novas propriedades e aplicações potenciais em várias áreas da tecnologia [4,5]. Propriedades físicas e químicas incomuns, ausentes no mesmo material em tamanho macro e microscópio, são verificadas quando o tamanho do material atinge a nanoescala. Diante disso, o comportamento físico, químico e biológico do material muda abruptamente, devido à interação interatômica e ao aumento da relação superfície/volume [6,7]. Estes conceitos estão conectados com diversas áreas do conhecimento, incluindo engenharia, biologia, química, física, eletrônica, computação, medicina, entre outros.

Os tungstatos de metais de transição cuja fórmula geral apresenta a configuração AWO_4 são materiais inorgânicos que podem ser divididos em dois grupos distintos: Scheelita ($A = Ca, Sr, Ba$ e Pb) [8–10] e volframita ($A = Cd, Co, Mn, Zn$ e Cu) [11–14]. Em geral, as estruturas cristalinas dos tungstatos metálicos são controladas por seus raios catiônicos [15]. Os tungstatos com grandes raios catiônicos bivalentes tendem a formar uma estrutura tetragonal do tipo scheelita, na qual cada átomo de tungstênio é rodeado por quatro átomos grandes (> 0.099 nm) de oxigênio [16]. Por outro lado, os tungstatos com raios catiônicos pequenos (< 0.077 nm) em que seis átomos de oxigênio circundam cada átomo de tungstênio formam uma estrutura monoclinica do tipo volframita [17,18]. Deste modo, o $CoWO_4$ pertence à família de tungstatos metálicos do tipo volframita que cristalizam em uma estrutura monoclinica [19]. Devido às suas propriedades exclusivas, como estrutura magnética bem definida [20], maior densidade e área de superfície específica [21], atividade eletroquímica aprimorada [22], alto ponto de fusão (1320 °C) [23], tornam o composto $CoWO_4$ com uma ampla gama de aplicações potenciais, tais como: aditivos de pigmento [24], catalisador para reação de evolução de oxigênio (OER) e produção de hidrogênio [25,26], células eletroquímicas fotovoltaicas [22], anti-knock [27], supercapacitores [28,29], cerâmica dielétrica de microondas [30], e assim por diante.

A fabricação do $CoWO_4$ pode ser obtida através de diversas técnicas de processamento. Shi et al. [31] obtiveram fase pura do $CoWO_4$ usando o método convencional de reação de estado sólido a 1150 °C por 2 h. Qiu et al. [32] conseguiram fabricar nanocompósitos de $CoWO_4$ e $NiWO_4$ pelo método de co-precipitação. O método

spray pirólise foi utilizado para produzir nanopartículas de CoWO_4 por Thongtem et al. [33], o composto foi obtido pulverizando a solução contendo $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em lâminas de vidro a 250-450 °C. Song et al. [34] empregaram o método de sal fundido para a preparação de nanopartículas de CoWO_4 , os resultados experimentais mostraram que as nanopartículas de CoWO_4 apresentaram tamanho de partícula de 45 nm de diâmetro e foram obtidas a 270 °C por um tempo de 8 h de calcinação com razão de massa de 6:1 do sal para o CoWO_4 . Xing et al. [35] obtiveram nanopartículas de CoWO_4 pelo método hidrotermal, os materiais mostram-se promissores para aplicações em supercapacitores. No entanto, a técnica de processamento sol-gel proteico tem se destacado devido ao fácil controle estequiométrico, boa homogeneidade química e tamanho de partícula reduzido, bem como, apresenta baixo custo de produção e controle rígido das variáveis experimentais. Com efeito, demonstramos em vários trabalhos de elevada relevância científica que as rotas de síntese sol-gel proteico são capazes de produzir materiais de alta qualidade com os quais apresentam uma ampla gama de aplicações potenciais.

No que concerne à visão energética, a “energia verde” é toda aquela energia produzida por meio do uso de recursos renováveis. A produção de “energia verde” é um dos grandes desafios que a humanidade tem atualmente para atingir um desenvolvimento sustentável [36]. Alguns exemplos são a energia eólica, fotovoltaica, biomassa, células a combustível e eletrolisadores de soluções alcalinas. Ademais, uma rota de sol-gel proteica que usa gelatina animal e ágar-ágar de alga vermelha (Rhodophyta) como agente polimerizante para fabricação do CoWO_4 é inédita na literatura. Dessa forma, a utilização de uma nova rota verde que usa ágar-ágar de alga vermelha (Rhodophyta) como um produto ecologicamente correto aponta para um caminho promissor de novas tecnologias com menor impacto ambiental. Agar-agar é uma proteína de colágeno desnaturada extraída de algas vermelhas da classe *Rhodophyceae* que tem sido amplamente utilizada na indústria farmacêutica e alimentícia devido às suas propriedades de gelificação, biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade [37,38].

Do ponto de vista magnético, o composto CoWO_4 exibe comportamento típico de um material paramagnético. Este presente trabalho está em conformidade com vários estudos consagrados na literatura. De acordo com Selvan et al. [7], o CoWO_4 sintetizado pelo método sonoquímico apresentou tamanho de partícula de 20 nm e temperatura de Néel (T_N) de 20 K. Segundo Jianmin et al. [39], a temperatura de Néel do composto CoWO_4 produzido pelo método hidrotermal com tamanho de partícula de 30 nm foi 40

K. Enquanto Subramanian et al. [40] produziram o CoWO_4 por meio do método co-precipitação e alcançaram 40 nm de tamanho de partícula para 47 K de temperatura de Néel. Pode-se observar que a redução do tamanho de partícula diminui a temperatura de transição antiferromagnética [41]. Acima desta temperatura (T_N), o material apresenta natureza paramagnética.

Classicamente, a Ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPRs, do inglês *localized surface plasmon resonance*) pode ser definida conceitualmente como a oscilação coletiva dos elétrons de condução da superfície em ressonância com a radiação eletromagnética incidente, esse efeito leva a uma forte banda de absorção no espectro UV/visível, fornecendo um espectro de absorção que permite a avaliação de eventos de ligação a moléculas [42–44]. À medida que uma superfície de material é excitada por luz, as cargas induzidas (característica dos plasmons de superfície) podem se propagar como uma onda eletromagnética ao longo da interface entre materiais condutores e dielétricos [45,46]. Por esta razão, vacâncias na estrutura levam a um aumento da densidade de portadores de carga, uma vez excitados coletivamente por radiação eletromagnética originam um intenso infravermelho próximo a banda de extinção, consecutivamente atribuída a um LSPR [43,47]. Recentemente, vários compostos de metais nobres dopados por vacâncias ganharam interesse crescente devido à sua excelente capacidade de condução de elétrons através de ressonância plasmônica de superfície localizada [48–50]. De acordo com a literatura, se torna um trabalho pioneiro na investigação de relações estequiométricas e não-estequiométricas do sistema CoWO_4 .

Neste contexto, a presente tese visa desenvolver o composto CoWO_4 através do método sol-gel proteico como também examiná-lo para possíveis aplicações em materiais tipo bateria, sensores luminescentes ou partículas para otimização espectral, bem como, avaliar com profundidade as propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e magnéticas por meio de um importante protocolo rigoroso de caracterização científica. A presente tese está estruturada em três capítulos. Cada capítulo é baseado em manuscritos que foram publicados ou estão sob revisão. Com efeito, cada um representa um ou mais dos objetivos específicos propostos e apresenta uma breve revisão da literatura necessária à construção desta pesquisa, assim como, novidades da pesquisa e resultados alcançados que definem as bases intelectuais sobre as quais a lógica da pesquisa está sendo estruturada.

Portanto, espera-se que o leitor descubra que cada capítulo pode ser lido independentemente um do outro, embora seja recomendado lê-los em ordem porque cada capítulo se baseia em outros. Logo, a tese está organizada da seguinte forma:

No **Capítulo 1**, destina-se à organização do trabalho, incluindo a introdução, metas, objetivo principal, objetivos específicos e motivação.

No **Capítulo 2**, é apresentado o trabalho intitulado de “*Síntese verde de pós CoWO_4 usando ágar-ágar de alga vermelha (Rhodophyta): Estrutura, propriedades magnéticas e comportamento semelhante a bateria*”, em que apresentamos pela primeira vez uma nova rota de síntese verde para produzir o composto tungstato de cobalto (CoWO_4) que usa ágar-ágar de alga vermelha (*Rhodophyta*) como um precursor ambientalmente correto. Com efeito, foi estudado os efeitos do ágar-ágar (gelatina vegetal) ou da gelatina convencional (gelatina animal) na estrutura, propriedades magnéticas e comportamento semelhantes a bateria do CoWO_4 .

No **Capítulo 3**, é apresentado o trabalho intitulado de “*Síntese ecologicamente correta e propriedades de nanopartículas de wolframita (CoWO_4)*”. Neste capítulo, foram avaliadas as propriedades magnéticas, fluorescência e banda de plamons do composto CoWO_4 com razão estequiométrica 1:1. Os pós produzidos foram calcinados entre 500 e 800 °C e atmosfera de ar e caracterizados por técnicas de análise térmica (TG, DSC), XRD (com refinamento Rietveld), FESEM, EDS e espectroscopias (FTIR, Raman, UV-Vis-NIR).

No **Capítulo 4**, é apresentado o trabalho intitulado de “*A química verde sintetiza wolframitas: uma investigação sobre razões estequiométricas, propriedades ópticas, estruturais, vibracionais e físico-químicas*”. Este trabalho é o primeiro relatório sobre a síntese sol-gel proteica que utiliza síntese verde, gelatina animal ou vegetal (agar-agar proveniente de alga vermelha, *Rhodophyta*) como agente polimerizante para obtenção do composto CoWO_4 com proporções não-estequiométricas 2:1 e 1:2 dos precursores paratungstato de amônia e nitrato de cobalto. As características dos pós produzidos de CoWO_4 foram investigadas por XRD - Rietveld, sistemas de coordenação computacional, espectroscópicas com fluorescências de emissões plasmônicas e vibracional através de espectroscopias Raman, UV-Vis - NIR.

No **Capítulo 5**, são apresentadas as principais conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

1.1. Metas

1.1.1. Objetivo principal

Este trabalho de tese tem como objetivo principal desenvolver o composto CoWO_4 através do método de síntese gol-gel proteico. Ademais, este composto foi investigado como possível material empregado em materiais tipo bateria, sensores ou partículas para otimização espectral. Neste trabalho, será abordado a mudança estequiométrica e os efeitos causados na estrutura do composto CoWO_4 .

1.1.2. Objetivos específicos

Os seguintes objetivos específicos foram contemplados:

- Estudar as propriedades morfológicas, estruturais e ópticas do composto CoWO_4 ;
- Avaliar o comportamento magnético e armazenamento de carga tipo bateria do composto;
- Entender as propriedades plasmônicas e fotoluminescentes apenas pela modificação estequiométrica entre os precursores.

Este trabalho de tese contemplou a colaboração de pesquisadores da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). A colaboração entre os grupos de pesquisa envolvidos neste trabalho de tese possibilitou agregar uma infraestrutura de alto nível e uma visão global dos problemas que foram abordados, pavimentando o desenvolvimento de tecnologias e produtos de inovação no âmbito nacional, mas com impacto a nível global.

1.2. Motivação

Os tungstatos metálicos são materiais bastantes estudados e estão em constante desenvolvimento científico, sobretudo o tungstato de cobalto (CoWO_4) tem recebido cada vez mais atenção por sua infinidade de aplicações. Nesse contexto, a sociedade busca desenvolver novas tecnologias energéticas verdes devido ao rápido consumo de combustíveis fósseis e questões ambientais. Por esta razão, este estudo é motivado pela crescente utilização de novas tecnologias com produtos inovadores, os quais englobam

temas como energia limpa, desenvolvimento sustentável, tecnologias de conversão e armazenamento de energia. Diversas áreas do conhecimento (engenharia, física, química, biologia e energia) são empregadas para elucidar os resultados incomuns e surpreendentes, bem como compreender inéditas aplicações.

1.3. Referências

- [1] M.D. Mehta, Nanoscience and Nanotechnology: Assessing the Nature of Innovation in These Fields, *Bull. Sci. Technol. Soc.* 22 (2002) 269–273. <https://doi.org/10.1177/027046760202200402>.
- [2] A. Pilkington, L.L. Lee, C.K. Chan, S. Ramakrishna, Defining key inventors: A comparison of fuel cell and nanotechnology industries, *Technol. Forecast. Soc. Change.* 76 (2009) 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2008.03.015>.
- [3] N. Islam, K. Miyazaki, Nanotechnology innovation system: Understanding hidden dynamics of nanoscience fusion trajectories, *Technol. Forecast. Soc. Change.* 76 (2009) 128–140. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2008.03.021>.
- [4] N.I. Vazquez, Z. Gonzalez, B. Ferrari, Y. Castro, Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol–gel as nanocontainer for future drug delivery applications, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 56 (2017) 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.03.002>.
- [5] R.H. Kodama, S.A. Makhlof, A.E. Berkowitz, Finite Size Effects in Antiferromagnetic NiO Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1393–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1393>.
- [6] A. Sen, P. Pramanik, A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal tungstate powders (M=Ca, Co, Ni, Cu, Zn), *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 745–750. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00265-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00265-X).
- [7] S. Shanmugapriya, S. Surendran, V.D. Nithya, P. Saravanan, R. Kalai Selvan, Temperature dependent electrical and magnetic properties of CoWO₄ nanoparticles synthesized by sonochemical method, *Mater. Sci. Eng. B.* 214 (2016) 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.09.002>.
- [8] C. Kavitha, C. Narayana, B.E. Ramachandran, N. Garg, S.M. Sharma, Acoustic phonon behavior of PbWO₄ and BaWO₄ probed by low temperature Brillouin spectroscopy, *Solid State Commun.* 202 (2015) 78–84.

- <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2014.11.002>.
- [9] P.F.S. Pereira, I.C. Nogueira, E. Longo, E.J. Nassar, I.L.V. Rosa, L.S. Cavalcante, Rietveld refinement and optical properties of $\text{SrWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ powders prepared by the non-hydrolytic sol-gel method, *J. Rare Earths*. 33 (2015) 113–128. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60391-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60391-4).
- [10] Y. Zhang, R. Fan, Q. Zhang, Y. Chen, O. Sharifi, D. Leszczynska, R. Zhang, Q. Dai, Synthesis of CaWO_4 -biochar nanocomposites for organic dye removal, *Mater. Res. Bull.* 110 (2019) 169–173. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.031>.
- [11] Z. Zhang, C. Xiao, S. Li, CuWO_4 films grown via seeding-hydrothermal method for photoelectrochemical water oxidation, *Mater. Lett.* 232 (2018) 25–28. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.075>.
- [12] J. Yesuraj, S.A. Suthanthiraraj, Bio-molecule templated hydrothermal synthesis of ZnWO_4 nanomaterial for high-performance supercapacitor electrode application, *J. Mol. Struct.* 1181 (2019) 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.087>.
- [13] S.C. Sabharwal, Sangeeta, Study of growth imperfections, optical absorption, thermoluminescence and radiation hardness of CdWO_4 crystals, *J. Cryst. Growth*. 200 (1999) 191–198. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)01275-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)01275-5).
- [14] S. Muthamizh, R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, S. Praveen Kumar, S. Munusamy, V. Narayanan, MnWO_4 nanocapsules: Synthesis, characterization and its electrochemical sensing property, *J. Alloys Compd.* 619 (2015) 601–609. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.049>.
- [15] Y.-X. Zhou, H.-B. Yao, Q. Zhang, J.-Y. Gong, S.-J. Liu, S.-H. Yu, Hierarchical FeWO_4 Microcrystals: Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic and Magnetic Properties, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 1082–1090. <https://doi.org/10.1021/ic801806r>.
- [16] S. Thongtem, S. Wannapop, T. Thongtem, Characterization of CoWO_4 nanoparticles produced using the spray pyrolysis, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2087–2091. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.11.014>.
- [17] J.T. Klopogge, M.L. Weier, L. V. Duong, R.L. Frost, Microwave-assisted synthesis and characterisation of divalent metal tungstate nanocrystalline minerals:

- ferberite, hübnerite, sanmartinite, scheelite and stolzite, *Mater. Chem. Phys.* 88 (2004) 438–443. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.013>.
- [18] S. Rajagopal, D. Nataraj, O.Y. Khyzhun, Y. Djaoued, J. Robichaud, D. Mangalaraj, Hydrothermal synthesis and electronic properties of FeWO₄ and CoWO₄ nanostructures, *J. Alloys Compd.* 493 (2010) 340–345. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.099>.
- [19] Z. Song, J. Ma, H. Sun, Y. Sun, J. Fang, Z. Liu, C. Gao, Y. Liu, J. Zhao, Low-temperature molten salt synthesis and characterization of CoWO₄ nano-particles, *Mater. Sci. Eng. B.* 163 (2009) 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.05.002>.
- [20] S. Rajagopal, V.L. Bekenev, D. Nataraj, D. Mangalaraj, O.Y. Khyzhun, Electronic structure of FeWO₄ and CoWO₄ tungstates: First-principles FP-LAPW calculations and X-ray spectroscopy studies, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.107>.
- [21] S. Shanmugapriya, S. Surendran, V.D. Nithya, P. Saravanan, R. Kalai Selvan, Temperature dependent electrical and magnetic properties of CoWO₄ nanoparticles synthesized by sonochemical method, *Mater. Sci. Eng. B.* 214 (2016) 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.09.002>.
- [22] P.K. Pandey, N.S. Bhave, R.B. Kharat, Characterization of spray deposited CoWO₄ thin films for photovoltaic electrochemical studies, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 7927–7933. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1551-8>.
- [23] E. Tomaszewicz, Reactivity in the solid state between CoWO₄ and RE₂WO₆ where RE=Sm, Eu, Gd, *Thermochim. Acta.* 447 (2006) 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.05.002>.
- [24] V. V. Eremenko, V.M. Naumenko, Long-wave Infrared Absorption in Antiferromagnetic CoWO₄, *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 7 (1968) 326–328.
- [25] T. de los Ríos Castillo, J. Salinas Gutiérrez, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, Global kinetic evaluation during the reduction of CoWO₄ with methane for the production of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 12519–12526. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.109>.
- [26] V.K.V.P. Srirapu, A. Kumar, P. Srivastava, R.N. Singh, A.S.K. Sinha, Nanosized CoWO₄ and NiWO₄ as efficient oxygen-evolving electrocatalysts, *Electrochim. Acta.* 209 (2016) 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.042>.

- [27] J. Deng, L. Chang, P. Wang, E. Zhang, J. Ma, T. Wang, Preparation and magnetic properties of CoWO₄ nanocrystals, *Cryst. Res. Technol.* 47 (2012) 1004–1007. <https://doi.org/10.1002/crat.201200130>.
- [28] X. Xing, Y. Gui, G. Zhang, C. Song, CoWO₄ nanoparticles prepared by two methods displaying different structures and supercapacitive performances, *Electrochim. Acta.* 157 (2015) 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.055>.
- [29] R. Dhilip Kumar, S. Karuppuchamy, Microwave mediated synthesis of nanostructured Co -WO₃ and CoWO₄ for supercapacitor applications, *J. Alloys Compd.* 674 (2016) 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.074>.
- [30] R.C. Pullar, S. Farrah, N.M. Alford, MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄ microwave dielectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1059–1063. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.085>.
- [31] E.-C. Xiao, M. Liu, Q. Ren, Z. Cao, M. Guo, G. Dou, Z.-M. Qi, F. Shi, Phonon characteristics and dielectric properties of a phase pure CoWO₄ ceramic, *Ceram. Int.* 46 (2020) 15705–15708. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.049>.
- [32] X. Xu, J. Gao, G. Huang, H. Qiu, Z. Wang, J. Wu, Z. Pan, F. Xing, Fabrication of CoWO₄@NiWO₄ nanocomposites with good supercapacitive performances, *Electrochim. Acta.* 174 (2015) 837–845. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.159>.
- [33] S. Thongtem, S. Wannapop, T. Thongtem, Characterization of CoWO₄ nanoparticles produced using the spray pyrolysis, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2087–2091. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.11.014>.
- [34] Z. Song, J. Ma, H. Sun, Y. Sun, J. Fang, Z. Liu, C. Gao, Y. Liu, J. Zhao, Low-temperature molten salt synthesis and characterization of CoWO₄ nano-particles, *Mater. Sci. Eng. B.* 163 (2009) 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.05.002>.
- [35] X. Xing, Y. Gui, G. Zhang, C. Song, CoWO₄ nanoparticles prepared by two methods displaying different structures and supercapacitive performances, *Electrochim. Acta.* 157 (2015) 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.055>.
- [36] L.S. Ferreira, T.R. Silva, J.R.D. Santos, V.D. Silva, R.A. Raimundo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Structure, magnetic behavior and OER activity of

- CoFe₂O₄ powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta), *Mater. Chem. Phys.* 237 (2019) 121847. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121847>.
- [37] M. Francavilla, A. Pineda, C.S.K. Lin, M. Franchi, P. Trotta, A.A. Romero, R. Luque, Natural porous agar materials from macroalgae, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 1555–1560. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.005>.
- [38] Y. Freile-Pelegrín, D. Robledo, Influence of alkali treatment on agar from *Gracilaria cornea* from Yucatán, México, *J. Appl. Phycol.* 9 (1997) 533–539.
- [39] J. Deng, L. Chang, P. Wang, E. Zhang, J. Ma, T. Wang, Preparation and magnetic properties of CoWO₄ nanocrystals, *Cryst. Res. Technol.* 47 (2012) 1004–1007. <https://doi.org/10.1002/crat.201200130>.
- [40] M. Jeyakanthan, U. Subramanian, R.B. Tangsali, A. Ramesh, AC conductivity, electrochemical and magnetic studies of CoWO₄/PbWO₄ nanocomposites, *Phys. B Condens. Matter.* 586 (2020) 412151. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412151>.
- [41] S. Yuvaraj, V.D. Nithya, K.S. Fathima, C. Sanjeeviraja, G.K. Selvan, S. Arumugam, R.K. Selvan, Investigations on the temperature dependent electrical and magnetic properties of NiTiO₃ by molten salt synthesis, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1110–1116. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.001>.
- [42] A. Moores, F. Goettmann, The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications, *New J. Chem.* 30 (2006) 1121. <https://doi.org/10.1039/b604038c>.
- [43] J.M. Luther, P.K. Jain, T. Ewers, A.P. Alivisatos, Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots, *Nat. Mater.* 10 (2011) 361–366. <https://doi.org/10.1038/nmat3004>.
- [44] S.-W. Hsu, K. On, A.R. Tao, Localized Surface Plasmon Resonances of Anisotropic Semiconductor Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 19072–19075. <https://doi.org/10.1021/ja2089876>.
- [45] I. Kriegel, J. Rodríguez-Fernández, A. Wisnet, H. Zhang, C. Waurisch, A. Eychmüller, A. Dubavik, A.O. Govorov, J. Feldmann, Shedding Light on Vacancy-Doped Copper Chalcogenides: Shape-Controlled Synthesis, Optical Properties, and Modeling of Copper Telluride Nanocrystals with Near-Infrared

- Plasmon Resonances, *ACS Nano*. 7 (2013) 4367–4377. <https://doi.org/10.1021/nn400894d>.
- [46] P.K. Jain, M.A. El-Sayed, Surface Plasmon Coupling and Its Universal Size Scaling in Metal Nanostructures of Complex Geometry: Elongated Particle Pairs and Nanosphere Trimers, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 4954–4960. <https://doi.org/10.1021/jp7120356>.
- [47] Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J. Zhu, C. Burda, Plasmonic Cu_{2-x}S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4253–4261. <https://doi.org/10.1021/ja805655b>.
- [48] W. van der Stam, S. Gudjonsdottir, W.H. Evers, A.J. Houtepen, Switching between Plasmonic and Fluorescent Copper Sulfide Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 13208–13217. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07788>.
- [49] T.R. Jensen, M.D. Malinsky, C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 10549–10556. <https://doi.org/10.1021/jp002435e>.
- [50] J. Cao, T. Sun, K.T.V. Grattan, Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review, *Sensors Actuators B Chem.* 195 (2014) 332–351. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.056>.

2. Síntese verde de pós CoWO_4 usando ágar-ágar de alga vermelha (*Rhodophyta*) Estrutura, propriedades magnéticas e comportamento semelhante a bateria

O conteúdo deste capítulo foi fundamentado no artigo publicado na revista “Materials Chemistry and Physics”: “*Green synthesis of CoWO_4 powders using agar-agar from red seaweed (*Rhodophyta*): Structure, magnetic properties and battery-like behavior*”. Por Azevêdo, H. V. S. B. *et al.*

Novidades deste capítulo:

- ✓ Síntese verde de CoWO_4 usando ágar-ágar de alga vermelha (*Rhodophyta*);
- ✓ Estudos magnéticos à temperatura ambiente de CoWO_4 ;
- ✓ CoWO_4 para aplicações de armazenamento de energia;
- ✓ Classificação pela primeira vez de CoWO_4 como eletrodo semelhante a bateria.

2.1. Resumo

Este trabalho relata um método proteico sol-gel verde que usa ágar-ágar de alga vermelha (*Rhodophyta*) para a síntese de tungstato de cobalto (CoWO_4) em pó para eletrodos semelhantes a baterias. Para comparação, o CoWO_4 também foi preparado por uma rota química proteica semelhante que usa gelatina sem sabor. Os pós preparados foram calcinados a 800 °C por 2 h e ainda caracterizados por DXR (com refinamento Rietveld), SEM, EDS, espectroscopias FTIR, Raman, UV-Vis-NIR, VSM e várias técnicas eletroquímicas para avaliar o comportamento semelhante a bateria em meio alcalino (3 M KOH). Os resultados indicam que as amostras produzidas por gelatina apresentam tamanho médio de partícula de 150 nm e tamanho de cristalito de 68 nm, contra 284 nm (partícula) e 84 nm (cristalito) para materiais processados em ágar-ágar. A avaliação magnética a 300 K mostrou um comportamento paramagnético para ambas as amostras. A análise dessas curvas mostrou um momento magnético efetivo por átomo de cobalto de 4,908 μ_B e 4,926 μ_B para amostras preparadas usando gelatina e ágar-ágar, respectivamente. O desempenho do CoWO_4 como eletrodos semelhantes a bateria é

atribuído a um mecanismo de reação redox faradaico de superfície relacionado ao estado de valência reversível entre Co^{2+} e Co^{3+} . As curvas de descarga não indicam diferença substancial de desempenho eletroquímico, com capacidade específica máxima de 77 C g^{-1} em uma corrente específica de 1 A g^{-1} . A estabilidade a longo prazo dos eletrodos é confirmada por uma retenção de capacidade de cerca de 98% em 1000 ciclos de carga-descarga a 1 A g^{-1} .

Palavras-Chave: Método de sol-gel proteico; Tungstato de cobalto; Propriedades magnéticas; Desempenho eletroquímico; Eletrodos semelhantes a bateria.

2.2. Introdução

Os tungstatos de metais de transição com fórmula geral (AWO_4) são materiais inorgânicos que podem ser divididos em dois grupos: Scheelita ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ e Pb) [1], [2], [3] e volframita ($\text{A} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$ e Cu) [4], [5], [6], [7]. Entre esses tungstatos metálicos, o tungstato de cobalto (CoWO_4) com estrutura de wolframita monoclinica tem sido usado em uma ampla gama de aplicações potenciais, incluindo supercapacitores [8], fotocatalisadores [9], catalisador para reação de evolução de oxigênio (OER) e produção de hidrogênio [10, 11], cerâmicas dielétricas de microondas [12], células eletroquímicas fotovoltaicas [13], entre outras. Como dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica, baterias e supercapacitores têm atraído atenção significativa devido às suas características intrínsecas de energia e densidades de potência, estabilidade de ciclo e taxas de carga e descarga. Embora as baterias precisem de várias horas para serem totalmente carregadas, os supercapacitores podem ser carregados em minutos. No entanto, a baixa densidade de energia dos supercapacitores prejudica suas aplicações em comparação com as baterias [14]. Apesar do equívoco atual sobre a classificação correta de um mesmo material como eletrodos semelhantes a bateria ou supercapacitores, os esforços de pesquisa em novas rotas de processamento e materiais alternativos para esses dispositivos eletroquímicos são urgentemente encorajados para aumentar sua densidade de energia e potência. Os pós CoWO_4 aqui estudados são pela primeira vez, ao nosso melhor conhecimento, classificados como eletrodos tipo bateria com base em voltametria cíclica e análises de descarga galvanostática [14], [15], [16], apesar de sua classificação inicial como material de eletrodo para supercapacitores [8, 17].

Vários métodos de síntese foram usados com sucesso para a obtenção de CoWO_4 : reação de estado sólido [18], co-precipitação [19], spray pirólise [20], sal fundido [21], método hidrotérmico [22], [23], [24], entre outros. No entanto, as rotas de sol-gel têm vantagens de fácil controle estequiométrico, boa homogeneidade química e tamanho de partícula reduzido. Seguindo nossa própria experiência com a síntese verde de materiais funcionais para células de combustível de óxido sólido, incluindo céria dopada com Sm [25], cátodos compostos à base de cobaltita [26] e Ca-cobaltitas dopadas com dopagem de cobre [27], por uma rota proteica de sol-gel que usa gelatina animal como agente polimerizante, este trabalho é o primeiro relato sobre a síntese de CoWO_4 usando uma nova rota verde que usa ágar-ágar de alga vermelha (*Rhodophyta*) como um produto precursor ecologicamente correto. Agar-agar é uma proteína de colágeno desnaturada extraída de algas vermelhas da classe *Rhodophyceae* que tem sido amplamente utilizada na indústria farmacêutica e alimentícia devido às suas propriedades de gelificação, biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade [28, 29] Consequentemente, o presente trabalho está focado na avaliação dos efeitos do ágar-ágar (gelatina vegetal, doravante rotulada como "ágar-ágar") ou da gelatina convencional (gelatina animal, doravante rotulada como "gelatina") na estrutura, propriedades e semelhantes a bateria comportamento de CoWO_4 . As características físicas e eletroquímicas de tais pós de tungstato de cobalto são investigadas por XRD (com refinamento Rietveld), SEM, EDS, espectroscopias FTIR, Raman, UV-Vis-NIR, VSM, voltametria cíclica, descarga de carga galvanostática e espectroscopia de impedância (usando um Sistema de 3 eletrodos em meio alcalino).

2.3. Experimental

Os pós CoWO_4 foram sintetizados por um método de sol-gel proteico usando paratungstato de amônio $((\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, da Cervin), nitrato de cobalto hexahidratado $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, 99%, da Merck), ágar-ágar (da Agargel Ind. Com. Ltda., Brasil) e gelatina sem sabor (da PB Brasil Ind. Com. De Gelatinas Ltda., Brasil). Em primeiro lugar, 2,0 g do agente de polimerização (ágar-ágar ou gelatina) foram dispersos em 50 ml de água destilada a 50 °C. Em seguida, quantidades estequiométricas dos precursores catiônicos foram adicionadas e as soluções resultantes foram mantidas sob agitação a 80 °C até a formação de um gel. As resinas foram tratadas termicamente a 250 °C por 1 h para eliminar o excesso de água e compostos orgânicos voláteis. Os pós

resultantes foram triturados e recozidos novamente a 800 °C por 2 h ao ar. A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para caracterizar a estrutura cristalina. Os dados de DRX foram coletados usando um equipamento Rigaku Miniflex II dentro da faixa angular de 20–90° (2 θ) a uma velocidade de 2°/minuto e um passo de 0,02°. A análise quantitativa da fase e a determinação do parâmetro de rede/tamanho do cristalito foram realizadas por análise de refinamento Rietveld usando o programa TOPAS. A distribuição do tamanho das partículas foi realizada por meio da análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo - FESEM (ZEISS AURIGA). O software ImageJ foi usado para determinar a distribuição do tamanho de partícula medindo 200 partículas de várias imagens FESEM. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) de pós calcinados foram obtidos usando um espectrômetro Shimadzu IRTracer-100. As medições de espectroscopia Raman foram realizadas à temperatura ambiente usando um laser com 532 nm como fonte de excitação. A potência do laser foi mantida em 1 mW com um tempo de aquisição de 10 s um número de acumulação de 20, o espectrômetro Raman é o LabRAM-HR Evolution-HORIBA. O gap dos pós foi analisado por espectroscopia de refletância difusa usando um espectrofotômetro ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) (DRS, Shimadzu, modelo UV-2600) na faixa de comprimento de onda 200-800 nm. As medições magnéticas à temperatura ambiente foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibratória comercial VSM (Lakeshore 7400). O desempenho eletroquímico foi avaliado em um PGSTAT204 com um módulo FRA32 M (Metrohm Autolab) em uma configuração de três eletrodos com eletrólito 3 M KOH. Espuma de Ni e Ag/AgCl foram usados como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi preparado com 80% em peso de material ativo, 10% em peso de negro de fumo e 10% em peso de politetrafluoroetileno (PTFE) que foram dispersos em álcool isopropílico e sonicados por 30 min. Em seguida, as tintas contendo cada pó foram moldadas em espumas de Ni (1 cm²) e ainda aquecido a 100 ° C por 12 h em um forno a vácuo para remover o solvente residual. A carga de massa do material do eletrodo na espuma de Ni foi de cerca de 5 mg cm⁻². Voltametria cíclica (CV) foi realizada entre 0 e 0,5 V vs. Ag/AgCl em taxas de varredura variando de 5 a 100 mV s⁻¹. Para comparação, a espuma de Ni em branco também foi estudada nas mesmas condições. Para garantir a estabilidade do ciclo, os estudos de CV foram realizados após 3 ciclos. A carga-descarga galvanostática (GCD) foi conduzida em uma janela de potencial de 0–0,45 V em correntes específicas variando de 0,5 a 10 A g⁻¹. A estabilidade

eletroquímica dos eletrodos de CoWO_4 foi avaliada ao longo de 1000 ciclos de carga-descarga em uma corrente específica de 1 A g^{-1} . A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada a um potencial constante de 0,30 V vs. Ag/AgCl (este parâmetro foi escolhido com base no potencial dos picos redox, conforme determinado por análises CV) na faixa de frequência 0,01-100 kHz e uma amplitude de tensão de 5 mV.

2.4. Resultados e discussão

2.4.1. Caracterização estrutural e morfológica

Os pós de CoWO_4 calcinados a 800°C foram estudados por XRD com análise de refinamento de Rietveld dos dados de DRX. Os padrões refinados (experimentais, calculados e de diferença) são mostrados na Fig. 1. Os padrões foram indexados usando o arquivo ICSD nº 15851, indicando que a estrutura do tipo volframita monocíclica esperada do composto CoWO_4 (grupo espacial $P12/c1$) [30, 31] é obtida com sucesso usando ágar-ágar e gelatina.

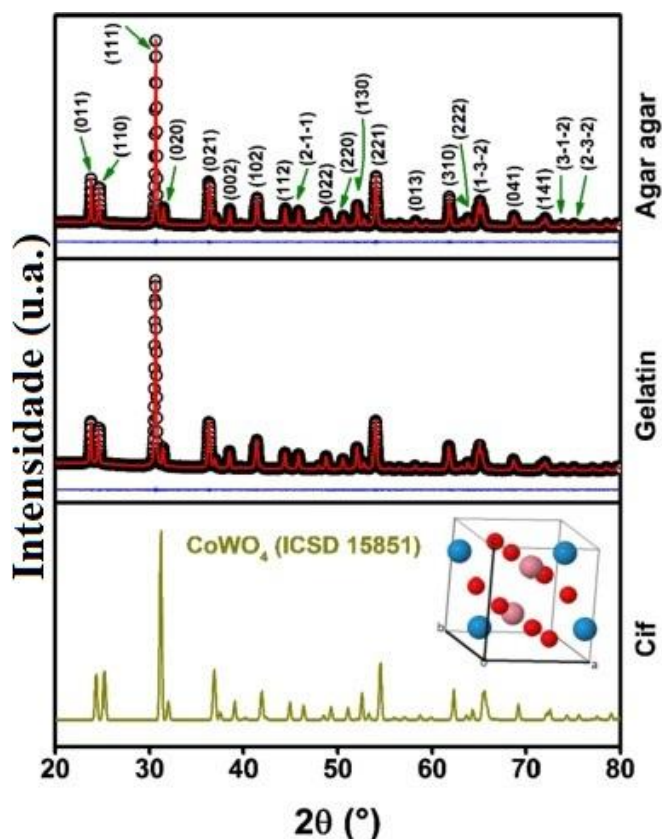


Fig. 1. Padrões de DRX com análise de refinamento Rietveld de pós CoWO_4 calcinados a 800°C .

Os valores refinados de tamanho de cristalito (D_{DRX}) e parâmetros de rede são apresentados na Tabela 1. Não foram encontradas diferenças substanciais entre os parâmetros de rede dos pós CoWO_4 obtidos pelo método sonoquímico [32] e aqueles aqui sintetizados com ágar-ágar e gelatina. O D_{DRX} de CoWO_4 sintetizado com gelatina (68 nm) é ligeiramente menor do que para o pó processado de ágar-ágar (85 nm).

Tab. 1. Tamanho do cristalito (D_{DRX}), parâmetros de rede (a, b, c) e os índices de concordância Rietveld para os pós obtidos com agar-agar e gelatina.

	<i>CoWO₄</i>				<i>Fatores de concordância</i>		
	D_{XRD} (nm)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
Animal	67,9 [100%]	4,6672414	5,6822424	4,9468065	5,69	1,30	4,39
Vegetal	84,3 [100%]	4,6663993	5,6798811	4,9453760	6,84	1,17	5,84

As imagens FESEM e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partícula são mostrados na Fig. 2. As análises microscópicas revelam uma forte aglomeração e agregação de partículas primárias para ambas as amostras. A distribuição lognormal de tamanho de partícula permitiu estimar tamanhos médios de partícula de ~ 284 nm (ágar-ágar) e 150 nm (gelatina), sugerindo que esses pós são materiais polidispersos compostos de muitos cristalitos por partícula.

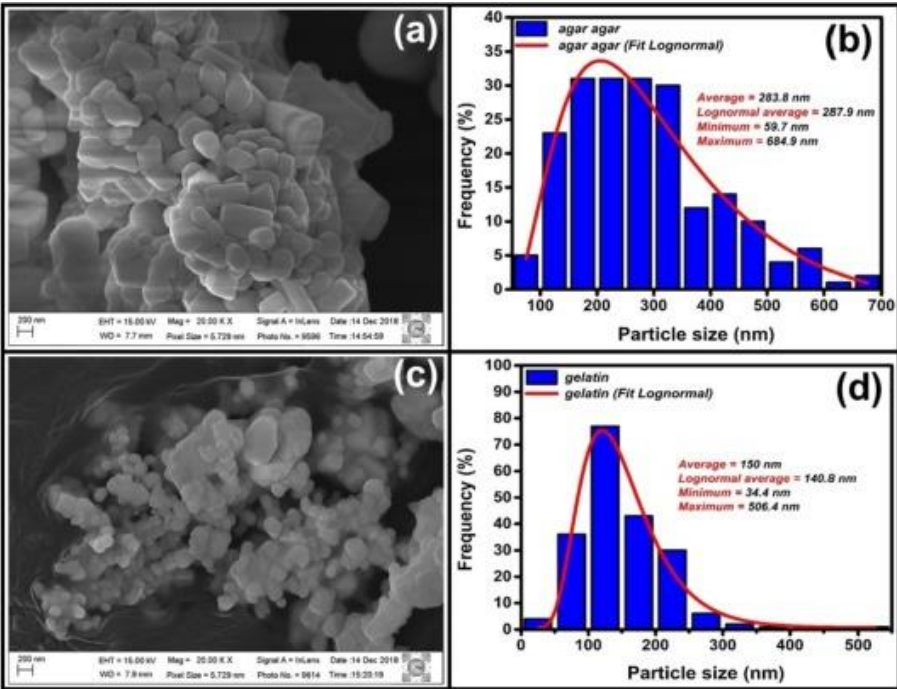


Fig. 2. Imagens FESEM de pós CoWO_4 obtidas com (a) ágar-ágar e (c) gelatina e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partícula, (b) e (d).

Os espectros FT-IR de pós CoWO_4 são mostrados na Fig. 3. As bandas entre 3500 e 2000 cm^{-1} são devidas às vibrações de alongamento (O-H) da água adsorvida. Os picos em 820 cm^{-1} e 660 cm^{-1} confirmam a presença de ligações O-W-O e Co-O, respectivamente [33, 34]. A Fig. 4 mostra os espectros Raman de pós CoWO_4 . Essas medições mostram uma concordância de picos em ambos os espectros. Todos os 18 modos ativos Raman foram identificados em ambas as amostras e são semelhantes aos dados relatados. Os picos em 885 cm^{-1} e 770 cm^{-1} estão relacionados aos modos de alongamento simétrico e assimétrico da ligação dupla ligação W=O. Picos semelhantes foram relatados para ZnWO_4 e CdWO_4 [35, 36]. As bandas fracas em 690 , 659 , 539 e 508 cm^{-1} são causadas por alongamentos simétricos e assimétricos na ligação O-W-O presente na estrutura $(\text{W}_2\text{O}_4)_n$. Os picos em 408 , 338 e 310 cm^{-1} são atribuídos aos modos de deformação e rotação no plano das ligações W-O [37, 38]. O sinal em 281 cm^{-1} está relacionado a alongamentos de Co-O [39]. As bandas em 134 , 165 e 191 cm^{-1} são atribuídos à deformação intercadeia dos modos de torção [38, 40].

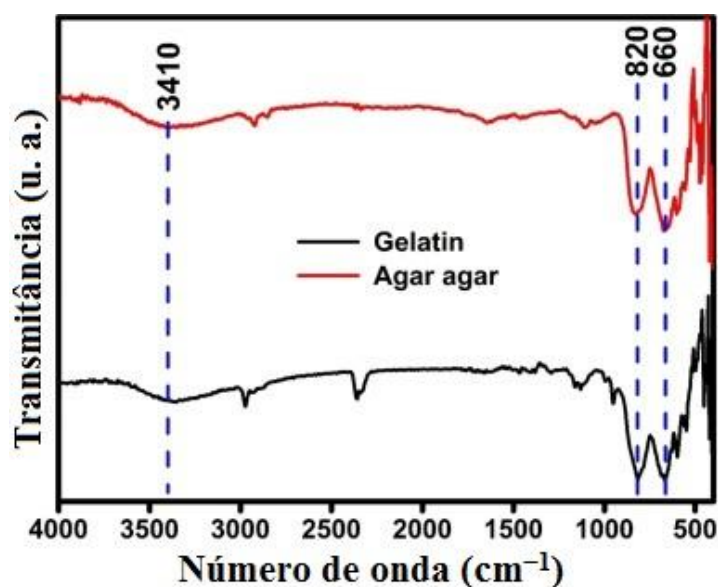


Fig. 3. Espectros FT-IR de pós CoWO_4 .

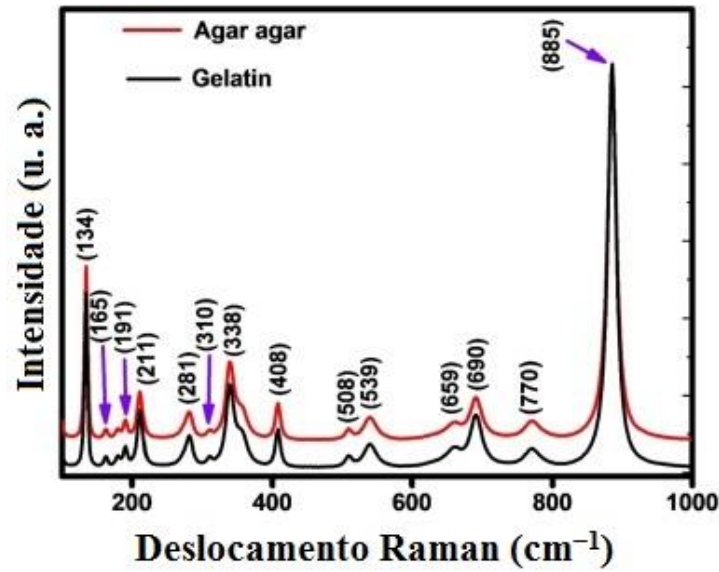


Fig. 4. Espectros Raman de pós CoWO_4 .

2.4.2. Caracterização magnética e energia de bandgap

As curvas de magnetização à temperatura ambiente de pós CoWO_4 são mostradas na Fig. 5. Para ambas as amostras, as curvas de magnetização isotérmica mostram um comportamento linear com o campo magnético, que é uma tendência típica observada para materiais paramagnéticos. Da teoria clássica do paramagnetismo sabemos que a relação entre a magnetização de massa (M) e o campo magnético (H) é dada pela função de Langevin $L(a) = M/M_0 = \coth(a) - 1/a$, onde $a = \mu H/K_B T$, μ é o momento magnético de Co^{2+} , K_B é a constante de Boltzmann e $T = 300$ K. Sabe-se que $L(a)$ tende a $a/3$ quando a é menor que cerca de 0,5 [41]. Neste caso, se tomarmos os momentos magnéticos de Co^{2+} como $\mu \sim 4,5 \times 10^{-20}$ emu (que é $4,9 \mu_B$, onde μ_B é magneto de Bohr) e $H = 1,6 \times 10^4$ Oe, então, temos $a = 0,0174$, este valor é menor que 0,5 e, portanto, podemos usar a aproximação fornecida acima. Assim, $L(a) = M/M_0 = a/3$ e, portanto, $M = [M_0 \mu / (3K_B T)] H$, esta equação indica uma relação linear entre a magnetização de massa e o campo magnético. Sabe-se que em um sistema paramagnético $M_0 = N\mu/A$, onde N é o número de Avogadro e A é a massa atômica, portanto das duas últimas equações temos $M = [N\mu^2 / (3AK_B T)] H$ [41]. Na Fig. 5, fica claro que existe uma relação linear entre M e H . Assim, pelo ajuste das curvas de magnetização, obtivemos um momento magnético efetivo por átomo de cobalto de $4,908 \mu_B$ e $4,926 \mu_B$ para amostras preparadas usando gelatina e ágar-ágar, respectivamente. Esses valores são maiores do que o esperado para o momento magnético de alta rotação apenas ($S = 3/2$), $\mu = 2\sqrt{S(S+1)} = 3,9 \mu_B$. No

entanto, resultados anteriores mostraram que o Co^{2+} ocupa sítios octaédricos levemente distorcidos em CoWO_4 [42] e seu momento magnético variará de 4,7 a 5,2 μ_B [43]. O maior momento magnético é devido à contribuição magnética orbital e é atribuído à degenerescência orbital tripla $^4T_{1g}$ do estado fundamental [43]. Portanto, nossos resultados estão de acordo com resultados anteriores de amostras CoWO_4 e mostram que o método de sol-gel proteico usando gelatina ou ágar-ágar pode ser usado para produzir amostras de alta qualidade.

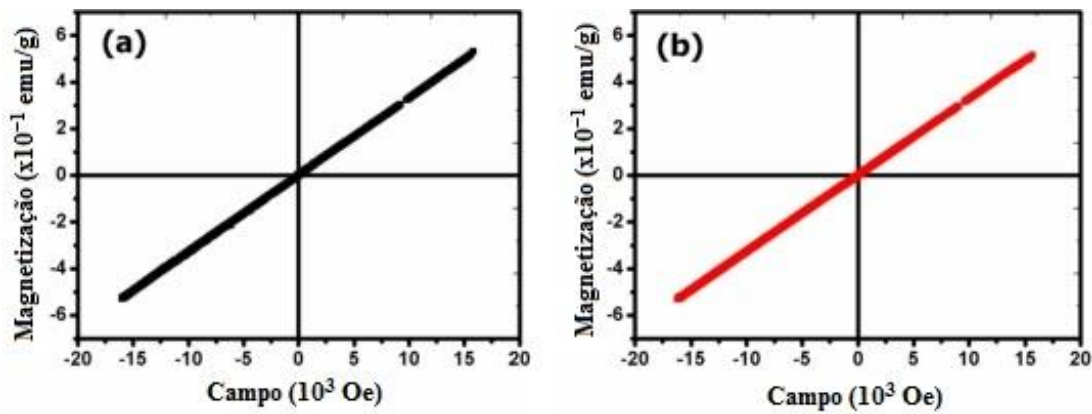


Fig. 5. Magnetização em função do campo magnético registrado a 300 K para pós CoWO_4 preparados com (a) ágar-ágar e (b) gelatina.

A energia do band gap (E_{gap}) de pós CoWO_4 foi estimada por espectroscopia de refletância difusa (DRS) usando o método proposto por Wood & Tauc [44]. O E_{gap} está relacionado à absorbância e à energia do fóton (eV) de acordo com a Eq. (1):

$$\alpha h\nu = k \cdot (h\nu - E_{gap})^n \quad (1)$$

Onde α é a absorbância, h é a constante de Planck, ν é a frequência de radiação ($h\nu$ é a energia do fóton), k é uma constante de absorção que depende das propriedades do material e n é um parâmetro que depende do tipo de transição eletrônica, portanto, n pode ser 0,5 ou 2 para transições diretas ou indiretas permitidas. Em geral, os tungstatos são caracterizados como sistemas com transições diretas entre os estados superiores da banda de valência (BV) e os estados inferiores da banda de condução (BC), portanto consideramos $n = 0,5$ para o cálculo do gap óptico [45]. No presente trabalho, o E_{gap} foi determinado a partir da extrapolação da parte linear do gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, visando obter absorção zero, conforme mostrado na Fig. 6. Quando a energia do fóton é maior

que o E_{gap} a absorção aumenta linearmente com uma inclinação relacionada à absorção e difusão de cargas entre o BV e o BC do semiconductor [46]. A lacuna de energia entre BV e BC depende do grau de ordem dentro da rede cristalina, portanto, um material com maior cristalinidade levará a uma redução dos níveis intermediários de energia ocasionando um aumento da E_{gap} [47, 48]. Os valores de E_{gap} 2,94 eV (gelatina) e 2,83 eV (ágar-ágar) encontrados neste trabalho são próximos e indicam cristalinidade semelhante para ambas as amostras. Os valores de E_{gap} estão de acordo com os relatados para pós preparados pela técnica de precipitação (2,68 eV) [45] e um método de fluxo para preparar monocristais $CoWO_4$ (2,80 eV) [49].

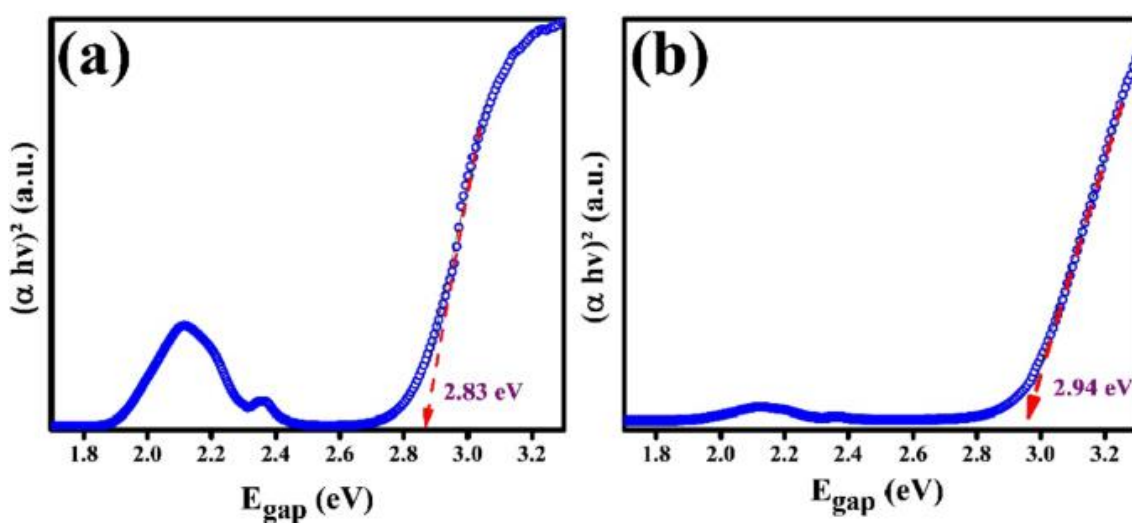


Fig. 6. Os espectros de absorvância UV-vis adquiridos à temperatura ambiente para pós $CoWO_4$ usando (a) gelatina (b) ágar-ágar.

2.4.3. Caracterização eletroquímica

As Fig. 7 a e b mostram as curvas CV dos eletrodos $CoWO_4$ em diferentes taxas de varredura ($5\text{--}100\text{ mV s}^{-1}$). Os perfis de CV para ambas as amostras mostram que os picos anódicos/catódicos têm suas intensidades aumentadas quando a taxa de varredura é aumentada. Este efeito pode estar relacionado à rápida difusão de íons na solução alcalina (3 M KOH) [50]. Além disso, dois picos redox podem ser observados em cada curva CV, mostrando o efeito de polarização do eletrodo para ambas as amostras e indicando que o processo de armazenamento de carga é governado principalmente por um mecanismo redox faradaico de superfície característico de um comportamento do tipo bateria [14, 16]. O mecanismo da reação redox pode estar relacionado ao estado de valência reversível

entre Co^{2+} e Co^{3+} , enquanto os íons $[\text{WO}_4]^{2-}$ correspondentes são reduzidos a $[\text{WO}_4]^{3-}$. Esses processos seguem as reações reversíveis (W não está envolvido nas reações farádicas), Eqs. 2 e 3 [51, 52]:



A Fig. 7 c mostra a curva CV para espuma de Ni, ela tem uma área muito pequena quando comparada àquelas de CoWO_4 - Agar-agar e eletrodos derivados de gelatina. Portanto, a contribuição da espuma de Ni para a capacidade é insignificante. A partir dos dados CV (Fig. 7 d), pode-se observar que as relações entre a corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da taxa de varredura ($v^{1/2}$) são lineares ($R^2 \geq 0,99$), para as duas amostras, e as inclinações ($b = i_p/v^{1/2}$) são 1025 e 342 para correntes anódicas e -671 e -314 para correntes catódicas. Este comportamento linear confirma novamente um processo de armazenamento de energia do tipo bateria controlado por reações de difusão limitada [51, 53]. Esses resultados mostram que as taxas de reações redox reversíveis de superfície no eletrodo feito com gelatina são mais rápidas do que aquelas do material derivado do ágar-ágar.

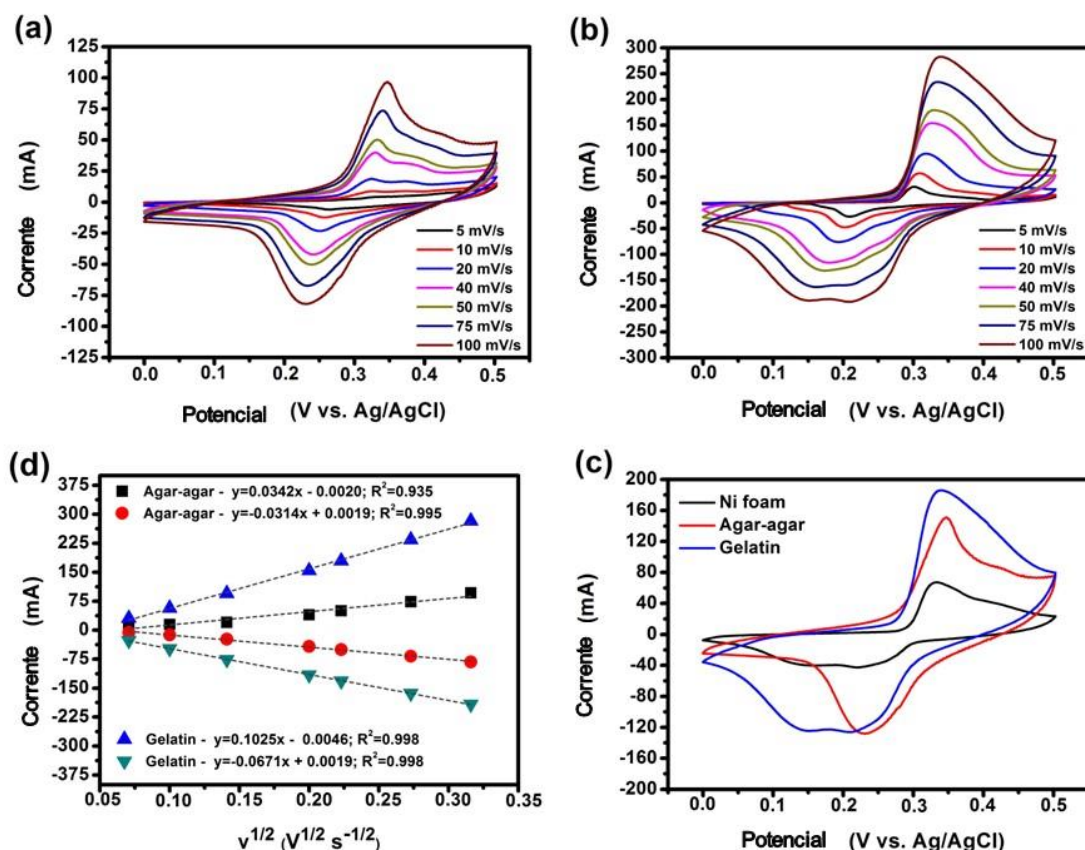


Fig. 7. Curvas CV de eletrodos CoWO_4 feitos usando (a) ágar-ágar e (b) gelatina medidas em diferentes taxas de varredura em 3 M KOH. (c) Comparação das curvas CV registradas em 100 mV s^{-1} . (d) Gráficos de i_p versus $v^{1/2}$ com taxas de varredura variando de 5 a 100 mV s^{-1} .

As curvas de descarga galvanostática dos eletrodos CoWO_4 foram investigadas em várias densidades de corrente variando de $0,5 \text{ A g}^{-1}$ a 10 A g^{-1} (Fig. 8). Os tempos de descarga de ambos os eletrodos foram semelhantes e o comportamento de suas curvas de descarga são típicos de reações Faradaicas, confirmando um comportamento do tipo bateria [14, 16]. As capacidades específicas (Q_s) foram calculadas usando a seguinte equação:

$$Q_s = I \Delta t / m \quad (4)$$

onde I é a corrente de descarga (A), Δt é o tempo de descarga (s) e m é a massa do material ativo (g) [54]. A Fig. 9 mostra a variação da capacidade específica em função da corrente específica. A capacidade específica do eletrodo feito com ágar-ágar é $44 \pm 0,77 \pm 1,69 \pm 3,5, 58 \pm 0,5$ e $25 \pm 0,5 \text{ C g}^{-1}$ em correntes específicas de 0,5, 1, 3, 5 e 10 A g^{-1} ,

respectivamente; versus 41 ± 0 , 76 ± 1 , 70 ± 0 , $51 \pm 0,5$ e 20 ± 1 C g⁻¹ para o eletrodo confeccionado com gelatina, sob as mesmas correntes específicas. Esses resultados são muito melhores do que os pós CoWO₄ obtidos por síntese mediada por microondas [8]. Como pode ser visto na Fig. 9, ambos os eletrodos mostraram um aumento abrupto da capacidade específica com o aumento da densidade de corrente de 0,5 para 1 A g⁻¹. Este comportamento foi relatado anteriormente na literatura [55], [56], [57]. Isso pode ser atribuído à existência de poros no eletrodo, em várias formas e diâmetros, que podem ser preenchidos por íons do eletrólito com alta densidade de corrente de carga [56, 58]. De fato, as características morfológicas dos pós (ver Fig. 2) indicam que CoWO₄ sintetizado com gelatina é composto por nanopartículas com formato levemente esférico e com maior porosidade interpartícula em comparação ao material derivado do ágar-ágar.

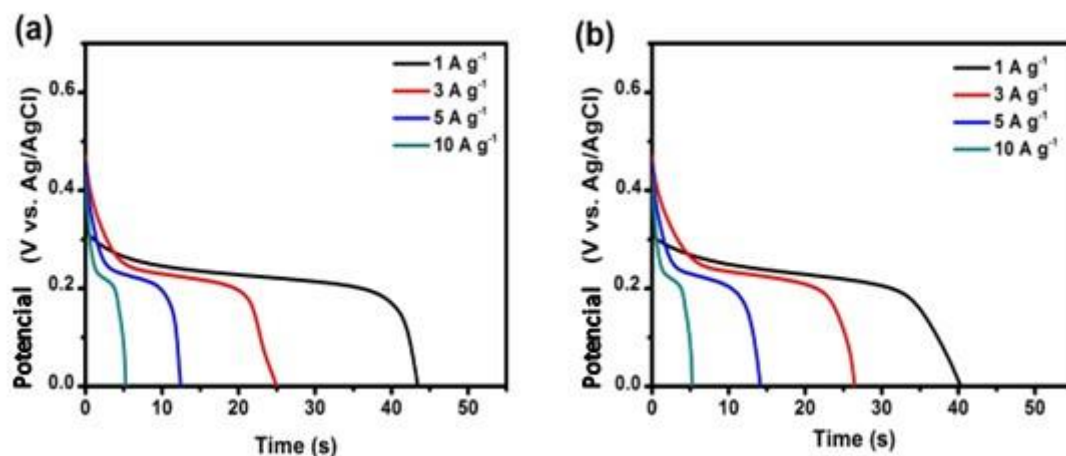


Fig. 8. Curvas de descarga de CoWO₄ obtidas usando (a) ágar-ágar e (b) gelatina em correntes específicas variando de 0,5 a 10 A g⁻¹.

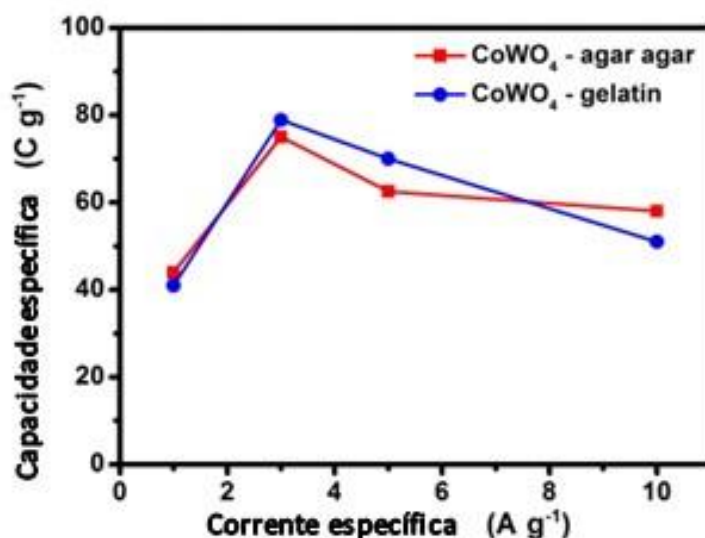


Fig. 9. Capacidade específica dos eletrodos CoWO_4 em correntes específicas variando de 0,5 a 10 A g^{-1} .

Os eletrodos CoWO_4 foram investigados por testes de carga-descarga galvanostática para entender o comportamento da estabilidade. Os experimentos de ciclagem foram realizados em uma corrente específica constante de 1 A g^{-1} por 1000 ciclos, como mostrado na Fig. 10. Os eletrodos derivados de ágar-ágar e gelatina exibiram capacitâncias específicas de 77 e 76 A g^{-1} , respectivamente, para os ciclos iniciais, contra 75,5 e 73,5 A g^{-1} mais de 1.000 ciclos de carga-descarga. A estabilidade a longo prazo dos eletrodos feitos com ágar-ágar e gelatina é confirmada por retenções de capacidade de 98% e 97%, respectivamente.

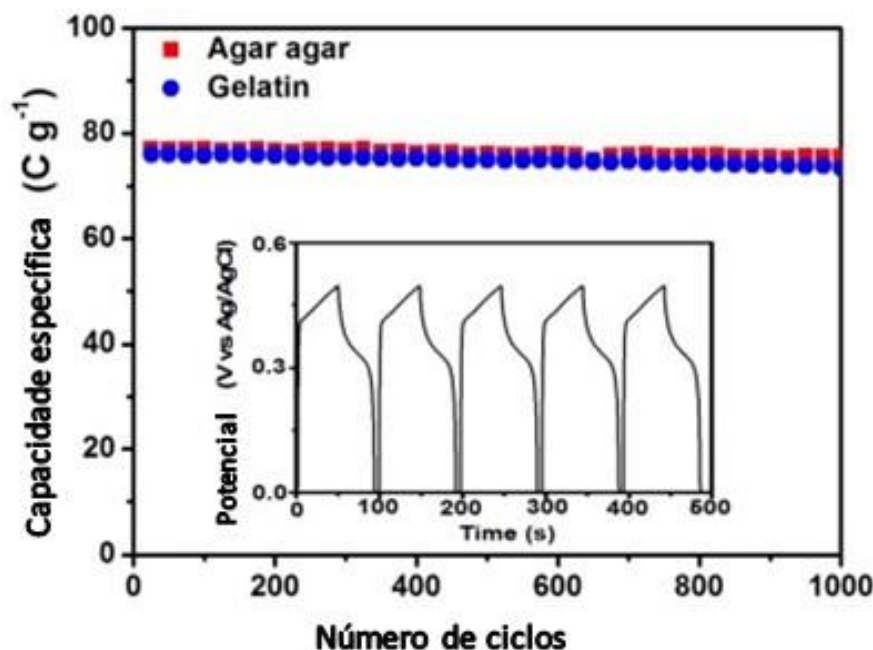


Fig. 10. Comportamento da capacidade específica dos eletrodos CoWO_4 em uma corrente específica constante de 1 A g^{-1} em função do número de ciclos, com inserção de curvas de carga/descarga.

Os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) dos eletrodos CoWO_4 são mostrados como gráficos de Nyquist na Fig. 11. O modelo de circuito equivalente usado para ajustar os espectros é apresentado como uma inserção na Fig. 10, onde R_s é a resistência da solução (que inclui a resistência intrínseca do eletrodo, a resistência do eletrólito bruto e a resistência na interface eletrólito / eletrodo), R_{ct} é a resistência de transferência de carga Faradaica (extraída do semicírculo na região de alta frequência), CPE é um elemento de fase constante e Z é uma impedância de Warburg (que é a impedância dependente da frequência de difusão/transporte de íons na solução). Os valores de resistência em série equivalente (R_s) foram cerca de $0,33 \, \Omega$ e $0,35 \, \Omega$ para eletrodos feitos de pós de CoWO_4 obtidos com gelatina e ágar-ágar, respectivamente, o que significa um bom contato físico entre os materiais eletroativos e a espuma de Ni. Apesar da pequena diferença dos valores de R_s indicar condutividade semelhante para eletrodos CoWO_4 , suas características morfológicas, como tamanho de partícula e porosidade, desempenham um papel importante na limitação da condutividade elétrica do eletrodo, uma vez que os limites de grão atuam como propagadores de portadores de carga [59] A resistência à transferência de carga faradaica (R_{ct}) foi determinada como $4,9 \, \Omega$ (ágar-ágar) e $6,3 \, \Omega$ (gelatina), implicando que o material preparado com ágar-ágar tem a

melhor transferência de carga. Os baixos valores de R_{ct} sugerem uma rápida cinética na superfície dos eletrodos, concordando bem com processos de difusão limitada evidenciados por voltametria cíclica. A difusão de espécies redox na interface eletrodo/eletrólito está associada à inclinação da linha reta na região de baixa frequência, que está relacionada a uma impedância de Warburg (Z_w) [52, 60]. A inclinação do eletrodo feito com ágar-ágar concorda com seu desempenho eletroquímico ligeiramente melhor.

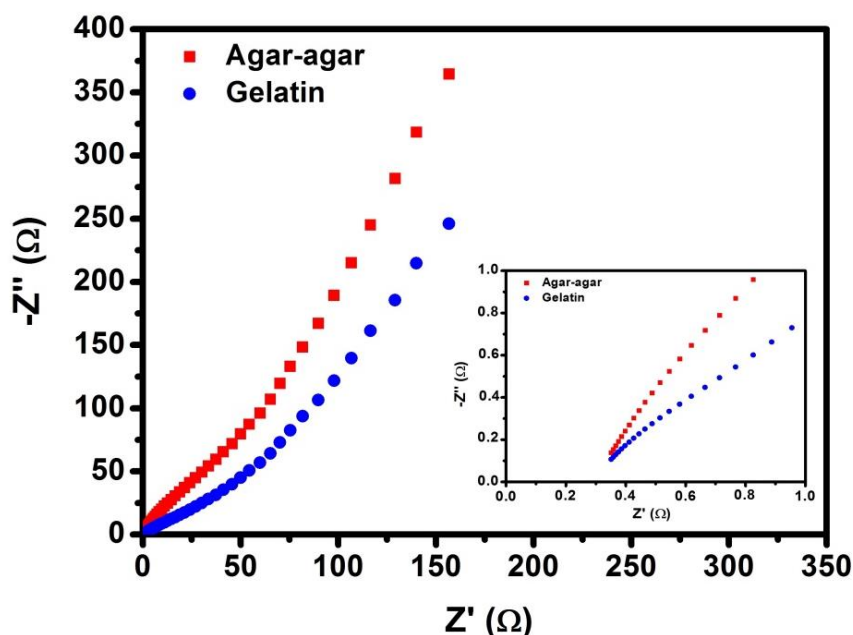


Fig. 11. Diagramas de Nyquist dos eletrodos CoWO_4 com detalhes mostrando a região de alta frequência.

2.5. Conclusões

Pós monofásicos de CoWO_4 foram obtidos com sucesso por um método de síntese verde que usa ágar-ágar de alga vermelha (Rhodophyta), uma gelatina vegetal, como agente polimerizante. As propriedades estruturais, morfológicas, espectroscópicas, magnéticas e eletroquímicas foram comparadas às do tungstato de cobalto sintetizado com gelatina animal. Os resultados indicam que os pós de CoWO_4 revelam um comportamento paramagnético semelhante e nenhuma diferença substancial no desempenho eletroquímico. A capacidade específica máxima de 77 C g^{-1} (encontrada para o material derivado de ágar-ágar) foi alcançada em uma corrente específica de 1 A g^{-1} , indicando um desempenho muito melhor do que pós de CoWO_4 preparados na literatura por síntese mediada por microondas. A estabilidade de longo prazo dos eletrodos é confirmada por

uma retenção de capacidade de cerca de 98% em 1000 ciclos de carga-descarga em uma corrente específica de 1 A g^{-1} . Portanto, os pós de CoWO_4 sintetizados usando ágar-ágar e gelatina são materiais promissores para eletrodos semelhantes a baterias.

2.6. Referências

- [1] C. Kavitha, C. Narayana, B.E. Ramachandran, N. Garg, S.M. Sharma, Acoustic phonon behavior of PbWO_4 and BaWO_4 probed by low temperature Brillouin spectroscopy, *Solid State Commun.* 202 (2015) 78–84.
- [2] P.F.S. Pereira, I.C. Nogueira, E. Longo, E.J. Nassar, I.L.V. Rosa, L.S. Cavalcante, Rietveld refinement and optical properties of SrWO_4 : Eu^{3+} powders prepared by the non-hydrolytic sol-gel method, *J. Rare Earths* 33 (2015) 113–128.
- [3] Y. Zhang, R. Fan, Q. Zhang, Y. Chen, O. Sharifi, D. Leszczynska, R. Zhang, Q. Dai, Synthesis of CaWO_4 -biochar nanocomposites for organic dye removal, *Mater. Res. Bull.* 110 (2019) 169–173.
- [4] Z. Zhang, C. Xiao, S. Li, CuWO_4 films grown via seeding-hydrothermal method for photoelectrochemical water oxidation, *Mater. Lett.* 232 (2018) 25–28.
- [5] J. Yesuraj, S.A. Suthanthiraraj, Bio-molecule templated hydrothermal synthesis of ZnWO_4 nanomaterial for high-performance supercapacitor electrode application, *J. Mol. Struct.* 1181 (2019) 131–141.
- [6] S.C. Sabharwal, Sangeeta, Study of growth imperfections, optical absorption, thermoluminescence and radiation hardness of CdWO_4 crystals, *J. Cryst. Growth* 200 (1999) 191–198.
- [7] S. Muthamizh, R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, S. Praveen Kumar, S. Munusamy, V. Narayanan, MnWO_4 nanocapsules: synthesis, characterization and its electrochemical sensing property, *J. Alloy. Comp.* 619 (2015) 601–609.

- [8] R. Dhilip Kumar, S. Karuppuchamy, Microwave mediated synthesis of nanostructured Co-WO₃ and CoWO₄ for supercapacitor applications, *J. Alloy. Comp.* 674 (2016) 384–391.
- [9] M. Mousavi, A. Habibi-yangjeh, Decoration of Fe₃O₄ and CoWO₄ nanoparticles over graphitic carbon nitride: novel visible-light-responsive photocatalysts with exceptional photocatalytic performances, *Mater. Res. Bull.* 105 (2018) 159–171.
- [10] V.K.V.P. Srirapu, A. Kumar, P. Srivastava, R.N. Singh, A.S.K. Sinha, Nanosized CoWO₄ and NiWO₄ as efficient oxygen-evolving electrocatalysts, *Electrochim. Acta* 209 (2016) 75–84.
- [11] A. Lo, V. Collins-martí, Global kinetic evaluation during the reduction of CoWO₄ with methane for the production of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* 8 (2012) 3–10.
- [12] R.C. Pullar, S. Farrah, N.M.N. Alford, MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄ microwave dielectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1059–1063.
- [13] P.K. Pandey, N.S. Bhavé, R.B. Kharat, Characterization of spray deposited CoWO₄ thin films for photovoltaic electrochemical studies, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 7927–7933.
- [14] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where do batteries end and supercapacitors begin? *Mater. Sci.* 343 (2014) 1210–1211.
- [15] T. Brousse, D. Belanger, J.W. Long, To Be or not to Be pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5185–A5189.
- [16] Y. Gogotsi, R.M. Penner, Energy storage in nanomaterials - capacitive, pseudocapacitive, or battery-like? *ACS Nano* 12 (2018) 2081–2083.
- [17] Xuteng Xing, Yongliang Gui, Guijie Zhang, Chunyan Song, CoWO₄ nanoparticles prepared by two methods displaying different structures and supercapacitive performances, *Electrochim. Acta* 157 (2015) 15–22.

- [18] E. Tomaszewicz, Reactivity in the solid state between CoWO_4 and RE_2WO_6 where $\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$, *Thermochim. Acta* 447 (2006) 69–74.
- [19] X. Xu, J. Gao, G. Huang, H. Qiu, Z. Wang, J. Wu, Z. Pan, F. Xing, Fabrication of $\text{CoWO}_4/\text{NiWO}_4$ nanocomposites with good supercapacitive performances, *Electrochim. Acta* 174 (2015) 837–845.
- [20] S. Thongtem, S. Wannapop, T. Thongtem, Characterization of CoWO_4 nanoparticles produced using the spray pyrolysis, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2087–2091.
- [21] Z. Song, J. Ma, H. Sun, Y. Sun, J. Fang, Z. Liu, C. Gao, Y. Liu, J. Zhao, Low-temperature molten salt synthesis and characterization of CoWO_4 nano-particles, *Mater. Sci. Eng., B Solid State Mater. Adv. Technol.* 163 (2009) 62–65.
- [22] S. Rajagopal, D. Nataraj, O.Y. Khyzhun, Y. Djaoued, J. Robichaud, D. Mangalaraj, Hydrothermal synthesis and electronic properties of FeWO_4 and CoWO_4 nanostructures, *J. Alloy. Comp.* 493 (2010) 340–345.
- [23] L. Zhen, W.S. Wang, C.Y. Xu, W.Z. Shao, L.C. Qin, A facile hydrothermal route to the large-scale synthesis of CoWO_4 nanorods, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1740–1742.
- [24] X. Yan, Z. Wu, C. Huang, K. Liu, W. Shi, Hydrothermal synthesis of CdS/CoWO_4 heterojunctions with enhanced visible light properties toward organic pollutants degradation, *Ceram. Int.* 43 (2017) 5388–5395.
- [25] D.A. Macedo, R.P.S. Dutra, R.M. Nascimento, J.M. Sasaki, M.R. Cesário, S. Rajesh, F.L. Figueiredo, F.M.B. Marques, Synthesis of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ solid electrolyte by a proteic sol-gel green method, *Cryst. Res. Technol.* 51 (2016) 400–404.
- [26] M.R. Cesário, D.A. Macedo, A.E. Martinelli, R.M. Nascimento, B.S. Barros, D.M. A. Melo, Synthesis, structure and electrochemical performance of cobaltite-based composite cathodes for IT-SOFC, *Cryst. Res. Technol.* 47 (2012) 723–730.

- [27] C.G.M. Lima, R.M. Silva, F. de M. Aquino, B. Raveau, V. Caignaert, M.R. Cesário, D. A. Macedo, Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-cobaltites with potential SOFC application, *Mater. Chem. Phys.* 187 (2017) 177–182.
- [28] Y. Freile-Pelegrín, D. Robledo, Influence of alkali treatment on agar from *Gracilaria cornea* from Yucatan, Mexico, *J. Appl. Phycol.* 9 (1997) 533–539.
- [29] M. Francavilla, A. Pineda, C.S.K. Lin, M. Franchi, P. Trotta, A.A. Romero, R. Luque, Natural porous agar materials from macroalgae, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 1555–1560.
- [30] T. You, G. Cao, X. Song, C. Fan, W. Zhao, Z. Yin, S. Sun, Alcohol-thermal synthesis of flowerlike hollow cobalt tungstate nanostructures, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1169–1172.
- [31] J. Deng, L. Chang, P. Wang, E. Zhang, J. Ma, T. Wang, Preparation and magnetic properties of CoWO_4 nanocrystals, *Cryst. Res. Technol.* 47 (2012) 1004–1007.
- [32] S. Shanmugapriya, S. Surendran, V.D. Nithya, P. Saravanan, R. Kalai Selvan, Temperature dependent electrical and magnetic properties of CoWO_4 nanoparticles synthesized by sonochemical method, *Mater. Sci. Eng. B* 214 (2016) 57–67.
- [33] F. Shi, J. Meng, Y. Ren, Q. Su, Structure, luminescence and magnetic properties of AgLnW_2O_8 ($\text{Ln} = \text{Eu, Gd, Tb AND Dy}$) compounds, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 105–110.
- [34] P. Taneja, S. Sharma, A. Umar, S.K. Mehta, A.O. Ibhaddon, S.K. Kansal, Visible-light driven photocatalytic degradation of brilliant green dye based on cobalt tungstate (CoWO_4) nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 211 (2018) 335–342.
- [35] M. Crane, R.L. Frost, P.A. Williams, J.T. Kloprogge, Raman spectroscopy of the molybdate minerals chillagite (tungsteinian wulfenite-I4), stolzite, scheelite, wolframite and wulfenite, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 62–66.

- [36] M. Daturi, G. Busca, M.M. Borel, A. Leclaire, P. Piaggio, Vibrational and XRD study of the system $\text{CdWO}_4\text{--CdMoO}_4$, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4358–4369.
- [37] S. Thongtem, S. Wannapop, T. Thongtem, Characterization of CoWO_4 nanoparticles produced using the spray pyrolysis, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2087–2091.
- [38] R.L. Moreira, R.M. Almeida, K.P.F. Siqueira, C.G. Abreu, A. Dias, Optical phonon modes and infrared dielectric properties of monoclinic CoWO_4 microcrystals, *J. Phys. D Appl. Phys.* 49 (2015).
- [39] X. Xing, Y. Gui, G. Zhang, C. Song, CoWO_4 nanoparticles prepared by two methods displaying different structures and supercapacitive performances, *Electrochim. Acta* 157 (2015) 15–22.
- [40] S.L.G. Cortés, T.C. Xiao, P.M.F.J. Costa, M.A. S, Relevance of the $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ wolframite-type mixed oxide compositions on the synthesis and catalytic properties of W-based carbides, *J. Mol. Catal. A Chem.* 238 (2005) 127–134.
- [41] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley-IEEE Press, New Jersey USA, 2008.
- [42] J. Ferguson, D.L. Wood, K. Knox, Crystal-field spectra of d3, d7 ions. II. KCoF_3 , CoCl_2 , CoBr_2 , and CoWO_4 , *J. Phys. Chem.* 39 (1963) 881–890.
- [43] N.N. Jha, Ray Indradeo Prasad, Magnetic studies on Co(II) and Ni(II) complexes of hydroxamic acid, *Asian J. Chem.* 2 (2000) 703–706.
- [44] D.L. Wood, J. Tauc, Weak absorption tails in amorphous semiconductors, *Phys. Rev. B.* 5 (1972) 3144–3151.
- [45] T. Montini, V. Gombac, A. Hameed, L. Felisari, G. Adami, P. Fornasiero, Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates, *Chem. Phys. Lett.* 498 (2010) 113–119.

- [46] M.S. Sena, M.M.S. Silva, A.G. Santos, A.L.L. Moriyama, C.P. Souza, Synthesis and characterization of cerium molybdate semiconductor nanoparticles, *Mater. Res.* 20 (2017) 485–491.
- [47] J.C. Sczancoski, W. Avansi, M.G.S. Costa, L.M. Siu, V.R. Mastelaro, R.S. Santos, E. Longo, L.S. Cavalcante, Effect of different strontium precursors on the growth process and optical properties of SrWO_4 microcrystals, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 8089–8103.
- [48] L.S. Cavalcante, V.M. Longo, J.C. Sczancoski, M.A.P. Almeida, A.A. Batista, J. A. Varela, M.S. Li, Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals, *CrystEngComm* 14 (2012) 853–868.
- [49] R. Bharati, R.A. Singh, B.M. Wanklyn, On electrical transport in CoWO_4 single crystals, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 775–779.
- [50] M. Verma, R. Yadav, L. Sinha, S.S. Mali, C.K. Hong, P.M. Shirage, Pseudocapacitive-battery-like behavior of cobalt manganese nickel sulfide (CoMnNiS) nanosheets grown on Ni-foam by electrodeposition for realizing high capacity, *RSC Adv.* 8 (2018) 40198–40209.
- [51] S. Chen, G. Yang, Y. Jia, H. Zheng, Facile synthesis of CoWO_4 nanosheet arrays grown on nickel foam substrates for asymmetric supercapacitors, *Chem. Electro. Chem.* 3 (2016) 1490–1496.
- [52] M. Zhang, H. Fan, X. Ren, N. Zhao, H. Peng, C. Wang, X. Wu, G. Dong, C. Long, W. Wang, Y. Gao, L. Ma, P. Wu, H. Li, X. Jiang, Study of pseudocapacitive contribution to superior energy storage of 3D heterostructure $\text{CoWO}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocone arrays, *J. Power Sources* 418 (2019) 202–210.
- [53] A.J.M. Araújo, V.D. Silva, A.R.O. Sousa, J.P.F. Grilo, T.A. Simões, D.A. Macedo, R. M. Nascimento, C.A. Paskocimas, Battery-like behavior of Ni-ceria based systems: synthesis, surface defects and electrochemical assessment, *Ceram. Int.* 45 (2019) 7157–7165.

- [54] J. Iqbal, A. Numan, S. Rafique, R. Jafer, S. Mohamad, K. Ramesh, S. Ramesh, High performance supercapattery incorporating ternary nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes decorated with Co_3O_4 nanograins and silver nanoparticles as electrode material, *Electrochim. Acta* 278 (2018) 72–82.
- [55] N.A.M. Zaid, N.H. Idris, Enhanced capacitance of hybrid layered graphene/nickel nanocomposite for supercapacitors, *Sci. Rep.* 6 (2016) 32082.
- [56] X. Wang, Y. Li, F. Lou, M.E.M. Buan, E. Sheridan, D. Chen, Enhancing capacitance of supercapacitor with both organic electrolyte and ionic liquid electrolyte on a biomass-derived carbon, *RSC Adv.* 7 (2017) 23859–23865.
- [57] M. Usman, L. Pana, M. Asif, Z. Mahmood, Nickel foam–graphene/ MnO_2 /PANI nanocomposite based electrode material for efficient supercapacitors, *J. Mater. Res.* 30 (2015) 3192–3200.
- [58] K.H. An, K.K. Jeon, J.K. Heo, S.C. Lim, D.J. Bae, Y.H. Lee, High-capacitance supercapacitor using a nanocomposite electrode of single-walled carbon nanotube and polypyrrole, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1058–A1062.
- [59] R. Kumar, P. Rai, A. Sharma, Facile synthesis of Cu_2O microstructures and their morphology dependent electrochemical supercapacitor properties, *RSC Adv.* 6 (2016) 3815–3822.
- [60] N. Kumar, A. Kumar, S. Chandrasekaran, T.Y. Tseng, Synthesis of mesoporous NiFe_2O_4 nanoparticles for enhanced supercapacitive performance, *J. Clean Energy Technol.* 6 (2018) 51–55.

3. Síntese ecologicamente correta e propriedades de nanopartículas de wolframita (CoWO₄)

O conteúdo deste capítulo foi fundamentado no artigo “*Síntese ecologicamente correta e propriedades de nanopartículas de wolframita (CoWO₄)*”.

Novidades deste capítulo:

- ✓ Síntese verde aplicada a colágeno vegetal e animal.
- ✓ Investigação de bandas de fluorescência e plasmons.
- ✓ Investigação estrutural, energética, magnética e óptica.

3.1. Resumo

O método sol-gel proteico foi usado para preparar nanopartículas de tungstato de cobalto (CoWO₄ - wolframite). Dois agentes polimerizantes distintos, gelatina animal (colágeno) e gelatina vegetal extraída de alga vermelha (*Rhodophyta*), foram usados na síntese dos pós. Os materiais preparados foram calcinados entre 500 e 800 °C por 2 h. A investigação estrutural por difração de raios X revelou uma estrutura cristalina do tipo wolframita com rede de Bravais monoclinica e grupo pontual P12/c1. Os tamanhos de partícula variaram nas faixas de 36-68 nm e 31-85 nm para amostras obtidas com gelatina e agar-agar, respectivamente. As medidas de FTIR demonstraram os modos vibracionais correspondente ao *breathing* dos poliedros [CoO₆]⁶⁻ e [WO₆]⁶⁻ com números de onda de 453 e 820 cm⁻¹, respectivamente. A espectroscopia Raman demonstrou que as amostras tem 12 fônons ativos, que foram identificados pelos centros metálicos octaédricos de alta simetria do sistema estudado. Com base na teoria de kubelka-munk, o bandgap variou na faixa de 2.5 e 0.74 eV. A investigação de fluorescência e banda de plasmons revelou uma relação estrutural entre quantidades de defeitos e absorção de energia radiante, com a quantidade de defeitos estruturais diminuindo com o aumento da temperatura. O momento magnético das amostras foi correlacionado com o domínio paramagnético da wolframita.

Palavras-Chave: Química verde; Volframita; Magnetão de bohr, Síntese sol-gel.

3.2. Introdução

Os materiais nanoestruturados têm ganhado cada vez mais atenção dos pesquisadores devido às suas propriedades e aplicações potenciais em várias áreas da tecnologia [1–3]. Propriedades físicas e químicas incomuns são observadas quando o material tem o tamanho de partícula em nanoescala [4,5]. Nos últimos anos, os métodos de síntese química baseados em soluções coloidais de sais de tungstatos de metais de transição (AWO_4 , $A = Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn$, entre outros) desempenharam um papel crucial na produção de pós de volframita. Estes métodos têm sido bem-sucedidos em superar muitas das limitações do método convencional de reação de estado sólido [6], tais como caminhos de difusão longos, impurezas e aglomeração [7–11]. Neste contexto, o método sol-gel proteico apresenta vantagens de fácil controle estequiométrico, boa homogeneidade e reduzido tamanho de partícula [12–14]. O método sol-gel protéico é uma rota química consolidada para a obtenção de compostos nanoestruturados, incluindo cerâmicas à base de céria [15], ferritas de cobalto [16], brownmillerite-type calcium ferrite [17], e eletrodos de oxigênio à base de cobaltita de cálcio [18] [19]. O método sol-gel proteico é um rota de síntese verde que utiliza gelatina animal ou vegetal (agar-agar proveniente de alga vermelha, *Rhodophyta*) como agente polimerizante [20]. Agar-agar é uma proteína de colágeno desnaturada extraída de algas vermelhas da classe *Rhodophyceae* que tem sido amplamente utilizada na indústria farmacêutica e alimentícia devido às suas propriedades de gelificação, biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade [21,22]. Recentemente, estudamos eletrodos de $CoWO_4$ com comportamento tipo bateria obtidos pelo método sol-gel proteico usando gelatinas de origem animal e vegetal [23].

Em geral, as estruturas cristalinas dos tungstatos metálicos são controladas por seus raios catiônicos [24]. Os tungstatos com grandes raios catiônicos bivalentes tendem a formar uma estrutura tetragonal, geralmente observada no mineral scheelita, na qual cada átomo de tungstênio é rodeado por quatro átomos grandes (> 0.099 nm) de oxigênio [25]. Por outro lado, os tungstatos com raios catiônicos pequenos (< 0.077 nm) em que seis átomos de oxigênio circundam cada átomo de tungstênio formam uma estrutura monoclinica do tipo volframita [26,27]. Deste modo, o $CoWO_4$ pertence à família de tungstatos metálicos do tipo volframita que cristalizam em uma estrutura monoclinica

[28]. Devido às suas propriedades físico-químicas, estrutura com domínio magnético do tipo paramagnético [29], elevada densidade [4], atividade eletroquímica aprimorada [30], e alto ponto de fusão (1320 °C) [31], o composto CoWO_4 apresenta uma ampla gama de aplicações potenciais, incluindo aditivos de pigmento [32], catalisador para reação de evolução de oxigênio (OER) e produção de hidrogênio [33,34], células eletroquímicas fotovoltaicas [30], anti-knock [35], supercapacitores [36,37], cerâmica dielétrica de microondas [38], dentre outros.

No presente trabalho, o método sol-gel proteico foi empregado para a preparação de nanopartículas de CoWO_4 (wolframite) usando dois tipos de agente polimerizante: gelatina animal (colágeno) e ágar-ágar de alga vermelha (*Rhodophyta*). Os pós precursores foram calcinados entre 500 e 800 °C e atmosfera de ar e caracterizados por técnicas de análise térmica (TG, DSC), XRD (com refinamento Rietveld), FESEM, EDS e espectroscopias (FTIR, Raman, UV-Vis-NIR).

3.3. Experimental

3.1 Materiais

As nanopartículas de CoWO_4 foram sintetizadas pelo método de sol-gel proteico usando paratungstato de amônio $((\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, da Cervin), nitrato de cobalto hexahidratado $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, 98%, da Sigma-Aldrich), ágar-ágar (da Agargel Ind. Com. Ltda., Brasil) e gelatina sem sabor (da PB Brasil Ind. Com. De Gelatinas Ltda., Brasil).

3.2 Síntese e caracterização de CoWO_4

Inicialmente, 2.0 g do agente de polimerização (ágar-ágar ou gelatina) foi disperso em 50 mL de água destilada quente ($T = 50\text{ °C}$). Na sequência, os precursores catiônicos (paratungstato de amônio e nitrato de cobalto) foram adicionados em quantidades estequiométricas e as soluções resultantes foram aquecidas e mantidas sob agitação a 80 °C até a formação de um gel. Após a síntese, as resinas foram tratadas termicamente a 250 °C por 1 h para eliminar o excesso de água e compostos orgânicos voláteis. Os pós resultantes foram macerados e tratados termicamente a 500, 600, 700 e 800 °C por 2 h em atmosfera de ar.

A caracterização estrutural das nanopartículas de CoWO_4 foram realizadas por difração de raios-X (DRX; Rigaku Miniflex II) utilizando os seguintes parâmetros:

variação angular de 30-90° (2 θ), 3 °/min de velocidade e passo de 0,02. A análise quantitativa da fase e a determinação do parâmetro de rede/tamanho do cristalito foram realizadas através do refinamento Rietveld usando o programa TOPAS (Versão 4.2, Bruker) [39]. A distribuição de tamanho e morfologia das partículas foram realizadas por meio da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo - FESEM (ZEISS AURIGA). O software ImageJ foi usado para determinar a distribuição do tamanho de partícula medindo 200 nanopartículas a partir de várias imagens FESEM [40].

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos usando um espectrômetro Shimadzu IRTracer-100. As medidas de espalhamento Raman foram realizadas à temperatura ambiente, usando um laser com 532 nm como fonte de excitação, em um espectrômetro Raman é o LabRAM-HR Evolution-HORIBA. A potência do laser foi mantida em 1 mW com um tempo de aquisição de 10 s e um número de acumulação de 20. O bandgap das nanopartículas foi analisado por espectroscopia de refletância difusa usando um espectrofotômetro ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) (DRS, Shimadzu, modelo UV-2600) na faixa de comprimento de onda 200-800 nm e por espectrofluorimetria (Espectrofluorímetro Shimadzu), com comprimento de onda de excitação 360 nm.

3.4. Resultados e discussão

3.4.1. Caracterização Estrutural e Morfológica

A Figura 12 apresenta a análise térmica (TG/DSC) realizada nas amostras produzidas com agar-agar e gelatina. Observa-se que a decomposição térmica dos pós precursores do tungstato de cobalto ocorre em quatro etapas, independentemente do tipo de gelatina usada.

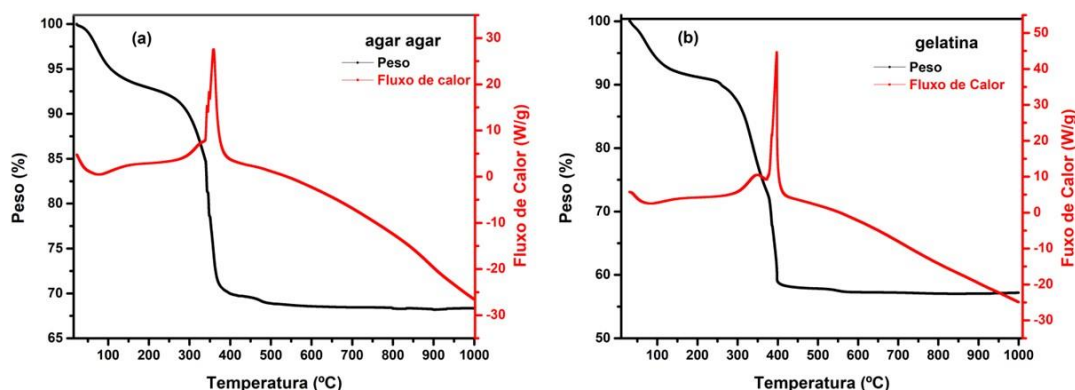


Fig. 12. Curvas TG-DSC dos pós precursores do CoWO_4 obtidos com (a) agar-agar e (b) gelatina animal.

A Tabela 2 apresenta as etapas e as respectivas temperaturas e perdas de massa associadas aos eventos de decomposição térmica. A primeira etapa é atribuída a dessorção de água adsorvida nos pós precursores. A segunda etapa pode ser atribuída à decomposição dos agentes quelantes, com liberação de gases (NO_x , CO e CO_2) [41].

Tab. 2. Dados da decomposição térmica dos pós precursores de CoWO_4 .

Etapa	Agar-agar		Gelatina animal	
	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
1	22 - 89	4	31 - 118	7
2	89 - 297	6	118 - 292	5
3	297 - 399	20	292 - 399	30
4	399 - 485	2	399 - 450	2

Na terceira etapa de decomposição térmica ocorre a maior perda de massa. A observação conjunta da Tabela 2 e Figura 13 mostra que os eventos estão associados a um pico exotérmico na curva DSC em 359 °C e 397 °C para agar-agar e gelatina, respectivamente, que ocorrem devido a combustão espontânea induzida pelas interações entre os reagentes usados, levando a reorganização dos óxidos intermediários gerados pela combustão da resina [42] e à formação de nanopartículas de CoWO_4 . Na etapa 4 há uma pequena perda de massa que pode ser atribuída à eliminação de resíduo orgânico proveniente dos reagentes usados na síntese.

As perdas de massa totais foram de 32% e 43% para as amostras produzidas com agar-agar e gelatina, respectivamente. Essa perda de massa é explicada pela metodologia

utilizada, pois faz uso de reagentes de partida que sofrem combustão completa durante o processo de calcinação, eliminando todos os reagentes orgânicos [43]. Podemos dizer que a metodologia sol-gel proteico apresenta resultado satisfatório quando comparada a outros trabalhos da literatura [44], visto que se consegue reduzir a temperatura de calcinação para ambas as gelatinas utilizadas. Observa-se na Tabela 2 que não há perdas de peso acima de 500 °C, indicando a estabilidade térmica do CoWO_4 acima desta temperatura. Com base nos resultados de análise térmica, os pós precursores foram calcinados entre 500 e 800 °C e tiveram suas propriedades estudadas por várias técnicas de caracterização.

A difratometria de raios-X com refinamento Rietveld dos dados de difração permitiu comprovar a pureza e calcular os parâmetros de rede e tamanhos de cristalito das nanopartículas de CoWO_4 . Os padrões de difração de raios-X dos pós calcinados são mostrados na Figura 2. Dentro do limite da técnica de difração de raios-X, os padrões foram indexados ao arquivo de cartão da wolframite- CoWO_4 (estrutura do tipo Wolframite# NiWO_4 , Monoclinic, com parâmetros de rede $a = 4.6698 \text{ \AA}$, $b = 5.6873 \text{ \AA}$ e $c = 4.9515 \text{ \AA}$, ICSD n° 15851, grupo espacial $P12/C1 (13)$) [45]. As amostras preparadas apresentam picos de difração bem definidos e cristalinos. Nenhum outro pico de difração foi identificado (por exemplo CoO , Co_2O_3 e WO_3), confirmando assim, que as nanoestruturas de CoWO_4 apresentam elevada pureza. Além disso, os pós de CoWO_4 apresentavam coloração tipicamente azul. O pico de difração acentuado em 30.6° corresponde à reflexão do plano (111). Os outros picos da Wolframita são marcados nas posições $2\theta = \{23.80^\circ, 24.6^\circ, 31.4^\circ, 36.3^\circ, 38.5^\circ, 41.4^\circ, 44.3^\circ, 45.8^\circ, 48.7^\circ, 52^\circ, 54^\circ, 61.7^\circ, 65.1^\circ, 68.6^\circ \text{ e } 71.9^\circ\}$ e são indexados aos planos (011), (100), (020), (002), (200), (121), (112), (211), (022), (130), (221), (310), (132), (041) e (141), respectivamente.

O tamanho de partícula/cristalito e a morfologia das nanopartículas desempenham um papel importante nas propriedades finais do produto obtido, bem como, nas aplicações. Sendo assim, investigamos o efeito de temperatura de calcinação nos tamanhos de cristalito. Em ambos os conjuntos de amostras (Gelatina e agar agar), os tamanhos de cristalito aumentam (Tabela 3) com o aumento da temperatura de calcinação, como esperado. As mudanças mais significativas nos tamanhos de cristalito ocorreram nos intervalos de temperatura de 500-600 °C e 700-800 °C para os pós de CoWO_4 obtidos com gelatina e agar-agar, no quais aumentos de 12 nm e 39 nm, respectivamente, foram observados. A 800 °C, os tamanhos de cristalito da fase CoWO_4 atingiram 68 nm (gelatina) e 85 nm (agar-agar). O tamanho de cristalito para a amostra obtida com agar-

agar é semelhante ao determinado por Juliet et al [46]. O menor e o maior cristalito, de acordo com a Tabela 3, é observado para amostras de agar-agar calcinadas a 500 e 800 °C, respectivamente. Diversas pesquisas já relataram a síntese do CoWO_4 ; nestas pesquisas os parâmetros de reação (temperatura, isoterma), bem como, os métodos de síntese foram avaliados. Por exemplo, Farhad et al. [47] sintetizaram CoWO_4 pelo método de coprecipitação e encontraram um tamanho de cristalito de 16 nm (via equação de Scherrer) após calcinação a 500 °C por 2 h. Suresh et. al. [48] produziram nanopartículas de CoWO_4 via técnica de precipitação química, seguida de calcinação a 500 °C por 6 h, e calcularam um tamanho de cristalito de 54 nm (via Debay - Scherer equation). Arjun et al. [49] prepararam nanopartículas de FeWO_4 e CoWO_4 através do método sol gel (usando hidróxido de sódio (NaOH) e brometo de cetiltrimetilamônio ($[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$) com tamanhos de cristalito de 17 nm e 25 nm (determinado pela Debay - Scherer equation), respectivamente.

A Tabela 3 mostra os dados refinados, incluindo tamanhos de cristalito, parâmetros de rede, porcentagem de cada fase (% em peso) e fatores de concordância obtidos pela análise de Rietveld. Os parâmetros de rede são semelhantes aos da carta ICSD n° 15851 (CoWO_4), confirmando os valores reportados na literatura [27,47,50]. Como observado na Tabela 2, os valores máximos encontrados para o R_{wp} , R_{exp} e χ^2 foram de 7.24 %, 1.37 % e 7.02, respectivamente. Uma boa concordância entre dados experimentais e modelos refinados foi obtida para todos os padrões refinados.

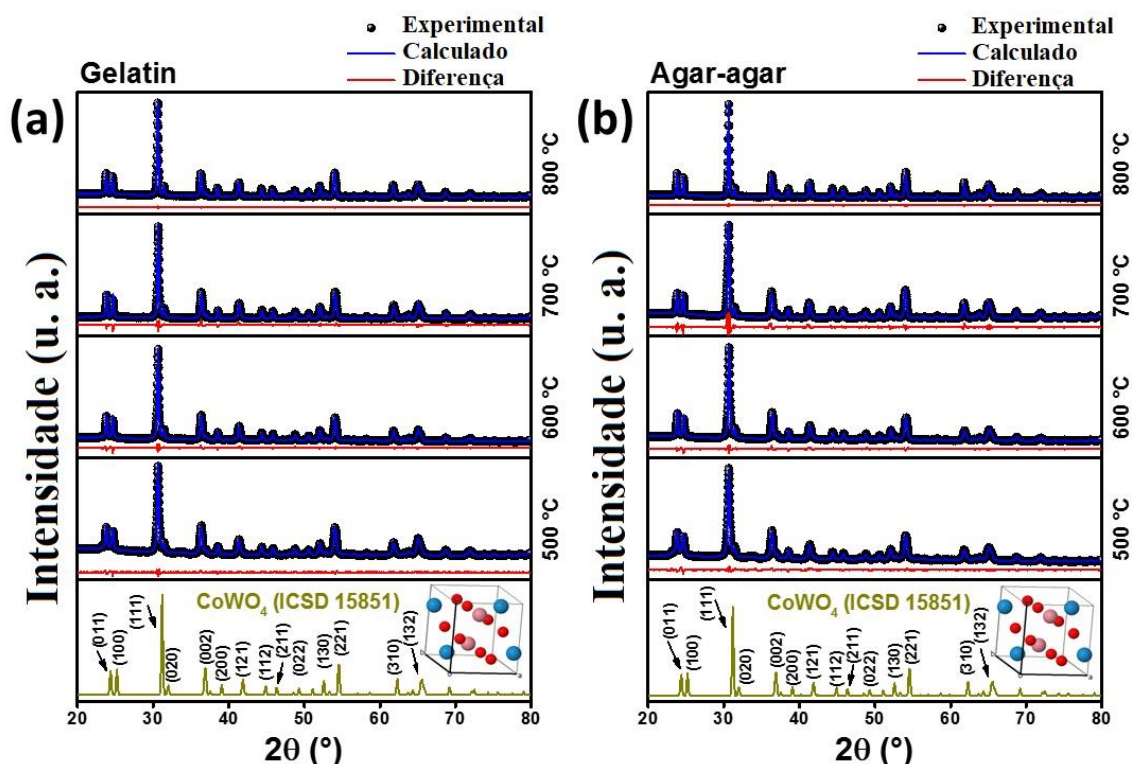


Fig. 13. Padrões de difração de raios-x com análise de refinamento Rietveld de pós de CoWO_4 calcinados a 500, 600, 700 e 800 °C.

Tab. 3. Tamanhos de cristalito (D_{XRD}), parâmetros de rede (a, b e c) e índices de concordância obtidos por refinamento Rietveld para os pós de CoWO_4 .

Amostras	Parâmetros Cristalográficos				Fatores de Concordância		
	D_{XRD} (nm)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ
Gelatina – 500 °C	36 [100%]	4.664	5.684	4.947	3.15	1.37	2.
Gelatina – 600 °C	48 [100%]	4.666	5.684	4.947	4.31	1.04	4.
Gelatina – 700 °C	57 [100%]	4.667	5.685	4.948	4.81	0.89	5.
Gelatina – 800 °C	68 [100%]	4.667	5.682	4.946	5.69	1.30	4.
Agar – agar – 500 °C	31 [100%]	4.667	5.683	4.946	3.16	0.98	3.
Agar – agar – 600 °C	41 [100%]	4.667	5.682	4.945	3.90	1.09	3.
Agar – agar – 700 °C	46 [100%]	4.669	5.682	4.949	7.24	1.03	7.
Agar – agar – 800 °C	85 [100%]	4.666	5.679	4.945	6.84	1.17	5.

A espectroscopia IR das nanopartículas (NPs) calcinadas entre 500 e 800 °C é apresentada na Figura 14. Estas revelam as bandas de absorção correspondente a quantização de energia fundamental para se obter os modos vibracionais das moléculas ancoradas sobre os núcleos metálicos [51,52]. As bandas correspondentes a baixas frequências estão entre 400 e 1600 cm^{-1} [53]. Entre estas bandas, os modos vibracionais a 453 cm^{-1} correspondem ao alongamento simétrico dos oxigênios presentes no poliedro

octaédrico correspondente ao sítio A, sendo A o átomo de Co ($[AO_6]^{6-}$) [54–56]. A pequena banda a 660 cm^{-1} corresponde aos modos vibracionais correspondentes aos estiramentos assimétricos intermoleculares M_A-O-M_B presentes nos sítios octaédrico A e octaédrico B, sendo B o átomo de W ($[BO_6]^{6-}$), definido pelo modo vibracional de *breathing* [57]. Entre estas bandas, os modos vibracionais a 820 cm^{-1} correspondem ao alongamento assimétrico dos oxigênios presentes no poliedro octaédrico correspondente ao sítio B [54–56].

A banda característica das NPs com número de onda de 1300 a 1800 cm^{-1} é correspondente à zona de caracterização das ligações duplas. Desta forma, a banda correspondente a 1641 cm^{-1} é atribuída a estiramentos simétricos de grupos funcionais carbóxilos (COO^-), a qual detém fortes interações covalentes e podem estar adsorvidas sobre a estrutura do cristalito [20,57]. O modo vibracional a 3410 cm^{-1} é atribuído a polarização induzida nos grupos hidroxilas (OH^-) pertencente a moléculas de águas intermolecular adsorvidas no cristalito (Tabela 4).

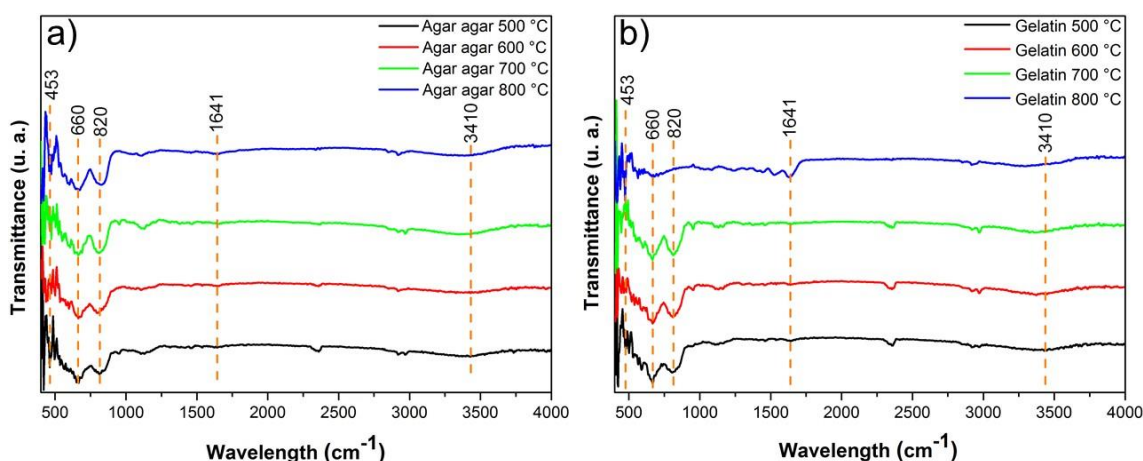


Fig. 14. Espectros FT-IR de nanopartículas de $CoWO_4$.

Tab. 4. Modos vibracionais de nanopartículas de $CoWO_4$.

Número de Onda (cm^{-1})	Modo Vibracional	Grupo Funcional
453	Alongamento simétrico	$[AO_6]^{6-}$
660	Alongamento assimétrico	M_A-O-M_B
820	Alongamento assimétrico	$[BO_6]^{6-}$
1641	Alongamento simétrico	COO^-
3410	Alongamento simétrico	OH^-

Análises por espectroscopia Raman (R) foram realizadas com a finalidade de se obter dados sobre as dispersões das frequências de vibrações [58,59]. Em geral a espectroscopia Raman identifica modos vibracionais referentes a estiramentos longos ou curtos entre ligações covalentes (O-M-O), estiramentos de baixa energia, ou também sendo útil para identificar interações realizadas entre poliedros octaédricos, sejam estes O_h com uma elevado grau de simetria [60–62].

A síntese das NPs geradas a partir de complexo heterogêneo formados por colágeno consiste na adição de diversos grupos funcionais os quais foram identificados por IR. Além das interações realizadas por estiramento entre metal-oxigênio (M-O), o recobrimento carbonáceo pode interagir com diferentes frequências mínimas, assim gerando modos vibracionais derivados de interações entre carbonos-oxigênios (C-O) e hidroxilas (OH^-) adsorvidas no sistema estudado. Estes observados através dos modos vibracionais de baixas frequências, os quais detêm bandas bem presentes observados na figura 3 [1,63].

O sistema monoclinico presente no estudo consiste na formação de um grupo de simetria $P12/c$ distribuído entre os sítios O_h do cobalto e do tungstênio (ABX_4) com fase pura, a qual a estrutura apresenta 36 modos vibracionais de acordo com a teoria de grupos, sendo esses modos vibracionais distribuídos entre $\Gamma_{opt} = 8A_{1g} + 10E_g + 7A_u + 8B_u$ pertencentes aos modos Raman ativo e $\Gamma_{opt} = 1A_u + 2B_u$ pretendentes ao infravermelho [62,64]. Esse tipo de estrutura detém 36 modos vibracionais, dos quais 2 são modos acústicos e 34 são definidos como modos óticos ativos [65]. Os modos vibracionais em algumas ocasiões podem ser observados na IR usando as regras de exclusão de Laport ou as regras de exclusão de Raman (Equação 5).

$$8A_{1g}(R) + 10E_g(R) + 7A_u(R) + 8B_u(R) + 1A_u(IR) + 2B_u(IR) \quad (5)$$

Em um panorama geral, somente doze modos vibracionais são característicos dos centros metálicos de acordo com a teoria de grupos e identificados de acordo com o vetor tensão espacial (Γ) [66]. Dentre esses modos vibracionais, são encontrados normalmente os $\Gamma_{opt} = 8A_{1g} + 10E_g + 7A_u + 8B_u$ referentes aos estiramentos simétricos ou assimétricos dos poliedros ($[AO_6]^{6-}$ e $[BO_6]^{6-}$) constituintes do cristalito referente a estrutura monoclinico [67,68]. As NPs de ABX_4 sintetizadas apresentam os doze modos vibracionais ativos na espectroscopia Raman com números de onda (cm^{-1}):

134.602, 211.013, 281.387, 338.717, 358.339, 408.091, 508.511, 539.985, 659.598, 690.531, 770.787, e 885,594.

A primeira banda em 134.602 cm^{-1} (B_u^1) corresponde aos modos vibracionais de estiramento simétrico tungstênio-oxigênio ($W - O_2$). A segunda banda localizada em 211.013 cm^{-1} (A_u^2) é referente ao movimento flexão simétrico entre o sistema binário cobalto-tungstênio ($Co - W$) dos poliedros octaédricos. O terceiro modo observado na banda 281.387 cm^{-1} (B_u^3) representa o estiramento assimétrico entre metais e óxidos ($Co - WO_2$). A quarta banda em 338.717 cm^{-1} (B_u^4) corresponde ao modo vibracional de *breathing* entre poliedros do sistema ($Co - W$). A sexta banda em 408.091 cm^{-1} (A_u^6) corresponde ao modo vibracional de *scissors* entre os óxidos binários dos metais de cobalto e tungstênio ($CoO_2 - WO_2$). A sétima banda em 508.511 cm^{-1} (A_u^7) corresponde ao modo vibracional de *scissors* entre os metais constituintes dos óxidos dos poliedros coordenados pelo tungstênio ($WO_2 - WOW$). A oitava banda em 539.985 cm^{-1} (B_u^8) corresponde ao modo vibracional de simétricos oxigênios e tungstênio do sítio octaédrico ($W - O - W$). A décima banda em 690.531 cm^{-1} (A_u^{10}) corresponde ao modo vibracional de assimétricos oxigênios e tungstênio do sítio octaédrico ($W - O - W$). A décima primeira banda em 770.787 cm^{-1} (A_u^{11}) corresponde ao modo vibracional de assimétricos oxigênios presente nos óxidos de tungstênio (WO_2). Por fim, a décima segunda banda em $885,594\text{ cm}^{-1}$ (A_u^{12}) corresponde ao modo vibracional de assimétricos intramoleculares oxigênios presente nos óxidos de cobalto (CoO_2). Portanto, os modos de vibração são comuns aos níveis de energias degenerados [60,65,69].

As bandas superpostas, podem ser atribuídos aos modos vibracionais não-degenerados, os quais detém números de onda muito próximos aos citados anteriormente formando ombros dos fônons ao invés de formar fônons separadamente [66,70]. Sendo essas bandas observadas na quinta posição em 358.339 cm^{-1} e o na nona posição em 659.598 cm^{-1} . A banda em 358.339 cm^{-1} (A_u^5) corresponde ao modo vibracional de estiramento simétrico longo entre óxidos de cobalto e óxidos de tungstênio ($CoO_2 - WO_2$). A banda 659.598 cm^{-1} (B_u^9) refere-se ao modo vibracional *breathing* no poliedro octaédrico entre tungstênio, oxigênio e tungstênio ($W - O - W$) [65,69,71]. Essas transições são observadas para as amostras obtidas com os dois tipos de gelatina. Um pequeno deslocamento quântico (Raman shift) foi observado entre as amostras obtidas com as diferentes gelatinas (ver Figura 15).

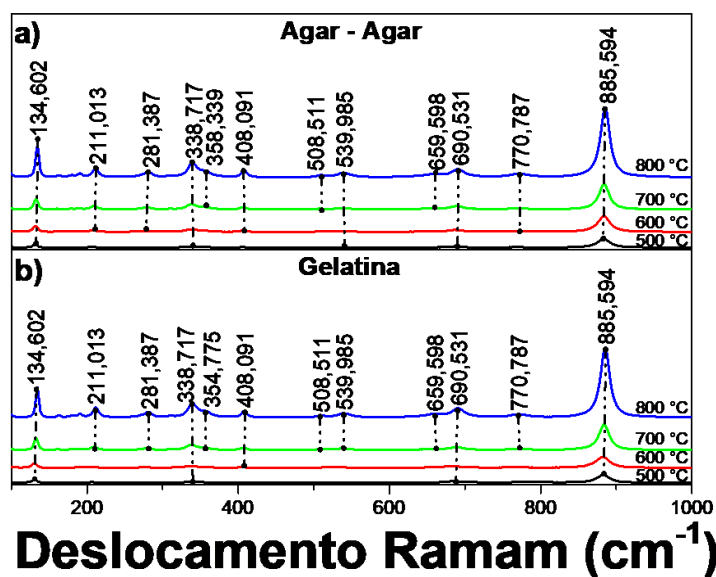


Fig. 15. Modos vibracionais e de polarização induzida permitidas para a espectroscopia Ramam de nanopartículas de CoWO₄ sintetizadas com (a) agar – agar e (b) gelatina.

A Figure 16 mostra as imagens FESEM de pós de CoWO₄ em diferentes temperaturas de calcinação. NPs de formato quase esférico aglomerado uniformemente umas sobre as outras revelam uma forte aglomeração e agregação de partículas primárias. A distribuição lognormal de tamanho de partícula permitiu estimar tamanhos médios de partícula na ordem de 40 nm (ágar-ágar) e 29 nm (gelatina). Os menores tamanhos de partícula, obtidos para as amostras calcinadas a 500 °C, sugerem que esses pós são materiais polidispersos compostos de muitos cristalitos por partícula.

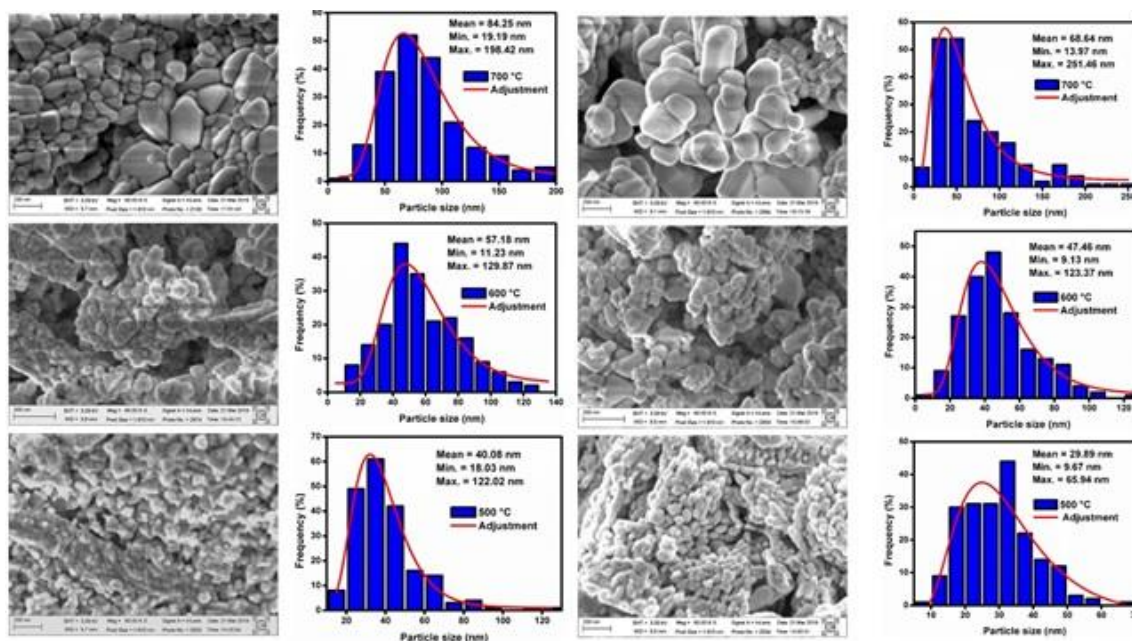


Fig. 16. Imagens FESEM de nanopartículas de CoWO_4 obtidas com ágar-ágar e gelatina e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partícula.

O mapeamento elementar de nanopartículas de tungstato de cobalto, realizado por EDS, mostra a presença de cobalto (Co), tungstênio (W) e oxigênio (O), como pode ser visto na Figura 17. Esta análise indica uma distribuição homogênea de elementos sobre a superfície dos pós. Nenhum outro elemento foi detectado, comprovando a alta pureza do composto preparado pelo método sol-gel proteico.

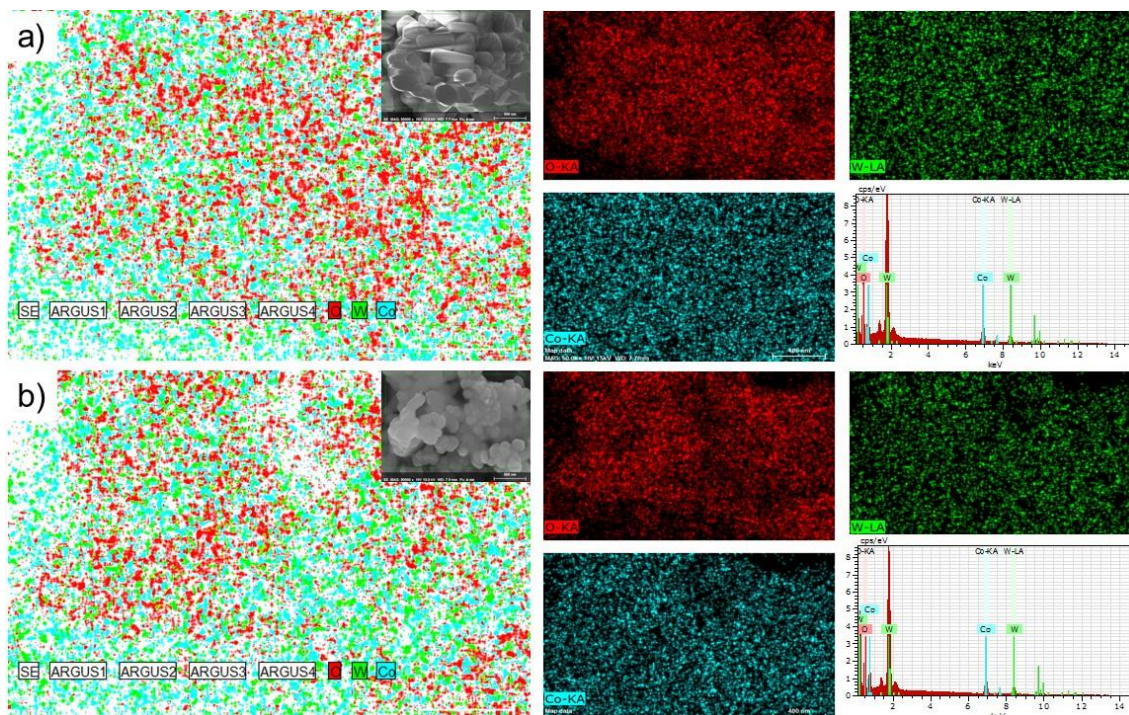


Fig. 17. Mapeamento elemental e espectros EDS de nanopartículas de CoWO_4 obtidas com (a) Agar agar e (b) Gelatin e calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.2. Energia de bandgap propriedades ópticas

A função Kubelka-Munk foi usada para converter os dados de refletância em um coeficiente de absorção equivalente. Nesta relação, F_R é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção (α) [72] através da Equação 6. O fenômeno observado através dos espectros na Figura 18 das amostras de CoWO_4 é resultado da transferência de carga entre Co_{3d} - W_{5d} [73] o que se deve a transição do bandgap das amostras.

$$F(R) = \alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (6)$$

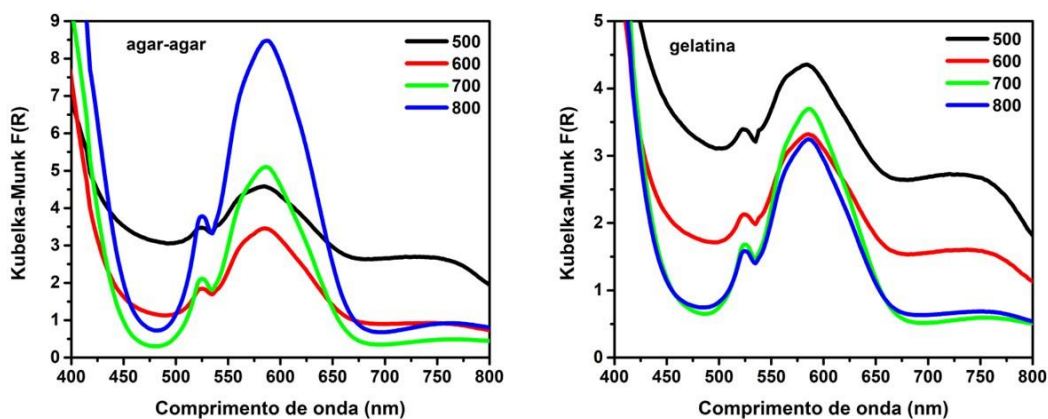


Fig. 18. Espectros de refletância de CoWO_4 convertidos em pseudoabsorvância usando a função Kubelka-Munk.

A energia de absorção óptica é definida como a energia necessária para excitar um elétron do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para o orbital molecular desocupado mais baixo. (LUMO) [74]. Conhecendo o coeficiente de absorção de um óxido semiconductor em um intervalo de comprimento de onda, a energia de bandgap (E_{gap}) pode ser calculada pelo método proposto por Wood & Tauc (1972) em que E_{gap} está relacionada com α e a energia de fótons pela Equação 7:

$$(\alpha h\nu) = k \cdot (h\nu - E_{gap})^n \quad (7)$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência de radiação ($h\nu$ é a energia do fóton), k é uma constante de absorção que depende das propriedades do material e n pode assumir os valores de 0,5 ou 2 para transições diretas ou indiretas permitidas que depende da natureza da transição eletrônica do material. A Figura 19 apresenta a relação $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, para a determinação de bandgap diretos [75] do tungstato de cobalto. Os valores obtidos por extrapolação da parte linear do gráfico em correspondência com o início da forte absorção do material mostram que os materiais exibem propriedades ópticas na região do visível.

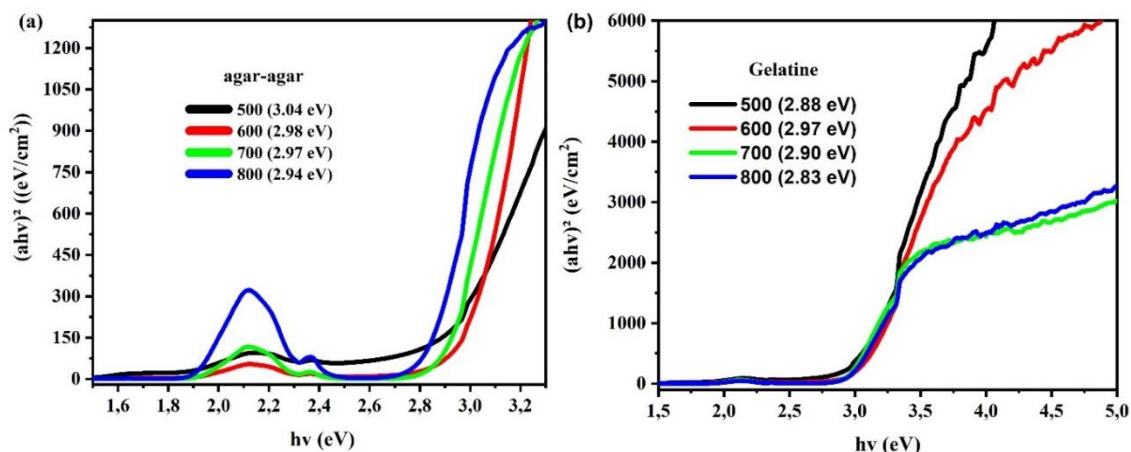


Fig. 19. Determinação de band gap a partir da análise dos espectros de absorção de CoWO₄ sintetizados usando (a) agar-agar e (b) gelatina.

Os resultados obtidos podem ser comparados aos relatados por Salker et al. [74] e Woodward et al. [73] para pós de CoWO₄ obtidos pelos métodos de co-precipitação e reação estado sólido, respectivamente. O band gap de óxidos semicondutores é afetado por diversos fatores, como metodologia de síntese, tamanho do cristalito, parâmetro de rede, presença de impurezas e grau de desordem da estrutura cristalina [76–78]. À luz das análises de XRD e SEM, podemos concluir que a tendência relacionada ao bandgap das amostras de CoWO₄ aqui sintetizadas ocorre devido à sua diferença no tamanho do cristalito e cristalinidade do material em função da diferença nas temperaturas de calcinação.

Os cristais de CoWO₄ apresentaram banda de absorção na região do ultravioleta visível. Usando um produto comercial, observou-se que a banda de plasmon (360-600 nm) desaparece com o aumento da temperatura de calcinação (700 e 800 °C) (Figure 20 (a) - esquerda). O desaparecimento da banda de plasmon está relacionado ao desaparecimento dos defeitos (vacâncias) na estrutura cristalina. Os defeitos pontuais intrínsecos são introduzidos nos cristais simplesmente em virtude da temperatura, pois em todas as temperaturas acima de 0 K existe uma condição termodinamicamente estável. A concentração de equilíbrio de defeitos é alcançada com o aumento da temperatura [79]. À medida que os átomos vibram aleatoriamente devido às flutuações térmicas, eles apontam defeitos que podem ocasionalmente saltar de um local de rede ou interstício para outro. Para um grande número de átomos em condições de equilíbrio, esses saltos aleatórios não produzem efeito líquido, pois há tantos saltos em uma direção quanto em qualquer outra [80]. Vale ressaltar que os átomos de impureza em um cristal podem ser

considerados defeitos pontuais extrínsecos e desempenham um papel muito importante nas propriedades físicas e mecânicas de todos os materiais. Em amostras de agar agar (Figure 20 (b) - direita) desenvolvidas sob a mesma condição, observar-se que o comportamento óptico é similar, ou seja, banda de plasmon em 500 e 600 °C.

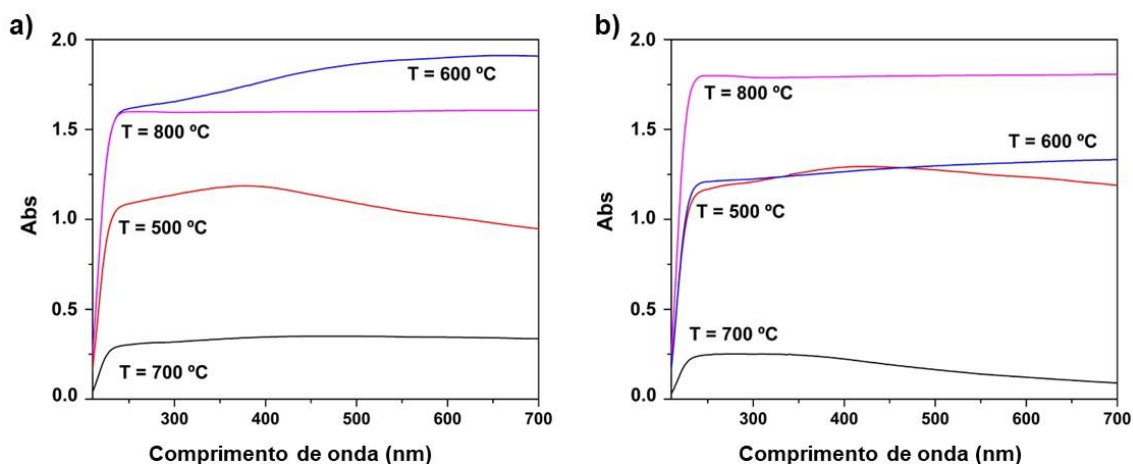


Fig. 20. Caracterização espectroscópica UV-VIS de CoWO_4 sintetizado usando (a) gelatina e (b) agar-agar.

3.4.3. Caracterização magnética

A magnetização em função do campo magnético aplicado apresenta comportamento linear para todas as amostras, indicando que as amostras são paramagnéticas à temperatura ambiente (Figura 21).

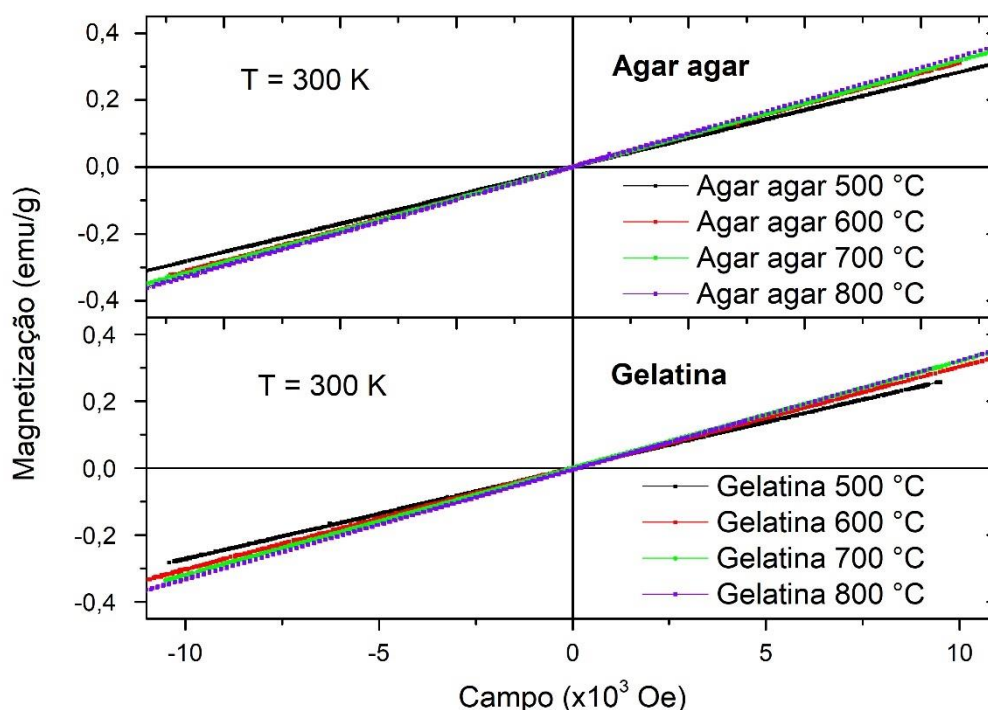


Fig. 21. Medições de M-H realizadas a 300 K para todas as amostras.

Em nosso trabalho anterior [23], mostramos que a magnetização (M) segue uma tendência linear com o campo magnético aplicado (H), como demonstrado por Cullity et al. [81]. Para materiais paramagnéticos, $M = [N\mu^2/(3AK_B T)]H$, onde N é o número de Avogadro, μ é o momento magnético de Co^{2+} , A é a massa atômica, K_B é a constante de Boltzmann, $T = 300 \text{ K}$. Para ambos os conjuntos de amostras, from Figure 10, a inclinação das curvas M-H aumenta com o aumento da temperatura de calcinação (see Fig. 10). As amostras Agar-Agar500C e Agar-Agar800C exibe 2.8693×10^5 and $3.3409 \times 10^5 \text{ emu/g-Oe}$, respectivamente. Portanto, para amostras preparadas com Agar-Agar os momentos magnéticos variaram de 4.59 to $4.96 \mu_B$ (em unidades de magnetões de Bohr), e amostras preparadas com gelatina comercial os momentos magnéticos variaram de 4.58 to $4.92 \mu_B$. Esses valores são maiores que o momento magnético de spin apenas, $\mu(\text{Co}^{2+}) = 3.9 \mu_B$, o maior momento magnético por íon Co é devido à contribuição magnética orbital para o momento magnético total [82]. Um trabalho anterior mostrou que o Co^{2+} ocupa um sítio octaédrico levemente distorcido no CoWO_4 e seu momento magnético variou de 4.7 to $5.2 \mu_B$.

5. Conclusões

Em resumo, nanopartículas de tungstato de cobalto (CoWO_4 - wolframite) foram sintetizadas com sucesso pelo método sol-gel proteico usando dois tipos de agente polimerizante distintos: gelatina animal e ágar-ágar de alga vermelha (*Rhodophyta*). A investigação estrutural por difração de raios X revelou uma estrutura cristalina do tipo wolframite com rede de Bravais monoclinica e grupo pontual $P12/c1$. Os tamanhos de partícula variaram de 31 a 85 nm. A investigação térmica do material determinou que este sofreu quatro eventos exotérmicos de perda de massa entre as temperaturas de 359 e 397 °C com perda total variando entre 32 e 43 %. As medidas de FTIR demonstraram os modos vibracionais correspondentes ao *breathing* dos poliedros $[\text{CoO}_6]^{6-}$ e $[\text{WO}_6]^{6-}$ com números de onda de 453 e 820 cm^{-1} , respectivamente. A espectroscopia Raman demonstrou que as partículas sintetizadas contêm 12 fônons ativos, os quais são identificados pelos centros metálicos octaédricos de alta simetria do sistema estudado.

Estudo de bandgap do sistema, levando em consideração a teoria de kubelka-munk determina uma taxa de variação de 2.5 e 0.74 eV para as partículas sintetizadas com agar-agar e gelatina animal, respectivamente. A investigação de fluorescência e banda de plamons determinou uma relação estrutural entre quantidade de defeitos e absorção de energia radiante em relação ao aumento da temperatura, desta forma quanto maior a temperatura menor a quantidade de defeitos estruturais, sendo correlacionada a presença de vacâncias dentro dos sistemas cristalino estudado, observando assim uma relação direta com o aumento relativos das propriedades magnéticas do sistema, a qual variou o momento magnético de 4.59 para 4.96 μ_B e de 4.58 to 4.92 μ_B para a síntese com agar-agar e gelatina comercial. Estas variações foram identificadas entre as temperaturas de 500 a 800 °C e correlacionadas com o domínio paramagnético da wolframita. Os resultados da caracterização estrutural, espectroscópica, fluorescente e magnética sugerem que CoWO_4 é um material promissor para ser aplicado como sensor luminescente. Esse trabalho apresenta novas estratégias de síntese verde que pode ser usada para obter materiais nanoestruturados.

3.6. Referências

- [1] R.M. Silva, R.A. Raimundo, W. V. Fernandes, S.M. Torres, V.D. Silva, J.P.F. Grilo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Proteic sol-gel synthesis, structure and

- magnetic properties of Ni/NiO core-shell powders, *Ceram. Int.* 44 (2018) 6152–6156. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.248>.
- [2] R.H. Kodama, S.A. Makhlof, A.E. Berkowitz, Finite Size Effects in Antiferromagnetic NiO Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1393–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1393>.
- [3] N.I. Vazquez, Z. Gonzalez, B. Ferrari, Y. Castro, Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol–gel as nanocontainer for future drug delivery applications, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 56 (2017) 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.03.002>.
- [4] S. Shanmugapriya, S. Surendran, V.D. Nithya, P. Saravanan, R. Kalai Selvan, Temperature dependent electrical and magnetic properties of CoWO₄ nanoparticles synthesized by sonochemical method, *Mater. Sci. Eng. B.* 214 (2016) 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.09.002>.
- [5] A. Sen, P. Pramanik, A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal tungstate powders (M=Ca, Co, Ni, Cu, Zn), *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 745–750. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00265-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00265-X).
- [6] P. Zhao, N. Li, D. Astruc, State of the art in gold nanoparticle synthesis, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 638–665. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.09.002>.
- [7] S. Daemi, M. Moalem-Banhangi, S. Ghasemi, A.A. Ashkarran, An efficient platform for the electrooxidation of formaldehyde based on amorphous NiWO₄ nanoparticles modified electrode for fuel cells, *J. Electroanal. Chem.* 848 (2019) 113270. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113270>.
- [8] Y. Cai, F. Yang, L. Wu, Y. Shu, G. Qu, A. Fakhri, V. Kumar Gupta, Hydrothermal-ultrasonic synthesis of CuO nanorods and CuWO₄ nanoparticles for catalytic reduction, photocatalysis activity, and antibacterial properties, *Mater. Chem. Phys.* 258 (2021) 123919. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123919>.
- [9] G. Harichandran, P. Divya, J. Yesuraj, B. Muthuraaman, Sonochemical synthesis of chain-like ZnWO₄ nanoarchitectures for high performance supercapacitor electrode application, *Mater. Charact.* 167 (2020) 110490. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110490>.
- [10] Z. Jiang, F. Zhang, L. Shen, T. Ge, Y. Zhang, Facile pH-controlled synthesis of MnWO₄ nanoparticles and nanorods and their heterogeneous Fenton-like catalytic activity, *Mater. Lett.* 293 (2021) 129662.

- <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129662>.
- [11] T. Ge, Z. Jiang, L. Shen, J. Li, Z. Lu, Y. Zhang, F. Wang, Synthesis and application of Fe₃O₄/FeWO₄ composite as an efficient and magnetically recoverable visible light-driven photocatalyst for the reduction of Cr(VI), *Sep. Purif. Technol.* 263 (2021) 118401. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118401>.
- [12] P.A.K. Nair, W.L. Vasconcelos, K. Paine, J. Calabria-Holley, A review on applications of sol-gel science in cement, *Constr. Build. Mater.* 291 (2021) 123065. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123065>.
- [13] S. Pilban Jahromi, N.M. Huang, M.R. Muhamad, H.N. Lim, Green gelatine-assisted sol-gel synthesis of ultrasmall nickel oxide nanoparticles, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3909–3914. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.237>.
- [14] Y. Wang, M. Dong, M. Guo, X. Wang, J. Zhou, J. Lei, C. Guo, C. Qin, Agar/gelatin bilayer gel matrix fabricated by simple thermo-responsive sol-gel transition method, *Mater. Sci. Eng. C.* 77 (2017) 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.254>.
- [15] D.A. Macedo, R.P.S. Dutra, R.M. Nascimento, J.M. Sasaki, M.R. Cesário, S. Rajesh, F.L. Figueiredo, F.M.B. Marques, Synthesis of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} solid electrolyte by a proteic sol-gel green method, *Cryst. Res. Technol.* 51 (2016) 400–404. <https://doi.org/10.1002/crat.201600052>.
- [16] L.S. Ferreira, T.R. Silva, J.R.D. Santos, V.D. Silva, R.A. Raimundo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe₂O₄ powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta), *Mater. Chem. Phys.* 237 (2019) 121847. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121847>.
- [17] C.G.M. Lima, A.J.M. Araújo, R.M. Silva, R.A. Raimundo, J.P.F. Grilo, G. Constantinescu, A. V. Kovalevsky, D.A. Macedo, Electrical assessment of brownmillerite-type calcium ferrite materials obtained by proteic sol-gel route and by solid-state reaction using mollusk shells, *J. Solid State Chem.* 299 (2021) 122172. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122172>.
- [18] M.R. Cesário, D.A. Macedo, A.E. Martinelli, R.M. Nascimento, B.S. Barros, D.M.A. Melo, Synthesis, structure and electrochemical performance of cobaltite-based composite cathodes for IT-SOFC, *Cryst. Res. Technol.* 47 (2012) 723–730. <https://doi.org/10.1002/crat.201100028>.

- [19] C.G.M. Lima, R.M. Silva, F. de M. Aquino, B. Raveau, V. Caignaert, M.R. Cesário, D.A. Macedo, Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-cobaltites with potential SOFC application, *Mater. Chem. Phys.* 187 (2017) 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.063>.
- [20] E.B. Sabino da Silva, S.R. da Silva Ferreira, A.O. da Silva, J.A.L. Matias, A.R. Albuquerque, J.B.L. de Oliveira, M.A. Morales, Cashew gum as a sol-gel precursor for green synthesis of nanostructured Ni and Co ferrites, *Int. J. Biol. Macromol.* 164 (2020) 4245–4251. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.252>.
- [21] M. Francavilla, A. Pineda, C.S.K. Lin, M. Franchi, P. Trotta, A.A. Romero, R. Luque, Natural porous agar materials from macroalgae, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 1555–1560. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.005>.
- [22] Y. Freile-Pelegrín, D. Robledo, Influence of alkali treatment on agar from *Gracilaria cornea* from Yucatán, México, *J. Appl. Phycol.* 9 (1997) 533–539.
- [23] H.V.S.B. Azevêdo, R.A. Raimundo, L.S. Ferreira, M.M.S. Silva, M.A. Morales, D.A. Macedo, U.U. Gomes, D.G.L. Cavalcante, Green synthesis of CoWO₄ powders using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta): Structure, magnetic properties and battery-like behavior, *Mater. Chem. Phys.* 242 (2020) 122544. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122544>.
- [24] Y.-X. Zhou, H.-B. Yao, Q. Zhang, J.-Y. Gong, S.-J. Liu, S.-H. Yu, Hierarchical FeWO₄ Microcrystals: Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic and Magnetic Properties, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 1082–1090. <https://doi.org/10.1021/ic801806r>.
- [25] S. Thongtem, S. Wannapop, T. Thongtem, Characterization of CoWO₄ nanoparticles produced using the spray pyrolysis, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2087–2091. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.11.014>.
- [26] J.T. Klopogge, M.L. Weier, L. V. Duong, R.L. Frost, Microwave-assisted synthesis and characterisation of divalent metal tungstate nanocrystalline minerals: ferberite, hübnerite, sanmartinite, scheelite and stolzite, *Mater. Chem. Phys.* 88 (2004) 438–443. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.013>.
- [27] S. Rajagopal, D. Nataraj, O.Y. Khyzhun, Y. Djaoued, J. Robichaud, D. Mangalaraj, Hydrothermal synthesis and electronic properties of FeWO₄ and CoWO₄ nanostructures, *J. Alloys Compd.* 493 (2010) 340–345. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.099>.

- [28] Z. Song, J. Ma, H. Sun, Y. Sun, J. Fang, Z. Liu, C. Gao, Y. Liu, J. Zhao, Low-temperature molten salt synthesis and characterization of CoWO₄ nano-particles, *Mater. Sci. Eng. B.* 163 (2009) 62–65.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.05.002>.
- [29] S. Rajagopal, V.L. Bekenev, D. Nataraj, D. Mangalaraj, O.Y. Khyzhun, Electronic structure of FeWO₄ and CoWO₄ tungstates: First-principles FP-LAPW calculations and X-ray spectroscopy studies, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.107>.
- [30] P.K. Pandey, N.S. Bhawe, R.B. Kharat, Characterization of spray deposited CoWO₄ thin films for photovoltaic electrochemical studies, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 7927–7933. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1551-8>.
- [31] E. Tomaszewicz, Reactivity in the solid state between CoWO₄ and RE₂WO₆ where RE=Sm, Eu, Gd, *Thermochim. Acta.* 447 (2006) 69–74.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.05.002>.
- [32] V. V. Eremenko, V.M. Naumenko, Long-wave Infrared Absorption in Antiferromagnetic CoWO₄, *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 7 (1968) 326–328.
- [33] T. de los Ríos Castillo, J. Salinas Gutiérrez, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, Global kinetic evaluation during the reduction of CoWO₄ with methane for the production of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 12519–12526.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.109>.
- [34] V.K.V.P. Srirapu, A. Kumar, P. Srivastava, R.N. Singh, A.S.K. Sinha, Nanosized CoWO₄ and NiWO₄ as efficient oxygen-evolving electrocatalysts, *Electrochim. Acta.* 209 (2016) 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.042>.
- [35] J. Deng, L. Chang, P. Wang, E. Zhang, J. Ma, T. Wang, Preparation and magnetic properties of CoWO₄ nanocrystals, *Cryst. Res. Technol.* 47 (2012) 1004–1007. <https://doi.org/10.1002/crat.201200130>.
- [36] X. Xing, Y. Gui, G. Zhang, C. Song, CoWO₄ nanoparticles prepared by two methods displaying different structures and supercapacitive performances, *Electrochim. Acta.* 157 (2015) 15–22.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.055>.
- [37] R. Dhilip Kumar, S. Karuppuchamy, Microwave mediated synthesis of nanostructured Co -WO₃ and CoWO₄ for supercapacitor applications, *J. Alloys Compd.* 674 (2016) 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.074>.
- [38] R.C. Pullar, S. Farrah, N.M. Alford, MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄

- microwave dielectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1059–1063.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.085>.
- [39] A.X.S. Bruker, General profile and structure analysis software for powder diffraction data, *Sci. Am.* 302 (2009) 4–4.
<https://doi.org/10.1038/scientificamerican0610-4>.
- [40] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods.* 9 (2012) 671–675.
<https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [41] N.A.S. Nogueira, V.H.S. Utuni, Y.C. Silva, P.K. Kiyohara, I.F. Vasconcelos, M.A.R. Miranda, J.M. Sasaki, X-ray diffraction and Mossbauer studies on superparamagnetic nickel ferrite (NiFe₂O₄) obtained by the proteic sol–gel method, *Mater. Chem. Phys.* 163 (2015) 402–406.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.057>.
- [42] H. Patra, S.K. Rout, S.K. Pratihari, S. Bhattacharya, Effect of process parameters on combined EDTA–citrate synthesis of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3–δ} perovskite, *Powder Technol.* 209 (2011) 98–104.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.02.015>.
- [43] M.M.S. Silva, M.S. Sena, A.L. Lopes-Moriyama, C.P. Souza, A.G. Santos, Experimental planning of the synthesis of strontium molybdate by EDTA–citrate and its structural influence, morphology and optical bandgap, *Ceram. Int.* 44 (2018) 16606–16614. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.087>.
- [44] L. Gan, T. Nishimura, S.A. Sheikh, I. Saeki, H. Murakami, Thermal stability of the CoWO₄ layer formed on ferritic stainless steel, *Corros. Sci.* 176 (2020) 109037. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109037>.
- [45] H. Weitzel, Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten, *Zeitschrift Fur Krist. - New Cryst. Struct.* 144 (1976) 238–258.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1976.144.1-6.238>.
- [46] J.J.J. Joy, R.K. Eunice, Synthesis and Structure of Pure and Dy-Doped CoWO₄ Nanostructure, *J. Chem. Pharm. Sci.* (2017) 35–38.
- [47] F. Ahmadi, M. Rahimi-Nasrabadi, A. Fosooni, M. Daneshmand, Synthesis and application of CoWO₄ nanoparticles for degradation of methyl orange, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 9514–9519. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5002-7>.
- [48] S. Sagadevan, J. Podder, I. Das, Synthesis and characterization of CoWO₄

- nanoparticles via chemical precipitation technique, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 9885–9890. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5057-5>.
- [49] A. Moorthy, V.R. Bellarmin, B. Kumaran, M.E.R. Saravanan, CTAB assisted sol-gel synthesis and characterization of FeWO₄ and CoWO₄ nanoparticles, *Inorg. Nano-Metal Chem.* 50 (2020) 1012–1016. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1732415>.
- [50] X.C. Song, E. Yang, R. Ma, H.F. Chen, Y. Zhao, Sodium dodecyl sulfate-assisted synthesis of CoWO₄ nanorods, *J. Nanoparticle Res.* 10 (2008) 709–713. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9299-2>.
- [51] A.C. de J. Oliveira, A.R. de Araújo, P.V. Quelemes, D. Nadvorny, J.L. Soares-Sobrinho, J.R.S. de A. Leite, E.C. da Silva-Filho, D.A. da Silva, Solvent-free production of phthalated cashew gum for green synthesis of antimicrobial silver nanoparticles, *Carbohydr. Polym.* 213 (2019) 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.033>.
- [52] M. Madhukara Naik, H.S. Bhojya Naik, G. Nagaraju, M. Vinuth, K. Vinu, R. Viswanath, Green synthesis of zinc doped cobalt ferrite nanoparticles: Structural, optical, photocatalytic and antibacterial studies, *Nano-Structures and Nano-Objects.* 19 (2019) 100322. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100322>.
- [53] S.F. Mansour, R. Al-Wafi, M.A. Abdo, Zn-Mg-La nanoferrites for storage and high frequency devices with augmenting the photocatalytic performance, *J. Alloys Compd.* 826 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154125>.
- [54] S. Saire-Saire, S. Garcia-Segura, C. Luyo, L.H. Andrade, H. Alarcon, Magnetic bio-nanocomposite catalysts of CoFe₂O₄/hydroxyapatite-lipase for enantioselective synthesis provide a framework for enzyme recovery and reuse, *Int. J. Biol. Macromol.* 148 (2020) 284–291. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.137>.
- [55] M.A. Moussa, M.H. Abdel Rehim, S.A. Khairy, M.A. Soliman, A.M. Ghoneim, G.M. Turky, Electrical investigations of polyaniline/sulfonated polystyrene composites using broadband dielectric spectroscopy, *Synth. Met.* 209 (2015) 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.06.024>.
- [56] M.M. Solomon, H. Gerengi, S.A. Umoren, N.B. Essien, U.B. Essien, E. Kaya, Gum Arabic-silver nanoparticles composite as a green anticorrosive formulation for steel corrosion in strong acid media, *Carbohydr. Polym.* 181 (2018) 43–55. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.051>.

- [57] H. Javed, M. Islam, N. Mahmood, A. Achour, A. Hameed, N. Khatri, Catalytic growth of multi-walled carbon nanotubes using NiFe₂O₄ nanoparticles and incorporation into epoxy matrix for enhanced mechanical properties, *J. Polym. Eng.* 36 (2016) 53–64. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2015-0137>.
- [58] I.S. Lyubutin, C.R. Lin, Y.T. Tseng, A. Spivakov, A.O. Baskakov, S.S. Starchikov, K.O. Funtov, C.J. Jhang, Y.J. Tsai, H.S. Hsu, Structural and magnetic evolution of Fe_xO_y@carbon core-shell nanoparticles synthesized by a one-step thermal pyrolysis, *Mater. Charact.* 150 (2019) 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.02.022>.
- [59] P. V. Coutinho, F. Cunha, P. Barrozo, Structural, vibrational and magnetic properties of the orthoferrites LaFeO₃ and YFeO₃: A comparative study, *Solid State Commun.* 252 (2017) 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2017.01.019>.
- [60] D. Alburquenque, P. Márquez, L. Troncoso, A. Pereira, F. Celis, M. Sánchez-Arenillas, J.F. Marco, J.L. Gautier, J. Escrig, LiM_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-δ} (M = Co or Fe) spinels with a high oxidation state obtained by ultrasound-assisted thermal decomposition of nitrates. Characterization and physicochemical properties, *J. Solid State Chem.* 284 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121175>.
- [61] A.M. Díez-Pascual, A.L. Díez-Vicente, Magnetic Fe₃O₄@poly(propylene fumarate-co-ethylene glycol) core-shell biomaterials, *RSC Adv.* 7 (2017) 10221–10234. <https://doi.org/10.1039/c6ra27446c>.
- [62] E.C. Xiao, M. Liu, Q. Ren, Z. Cao, M. Guo, G. Dou, Z.M. Qi, F. Shi, Phonon characteristics and dielectric properties of a phase pure CoWO₄ ceramic, *Ceram. Int.* 46 (2020) 15705–15708. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.049>.
- [63] C.L. Bull, P.F. McMillan, Raman scattering study and electrical properties characterization of elpasolite perovskites Ln₂(BB')O₆ (Ln=La, Sm...Gd and B,B'=Ni, Co, Mn), *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2323–2328. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.02.022>.
- [64] H. Cui, B. Li, Y. Zhang, X. Zheng, X. Li, Z. Li, S. Xu, Constructing Z-scheme based CoWO₄/CdS photocatalysts with enhanced dye degradation and H₂ generation performance, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 18242–18252. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.050>.
- [65] P. Galinetto, B. Albini, M. Bini, M.C. Mozzati, Raman spectroscopy in Zinc Ferrites Nanoparticles, *Raman Spectrosc.* (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.72864>.

- [66] K. Manjunatha, V. Jagadeesha Angadi, R.A.P. Ribeiro, E. Longo, M.C. Oliveira, M.R.D. Bomio, S.R. de Lázaro, S. Matteppanavar, S. Rayaprol, P.D. Babu, M. Pasha, Structural, electronic, vibrational and magnetic properties of Zn²⁺ substituted MnCr₂O₄ nanoparticles, *J. Magn. Mater.* 502 (2020) 166595. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166595>.
- [67] B. Stojadinović, Z. Dohčević-Mitrović, D. Stepanenko, M. Rosić, I. Petronijević, N. Tasić, N. Ilić, B. Matović, B. Stojanović, Dielectric and ferroelectric properties of Ho-doped BiFeO₃ nanopowders across the structural phase transition, *Ceram. Int.* 43 (2017) 16531–16538. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.038>.
- [68] M. da Costa Borges Soares, F.F. Barbosa, M.A.M. Torres, A. Valentini, A. dos Reis Albuquerque, J.R. Sambrano, S.B.C. Pergher, N. Essayem, T.P. Braga, Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over the CoFe₂O₄ – MCM-41 catalyst: preferential adsorption on the O^{2–} Fe³⁺ O^{2–} sites located at octahedral positions, *Catal. Sci. Technol.* (2019). <https://doi.org/10.1039/c9cy00618d>.
- [69] K.K. Mishra, V. Sivasubramanian, R.M. Sarguna, T.R. Ravindran, A.K. Arora, Raman scattering from La-substituted BiFeO₃PbTiO₃, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2381–2386. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.07.014>.
- [70] H. Feng, Magnetism and electronic properties of BiFeO₃ under lower pressure, *J. Magn. Mater.* 322 (2010) 3755–3759. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.07.034>.
- [71] S. Juliana Kelly D., D. Thiago M., G. dos S. Lêda Maria, S. Júlio Ricardo, M. Ary da Silva, R.A. Anderson dos, Intra-octahedral distortion on lamellar potassium nio- bate K₄Nb₆O₁₇: a periodic DFT study of structural, electronic and vibrational properties, 19 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0CP01581D>.
- [72] A. Manikandan, R. Sridhar, S. Arul Antony, S. Ramakrishna, A simple aloe vera plant-extracted microwave and conventional combustion synthesis: Morphological, optical, magnetic and catalytic properties of CoFe₂O₄ nanostructures, *J. Mol. Struct.* 1076 (2014) 188–200. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.07.054>.
- [73] S. Dey, R.A. Ricciardo, H.L. Cuthbert, P.M. Woodward, Metal-to-Metal Charge Transfer in AWO₄ (A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) Compounds with the Wolframite Structure, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 4394–4399.

- <https://doi.org/10.1021/ic4031798>.
- [74] S.J. Naik, A.V. Salker, Solid state studies on cobalt and copper tungstates nano materials, *Solid State Sci.* 12 (2010) 2065–2072.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.08.028>.
- [75] T. Montini, V. Gombac, A. Hameed, L. Felisari, G. Adami, P. Fornasiero, Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates, *Chem. Phys. Lett.* 498 (2010) 113–119.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.026>.
- [76] J.C. Sczancoski, W. Avansi, M.G.S. Costa, M. Siu Li, V.R. Mastelaro, R.S. Santos, E. Longo, L.S. Cavalcante, Effect of different strontium precursors on the growth process and optical properties of SrWO₄ microcrystals, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 8089–8103. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9377-2>.
- [77] L.S. Cavalcante, V.M. Longo, J.C. Sczancoski, M.A.P. Almeida, A.A. Batista, J.A. Varela, M.O. Orlandi, E. Longo, M.S. Li, Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO₄ crystals, *CrystEngComm.* 14 (2012) 853–868. <https://doi.org/10.1039/C1CE05977G>.
- [78] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, J.W.M. Espinosa, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo, Photoluminescent behavior of BaWO₄ powders processed in microwave-hydrothermal, *J. Alloys Compd.* 474 (2009) 195–200.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.049>.
- [79] A. Moores, F. Goettmann, The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications, *New J. Chem.* 30 (2006) 1121.
<https://doi.org/10.1039/b604038c>.
- [80] W. Kuang, X. Meng, C. Wang, B. Talluri, T. Thomas, C. Jiang, S. Liu, M. Yang, Nitridation of CoWO₄/CdS Nanocomposite Formed Metal Nitrides Assisting Efficiently Photocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Omega.* 5 (2020) 9969–9976. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00288>.
- [81] C.D. Cullity, B. D., Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Second Ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2008.
- [82] N.N. Jha, R.I. Prasad, Magnetic studies on Co(II) and Ni(II) complexes of hydroxamic acid, *Asian J. Chem.* 2 (2000) 703–706.

4. A química verde sintetiza wolframitas (CoWO₄): uma investigação sobre razões estequiométricas, propriedades ópticas, estruturais e vibracionais

O conteúdo deste capítulo foi fundamentado no artigo: “*Green chemistry syntheses wolframites (CoWO₄): An investigation about stoichiometric ratios, optical, structural and vibrational*”.

Novidades deste capítulo:

- ✓ Síntese e química verde de wolframita (CoWO₄).
- ✓ Investigação estrutural, estequiométrica, vibracional e óptica.
- ✓ Teoria de grupos e investigação de simetria.

4.1. Resumo

Este trabalho possui como objetivo usar uma nova rota sintética de materiais nanoestruturados. O método detém vertente ecologicamente correta, a qual busca produzir materiais com características dual (florescência e/ou banda de *plasmons*) com diversas aplicação em sensores luminescentes ou partículas para otimização espectral. Nanopartículas de tungstato de cobalto (CoWO₄ - wolframite) com proporções não-estequiométricas 2:1 e 1:2 dos precursores paratungstato de amônia e nitrato de cobalto foram preparadas pelo método sol-gel proteico. Para as sínteses das nanopartículas foram utilizados dois tipos de agentes polimezirantes: gelatina animal (colágeno) ou gelatina vegetal extraída de alga vermelha (Rhodophyta). Os materiais preparados foram calcinados entre 773 e 1073 K por 2 h. O XRD demonstrou uma variação de tamanho de parâmetros de rede e simetrias monoclinicas do tipo P21/c para CoWO₄ e P21/n para WO₃. Os tamanhos de partículas foram avaliados pela equação de Sherrer e demonstraram tamanhos de 13 a 30 nm para partículas sintetizadas a 773 K e 20 a 51 nm para partículas sintetizadas a 1073 K. A espectroscopia Raman demonstrou anarmoticidade no sistema vibracional e amortecimento deste de acordo com a presença de simetrias distintas. A síntese permitiu obter um procedimento sol-gel reproduzível para a síntese do nanossistema CoWO₄. O domínio da síntese permitiu obter propriedades plasmônicas e fotoluminescentes apenas pela modificação estequiométrica entre os precursores.

Finalmente, o processo de síntese foi otimizado e as melhores condições de síntese foram definidas. Além disso, a investigação de fluorescência e banda de plamons revelou que as nanoestruturas possuem máxima emissão e absorção em 468 e 410 nm, respectivamente.

Palavras-chave: Síntese ecológica; Volframita; Agar-agar; gelatina comercial; proporções estequiométricas.

4.2. Introdução

Nas últimas décadas, o interesse no desenvolvimento da nanotecnologia e nanociência assim como a sua compreensão tem aumentado constantemente, isto é devido às propriedades inéditas e incomuns pertencentes a esses materiais, bem como uma ampla variedade de potenciais aplicações [1–3]. Neste nicho, o desenvolvimento da nanotecnologia, pesquisadores têm buscado compreender seu comportamento óptico, estrutural, vibracional, magnético e eletrônico de diversos nanosistemas, observando a mudança dos fenômenos quânticos a nível nanométrico (entre 5 a 100 nm) [4–6].

Notadamente, como resultado dos trabalhos desenvolvidos, se tem a surgência de dispositivos inovadores e consecutivamente novas tecnologias com propriedades diferenciadas das observadas a nível bulk [7]. Com efeito, a pesquisa e o desenvolvimento em escala nanométrica são conhecimentos fundamentais para melhor compreensão das características estruturais dos materiais, no controle e manipulação.

Os tungstatos metálicos compreendem um importante grupo de materiais, os quais são denominados óxidos metálicos ternários do tipo AWO_4 ($A = Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn$, entre outros). Esses óxidos têm despertado bastante interesse devido ao seu comportamento luminescente, catalisador, supercapacitor e várias outras aplicações industriais de alto potencial [8–13].

Especificamente, o tungstato de cobalto é constituído por seis átomos de oxigênio que circundam cada átomo de tungstênio formando uma estrutura monoclinica do tipo wolframita ($CoWO_4$) [14,15]. Recentemente, estudamos o comportamento paramagnético e armazenamento de carga do tipo bateria do $CoWO_4$ com razão estequiométrica 1:1, preparados pelo método sol-gel proteico usando gelatinas de origem animal e vegetal [16].

A rota de sol-gel proteica apresenta várias vantagens em relação às outras tradicionais rotas sol-gel, como fácil controle estequiométrico, solvente seguro, controle de processo por coordenação iônica, boa homogeneidade química e controle do tamanho de partícula [17–19]. De acordo com os 12 passos da química verde, a metodologia investigada, detém características de implementação e inovação no método de síntese. Dessa forma, o método sol-gel proteico é uma rota consolidada de síntese verde que utiliza gelatina animal ou vegetal (agar-agar proveniente de alga vermelha, Rhodophyta) como agente polimerizante para a obtenção de compostos nanoestruturados [20–23].

Recentemente, os semicondutores do tipo-p (possuem excesso de vacâncias), têm sido sugeridos como geradores de ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPRs, do inglês localized surface plasmon resonance). Classicamente, a LSPRs é observada quando um material metálico nanoestruturado interage com a luz por oscilações da densidade de carga de seus elétrons livres de superfície em ressonância com o campo eletromagnético, mostrando intensa absorção de luz com potenciais aplicações, desde a bioimagem até a terapia fototérmica a laser [24,25].

A frequência da LSPRs é, primariamente, controlada pela densidade eletrônica livre do material modulado por sua constante dielétrica de alta frequência. Ainda sobre às propriedades ópticas, a LSPR fornece bases para aplicações como sensores ópticos elementares transformando interações específicas entre moléculas em um sinal óptico detectável. Além disso, a excitação dos modos LSPR por um campo eletromagnético externo resulta em um forte aumento na intensidade do campo elétrico local na vizinhança das nanopartículas, em várias ordens de magnitude, que é amplamente utilizado para espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS) e na espectroscopia de absorção no infravermelho intensificada por superfície (SEIRAS) [26–28].

Os materiais com propriedades plasmônicas excelentes são os materiais com máxima quantidade de defeitos, ou seja, quanto maior emissão excitônica menor o comportamento plasmônico. O comportamento plasmônico, como por exemplo no caso dos calcogenetos de cobre, é o resultado da oscilação coletiva de buracos, oposta a metais que possuem elétrons livres, e é induzida via oxidação que leva à criação de vacâncias de cobre. Essa combinação de modos eletrônico e fotônico em uma entidade nanométrica sem limites de fase, em contraste com várias heteroestruturas metal-semicondutoras, abre novas oportunidades para sua aplicação [29].

À medida que uma superfície de material é excitada por luz, as cargas induzidas (característica dos *plasmons* de superfície) podem se propagar como uma onda

eletromagnética ao longo da interface entre materiais condutores e dielétricos [30,31]. Por esta razão, vacâncias na estrutura levam a um aumento da densidade de portadores de carga, uma vez excitados coletivamente por radiação eletromagnética originam um intenso infravermelho próximo a banda de extinção, consecutivamente atribuída a um LSPR [27,32]. Vários compostos de metais nobres dopados por vacâncias, como sulfeto de cobre [33], nanopartículas de prata [34], nanobastões de ouro [35], entre outros, ganharam interesse crescente devido à sua excelente capacidade de condução de elétrons de condução através de ressonância plasmônica de superfície localizada. No entanto, não há relatos na literatura a respeito de ressonância plasmônica de superfície localizada do composto CoWO₄.

A investigação apresentada neste trabalho detém um foco na avaliação e variação de propriedades vibracionais, ópticas, luminescentes e estruturais das nanopartículas (NPs) do sistema volframita, obtidas a partir de metodologia de síntese verde com solventes seguros e economia de átomos [36]. O método de preparação das amostras foi sol-gel proteico, utilizando colágenos de diferentes fontes naturais como agentes polimerizantes. De acordo com a literatura, se torna um trabalho pioneiro na investigação de relações estequiométricas deste sistema, preparados por métodos sol-gel proteicos. As características dos pós produzidos de CoWO₄ foram investigadas por XRD - Rietveld, sistemas de coordenação computacional, espectroscópicas com fluorescências de emissões plasmônicas e vibracional através de espectroscopias Raman, UV-Vis - NIR.

4.3. Materiais e métodos

4.3.1. Materiais

As nanopartículas (NPs) de CoWO₄ e WO₃ foram sintetizadas pelo método sol-gel proteico usando paratungstato de amônio ((NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂).4H₂O, da Cervin), nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂.6H₂O, 98%, da Sigma-Aldrich), ágar-ágar (da Agargel Ind. Com. Ltda., Brasil) e gelatina sem sabor (da PB Brasil Ind. Com. De Gelatinas Ltda., Brasil).

4.3.2. Síntese e caracterização

Foram utilizadas proporções não-estequiométricas 2:1 e 1:2 de precursores de Co^{2+} e W^{6+} para avaliar as razões de formação da célula unitária do sistema estudado. As NPs foram medidas em duas temperaturas de síntese 773 e 1073 K com intuito de estimar-se a incorporação dos átomos ao sistema cristalino. Para a síntese do sistema policristalino foi usado como agente de polimerização (ágar-ágar ou gelatina), foi disperso em 50 mL de água destilada quente ($T = 323 \text{ K}$).

Em sequência, os precursores catiônicos (paratungstato de amônio e nitrato de cobalto) foram adicionados em quantidades não-estequiométricas. Ambas as soluções foram aquecidas e mantidas sob agitação a 353 K até a formação de um gel. Após a síntese, as resinas foram tratadas termicamente a 523 K por 1 h para eliminar o excesso de água e compostos orgânicos voláteis. Os pós resultantes foram macerados e tratados termicamente a 773 e 1043 K por 2 h.

A caracterização estrutural das NPs de CoWO_4 e WO_3 foram realizadas por difração de raios-X (DRX; Rigaku Miniflex II) utilizando os seguintes parâmetros: variação angular de 20 a 90 2θ , 3 $^\circ/\text{min}$ de velocidade e passo de 0.02. A análise quantitativa das fases e a determinação do parâmetro de rede/tamanho do cristalito foram realizadas através do refinamento Rietveld usando o programa GSAS II[®]. A análise estrutural das células unitárias formadas foi realizada com auxílio do software Visualization for Electronic and Structural Analysis - Vesta[®], para obtenção de informações cristalográficas do sistema estudado.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas à temperatura ambiente, usando um laser com 532 nm como fonte de excitação, em um espectrômetro Raman é o LabRAM-HR Evolution-HORIBA. A potência do laser foi mantida em 1 mW com um tempo de aquisição de 10 s e um número de acumulação de 20. As bandas de plamons de fluorescências foram analisadas por espectroscopia de refletância difusa usando um espectrofotômetro ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) (DRS, Shimadzu, modelo UV-2600) na faixa de comprimento de onda 200-800 nm e por espectrofluorimetria (Espectrofluorímetro Shimadzu), com comprimento de onda de excitação 360 nm.

4.4. Resultados e discussão

4.4.1. Caracterização estrutural

As Figs. 1a e 1b demonstram os padrões de raios X e o refinamento Rietveld para os NPs de wolframita (CoWO_4) e óxido de tungstato (WO_3) aos quais compõem a avaliação estequiométrica em duas temperaturas diferente, 773 e 1073 K respectivamente (Fig. 1a e 1b). Foram avaliados a inclusão dos átomos no sistema cristalino de acordo padrões não-estequiométricos, variando as relações de massa de cobalto (Co^{2+}) e tungstênio (W^{6+}) para a formação da rede cristalina correspondem as cartas cristalográficas ICDS 015851 (CoWO_4) e ICDS 014332 (WO_3) respectivamente [37,38].

Investigou-se os padrões de difração de raios X das partículas sintetizadas a partir da metodologia de síntese verde por via sol-gel, utilizando agar-agar (AA) e gelatina comercial (GEL) [16,22]. Gerando o padrão identificados como AACo_2W e AACoW_2 ou GELCo_2W e GELCoW_2 como demonstrado na figura 22 [39,40]. Os padrões de raios X dos NPs sintetizados a partir do colágeno (vegetal e animal) presentes nas gelatinas foram indexados de acordo com a lei de Bragg [41] (Eq. 8) e demonstraram sistemas de simetria ortorrômbica de grupo espacial P21/c e P21/n , respectivamente [42].

Os parâmetros de rede foram investigados de acordo com a adição de átomos e percurso usado para a síntese do sistema. Os parâmetros de redes e fatores de agregamento do sistema estudado podem ser avaliados na tabela 5. Estes parâmetros para as NPs de CoWO_4 e WO_3 variaram de acordo com a adição de átomos e percursor utilizado na síntese, desta forma iniciando em $a = 4.665 \text{ \AA}$, $b = 5.680 \text{ \AA}$, $c = 4.944 \text{ \AA}$ para CoWO_4 e $a = 7.312 \text{ \AA}$, $b = 7.530$ e $c = 7.693 \text{ \AA}$ para WO_3 sofrendo modificações de acordo com as razões estequiométricas de 2:1 e 1:2, respectivamente (Tab. 5). Os principais planos de difração com índices de Miller observados foram (011), (110), (111), (020), (021), (200), (120), (121), (012), (112), (211), (030), (022), (220), (130), (122), (221), (013), (222), (132), (041), (141), (330), (042), (006), (241), (440), (024) e (313) para CoWO_4 e (002), (020), (021), (11-2), (022), (202), (004), (040), (51-2) e (620) para WO_3 (Fig. 01).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (8)$$

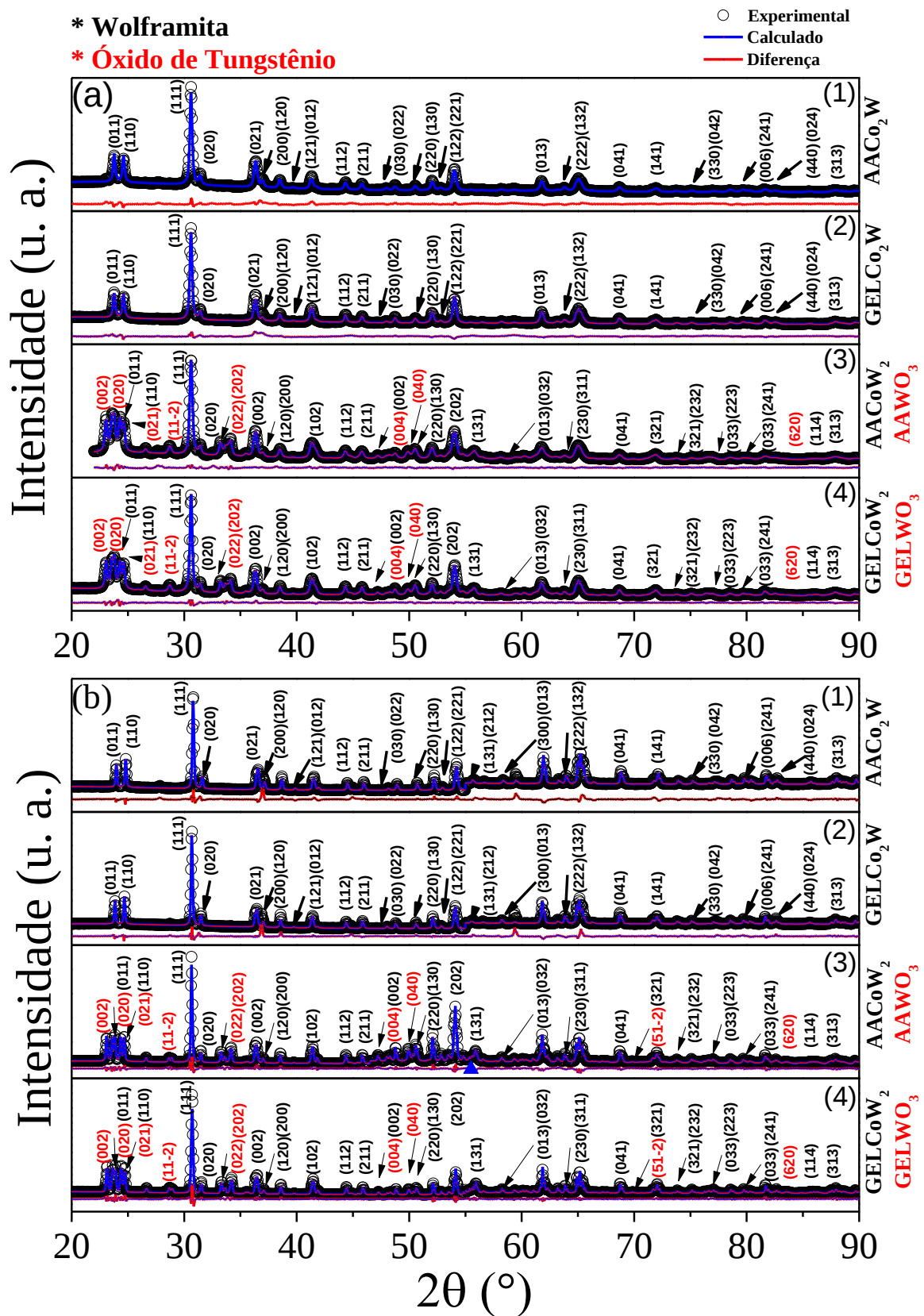


Fig. 22. Padrões de DRX refinado por método Rietveld para a síntese do sistema wolframita e óxidos de tungstado por síntese via sol-gel com precursores de agar-agar e gelatina comercial a) configuração do sistema sintetizado da temperatura de 773 K. b) configuração do sistema sintetizado a temperatura de 1043 K.

O tamanho médio dos cristalitos para a variação estequiométrica das partículas foi obtido a partir da equação de Scherrer (Eq. 9). A tabela 5 apresenta um comparativo dos resultados obtidos em ambas as temperaturas e variação estequiométrica [43,44]. Todas as NPs apresentam tamanhos de cristalitos que variam de 26.36 a 51.40 nm para as partículas de CoWO_4 e de 5.80 a 41.87 nm para as partículas de WO_3 , as quais interferem nas suas propriedades ópticas como observar-se nas polarizações anarmônicas da espectroscopia Raman e consecutivamente nas bandas de plamons e fluorescência do sistema estudado [45,46].GELC

$$D_{(Scherrer)} = \frac{k\lambda}{\beta_{(FWHM)} \cos \theta} \quad (9)$$

Os defeitos de camadas observados nas estruturas cristalinas são resultantes do processo de síntese do sistema, formando ângulos de distorções presente nos poliedros ao se acomodarem nos cristalitos estudado (fig. 2) [47,48]. Gerando os padrões de identificação AACo_2W e AACOW_2 ou GELCo_2W e GELCoW_2 , os quais demonstram a presença de uma fase secundária com a adição não-estequiométrica de tungstênio como observado na tabela 5 [49].

Os ângulos de deformações dos poliedros octaédricos (O_h) das duas simetrias e dos quatro tipos de poliedros presentes são descritos na tabela 5 de acordo com o modelo da teoria quântica de átomos, moléculas e cristais (QTAIMC) [48]. A heterogeneidade de simetrias do sistema assim como a presença de dois grupos pontuais diferentes gera degenerescência dos momentos vibracionais dos osciladores, formando anarmonicidade devido a distorções no orbital cristalino dos poliedros formados [50,51].

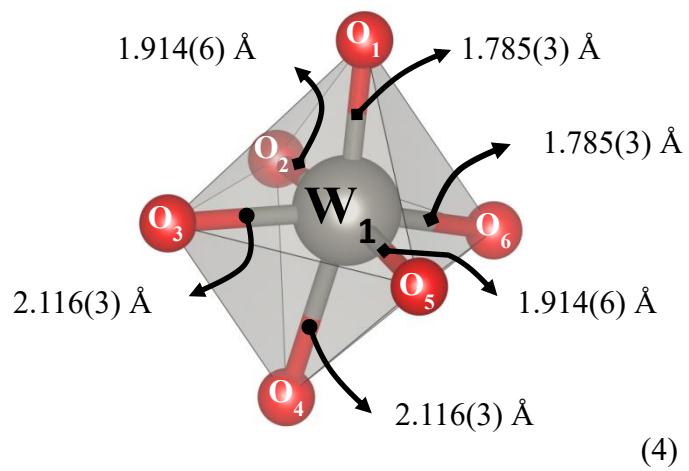
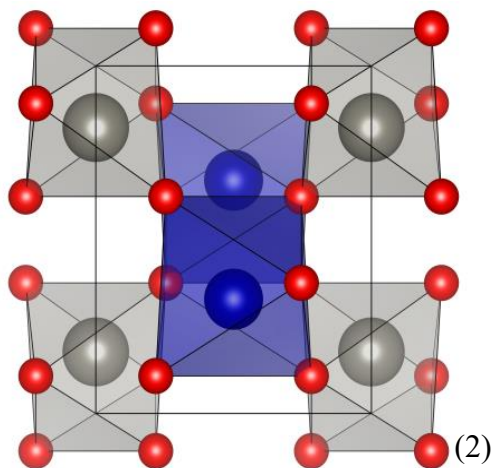
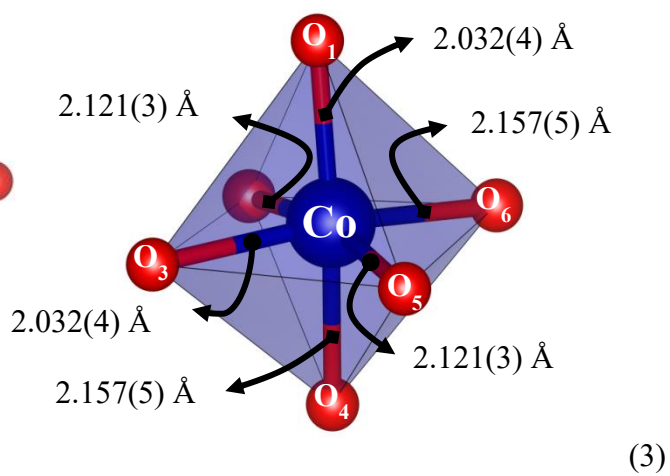
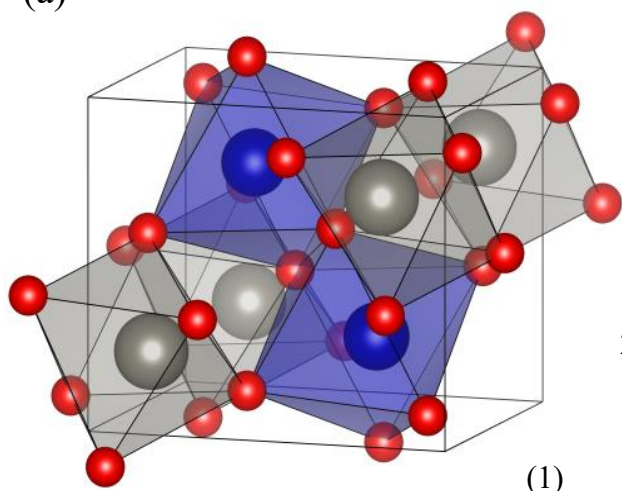
A distribuição dos poliedros O_h e os comprimentos de ligações disformes tanto nos eixos equatoriais como nos eixos axiais, podem contribuir para a característica de formação desta anarmonicidade observada nas medidas de espectroscopia Raman (fig. 3), desta forma, se obtendo um *ensemble* microcanônico (Fig. 2) [52,53]. Consecutivamente a formação das bandas de plamons e fluorescência do sistema pode ser agregada aos defeitos estruturais resultantes das distorções presente nos poliedros O_h da célula unitária as quais se correlacionam com a segunda lei da termodinâmica (Ou a função partição de energia) e a estatística de Maxwell-Boltzmann (Eq. 10).

$$Z_{\beta} = \int_0^{\infty} dE g(e) e^{-\beta E} \quad (10)$$

	Parâmetros Cristalográficos					Fatores de Concordância	
Amostras 773 K	DXRD (nm)	Porcentagem en (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Rwp(%)	GoF (χ^2)
AACo ₂ WO ₄	30.70	100%	4.666	5.979	4.944	3.403	2.97
GELCo ₂ WO ₄	31.81	100%	4.665	5.680	4.944	3.72	3.07
AACoW ₂ O ₄	26.36	65%	4.667	5.683	4.946	5.36	3.71
AAWO ₃	5.80	35%	7.309	7.530	7.691	5.36	3.71
GELCoW ₂ O ₄	31.01	69.4%	4.665	5.682	4.947	3.48	2.40
GELWO ₃	13.86	30.6%	7.312	7.530	7.693	3.48	2.40
Amostras 1043 K	DXRD (nm)	Porcentagem en (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Rwp(%)	GoF (χ^2)
AACo ₂ WO ₄	48.04	100%	4.667	5.682	4.946	6.39	4.95
GELCo ₂ WO ₄	49.29	100%	4.666	5.680	4.945	6.83	5.65
AACoW ₂ O	51.40	70.6%	4.666	5.679	4.945	6.84	5.84
AAWO ₃	20.25	29.4%	7.304	7.531	7.692	7.489	7.58
GELCoW ₂ O ₄	50.70	66%	4.666	5.679	4.945	7.47	5.75
GELWO ₃	41.87	34%	7.305	7.532	7.692	7.47	5.75

Tab. 5. Descrição dos parâmetros de rede, análise quantitativa das fases e índices de concordância de Rietveld para amostras não-estequiométricas (2:1 e 1:2) de CoWO₄.

(a)



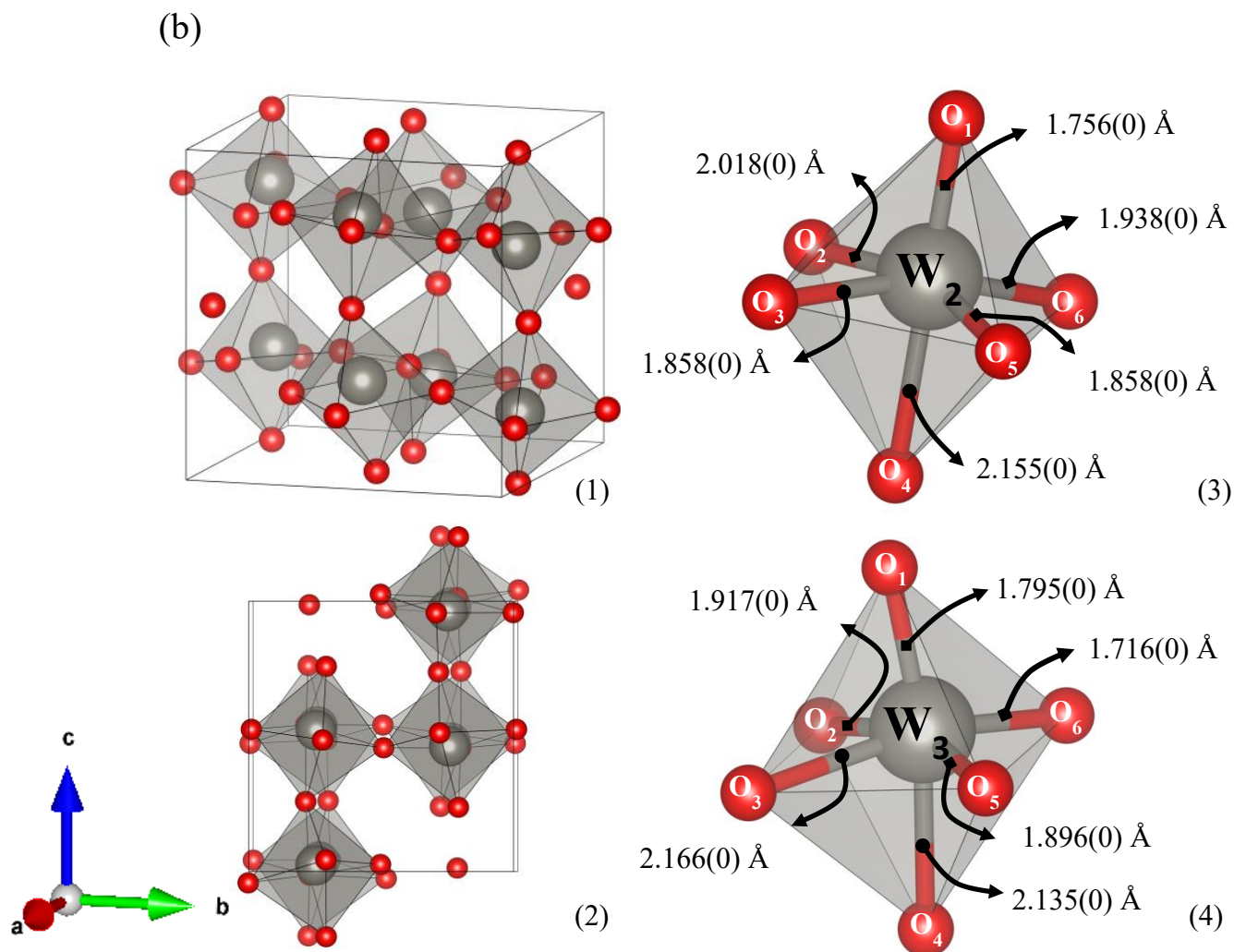


Fig. 23. Panorama geral das células unitárias do sistema estudado. a) Visão em perspectiva e laterais dos poliedros octaédrico do sistema de coordenação com os comprimentos de ligações da wolframita (CoWO_4). b) Visão em perspectiva e laterais dos poliedros octaédrico do sistema de coordenação com os comprimentos de ligações do óxido de tungstato (WO_3).

A descrição topológica do modelo estrutural do sistema estudado foram parametrizados de acordo com a QTAIMC e informações retirada dos padrões de difrações de raio X do bulk apresentado na figura 22 [37,54]. Avaliou-se as condições periódicas de contorno dos grãos investigados e sua influência na formação das propriedades periódicas de longo alcance dos pontos quânticos formados pelos grãos de CoWO_4 , assim como a sua fase secundária WO_3 (figura 23) [55,56].

De acordo com Kelly Souza et al. [48], para uma investigação dos padrões de distorção dos poliedros, verificou-se diferentes parâmetros obtidos. Os parâmetros calculados foram limite de ligação (AbL), volume do poliedro (V_{poli}), efetivo número de coordenação ($ECoN$), alongamento quadrático ($\langle\lambda\rangle$), índice de distorção (D), ângulo de variação da ligação (Θ^2), carga total (Q) e carga formal (q) dos diferentes poliedros os quais compõe a simetria dos dois sistemas, os parâmetros são apresentados na tabela 6 [16,48].

De acordo com os parâmetros avaliados de ambas as fases estudadas demonstram um total de 4 grupos de poliedros distintos de acordo com a teoria de grupos e as operações de simetria permitida para os sistemas estudados [57,58]. Os parâmetros e o grau de distorção intra-octadral, são condizentes com sistemas de camadas aberta, desta forma, sugerindo a interferência anarmônica de acordo com as interações de polarização dos fônons com os elétrons desemparelhados apresentadas na figura 24, assim como a formação das bandas de fluorescência e plasmons [47,59].

A formação dos orbitais cristalinos dos O_h envolvendo o Co, determinam um core aproximado ao $[Ar]3d^7 4s^2$ e os formados pelo W_1 , W_2 e W_3 demonstram um core aproximado ao $[Xe]4f^{14} 5d^4$ de acordo com os parâmetros $ECoN$, Q e q . Estes parâmetros são determinantes para a formação dos orbitais cristalinos de acordo com o segundo princípio da exclusão de Pauli e regra de seleção Hund, desta forma se tendo uma evidência da distribuição heterogênea das cargas presentes na formação dos sistemas [16,48,60].

A presença de elétrons desemparelhado, pode ser observado de acordo com Q e q , desta forma sendo para os poliedros Co uma carga forma de 2.0 eV, porém demonstrando uma carga total de 1.982 eV e para os poliedros W_1 , W_2 e W_3 uma carga forma de 6.0 eV, porém demonstrando uma carga total variando de 5.936 a 6.064 eV [60,61]. Esses fatores contribuem como variáveis na formação da fase secundária assim como a adição não-estequiométrica do sistema estudado, colaborando para os defeitos pontuais e de camadas, sendo observados de acordo com os índices de distorções intra-octadral alongamento quadrático ($\langle\lambda\rangle$), os quais variam de 1.029(9) a 4.200(9) para os dois sistemas, e ângulo de variação de ligação (Θ^2), os quais variam de 1.022(7) a 4.200(5) e 50.278(1) a 84.106(4) para $CoWO_4$ e WO_3 , respectivamente [38,62].

<i>CoWO₄</i>	<i>Parâmetros Poliedrais</i>							
	AbL (Å)	V _{poli} (Å ³)	ECoN	<λ>	D	Θ ²	Q	q
Poliedro Co	2.103 (4)	12.147 (0)	5.845 (2)	1.029 (9)	1.014 (9)	50.278 (1)	1.982	2.000
Poliedro W ₁	1.938 (7)	9.365 (7)	4.775 (9)	1.029 (9)	0.061 (0)	84.106 (4)	6.018	6.000
<i>WO₃</i>	AbL (Å)	V _{poli} (Å ³)	ECoN	<λ>	D	Θ ²	Q	q
	AbL (Å)	V _{poli} (Å ³)	ECoN	<λ>	D	Θ ²	Q	q
Poliedro W ₂	1.924 (0)	9.244 (1)	4.859 (4)	1.022 (7)	0.055 (5)	63.155 (2)	6.064	6.000
Poliedro W ₃	1.631 (5)	9.332 (8)	9.3328	4.200 (5)	0.073 (4)	67.770 (9)	5.936	6.000

Tab. 6. Parâmetros estruturais dos quatro grupos de poliedros observados nos sistemas cristalinos. Descrição dos parâmetros de rede, análise quantitativa das fases e índices de concordância de Rietveld para amostras não-estequiométricas de CoWO₄.

De acordo com a figura 24, pode-se observar avaliações da deformação estrutural apresentada pelo sistema estudado, a qual, está conforme a existência de duas simetrias e consecutivamente os 4 grupos de poliedros distintos. De acordo com dois tipos de octaedros presente no CoWO₄, os poliedros de coordenação 6 referente ao tungstênio (Poliedro W₁) e o poliedro de coordenação 6 referente ao cobalto (Poliedro Co) [48,50].

Na fase secundária apresenta a formação de 2 octaedros com níveis de distorção intra-octadral divergentes poliedro W₂ e W₃, os quais demonstram grau de distorção intra-octadral similares ao poliedro W₁, formando 4 grandes grupos com níveis de distorção diferentes (Tab. 6). Além da presença de simetrias diferentes dentro do sistema estudado, podemos determinar que os momentos vibracionais anarmônicos do sistema pode ser correlacionado com os momentos de torções, estiramentos e vibrações decorrentes realizados pelos poliedros [60,63].

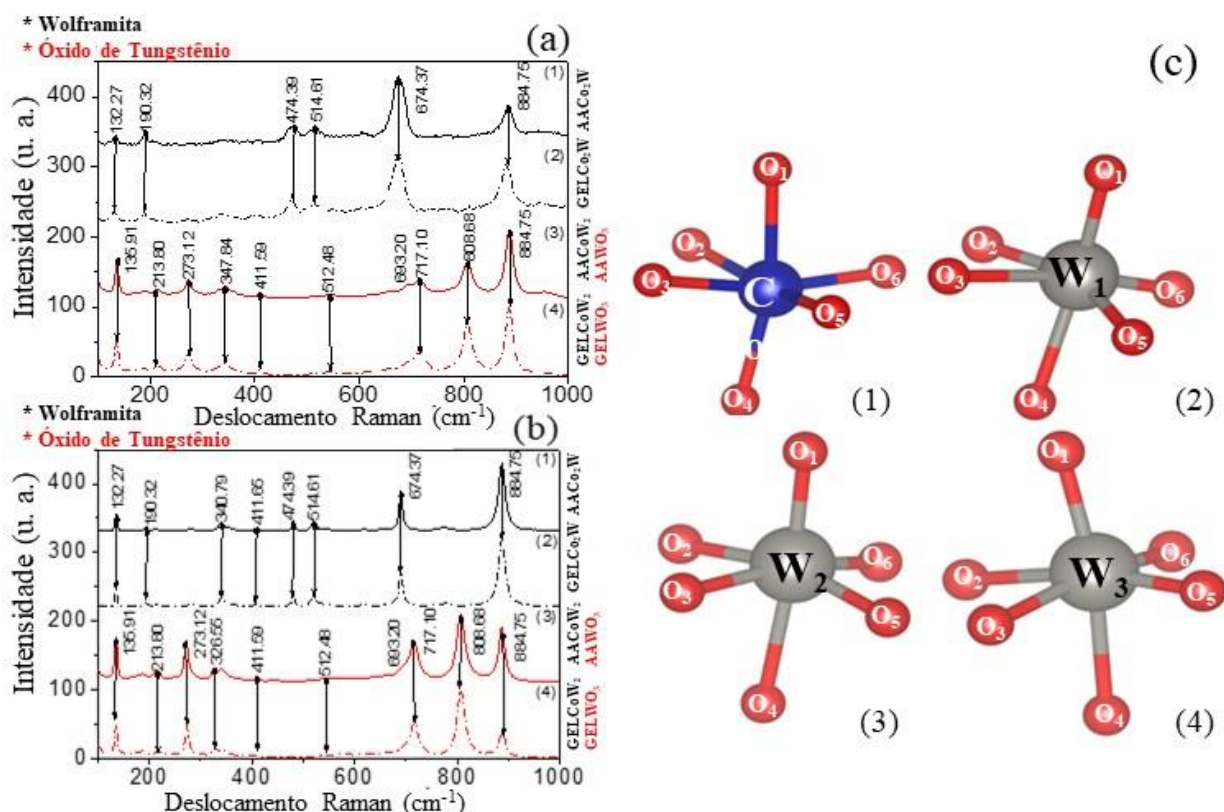


Fig. 24. Modos vibracionais e de polarização induzida permitidas para a espectroscopia Raman de nanopartículas GELCoW₂, AACoW₂, GELCo₂W, AACo₂W, GELWO₃ e AAWO₃. a) Modos vibracionais para a síntese realizada a temperatura de 773 K. b) Modos vibracionais para a síntese realizada a temperatura de 1043 K. c) Modos principais de dispersão de energia por deformações intra-octaédral dos poliedros.

Análises por espectroscopia Raman (R) foram realizadas com a finalidade de se obter dados sobre as dispersões das frequências de vibrações dos dois sistemas presente nas NPs [40,56]. Em geral a espectroscopia Raman identifica modos vibracionais referentes a torções, estiramentos (longos e/ou curtos), vibrações simétricas e assimétricas presentes nas ligações covalentes e constrói informações mecano-quântico através dos bósons denominados de fônons [64]. Esses estiramentos são de acordo com o grau de liberdade da energia envolvida na ligação química sendo útil para identificação dos grupos pontuais da simetria estudada e consecutivamente defeitos estruturais e energéticos [47,65,66].

A síntese das NPs a partir da organização não-estequiométrica de 2:1 e 1:2 permitiu a inserção de modos de polarização diferentes para as duas simetrias [61,67]. Esses modos são identificados na investigação das bandas de fluorescência e plasmons, revelando os defeitos obtidos pelas razões estequiométricas de 2 moles de cobalto para 1 mol de tungstênio apresenta, além a proporcionar modos anarmônicos ativos ópticos similar a apresentada no estudo das wolframitas realizado por Heytor et al. [16], o qual

foram identificados os modos permitidos para espectroscopia de infra vermelho (IR). Além das interações realizadas por interações decorrentes entre metal-oxigênio (M-O) os quais são apresentados na tabela 6 [16,64].

As duas simetrias monoclinicas P12/c para a wolframita e P12/n para o óxido de tungstato distribuído entre os sítios O_h podem ser representados pelo momento calculado através das matriz de Rodrigues (Eq. 11), a qual representa a formação dos graus de liberdade permitidos pelos ligantes nos octaedros oscilando/vibrando anarmonicamente ancorado ao metal de ordem usando modos próprios e impróprios, respectivamente [41,64,68].

$$\begin{pmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & \mp 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} \quad (11)$$

A simetria O_h do wolframita ($CoWO_4$) e a simetria O_h do óxido de tungstênio (WO_3) demonstram múltiplas degenerações dos modos vibracionais, desta forma, 21 graus de liberdade para a sua representação irreduzível (Γ_{ig}), 15 graus de liberdade para a representação vibracional (Γ_{iv}), 6 graus de liberdade para estiramentos representativos ($\Gamma_{r(est.)}$) e 9 graus de liberdade para deformações estruturais do sistema ($\Gamma_{r(def.)}$). Sendo esses modos ou graus de representados pelas representações irreduzíveis demonstrados pelas equações de 12 a 15 [38,47,55,64].

$$\Gamma_{ig} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{1u} + T_{2g} + T_{2u} \quad (12)$$

$$\Gamma_{iv} = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u} \quad (13)$$

$$\Gamma_{r(est.)} = A_{1g} + E_g + T_{1u} \quad (14)$$

$$\Gamma_{r(def.)} = T_{1u} + T_{2g} + T_{2u} \quad (15)$$

Em um panorama geral, somente 6 modos vibracionais foram identificados para as NPs a 773 K em razão não-estequiométrica de 2:1 sem a formação de fase espúria e para a relação de 1:2 a mesma temperatura, além de apresentar a fase secundária de WO_3 , observa-se a presença de 11 modos vibracionais. Estes modos vibracionais são

representados pelos fônos 132.27, 190.32, 474.39, 514.61, 674.37 e 884.75 cm^{-1} para a wolframita e 273.12, 347.84, 411.59, 693.20 e 808.68 cm^{-1} para o óxido de tungstato.

Os modos se superpõem formando uma relação anarmonica no sistema estudado. Para a temperatura de 1043 K observa-se a consolidação dos fônos, desta forma 8 modos vibracionais foram identificados para as NPs a 1043 K em razão não-estequiométrica de 2:1 sem a formação de fase espúria e para a relação de 1:2 a mesma temperatura, além de apresentar a fase secundária de WO_3 , observa-se a presença de 12 modos vibracionais. Estes modos vibracionais são representados pelos fônos 132.27, 190.32, 340.79, 411.65, 474.39, 514.61, 674.37 e 884.75 cm^{-1} para a wolframita e 273.12, 512.48, 693.20 e 808.68 cm^{-1} para o óxido de tungstato [41,47,64].

4.4.2. Propriedades ópticas

O estudo das condições térmicas de síntese, bem como a matéria prima utilizada, demonstraram que os cristais CoWO_4 apresentam banda de absorção entre a região do ultravioleta e do visível. Usando um produto comercial, observou-se que a banda de plasmon (360-600 nm) desaparece com o aumento da temperatura (700 e 800 $^{\circ}\text{C}$) (Fig. 25 – esquerda). O motivo pelo desaparecimento da banda de plasmon em altas temperaturas está relacionado ao desaparecimento dos defeitos (vacâncias) na estrutura cristalina [25,69]. Os defeitos pontuais intrínsecos são introduzidos nos cristais simplesmente em virtude da temperatura, pois em todas as temperaturas acima de 0 K existe uma condição termodinamicamente estável. A concentração de equilíbrio de defeitos é alcançada com o aumento da temperatura [70].

À medida que os átomos vibram aleatoriamente devido às flutuações térmicas, eles apontam defeitos que podem ocasionalmente saltar de um local de rede ou interstício para outro. Para um grande número de átomos em condições de equilíbrio, esses saltos aleatórios não produzem efeito líquido, pois há tantos saltos em uma direção quanto em qualquer outra [71]. Vale ressaltar que os átomos de impureza em um cristal podem ser considerados defeitos pontuais extrínsecos e desempenham um papel muito importante nas propriedades físicas e mecânicas de todos os materiais. Em amostras de agar - agar (Fig. 25 – direita) desenvolvidas sob a mesma condição, observar-se que o

comportamento óptico é similar, ou seja, banda de plasmon em 773 e 1073 K.

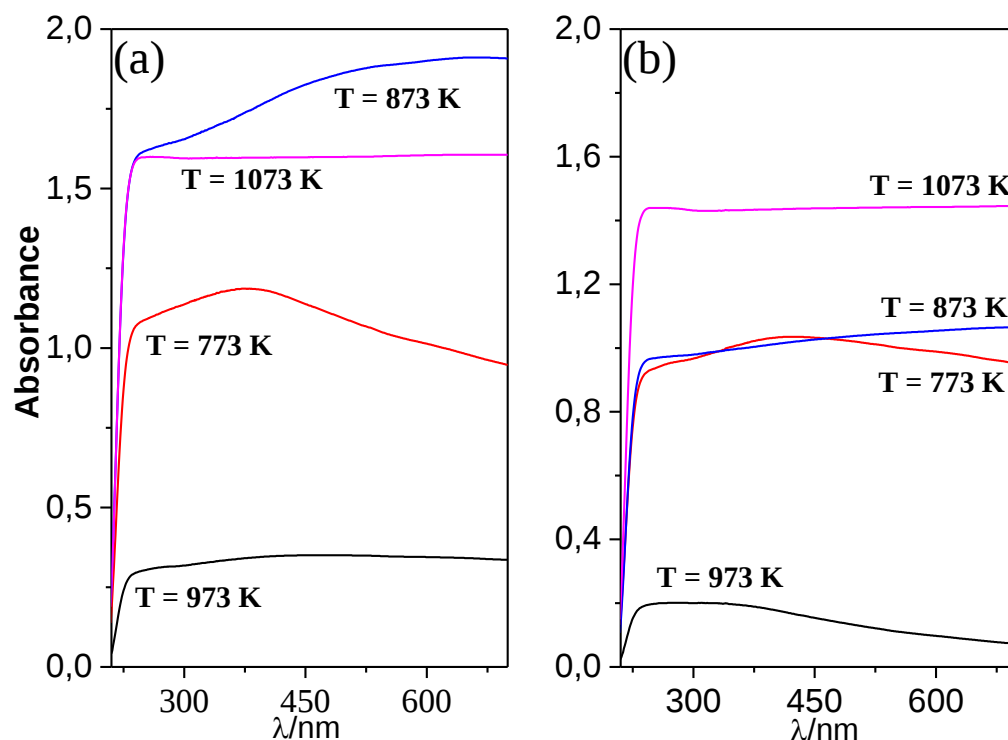


Fig. 25. Caracterização espectroscópica UV-VIS das NPs sintetizadas de CoWO₄ (a) comercial (b) ágar-ágar

Embora a presença de vacâncias (espécie não estequiométrica) no topo da banda de valência resulte em bandas de plasmon muito interessantes na região UV-VIS, ela também extingue a recombinação radiativa em nanocristais de CoWO₄, devido à alta densidade de portadores de vacâncias de fundo, o que provavelmente resulta em uma recombinação não radiativa [72,73]. Na literatura, estudos anteriores, comprovam que a estequiometria dos nanocristais de CoWO₄ sintetizados é próxima de 2:1, mas, no entanto, os NPs não exibem características de fotoluminescência. É, portanto, evidente que o controle sobre a densidade de dopagem em nanocristais de sulfeto de cobre é de importância crucial para suas propriedades optoeletrônicas e, portanto, suas potencial.

Portanto, apresentamos uma estratégia para ajustar a estequiometria e, consequentemente, eliminar a densidade de portadores de buraco nos nanocristais de CoWO₄, que eventualmente resultam em nanocristais de CoWO₄ sem vacâncias. Os resultados revelaram que a síntese feita com relação estequiométrica 2:1, a 773 K (Fig 26 – esquerda), apresenta menor banda de plasmon, ou seja, menor quantidade de defeitos. Além disso, os resultados obtidos a 1073 K (Fig. 26 – direita), e estequiometria 2:1, não apresenta banda de plasmon, ou seja, uma forte tendência a possuir propriedades

fotoluminescente. Como conclusão pode-se inferir que a estequiometria 2:1 reduz a densidade de defeitos na estrutura do cristal, porém, a ausência de defeitos apenas é alcançada quando se é produzido em elevadas temperaturas [74,75].

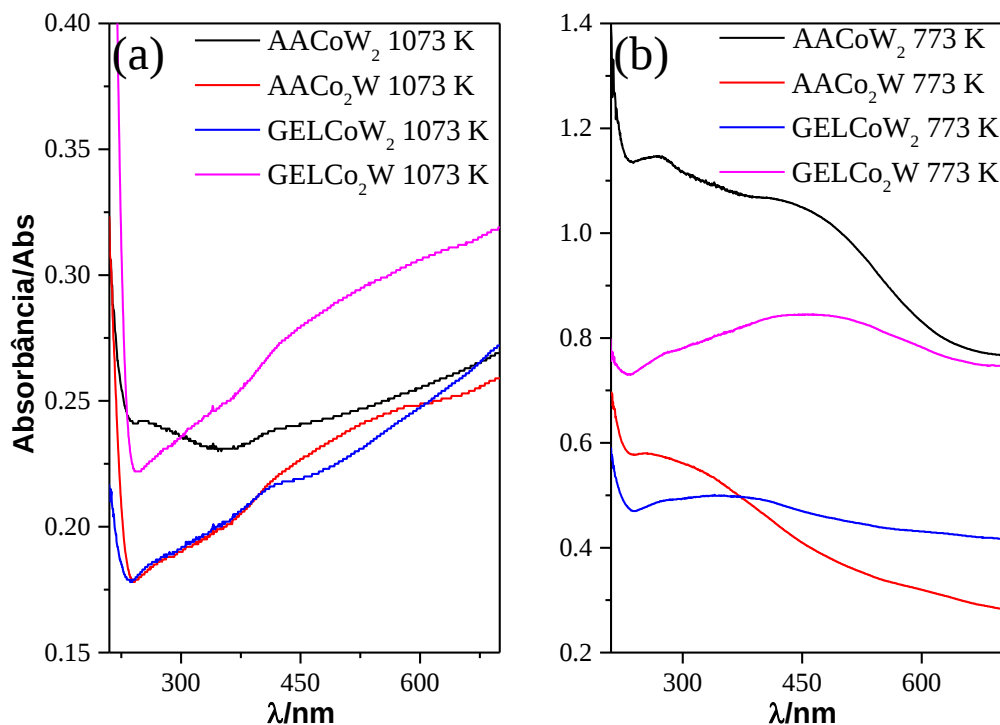


Fig. 26. Caracterização espectroscópica UV-VIS das NPs sintetizadas de CoWO₄ sintetizadas, com diferentes estequiometrias, com duas temperaturas de calcinação (a) 773 K (b) 1073 K.

O estudo estequiométrico comprova a relação entre os níveis de vacância e as propriedades fotoluminescente. Observar-se que a estequiometria 2:1 apresenta-se banda de plasmon e ausência de banda de emissão. Opostamente, na estequiometria 1:2 observar-se ausência na banda de plasmon e o surgimento de uma banda de emissão com máxima em 468 nm (Fig 27 – esquerda). Todos os materiais tiveram suas propriedades luminescentes avaliadas e observou-se as amostras produzidas com agar agar ou gelatina, produzem intensidades luminescentes com intensidades equivalentes. Por fim, pode-se observar que, dependendo das condições experimentais, é possível um material apresentar propriedades híbridas, ou seja, apresenta baixa intensidade de luminescência mesmo apresentando banda de plasmon.

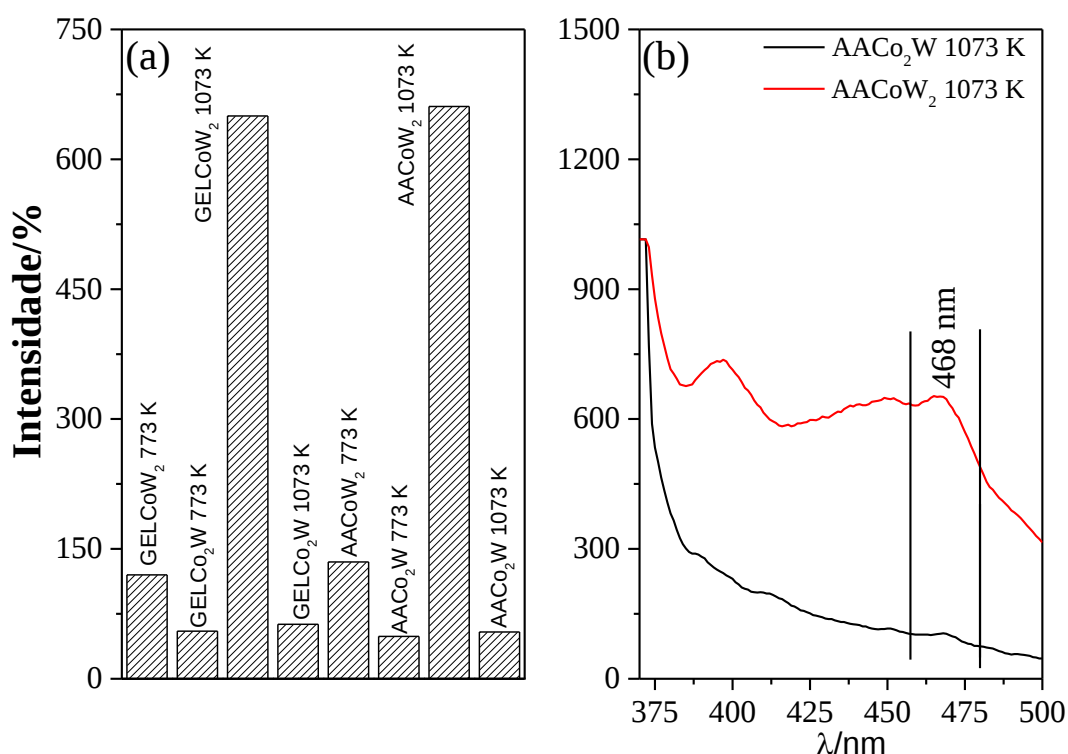


Fig. 27. Determinação de band gap a partir da análise dos espectros de absorção de CoWO₄ (a) ágar-ágar (b) gelatina.

4.5. Conclusões

Em resumo, nanopartículas de tungstato de cobalto (CoWO₄ - wolframite) com proporções não-estequiométricas 2:1 e 1:2 dos precursores paratungstato de amônia e nitrato de cobalto foram sintetizadas com sucesso pelo método sol-gel proteico usando dois tipos de agente polimerizante distintos: gelatina animal e ágar-ágar de alga vermelha (*Rhodophyta*). A investigação estrutural por difração de raios X demonstrou simetrias distintas de acordo com a estequiometria do sistema estudado. Essas simetrias são P21/c e P21/n relacionadas a wolframita (CoWO₄) e óxido de tungstênio (WO₃), respectivamente. A espectroscopia Raman demonstrou momentos de vibrações anarmonicos de acordo com a variação estequiométrica. Esses momentos demonstram o surgimento de fônons referente aos poliedrons dos dois sistemas estudados, os quais são Co, W₁, W₂, W₃ presentes nas partículas sintetizadas. Esses modos vibracionais são resumidos em 21 graus de liberdade para a sua representação irreduzível (Γ_{ig}), 15 graus de liberdade para a representação vibracional (Γ_{iv}), 6 graus de liberdade para estiramentos representativos ($\Gamma_{r(est.)}$) e 9 graus de liberdade para deformações estruturais do sistema

($\Gamma_{r(def.)}$). A investigação de fluorescência e banda de plamons determinou uma relação estrutural com os portadores de buracos do sistema, sendo uma vertente importante para determinação de defeitos estruturais presente na estrutura cristalina investigada. Os resultados da caracterização estrutural, espectroscopia Raman e florescência sugerem que o CoWO₄ apresenta característica dual, tornando o material promissor para ser aplicado como sensores luminescentes ou partículas para otimização espectral. Além disso, essa pesquisa aborda uma nova metodologia de síntese verde de simples manipulação que pode ser facilmente usada para modificar a estequiometria do processo.

4.6. Referências

- [1] E.A. Archer, N.T. Goldberg, V. Lynch, M.J. Krische, Nanostructured Polymer Duplexes via the Covalent Casting of 1-Dimensional H-Bonding Motifs: A New Strategy for the Self-Assembly of Macromolecular Precursors, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5006–5007. <https://doi.org/10.1021/ja000777s>.
- [2] C.P. Shaw, M. Fan, C. Lane, G. Barry, A.I. Jirasek, A.G. Brolo, Statistical Correlation Between SERS Intensity and Nanoparticle Cluster Size, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 16596–16605. <https://doi.org/10.1021/jp404250q>.
- [3] M. Fan, F.-J. Lai, H.-L. Chou, W.-T. Lu, B.-J. Hwang, A.G. Brolo, Surface-enhanced Raman scattering (SERS) from Au:Ag bimetallic nanoparticles: the effect of the molecular probe, *Chem. Sci.* 4 (2013) 509–515. <https://doi.org/10.1039/C2SC21191B>.
- [4] L.B. Hunt, The true story of Purple of Cassius, *Gold Bull.* 9 (1976) 134–139. <https://doi.org/10.1007/BF03215423>.
- [5] D. Banerjee, S.S.B. Moram, C. Byram, J. Rathod, T. Jena, G.K. Podagatlapalli, V.R. Soma, Plasmon-enhanced ultrafast and tunable thermo-optic nonlinear optical properties of femtosecond laser ablated TiO₂ and Silver-doped TiO₂ nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 569 (2021) 151070. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151070>.
- [6] G. Kaur, Khushboo, P. Malik, Mesomorphic, electro-optic and dielectric behavior of self-assembled nanocomposite materials: Nematic mixture doped with carbon coated cobalt nanoparticles, *J. Mol. Liq.* 351 (2022) 118639. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118639>.
- [7] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,

- Arab. J. Chem. 12 (2019) 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- [8] T. Oi, K. Takagi, T. Fukazawa, Scintillation study of ZnWO₄ single crystals, Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 278–279. <https://doi.org/10.1063/1.91452>.
- [9] B.L. Chamberland, J.A. Kafalas, J.B. Goodenough, Characterization of chromium manganese oxide (MnCrO₃) and chromium(III) manganate, Inorg. Chem. 16 (1977) 44–46. <https://doi.org/10.1021/ic50167a011>.
- [10] R. Dhilip Kumar, S. Karupuchamy, Microwave mediated synthesis of nanostructured Co -WO₃ and CoWO₄ for supercapacitor applications, J. Alloys Compd. 674 (2016) 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.074>.
- [11] T. de los Ríos Castillo, J. Salinas Gutiérrez, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, Global kinetic evaluation during the reduction of CoWO₄ with methane for the production of hydrogen, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 12519–12526. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.109>.
- [12] R.C. Pullar, S. Farrah, N.M. Alford, MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄ microwave dielectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 1059–1063. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.085>.
- [13] P.K. Pandey, N.S. Bhavé, R.B. Kharat, Characterization of spray deposited CoWO₄ thin films for photovoltaic electrochemical studies, J. Mater. Sci. 42 (2007) 7927–7933. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1551-8>.
- [14] J.T. Klopogge, M.L. Weier, L. V. Duong, R.L. Frost, Microwave-assisted synthesis and characterisation of divalent metal tungstate nanocrystalline minerals: ferberite, hübnerite, sanmartinite, scheelite and stolzite, Mater. Chem. Phys. 88 (2004) 438–443. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.013>.
- [15] S. Rajagopal, D. Nataraj, O.Y. Khyzhun, Y. Djaoued, J. Robichaud, D. Mangalaraj, Hydrothermal synthesis and electronic properties of FeWO₄ and CoWO₄ nanostructures, J. Alloys Compd. 493 (2010) 340–345. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.099>.
- [16] H.V.S.B. Azevêdo, R.A. Raimundo, L.S. Ferreira, M.M.S. Silva, M.A. Morales, D.A. Macedo, U.U. Gomes, D.G.L. Cavalcante, Green synthesis of CoWO₄ powders using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta): Structure, magnetic properties and battery-like behavior, Mater. Chem. Phys. 242 (2020) 122544. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122544>.
- [17] P.A.K. Nair, W.L. Vasconcelos, K. Paine, J. Calabria-Holley, A review on applications of sol-gel science in cement, Constr. Build. Mater. 291 (2021)

123065. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123065>.
- [18] Y. Wang, M. Dong, M. Guo, X. Wang, J. Zhou, J. Lei, C. Guo, C. Qin, Agar/gelatin bilayer gel matrix fabricated by simple thermo-responsive sol-gel transition method, *Mater. Sci. Eng. C*. 77 (2017) 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.254>.
- [19] S. Pilban Jahromi, N.M. Huang, M.R. Muhamad, H.N. Lim, Green gelatine-assisted sol–gel synthesis of ultrasmall nickel oxide nanoparticles, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3909–3914. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.237>.
- [20] L.S. Ferreira, T.R. Silva, J.R.D. Santos, V.D. Silva, R.A. Raimundo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe₂O₄ powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta), *Mater. Chem. Phys.* 237 (2019) 121847. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121847>.
- [21] C.G.M. Lima, R.M. Silva, F. de M. Aquino, B. Raveau, V. Caignaert, M.R. Cesário, D.A. Macedo, Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-cobaltites with potential SOFC application, *Mater. Chem. Phys.* 187 (2017) 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.063>.
- [22] E.B. Sabino da Silva, S.R. da Silva Ferreira, A.O. da Silva, J.A.L. Matias, A.R. Albuquerque, J.B.L. de Oliveira, M.A. Morales, Cashew gum as a sol-gel precursor for green synthesis of nanostructured Ni and Co ferrites, *Int. J. Biol. Macromol.* 164 (2020) 4245–4251. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.252>.
- [23] C.G.M. Lima, A.J.M. Araújo, R.M. Silva, R.A. Raimundo, J.P.F. Grilo, G. Constantinescu, A. V. Kovalevsky, D.A. Macedo, Electrical assessment of brownmillerite-type calcium ferrite materials obtained by proteic sol-gel route and by solid-state reaction using mollusk shells, *J. Solid State Chem.* 299 (2021) 122172. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122172>.
- [24] K.M. Mayer, J.H. Hafner, Localized Surface Plasmon Resonance Sensors, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3828–3857. <https://doi.org/10.1021/cr100313v>.
- [25] O.A. Balitskii, Recent energy targeted applications of localized surface plasmon resonance semiconductor nanocrystals: a mini-review, *Mater. Today Energy.* 20 (2021) 100629. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100629>.
- [26] A. Moores, F. Goettmann, The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications, *New J. Chem.* 30 (2006) 1121.

- <https://doi.org/10.1039/b604038c>.
- [27] J.M. Luther, P.K. Jain, T. Ewers, A.P. Alivisatos, Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots, *Nat. Mater.* 10 (2011) 361–366. <https://doi.org/10.1038/nmat3004>.
- [28] S.-W. Hsu, K. On, A.R. Tao, Localized Surface Plasmon Resonances of Anisotropic Semiconductor Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 19072–19075. <https://doi.org/10.1021/ja2089876>.
- [29] E. Petryayeva, U.J. Krull, Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review, *Anal. Chim. Acta.* 706 (2011) 8–24. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.020>.
- [30] I. Kriegel, J. Rodríguez-Fernández, A. Wisnet, H. Zhang, C. Waurisch, A. Eychmüller, A. Dubavik, A.O. Govorov, J. Feldmann, Shedding Light on Vacancy-Doped Copper Chalcogenides: Shape-Controlled Synthesis, Optical Properties, and Modeling of Copper Telluride Nanocrystals with Near-Infrared Plasmon Resonances, *ACS Nano.* 7 (2013) 4367–4377. <https://doi.org/10.1021/nn400894d>.
- [31] P.K. Jain, M.A. El-Sayed, Surface Plasmon Coupling and Its Universal Size Scaling in Metal Nanostructures of Complex Geometry: Elongated Particle Pairs and Nanosphere Trimers, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 4954–4960. <https://doi.org/10.1021/jp7120356>.
- [32] Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J. Zhu, C. Burda, Plasmonic Cu_{2-x}S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4253–4261. <https://doi.org/10.1021/ja805655b>.
- [33] W. van der Stam, S. Gudjonsdottir, W.H. Evers, A.J. Houtepen, Switching between Plasmonic and Fluorescent Copper Sulfide Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 13208–13217. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07788>.
- [34] T.R. Jensen, M.D. Malinsky, C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 10549–10556. <https://doi.org/10.1021/jp002435e>.
- [35] J. Cao, T. Sun, K.T.V. Grattan, Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review, *Sensors Actuators B Chem.* 195 (2014) 332–351. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.056>.

- [36] M. Francavilla, A. Pineda, C.S.K. Lin, M. Franchi, P. Trotta, A.A. Romero, R. Luque, Natural porous agar materials from macroalgae, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 1555–1560. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.005>.
- [37] H. Weitzel, Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten, *Zeitschrift Für Krist.* 144 (1976) 238–258. <https://doi.org/10.1524/zkri.1976.144.1-6.238>.
- [38] E.-C. Xiao, M. Liu, Q. Ren, Z. Cao, M. Guo, G. Dou, Z.-M. Qi, F. Shi, Phonon characteristics and dielectric properties of a phase pure CoWO₄ ceramic, *Ceram. Int.* 46 (2020) 15705–15708. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.049>.
- [39] S. Liu, Z.-L. Huang, G. Liu, G.-B. Yang, Preparing nano-crystalline rare earth doped WC/Co powder by high energy ball milling, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 24 (2006) 461–464. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.10.001>.
- [40] P. Galinetto, B. Albini, M. Bini, M.C. Mozzati, Raman spectroscopy in Zinc Ferrites Nanoparticles, in: *Raman Spectrosc.*, InTech, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72864>.
- [41] R. Boéré, Tutorial on Powder X-ray Crystallography, 2009.
- [42] G.S. Lotey, N.K. Verma, Multiferroism in rare earth metals-doped BiFeO₃ nanowires, *Superlattices Microstruct.* 60 (2013) 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.04.022>.
- [43] A. Lahmar, K. Zhao, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, Off-stoichiometry effects on BiFeO₃ thin films, *Solid State Ionics.* 202 (2011) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.03.017>.
- [44] K. Venkateswara Rao, C.S. Sunandana, XRD, microstructural and EPR susceptibility characterization of combustion synthesized nanoscale Mg_{1-x}Ni_xO solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids.* 69 (2008) 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.08.006>.
- [45] R. Das, R. Bandyopadhyay, P. Pramanik, Carbon quantum dots from natural resource: A review, *Mater. Today Chem.* 8 (2018) 96–109. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.03.003>.
- [46] T.V. Gloaguen, J.J. Passe, Importance of lithology in defining natural background concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sedimentary soils, northeastern Brazil, *Chemosphere.* 186 (2017) 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.134>.
- [47] P. Muhammed Shafi, A. Chandra Bose, Impact of crystalline defects and size on

- X-ray line broadening: A phenomenological approach for tetragonal SnO₂ nanocrystals, *AIP Adv.* 5 (2015) 057137. <https://doi.org/10.1063/1.4921452>.
- [48] J.K.D. Souza, T.M. Duarte, I.M.G. dos Santos, J.R. Sambrano, A. da S. Maia, A. dos Reis Albuquerque, Intra-octahedral distortion on lamellar potassium niobate K₄Nb₆O₁₇: a periodic DFT study of structural, electronic and vibrational properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 16562–16570. <https://doi.org/10.1039/D0CP01581D>.
- [49] M. Yagi, S. Maruyama, K. Sone, K. Nagai, T. Norimatsu, Preparation and photoelectrocatalytic activity of a nano-structured WO₃ platelet film, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.11.018>.
- [50] V.L. Deringer, R. Dronskowski, Computational Methods for Solids, in: *Compr. Inorg. Chem. II*, Elsevier, 2013: pp. 59–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00902-5>.
- [51] B.R. Hoffmann, *How Chemistry and Physics Meet in the Solid State*, 1987.
- [52] J.Y. Son, H. Song, Ferroelectric properties of BiFeO₃ nanodots shattered by atomic force microscope, *Ceram. Int.* 40 (2014) 199–202. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.123>.
- [53] R. Dovesi, A.M. Ferrari, M. De La Pierre, R. Orlando, Y. Noël, Structure and Vibrational Spectra, in: *Compr. Inorg. Chem. II*, Elsevier, 2013: pp. 971–987. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00941-4>.
- [54] P. Alemany, E. Canadell, Electronic Conductivity of Solids, in: *Compr. Inorg. Chem. II*, Elsevier, 2013: pp. 1007–1034. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00946-3>.
- [55] R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, A.C. Bose, X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles, *Solid State Commun.* 149 (2009) 1919–1923. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.07.043>.
- [56] R.S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, J. Havlica, J. Masilko, L. Kalina, J. Tkacz, J. Švec, V. Enev, M. Hajdúchová, Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2017) 045002. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa853a>.
- [57] J. Kanamori, Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals, *J. Phys. Chem. Solids.* 10 (1959) 87–98. <https://doi.org/10.1016/0022->

- 3697(59)90061-7.
- [58] M.S.. Dresselhaus, G.. Dresselhaus, A. Jorio, Group Theory, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-32899-5>.
- [59] D. Kim, M. Chung, S. Kim, K. Yun, W. Cha, R. Harder, H. Kim, Defect Dynamics at a Single Pt Nanoparticle during Catalytic Oxidation, *Nano Lett.* 19 (2019) 5044–5052. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01332>.
- [60] C.F. Matta, R.J. Boyd, The Quantum Theory of Atoms in Molecules From Solid State to DNA and Drug Design, New York, 2007.
- [61] B. Silvi, R.J. Gillespie, C. Gatti, Electron Density Analysis, in: *Compr. Inorg. Chem.* II, Elsevier, 2013: pp. 187–226. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00907-4>.
- [62] M.K. Yaakob, M.F.M. Taib, M.S.M. Deni, A. Chandra, L. Lu, M.Z.A. Yahya, First principle study on structural, elastic and electronic properties of cubic BiFeO₃, *Ceram. Int.* 39 (2013) S283–S286. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.078>.
- [63] J.C. Slater, Quantum theory of Atoms, Molecules, and the Solid State, 2019.
- [64] E.R. Onainor, Ab-initio Calculation Quantum-Mechanical of the Properties of Crystalline Materials, 2019.
- [65] B. Pathak, A. Yadav, P. Choudhary, M. Varshney, A. Mishra, Structural and phonon modes study of nano ceramics CoAl₂O₄ synthesized by sol-gel route, in: 2019: p. 020175. <https://doi.org/10.1063/1.5098729>.
- [66] T. Cowen, K. Karim, S. Piletsky, Computational approaches in the design of synthetic receptors – A review, *Anal. Chim. Acta.* 936 (2016) 62–74. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.07.027>.
- [67] R.S. Fishman, The microscopic model of BiFeO₃, *Phys. B Condens. Matter.* 536 (2018) 115–117. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.103>.
- [68] O.I. Liubchenko, V.P. Kladko, T.M. Sabov, O. V. Dubikovskiy, X-ray analysis for micro-structure of AlN/GaN multiple quantum well systems, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 499–507. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0315-3>.
- [69] V.G. Kravets, A. V. Kabashin, W.L. Barnes, A.N. Grigorenko, Plasmonic Surface Lattice Resonances: A Review of Properties and Applications, *Chem. Rev.* 118 (2018) 5912–5951. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00243>.
- [70] A. Moores, F. Goettmann, The plasmon band in noble metal nanoparticles: an

- introduction to theory and applications, *New J. Chem.* 30 (2006) 1121.
<https://doi.org/10.1039/b604038c>.
- [71] W. Kuang, X. Meng, C. Wang, B. Talluri, T. Thomas, C. Jiang, S. Liu, M. Yang, Nitridation of CoWO₄/CdS Nanocomposite Formed Metal Nitrides Assisting Efficiently Photocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Omega*. 5 (2020) 9969–9976. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00288>.
- [72] A. Philip, A.R. Kumar, The performance enhancement of surface plasmon resonance optical sensors using nanomaterials: A review, *Coord. Chem. Rev.* 458 (2022) 214424. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214424>.
- [73] F. Kretschmer, S. Mühlig, S. Hoeppener, A. Winter, M.D. Hager, C. Rockstuhl, T. Pertsch, U.S. Schubert, Survey of Plasmonic Nanoparticles: From Synthesis to Application, *Part. Part. Syst. Charact.* 31 (2014) 721–744.
<https://doi.org/10.1002/ppsc.201300309>.
- [74] J. Boken, P. Khurana, S. Thatai, D. Kumar, S. Prasad, Plasmonic nanoparticles and their analytical applications: A review, *Appl. Spectrosc. Rev.* 52 (2017) 774–820. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1312427>.
- [75] H. Yu, Y. Peng, Y. Yang, Z.-Y. Li, Plasmon-enhanced light–matter interactions and applications, *Npj Comput. Mater.* 5 (2019) 45.
<https://doi.org/10.1038/s41524-019-0184-1>.

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1. Conclusões

Neste trabalho, nanopartículas de tungstato de cobalto (CoWO_4) foram desenvolvidas com sucesso através da técnica Sol-gel proteico. No decorrer deste documento, foi desenvolvido um protocolo bastante específico e fundamentado no conhecimento científico para estudar as propriedades morfológicas, estruturais, ópticas, magnéticas e eletroquímicas.

A microscopia eletrônica de varredura confirma o caráter nanoestruturado dos compostos produzidos. Utilizando-se da difração de raios-x associada ao refinamento de Rietveld, foi possível fazer a análise quantitativa das fases, bem como, determinar os parâmetros de rede e tamanho de cristalito do composto CoWO_4 usando a proporção estequiométrica 1:1, como era esperado, o composto apresentou o tipo de estrutura cristalina volframita monocíclica (grupo espacial $P12/c1$). No entanto, a investigação estrutural por difração de raios X demonstrou simetrias distintas quando as razões estequiométricas dos precursores foram alteradas em 2:1 e 1:2. Especialmente a razão 1:2 em que o número de mols do tungstênio dobrou em relação ao cobalto, além da fase CoWO_4 , surgiu uma segunda fase: o óxido de tungstênio (WO_3) com estrutura cristalina monoclinica pertencente ao grupo espacial $P21/n$. Enquanto a razão estequiométrica 2:1 com dois mols de cobalto e um mol de tungstênio manteve a mesma estrutura cristalina volframita do composto CoWO_4 da razão 1:1 (grupo espacial $P12/c1$), ou seja, não apresentou segunda fase.

A investigação térmica determinou que o material sofreu quatro eventos exotérmicos de perda de massa entre as temperaturas de 359 e 397 °C com perda total variando entre 32 e 43 %. Baseado na teoria de kubelka-munk, o estudo de bandgap do sistema demonstrou uma taxa de variação de 2.5 e 0.74 eV para as partículas sintetizadas com agar-agar e gelatina animal, respectivamente. As medidas de FTIR demonstraram os modos vibracionais correspondentes ao breathing dos poliedros $[\text{CoO}_6]^{6-}$ e $[\text{WO}_6]^{6-}$ com números de onda de 453 e 820 cm^{-1} , respectivamente. A espectroscopia Raman revelou que as partículas sintetizadas contêm 12 fônons ativos, os quais são identificados pelos centros metálicos octaédricos de alta simetria do sistema estudado. Quando variou a relação estequiométrica dos precursores 1:2 e 2:1, foi observado que a espectroscopia Raman demonstrou momentos de vibrações anarmonicos. Esses modos vibracionais são

resumidos em 21 graus de liberdade para a sua representação irredutível (Γ_{ig}), 15 graus de liberdade para a representação vibracional (Γ_{iv}), 6 graus de liberdade para estiramentos representativos ($\Gamma_{r(est.)}$) e 9 graus de liberdade para deformações estruturais do sistema ($\Gamma_{r(def.)}$).

O desempenho eletroquímico da volframita CoWO_4 preparada por agar-agar ou gelatina comercial não mostrou nenhuma diferença substancial. A capacidade específica máxima de 77 C g^{-1} (encontrada para o material derivado de ágar-ágar) foi alcançada em uma corrente específica de 1 A g^{-1} , indicando um desempenho muito melhor do que pós de CoWO_4 preparados na literatura por outras técnicas de sínteses consagradas. Ademais, os eletrodos exibiram excelente estabilidade ao longo do período, alcançando retenção de capacidade de cerca de 98% em 1000 ciclos de carga-descarga em uma corrente específica de 1 A g^{-1} . Dessa forma, baseado nos resultados obtidos, os pós de CoWO_4 sintetizados usando ágar-ágar ou gelatina são materiais promissores para eletrodos semelhantes a baterias.

No que tange ao comportamento magnético, os resultados indicaram que os pós de CoWO_4 revelam um comportamento paramagnético. Os momentos magnéticos variaram de 4.59 to $4.96 \mu_B$ (em unidades de magnetões de Bohr) para as amostras preparadas por agar-agar, enquanto as amostras preparadas com gelatina comercial os momentos magnéticos variaram de 4.58 to $4.92 \mu_B$.

A investigação de fluorescência e banda de plamons determinou uma relação estrutural entre quantidade de defeitos e absorção de energia radiante em relação ao aumento da temperatura, desta forma quanto maior a temperatura menor a quantidade de defeitos estruturais presente na estrutura cristalina do material, sendo correlacionada a presença de vacâncias dentro do sistema cristalino estudado. Notadamente, o domínio de manipulação da síntese permitiu obter propriedades plasmônicas e fotoluminescentes apenas pela modificação estequiométrica entre os precursores. Os resultados da caracterização estrutural, espectroscopia Raman e florescência sugerem que o CoWO_4 apresenta característica dual, tornando o material promissor para ser aplicado como sensores luminescentes ou partículas para otimização espectral.

É sabido que na literatura existe inúmeros trabalhos sobre o óxido ternário volframita - CoWO_4 . No entanto, é negligenciado os estudos os quais exploram as propriedades ópticas, magnéticas e eletroquímicas concomitantemente. Para concluir, esta tese apresenta nos capítulos 2, 3 e 4 uma relevância científica importante e inovadora,

pois reúne estudos aparentemente sem associação científica e traz uma abordagem correlacionando diferentes campos de estudos como a óptica, o magnetismo e a eletroquímica.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Foi desenvolvido um estudo sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas, vibracionais, ópticas e eletroquímicas do composto tungstato de cobalto (CoWO_4). A partir do estudo desenvolvido nesta tese, pode-se promover algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar o efeito da inserção de outros elementos na estrutura do CoWO_4 , por exemplo Fe e Ni.
- Aplicar métodos computacionais para prever e estudar as propriedades magnéticas, eletroquímicas e ópticas;
- Utilizar outros métodos de síntese que não foram contemplados neste trabalho para produzir o composto;
- Avaliar os efeitos do CoWO_4 nas reações de evolução de O_2 (OER) e H_2 (HER) em soluções alcalinas.
- Aplicar atmosfera de gases como o metano e o hidrogênio para obter o metal duro (WC-Co). Dessa forma, realizar sinterização e avaliar as propriedades mecânicas e tribológicas.