



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

Síntese e caracterização de microestruturas
de $Sb_xO_yCl_z$ para aplicação em sensores.

Rosimara Passos Toledo

Guaratinguetá - SP,
22 de julho de 2025



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

Rosimara Passos Toledo

Síntese e caracterização de microestruturas de $Sb_xO_yCl_z$ para aplicação em sensores.

Tese de Doutorado apresentado ao Conselho de Curso de Pós-Graduação em Física da Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Doutora em Física.

Área de Concentração: Matéria Condensada

Orientador: Profa. Dra. Olivia Maria Berengue

Coorientador: Profa. Dra. Rosana Alves Gonçalves

Guaratinguetá - SP

22 de julho de 2025

T649s Toledo, Rosimara Passos
Síntese e caracterização de microestruturas de
SbxOyClz para aplicações em sensores / Rosimara Passos
Toledo - Guaratinguetá, 2025.
110 f : il.
Bibliografia: f. 98-110

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2025.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Olivia Maria Berengue
Coorientadora: Prof.^a Dr^a Rosana Alves Gonçalves

1. Detectores. 2. Microestrutura. 3. Antimônio. I. Título.

CDU 681.586(043)


Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8 3595

ROSIMARA PASSOS TOLEDO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTORA EM FÍSICA”


PROGRAMA: FÍSICA E ASTRONOMIA
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Documento assinado digitalmente
 ERNESTO VIEIRA NETO
Data: 19/12/2024 09:11:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ernesto Vieira Neto
Coordenador


BANCA EXAMINADORA:

Documento assinado digitalmente
 OLIVIA MARIA BERENGUE
Data: 18/12/2024 16:51:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Profa. Dra. OLIVIA MARIA BERENGUE
Orientadora - UNESP

Documento assinado digitalmente
 WILLIAM CHIAPPIM JUNIOR
Data: 18/12/2024 19:39:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. WILLIAM CHIAPPIM JUNIOR
UNESP

Documento assinado digitalmente
 FELIPE VICENTE DE PAULA KODAIRA
Data: 18/12/2024 18:20:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. FELIPE VICENTE DE PAULA KODAIRA
UNESP

Documento assinado digitalmente
 ADHIMAR FLAVIO OLIVEIRA
Data: 18/12/2024 17:10:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ADHIMAR FLÁVIO OLIVEIRA
UNIFEI

Documento assinado digitalmente
 MARIA ELENA LEYVA GONZALEZ
Data: 18/12/2024 17:30:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a Dr^a MARIA ELENA LEYVA GONZÁLEZ
UNIFEI

DEZEMBRO de 2024

DADOS CURRICULARES

Rosimara Passos Toledo

NASCIMENTO 27.09.1988 - Itajubá - MG

FILIAÇÃO Alairton José de Toledo
Elizabeth dos Passos Silva Toledo

12/2017 Bacharela em Física
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

02/2020 Mestre em Física
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

12/2024 Doutorado em Física
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

LISTA DE PUBLICAÇÕES E EVENTOS

▪ Publicações

- PINTO, ODEILSON MORAIS ; TOLEDO, ROSIMARA PASSOS ; BARROS, HERICK EMATNE DA SILVA ; GONÇALVES, ROSANA ALVES ; NUNES, RONALDO SPEZIA ; JOSHI, NIRAV ; BERENGUE, OLIVIA MARIA . Advances and Challenges in WO₃ Nanostructures' Synthesis. PROCESSES, v. 12, p. 2605, 2024.
- TOLEDO, ROSIMARA P.; GONÇALVES, ROSANA A. ; BALDAN, MAURÍCIO R. ; BERENGUE, OLIVIA M. . Cotton-Like Three-Dimensional Sb₄O₅Cl₂ Structures: Synthesis and Ammonium Hydroxide Sensing. ACS Omega, v. 8, p. 41295-41301, 2023.
- GONÇALVES, ROSANA A. ; TOLEDO, ROSIMARA P. ; JOSHI, NIRAV ; BERENGUE, OLIVIA M. . Green Synthesis and Applications of ZnO and TiO₂ Nanostructures. MOLECULES, v. 26, p. 2236, 2021

▪ Eventos

- 6ª ESCOLA DE PESQUISADORES DO CAMPUS USP SÃO CARLOS. universidade de São Paulo, USP, Brasil.
- XX Brazil MRS Meeting. Polyethylene Glycol as a Shape Template for Sb₄O₅Cl₂ Precipitation Synthesis. 2022. (Congresso).
- XIX Brazil MRS Meeting. Synthesis of Sb₂O₃ Hollow Microspheres from PEG templates. 2021. (Congresso).

Agradecimentos

Desde o início dessa jornada, tenho me maravilhado com a forma como a física revela a beleza e a complexidade do universo. Cada descoberta, cada desafio, me fez enxergar o mundo com mais curiosidade e coragem para continuar. E, olhando para trás, sinto uma gratidão enorme por todas as forças invisíveis — das pessoas queridas, do carinho e da fé — que me seguraram de pé e me deram motivos para seguir em frente, mesmo nos dias mais difíceis.

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por estar presente em cada passo desta jornada, por me fortalecer nos altos e baixos e por sempre colocar as pessoas certas ao meu lado nos momentos mais importantes.

À minha família, minha fortaleza e maior fonte de amor e apoio: ao meu pai, Alairton, e à minha mãe, Elizabete, que sempre acreditaram nos meus sonhos e me apoiaram incondicionalmente; às minhas irmãs, Rosiene, Regiane e Rafaela, por estarem comigo em todos os momentos; e aos meus sobrinhos e cunhados, que trouxeram alegria aos meus dias e souberam compreender minhas ausências. Nada disso teria tanto valor sem vocês por perto.

Quero agradecer de coração às minhas orientadoras, Profa. Dra. Olivia Maria Berengue e Profa. Dra. Rosana Alves Gonçalves. O comprometimento de ambas com a excelência acadêmica e suas orientações constantes foram fundamentais para a realização deste trabalho. Agradeço pela confiança, pelo aprendizado e pelos momentos de descontração. O apoio e a disponibilidade de cada uma, especialmente nos momentos decisivos, fizeram toda a diferença na minha trajetória.

Aos professores do departamento, deixo meus sinceros agradecimentos pela orientação e estímulo ao longo da minha formação. Suas contribuições, conselhos e exemplos foram essenciais para meu crescimento acadêmico e pessoal. Um agradecimento especial também à funcionária Ana, da secretaria, que esteve presente durante toda a minha jornada, sempre me incentivando e auxiliando.

"A amizade é como as órbitas dos planetas — às vezes distantes, mas sempre unidas por uma força invisível." É assim que me sinto em relação a todos os amigos que, de alguma forma, fizeram parte da minha jornada. À sala Wignerstão — Bárbara, João, Lucas, Duda e Kelvin —, obrigada por todos os momentos de risadas e, às vezes, até de puxões de orelha. Um agradecimento especial ao Kelvin, obrigado pela amizade e por todas as conversas e fofocas que tornaram os momentos difíceis mais leves. Obrigada a Ana, Vanessa e o Hamilton, pelo apoio, companheirismo e pelos momentos de leveza que tornaram a rotina muito mais agradável. Aos amigos de longa data, Mariana, Herick e

Marcão, sou muito grata por transformarem essa caminhada em memórias inesquecíveis.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior — CAPES — pelo suporte financeiro, que me permitiu dedicar-me integralmente a este projeto.

A cada pessoa que, de alguma forma, contribuiu para essa conquista, deixo aqui meus mais sinceros agradecimentos.

*"Lute com determinação, abrace a vida com paixão,
perca com classe e vença com ousadia,
porque o mundo pertence a quem se atreve
e a vida é muito para ser insignificante."*

Charles Chaplin

Resumo

Nesta tese, investigou-se a síntese, caracterização e aplicação de microestruturas de oxicloreto de antimônio ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$) obtidas pelo método de co-precipitação. Cinco morfologias distintas (*cotton-like*, placas, blocos, flores e arroz) foram sintetizadas e caracterizadas por técnicas avançadas, como Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM), Difração de raios X (DRX), Raman e *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (FTIR), visando avaliar suas propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas. A estrutura *cotton-like* destacou-se pelo alto desempenho eletroquímico, apresentando capacitância específica de $662 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ e estabilidade cíclica superior, além de ter sido aplicada como sensor eletroquímico para detecção de hidróxido de amônio (HA), com sensibilidade de $0,95 \text{ mA} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ e limite de detecção de $4,5 \mu\text{M}$. Outras morfologias demonstraram potencial para aplicações em adsorção e catálise, devido à sua elevada área superficial. O estudo enfatiza o impacto das condições de síntese na formação de fases secundárias, como Sb_2O_3 , que podem comprometer o desempenho do material. Conclui-se que o $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ é um material promissor para sensores químicos e outras aplicações tecnológicas, com possibilidade de aprimoramento por meio do controle da síntese e da combinação com outros materiais.

Palavras-chaves: co-precipitação. Caracterização. sensores. $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Sb_2O_3 .

Abstract

This thesis investigates the synthesis, characterization, and application of antimony oxychloride ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$) microstructures synthesized via the co-precipitation method. Five distinct morphologies (*cotton-like*, plates, blocks, flowers, and rice) were produced and characterized using advanced techniques such as FEG-SEM, DRX, Raman, and FTIR to evaluate their structural, morphological, and electrochemical properties. The *cotton-like* structure stood out due to its superior electrochemical performance, exhibiting a specific capacitance of $662 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ and high cyclic stability. It was also applied as an electrochemical sensor for ammonium hydroxide (HA) detection, achieving a sensitivity of $0.95 \text{ mA} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ and a detection limit of $4.5 \mu\text{M}$. Other morphologies demonstrated potential for adsorption and catalysis applications due to their high specific surface area. The study highlights the impact of synthesis conditions on the formation of secondary phases, such as Sb_2O_3 , which may compromise the material's performance. The results indicate that $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ is a promising material for chemical sensors and other advanced applications, with potential enhancements achievable through synthesis control and material hybridization.

Key-words: Co-precipitation. Characterization. sensors. $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Sb_2O_3 .

Lista de ilustrações

Figura 1 – Estrutura cristalina de (a) senarmonita e (b) valentinita	24
Figura 2 – Estruturas sintetizadas por Cebriano et al. através do método de oxidação térmica	25
Figura 3 – Sb_2O_3 produzidos por Deng et al através de um método de oxidação . .	25
Figura 4 – Estrutura de banda para as fases cúbica (a) e ortorrômbica (b) de Sb_2O_3	27
Figura 5 – Projeção da estrutura cristalina	30
Figura 6 – Coordenadas de Sb1 e Sb2 do $Sb_4O_5Cl_2$	31
Figura 7 – Diagrama do crescimento de um cristal via nucleação homogênea. . . .	33
Figura 8 – Energia livre de Gibbs em função do raio do cluster atômico para nucleação homogênea.	34
Figura 9 – Diagrama esquemático do método de co-precipitação.	35
Figura 10 – Efeitos (a) eletrônicos, (b) geométricos e (c) bifuncionais causados por SMSI.	37
Figura 11 – MEV de sínteses de partículas	42
Figura 12 – Síntese de Formação das microestruturas	42
Figura 13 – MEV dos possíveis templates	43
Figura 14 – Morfologias obtidas nas amostras	44
Figura 15 – Primeiro modelo do MEV descrito por Knoll e Ruska	48
Figura 16 – Diagrama das partes do MEV	49
Figura 17 – Difração de Raio X	50
Figura 18 – Sistemas cristalinos	51
Figura 19 – Modos normais de vibração dos grupos de ponto A) C_{3v} , B) T_d e C) O_h	52
Figura 20 – Diagrama esquemático do Raman	53
Figura 21 – Diagrama de um interferômetro de Michelson	54
Figura 22 – Diagrama de um FTIR.	55
Figura 23 – Superfície do eletrodo de carbono vítreo	56
Figura 24 – Aparatos eletroquímicos	57
Figura 25 – Célula eletroquímica, contraeletrodo e eletrodo de referência.	58
Figura 26 – Equipamento para medidas eletroquímicas e de sensoriamento.	59
Figura 27 – Micrografias de FEG-SEM das placas	61
Figura 28 – Histograma das placas	62
Figura 29 – Micrografias dos blocos	63
Figura 30 – Histograma dos blocos	63
Figura 31 – Micrografias dos <i>cotton-like</i>	65
Figura 32 – Histograma do <i>cotton-like</i>	65
Figura 33 – Micrografias das flores	66

Figura 34 – Micrografias de flores	67
Figura 35 – Micrografias de arroz	68
Figura 36 – Histograma de arroz	69
Figura 37 – Difractometria de Raios X das amostras de a) placas, b) blocos, c) <i>cotton-like</i> , d) flores e e) arroz	70
Figura 38 – Espectrometria Raman das amostras a) placas, b) blocos, c) <i>cotton-like</i> , d) flores e e) arroz.	73
Figura 39 – Curva de FTIR dos placas a) Transmitância, b) Absorbância e c) Refletância.	77
Figura 40 – Curva de FTIR dos blocos: a) Transmitância, b) Absorbância e c) Refletância.	78
Figura 41 – Curva de FTIR da amostra com morfologia de <i>cotton-like</i> : a) Transmitância, b) Absorbância e c) Refletância.	80
Figura 42 – Curva de FTIR da amostra com morfologia de flores: a) Transmitância, b) Absorbância e c) Refletância.	81
Figura 43 – Curva de FTIR da amostra com morfologia de arroz: a) Transmitância, b) Absorbância e c) Refletância.	82
Figura 44 – Voltametria cíclica de $Sb_4O_5Cl_2$ em diferentes velocidades de varredura.	85
Figura 45 – O gráfico de Δi em função da taxa de varredura e o ajuste linear utilizado para determinar a capacitância específica.	86
Figura 46 – Curvas de voltametria cíclica para a) Amônia, b) Clorofórmio e c) Formaldeído	89
Figura 47 – Curvas de voltametria cíclica para diferentes concentrações de HA em solução de NaCl 0,1 M para $Sb_4O_5Cl_2$	90
Figura 48 – Curvas de voltametria cíclica para diferentes concentrações de HA em solução de NaCl 0,1 M para $Sb_4O_5Cl_2$	91
Figura 49 – Cronoamperometria em uma solução de 0,1 M de NaCl + 35 mM de HA no eletrodo de $Sb_4O_5Cl_2$	92
Figura 50 – a) Corrente (I) versus a raiz quadrada da taxa de varredura e b) log da corrente (I) versus da taxa de varredura obtida a partir de experimentos de VC em uma solução de 0,1 M de NaCl + 35 mM de HA.	92
Figura 51 – Curva de calibração para detecção de HA no eletrodo de $Sb_4O_5Cl_2$	93
Figura 52 – Teste de reutilização conduzido a partir de experimentos de VC no eletrodo de $Sb_4O_5Cl_2$ em uma solução de 0,1 M de NaCl + 35 mM de HA.	95
Figura 53 – Teste de repetibilidade conduzido a partir de experimentos de VC no eletrodo de $Sb_4O_5Cl_2$ em uma solução de 0,1 M de NaCl + 35 mM de HA.	96

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades cristalográficas do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$	29
Tabela 2 – Parâmetros da síntese das diferentes estruturas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$	45
Tabela 3 – Capacidade de retenção de carga relatada na literatura.	87
Tabela 4 – Sensibilidade e limite de detecção são indicadores do desempenho dos sensores de HA relatados.	94

Lista de abreviaturas e siglas

CBH	<i>correlated barrier hopping</i>	26
CV	<i>Carbono Vítreo</i>	56
DFT	Teoria do Funcional da Densidade	27
DRX	Difração de raios X	11
FEG-SEM	Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão de campo	11
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectrometry</i>	11
HA	Hidróxido de Amônio	21
IPA	Isopropanol gasoso	20
MXene	Classe de nanomateriais bidimensionais	20
PANI	Polianilina	20
PBE-GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado de Perdew–Burke–Ernzerhof	27
PEG	Polietilenoglicol	41
pH	Potencial Hidrogeniônico	20
PPy	Polipirrol	20
RhB	Rhodamina B	20
VC	Voltametria Cíclica	22

Lista de símbolos

$AlOOH$	Boehmita	20
$GeSe_xO_y$	Selênio-germânio óxido	20
MoO_{3-x}	Trióxido de Molibdênio	20
NH_3	Amônia	20
W	Tungstênio	49
WO_3	Trióxido de Tungstênio	20
ZnO	Óxido de Zinco	20
μA	Microampère	91
Sb_2O_3	Trióxido de Antimônio	22
$Sb_4O_5Cl_2$	Oxicloreto de Antimônio	20
$EGaIn$	Gálio Eutético Índio	20
H_2O_{Di}	Água deionizada	41
$NaCl$	Cloreto de Sódio	56
NiO	Óxido de Níquel	20

Sumário

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	22
2.1	Objetivo geral	22
2.2	Objetivo específico	22
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1	Trióxido de antimônio Sb_2O_3	23
3.2	Oxicloreto de Antimônio ($Sb_4O_5Cl_2$)	28
3.3	Crescimento de microestruturas	32
3.3.1	Método de Co-precipitação	34
3.4	Eletroquímica das microestruturas de Antimônio	36
3.5	Mecanismos de Oxidação do HA para Aplicações em Sensores	39
4	METODOLOGIA	41
4.1	Síntese de Sb_2O_3 e $Sb_4O_5Cl_2$ por co-precipitação	41
4.2	Técnicas de Caracterização	47
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	47
4.2.2	Difração de Raio X (DRX)	50
4.2.3	Espectroscopia Raman	52
4.2.4	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	54
4.3	Caracterizações eletroquímicas	56
4.3.1	Preparação do Eletrodo de Trabalho	56
4.3.2	Célula Eletrolítica	57
4.3.3	Medidas eletroquímicas e Sensor de HA	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	Crescimento das micropartículas	60
5.1.1	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM)	60
5.1.2	Caracterização via difratometria de raios-X (DRX)	69
5.1.3	Caracterização por espectroscopia Raman	72
5.1.4	Caracterização óptica via espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier	76
5.2	Caracterização eletroquímica via voltametria cíclica	84
5.3	Aplicação em sensores	88
6	CONCLUSÃO	97

REFERÊNCIAS 99

1 Introdução

A área de nanomateriais tem recebido crescente atenção devido ao desenvolvimento de tecnologias inovadoras que possibilitam a criação de sensores mais rápidos, sensíveis e eficientes, além de dispositivos voltados para a optoeletrônica e o armazenamento de energia. As propriedades de nanoestruturas, como tamanho, fase cristalina e morfologia, são fortemente influenciadas por diversos fatores, incluindo os reagentes utilizados, a metodologia de síntese e as condições de reação [1, 2, 3, 4]. O ajuste preciso de parâmetros como temperatura, Potencial Hidrogeniônico (pH), concentração de reagentes, tempo de síntese e procedimentos de limpeza permite a obtenção de nanoestruturas com características específicas, otimizadas para aplicações direcionadas [1, 5, 6, 7, 8, 9].

O oxiclureto de antimônio ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$) destaca-se como um material promissor, geralmente sintetizado na fase monoclinica, com propriedades ópticas, elétricas e mecânicas relevantes [10, 11, 12]. Este composto apresenta alto ponto de fusão, excelente estabilidade térmica e boa condutividade elétrica, sendo considerado um candidato ideal para aplicações em retardantes de chama, catalisadores, processos de degradação, sensores e ânodos para baterias [13, 11, 12, 14]. Yang et al. [15] sintetizaram microesferas ocas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ via método hidrotérmico, demonstrando desempenho catalítico excepcional na degradação de Rhodamina B (RhB) e Isopropanol gasoso (IPA). Além disso, Shi Y. et al. [16] produziram estruturas tridimensionais em forma de flores de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ utilizando o mesmo método, revelando seu grande potencial como ânodo em baterias de íons metálicos alcalinos. Apesar de seu potencial, o oxiclureto de antimônio ainda é pouco explorado, e a escassez de novas morfologias limita seu avanço em aplicações tecnológicas.

Estruturas tridimensionais têm demonstrado eficiência no desenvolvimento de sensores eletroquímicos e de gases [17, 18, 19]. Diversos materiais, incluindo polímeros orgânicos, como Polianilina (PANI) [20, 21] e Polipirrol (PPy) [22], além de óxidos metálicos, como $\text{MoO}_{3-x}/\text{EGaIn}$ [23], GeSe_xO_y [24], CoVO /Classe de nanomateriais bidimensionais (MXene) [25], $\text{GaSe}_{0.58}\text{O}_{0.42}$ [26], ZnO [27, 28], Mn_3O_4 [29, 30], ZnO/NiO [31], AlOOH [32] e WO_3 [33], têm sido utilizados nesse contexto. Essas estruturas oferecem alta área superficial, possibilitando maior sensibilidade e seletividade na detecção de pequenas concentrações de hidróxido de amônio (HA) [34, 35]. O HA, uma solução aquosa de amônia (NH_3), é incolor, apresenta odor forte e é altamente tóxico, podendo causar queimaduras e danos graves ao sistema respiratório. Ele é amplamente empregado na fabricação de fertilizantes, medicamentos e na indústria alimentícia, onde atua na higienização de superfícies e equipamentos [36, 37]. Além disso, o HA é usado na indústria de carnes para elevar o pH e eliminar bactérias, como *E. coli* [38]. Assim, a detecção precisa de HA é crucial para o controle de qualidade em processos industriais, análise ambiental e prevenção

de vazamentos, sendo estabelecido um limite máximo de exposição de 25 ppm [39, 37].

Este trabalho busca contribuir para a compreensão das propriedades e do desempenho do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, ao apresentar um estudo abrangente que envolve sua síntese, caracterização e aplicação como sensor eletroquímico para a detecção de Hidróxido de Amônio (HA). As microestruturas foram sintetizadas utilizando o método de co-precipitação, que demonstrou ser eficiente para o controle morfológico. Foram investigadas cinco diferentes morfologias (*cotton-like*, placas, blocos, flores e arroz), e sua caracterização incluiu técnicas como FEG-SEM, DRX, Raman e FTIR. Esses materiais foram posteriormente testados em aplicações sensoriais, destacando sua alta sensibilidade e estabilidade cíclica.

Esta dissertação está organizada em seis capítulos. No Capítulo 2, são apresentados os objetivos gerais e específicos que nortearam o desenvolvimento deste trabalho. O Capítulo 3 aborda a revisão bibliográfica, incluindo os aspectos teóricos do oxiclreto de antimônio ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$), como métodos de síntese, mecanismos de formação e suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas.

No Capítulo 4, são detalhados os procedimentos experimentais, com a descrição das condições de síntese, equipamentos utilizados, parâmetros de controle e metodologias de caracterização estrutural. Também são apresentados os métodos de preparação das amostras para as análises eletroquímicas.

O Capítulo 5 reúne os resultados obtidos por meio das técnicas de caracterização empregadas, acompanhados das respectivas discussões. Esse capítulo explora a análise das microestruturas sintetizadas, destacando sua morfologia, composição de fase e desempenho em aplicações eletroquímicas.

Por fim, o Capítulo 6 apresenta as conclusões da pesquisa, ressaltando as contribuições deste estudo para o avanço no entendimento e na aplicação de materiais à base de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é investigar e obter partículas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e Sb_2O_3 utilizando o método de co-precipitação, caracterizar as amostras e realizar um estudo de aplicação tecnológica.

2.2 Objetivo específico

Para atingir esses objetivos, primeiramente será realizada a síntese de nano e microestruturas cristalinas de Sb_2O_3 e $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, ajustando parâmetros como a concentração dos reagentes e a temperatura. Em seguida, a caracterização das nanoestruturas obtidas será realizada por meio de análises morfológicas e estruturais detalhadas, incluindo MEV, DRX, espectroscopia Raman e FTIR, visando compreender a estrutura cristalina e a composição das partículas. Também será explorada a capacitância de dupla camada de estruturas "cotton-like" de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ monoclinica, devido à sua morfologia, avaliando seu potencial para aplicações em armazenamento de energia, por meio de testes eletroquímicos como Voltametria Cíclica (VC) e cronoamperometria. Por fim, a caracterização eletroquímica das microestruturas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ será conduzida, buscando desenvolver e validar aplicações tecnológicas baseadas nesses materiais, explorando suas propriedades eletroquímicas e desempenho em dispositivos avançados.

3 Fundamentação Teórica

Neste capítulo, abordaremos o processo de síntese das amostras, com foco nos principais elementos envolvidos: o $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e o Sb_2O_3 , composto sintetizado, e as diferentes estruturas formadas durante o processo. Será feita uma análise das propriedades e aplicações desses elementos, buscando compreender as características que os tornam interessantes para diversas áreas. Para tanto, será apresentada uma revisão do processo de síntese utilizado neste trabalho, além das propriedades físico-químicas dos materiais resultantes, fornecendo uma visão ampla sobre seu comportamento e potencial tecnológico.

3.1 Trióxido de antimônio Sb_2O_3

O Sb_2O_3 possui duas formas alotrópicas: a fase cúbica, conhecida como senarmonita ($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$), e a fase ortorrômbica, chamada valentinita ($\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$) [40, 41]. A transição entre essas duas fases é um evento controverso, sendo descrita como um processo de vários estágios que se inicia em temperaturas em torno de 615 ± 3 °C [42, 43]. Durante essa transição, a estrutura monoclinica da senarmonita sofre uma reorganização gradual, passando para a forma tetragonal da valentinita. Esse processo envolve a reconfiguração das ligações $\text{Sb} - \text{O}$, com o deslocamento das unidades Sb_2O_3 para formar blocos Sb_2O_4 , além da possível difusão de oxigênio entre as camadas. A mudança ocorre ao longo de uma série de estágios intermediários, dificultando a definição exata de um ponto de transição claro. A Figura 1 ilustra as estruturas cristalinas de ambas as fases de Sb_2O_3 , destacando as diferenças nas organizações atômicas que caracterizam essas formas alotrópicas.

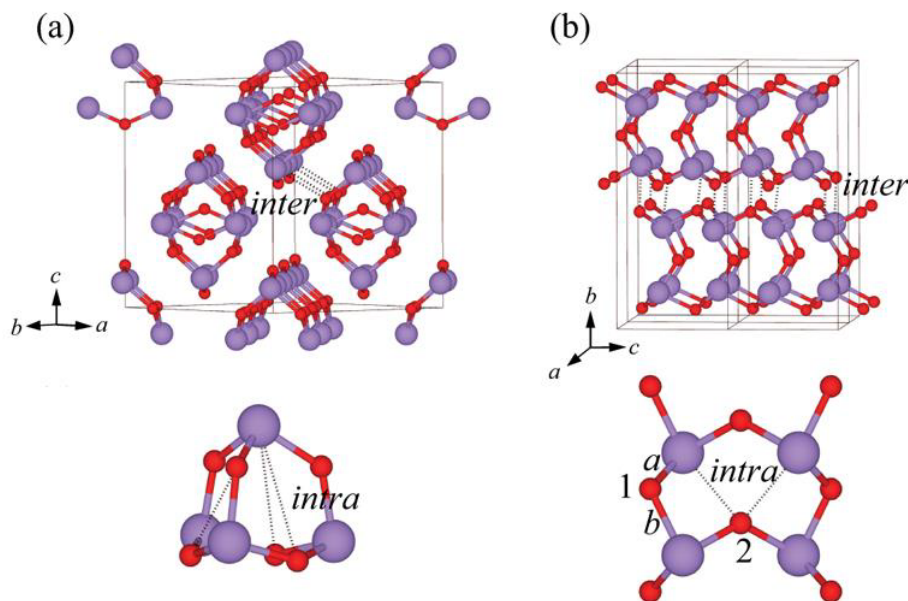


Figura 1 – Estrutura cristalina de (a) senarmonita e (b) valentinita com detalhes da unidade de Sb_4O_6 contida nelas. Adaptado de [44]

Como mostrado na Figura 1, a senarmonita é um cristal cúbico "molecular", composto por moléculas de Sb_4O_6 , que formam uma estrutura de gaiola adamantanóide com simetria T_d , na qual os átomos de oxigênio (O) e antimônio (Sb) apresentam coordenação dupla e tripla, respectivamente. Já a valentinita possui uma estrutura ortorrômbica, na qual as moléculas de Sb_4O_6 se empilham para formar cadeias ao longo do eixo c da célula. Essas cadeias são mantidas unidas por forças de van der Waals [40, 44].

As nanoestruturas de ambas as fases, cúbica e ortorrômbica, já foram sintetizadas com várias morfologias a partir de métodos de crescimento distintos, predominantemente baseados em rotas químicas em meio aquoso, como solvotermal, hidrotérmal, precipitação/hidrólise e microemulsão [45, 46, 47]. A valentinita pode ser encontrada em formas de micro- e nanobastões [48, 49], nanofios [45, 50, 51], nanofitas [52, 47], nanotubos [53], nanoprismas [54] e estruturas hierárquicas [46], enquanto a senarmonita aparece sob a forma de micro- e nanotriângulos [55], micro- e nanoesferas [56] e nanopartículas [57, 58].

O estudo realizado por Cebriano et al. [55] se destaca como um dos poucos que utilizam o método de oxidação térmica para a síntese de nanoestruturas de Sb_2O_3 . Nesse trabalho, os autores empregaram placas de Si, pastilhas de Sb puro ou dopado com Cr ou Sn como substratos para produzir nanoestruturas de Sb_2O_3 , tanto da fase cúbica quanto da ortorrômbica. O estudo demonstrou que a dopagem das pastilhas pode ser usada para controlar a morfologia das estruturas: nanofitas para dopagem com Cr (Figura 2c) e microbastões para dopagem com Sn (Figura 2d). Além disso, os trabalhos de Cebriano et al. foram pioneiros ao identificar mecanismos do tipo *building blocks* na formação de nanoestruturas de Sb_2O_3 (Figura 2a e b).

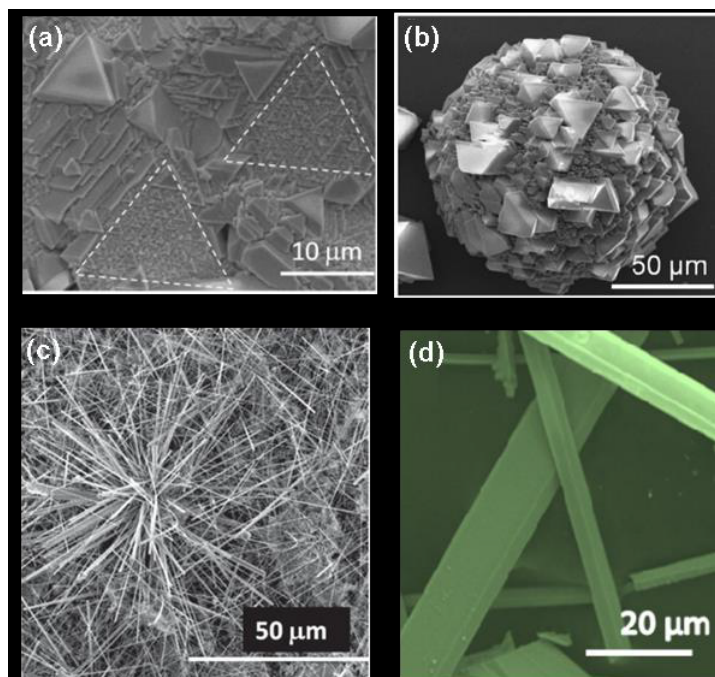


Figura 2 – Estruturas sintetizadas por Cebriano et al. através do método de oxidação térmica utilizando (a) pastilhas de Sb, (b) placas de Si, pastilhas de Sb dopadas com (c) Cr e (d) Sn como substratos. [41, 48, 55, 59]

Deng et al. [45], por sua vez, sintetizaram nanoestruturas de Sb_2O_3 utilizando uma abordagem química de oxidação de Sb em meio aquoso. O estudo demonstra como a morfologia das nanoestruturas pode ser controlada por meio de variações nas condições de síntese, resultando em diferentes formas, que vão desde nanofitas de seção elíptica até nanofios coaxiais (Figura 3).

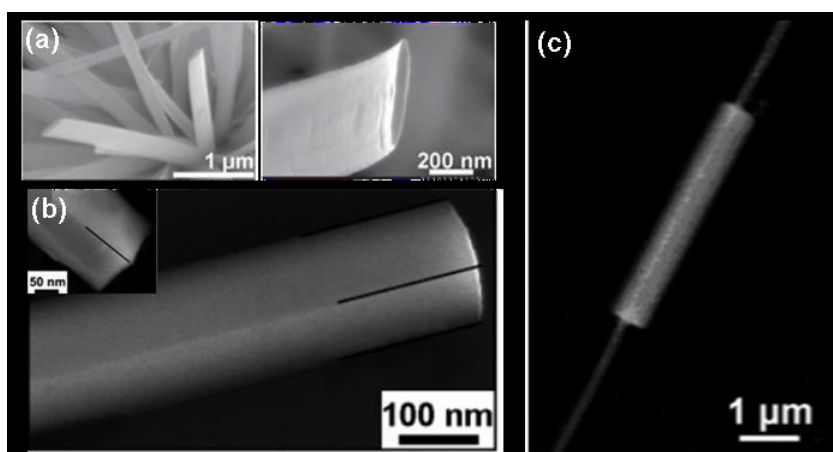


Figura 3 – (a) Nanofitas de seção elíptica, (b) nanofitas de seção quadrada e (c) nanofios coaxiais de Sb_2O_3 produzidos por Deng et al através de um método de oxidação em meio aquoso. [45, 52, 60]

As propriedades ópticas do Sb_2O_3 também têm sido estudadas por meio de técnicas de fotoluminescência, catodoluminescência, espectroscopia Raman, entre outras. Medidas

de fotoluminescência [52] revelaram um *band gap* óptico de 3,3 eV para nanofitas e nanofios da fase ortorrômbica de Sb_2O_3 , excitadas com $\lambda = 325$ nm. Bandas em 415, 425 e 432 nm, relacionadas a vacâncias de oxigênio e a outros defeitos estruturais, tais como interstícios e defeitos anti-sítio, foram detectadas no espectro de fotoluminescência de micro- e nanoestruturas ramificadas de Sb_2O_3 ortorrômbico [46, 60, 61]. Bandas de emissão na faixa verde-amarela do espectro (2,0 a 2,5 eV), associadas a defeitos estruturais, também foram detectadas para a fase cúbica de Sb_2O_3 utilizando a técnica de catodoluminescência [55].

Qi e Zhang [62] incorporaram nanopartículas de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ em resina ASA (acrilonitrila-estireno-acrilato) e verificaram que a aditivação dessas nanopartículas promove um aumento significativo na refletância solar, diminuindo a temperatura de emissão para o meio externo em até 13°C. Essa aditivação ainda reduz a molhabilidade do compósito, o que melhora a adesão na interface de interesse. Segundo os autores, nanopartículas de Sb_2O_3 devem ser a próxima geração de partículas refletoras de luz solar, atuando como um aditivo promissor para o desenvolvimento de novos materiais funcionais no setor de construção.

As propriedades mecânicas do Sb_2O_3 micro- e nanoestruturado foram investigadas por Cebriano et al. [49]. Os autores verificaram que microtriângulos da fase cúbica de Sb_2O_3 apresentam comportamento de cavidades ópticas, podendo ser utilizados como guias de onda. Além disso, esses autores detectaram ressonâncias mecânicas induzidas por campos elétricos em nanobastões de valentinita e calcularam o módulo de Young para essas estruturas [41].

Embora o Sb_2O_3 seja amplamente reconhecido como um material semiconductor com grande potencial para aplicações optoeletrônicas, suas propriedades eletrônicas ainda não foram suficientemente exploradas. Há uma carência de investigações experimentais detalhadas sobre o comportamento semiconductor e os mecanismos de condução elétrica em nanoestruturas desse material. A maioria dos estudos disponíveis se concentra na análise da condutividade de filmes finos da fase cúbica de Sb_2O_3 [63, 64].

Tigau et al. [65] investigaram as propriedades elétricas e ópticas de filmes finos de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ em diferentes estados estruturais, que incluem a micro e a nanoescala [63, 66, 67, 68]. Em seu estudo mais recente, os autores relataram que filmes microcristalinos de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, contendo pequenas frações amorfas, exibem um comportamento semiconductor atípico, com uma transição da condutividade extrínseca para a intrínseca em temperaturas superiores a 170°C, além de apresentarem propriedades sensoriais para a detecção de vapor d'água [69]. De acordo com os autores, como o vapor d'água atua como gás redutor, esses filmes se comportam como semicondutores do tipo- n . Complementando esse estudo, Lakhdar et al. [64] utilizaram espectroscopia de impedância e identificaram que, no intervalo de temperatura de 638 K a 698 K, o mecanismo de condução predominante é o *hopping* de barreira correlacionada (*correlated barrier hopping* (CBH)).

Ademais, algumas investigações teóricas foram realizadas para elucidar a estrutura eletrônica do Sb_2O_3 . Allen et al. [44] relataram que a banda de valência do Sb_2O_3 é composta por orbitais híbridos 5s (Sb) e 2p (O), resultando em um orbital sp não ligado que acomoda pares de elétrons, o que provoca coordenação assimétrica nas espécies. Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com a aproximação Aproximação do Gradiente Generalizado de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE-GGA), os autores calcularam a estrutura eletrônica de óxidos binários de antimônio. As bandas de energia para ambas as fases do Sb_2O_3 , obtidas nesse estudo, estão ilustradas na Figura 4 [44, 70].

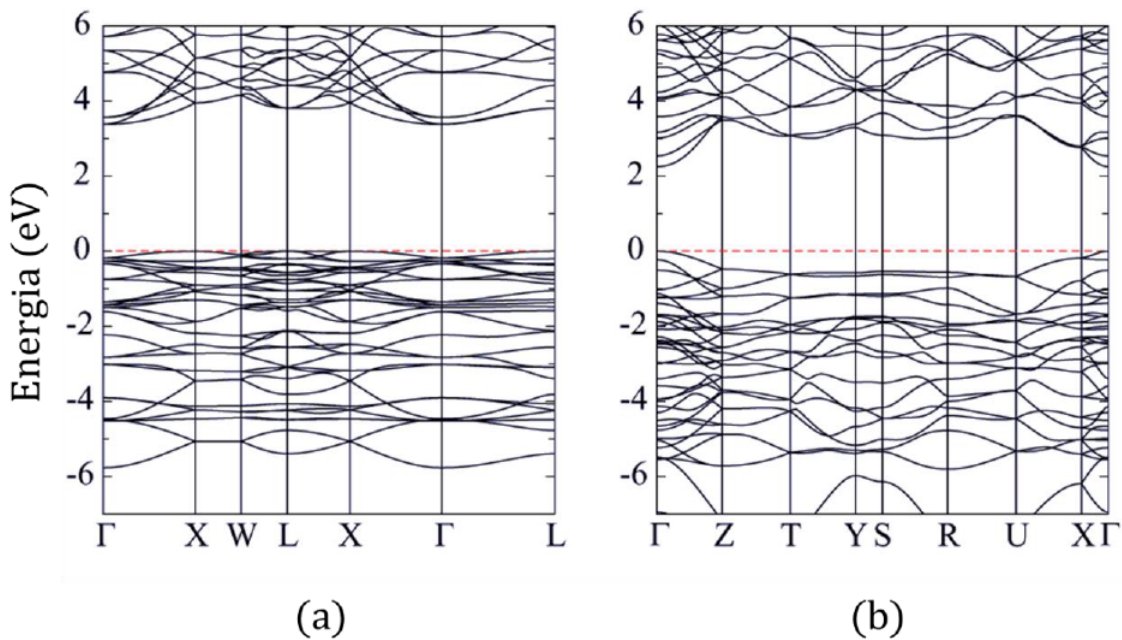


Figura 4 – Estrutura de banda para as fases cúbica (a) e ortorrômbica (b) de Sb_2O_3 . O nível de Fermi (linha vermelha) foi configurado para 0 eV. Adaptado de [44]

Simulações realizadas por Allen et al. [44] indicaram que a fase cúbica de Sb_2O_3 possui um band gap indireto de 3,38 eV, enquanto a fase ortorrômbica apresenta um band gap direto de 2,25 eV. O menor gap direto para a fase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ foi estimado em 3,54 eV, localizado fora do ponto Γ , na direção X. As massas efetivas dos elétrons na borda da banda de condução foram calculadas em 0,85 e 0,39 m_e para $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$, respectivamente, sugerindo que ambas as fases se comportam como semicondutores do tipo- n [44, 70]. Em estudo semelhante, Lakhdar et al. [71] reportaram um band gap indireto de 3,63 eV e um band gap direto em Γ de 3,76 eV para $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

Os resultados teóricos para a fase cúbica estão em boa concordância com dados experimentais, que apontam para um band gap na faixa de 3,4 a 4 eV em filmes finos [55, 64, 69]. No entanto, o valor de 2,25 eV para o band gap da fase ortorrômbica, obtido nas simulações, difere significativamente dos 3,3 eV observados em experimentos de fotoluminescência. De acordo com os autores, métodos baseados na aproximação PBE tendem a subestimar os valores de band gap, e as aproximações GGA podem não cap-

turar adequadamente as forças de dispersão presentes em $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Usando o funcional híbrido HSE06, Matsumoto et al. [72] obtiveram valores mais próximos dos experimentais para $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (3,60 eV), embora não tenham especificado a natureza do band gap.

Apesar das limitações observadas na descrição da estrutura eletrônica, o Sb_2O_3 continua a ser um material de grande interesse tecnológico, com potencial para diversas aplicações. Sua síntese em condições de baixa temperatura e utilizando equipamentos de baixo custo reforça sua viabilidade para uso em larga escala.

3.2 Oxiclureto de Antimônio ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$)

O oxiclureto de antimônio, $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, é um composto inorgânico com propriedades únicas e um campo de aplicação em expansão, especialmente em processos industriais que demandam materiais resistentes a altas temperaturas e produtos inovadores, como retardantes de chama [73]. Suas propriedades como retardante de chama são particularmente acentuadas quando combinado com compostos halogenados, o que o torna atrativo para aplicação em polímeros e outros materiais inflamáveis. Esse composto, sintetizado pela primeira vez em 1871 por Sabanejew [74], possui uma estrutura cristalina complexa que desperta interesse científico e tecnológico. Devido a essa configuração, o $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ vem sendo investigado também no desenvolvimento de nanomateriais para tecnologias emergentes, como fotocatalise e tratamento de poluentes orgânicos, aumentando seu potencial em aplicações ambientais, de tratamento de resíduos, catalisadores, processos de degradação, sensores e ânodos de bateria [75, 76, 12, 14].

A síntese do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ foi originalmente realizada por dissolução de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ em ácido clorídrico, seguida pela adição de água, a fim de precipitar o composto [77]. A produção de cristais de alta qualidade é possível por meio de um método de reação solvotérmica, que consiste em aquecer uma mistura de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e HCl em um tubo de sílica a 180°C durante oito dias [77]. Esse método gera uma mistura de pó branco e cristais incolores em forma de placas, que apresentam uma regularidade estrutural ideal para aplicações em que se exige alta pureza e precisão estrutural, como em sensores e dispositivos tecnológicos avançados. O processo de cristalização controlada permite ainda a produção de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ em formatos específicos para aplicações em nanotecnologia, melhorando suas propriedades funcionais e sua aplicabilidade.

O composto $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ pode ser sintetizado por diferentes métodos, como a síntese hidrotermal, conforme descrito por Jiang et al. [78], Chen et al. [10], e outros. Qian Jiang et al. [78] apresentaram a síntese de microestruturas esféricas tridimensionais de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Essas amostras foram sintetizadas pela primeira vez por meio de um processo hidrotérmico realizado a 100°C , sem a utilização de oxicluretos.

Outra abordagem é a síntese assistida por micro-ondas (*microwave-assisted*), rela-

tada por Palden T. et al. [73]. Nesse método, o teor metálico das amostras foi determinado após a dissolução completa de 100 mg da amostra em uma mistura de ácidos (37% HCl, 65% HNO₃ e 48% HF) utilizando micro-ondas. O excesso de HF foi estabilizado com a complexação de H₃BO₃. As amostras foram aquecidas a 170°C por 15 minutos e, posteriormente, transferidas para tubos volumétricos para análise.

Além disso, o método de síntese química úmida foi empregado por Makhloufi R. et al. [75], preparando as amostras de Sb₄O₅Cl₂ sem a utilização de surfactantes. O tricloreto de antimônio (SbCl₃) foi dissolvido em água destilada, e tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) foi adicionado para coloração. O precursor foi agitado magneticamente por 10 horas, resultando em Sb₄O₅Cl₂ com morfologia do tipo *sand rose*.

Por fim, o método de hidrólise assistida por moagem de bolas (*ball-milling-assisted hydrolysis*) foi explorado por Bai L. et al. [79]. Nesse trabalho, água destilada e etanol absoluto foram usados como solventes em uma proporção volumétrica otimizada de 2:1, com o objetivo de controlar a taxa de reação e a morfologia dos produtos. Essa abordagem resultou na formação de microestruturas em formato de triprisma de Sb₄O₅Cl₂.

Em termos de estrutura cristalina, o Sb₄O₅Cl₂ cristaliza no sistema monoclinico, com grupo espacial P2₁/c, resultando em uma rede tridimensional altamente ordenada e estável. A configuração de rede possui parâmetros $a = 6.290 \text{ \AA}$, $b = 5.115 \text{ \AA}$, $c = 13.547 \text{ \AA}$ e um ângulo $\beta = 97.28^\circ$, que favorece a segregação entre as partes oxidantes e halogênicas, com os átomos de cloro posicionados entre as camadas de óxido de antimônio [15]. Essa estrutura em camadas atua como uma barreira à propagação térmica, limitando a ignição e a combustão, o que justifica a eficácia do composto como retardante de chama. A Tabela 1 ([15, 80]) resume as principais propriedades cristalográficas do material.

Tabela 1 – Propriedades cristalográficas do Sb₄O₅Cl₂

Propriedade	Descrição
Composto	Sb ₄ O ₅ Cl ₂
Método de Análise	Difração de raios X
Sistema Cristalino	Monoclinico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c
Parâmetros de Rede	$a = 6.290 \text{ \AA}$
	$b = 5.115 \text{ \AA}$
	$c = 13.547 \text{ \AA}$
Angulação	$\beta = 97.252^\circ$
Posição dos Átomos de Cloro	Entre as camadas de óxido de antimônio

A Figura 5 apresenta uma representação detalhada da projeção estrutural, destacando as principais características geométricas e os padrões de organização do material. Essa projeção é fundamental para compreender as disposições atômicas ou estruturais específicas, possibilitando uma análise mais aprofundada das propriedades relacionadas

à funcionalidade do composto ou material em estudo. Além disso, a ilustração fornece uma visão clara das conexões entre os elementos Sb, O e Cl, facilitando interpretações no contexto de propriedades eletroquímicas, mecânicas e optoeletrônicas.

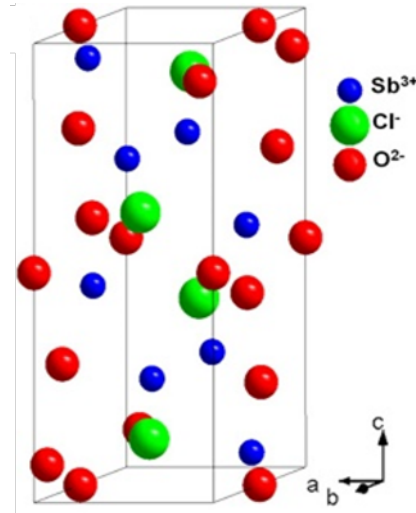


Figura 5 – Projeção da estrutura cristalina

A estrutura cristalina contém duas unidades de Sb (Sb1 e Sb2) com arranjos de coordenação distintos. O Sb1 está posicionado em uma bipirâmide trigonal, enquanto o Sb2 forma uma pirâmide trigonal. Essas geometrias são características importantes, pois as ligações Sb–O e Sb–Cl variam de 1.9037 a 2.920 Å, revelando tanto caráter covalente quanto iônico nas ligações, conforme indicado na Figura 6. Essa composição híbrida permite que o $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ apresente propriedades eletrônicas e térmicas diferenciadas, incluindo estabilidade em altas temperaturas, uma característica essencial para aplicação como barreira térmica e em ambientes industriais exigentes. As coordenadas de Sb1 e Sb2 indicam arranjos de ligação específicos que influenciam a rigidez e a resistência do material, justificando seu desempenho como retardante e sua estabilidade em condições extremas [80].

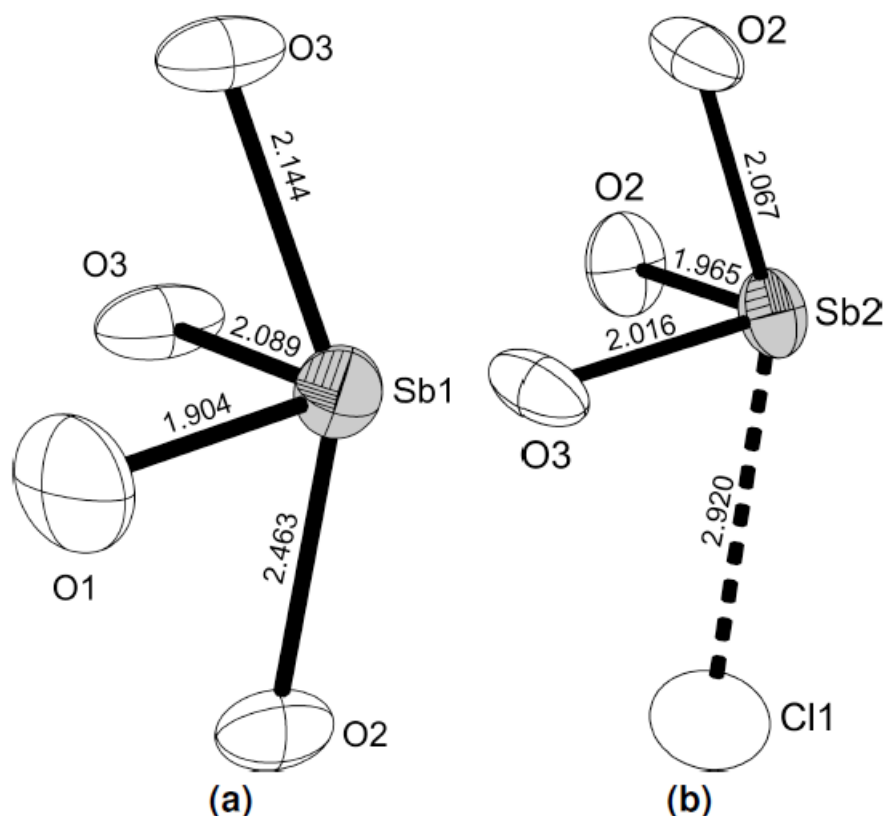


Figura 6 – Coordenadas de a) Sb1 e b) Sb2 do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. [80]

Para a caracterização detalhada do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, foram utilizadas técnicas como difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia infravermelha por ATR-IR, cada uma contribuindo para elucidar a complexidade estrutural do composto [75]. No espectro Raman, bandas nas frequências de 466, 388 e 367 cm^{-1} refletem as vibrações das ligações Sb–O–Sb, com modos específicos de torção, flexão e estiramento. A espectroscopia ATR-IR complementa a análise ao revelar que as principais vibrações associam-se às ligações Sb–O, sem bandas acima de 1500 cm^{-1} , reforçando a rigidez estrutural do material [81]. A difração de raios X, por sua vez, foi essencial para confirmar a disposição espacial dos átomos e verificar os parâmetros de rede da célula unitária monoclinica, indicando a separação das camadas de oxigênio e cloro, característica importante para a estabilidade térmica e a aplicação como barreira de fogo [73].

Em comparação com compostos estruturais semelhantes, a literatura sobre materiais oxissulfetos e perovskitas oferece uma perspectiva complementar para o entendimento do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Estudos de Souza (2009) [82] destacam a importância da estabilidade estrutural em perovskitas ABX_3 , evidenciando a formação de blocos octaédricos que favorecem a ordenação e o comportamento magnético. Santos (2010) [83] aprofundou-se nesse tema, discutindo a interação entre estrutura e spin em perovskitas duplas e seu potencial em dispositivos de spintrônica. Rodrigues (2012) [84] investigou o uso de terras raras em materiais com propriedades ópticas e eletrônicas avançadas, sugerindo possíveis aplicações

do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ em tecnologias como fotocatalise. Além disso, pesquisas sobre antimônios, como o estudo de Lea e Wood [85] sobre o sistema $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, fornecem informações valiosas sobre as condições de formação do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, e estudos modernos em fotocatalise revelam a capacidade do composto de catalisar a degradação de poluentes [76]. Esses trabalhos mostram que a segregação dos blocos oxidantes e halogênicos é uma característica recorrente em oxicloretos de antimônio, essencial para aplicações em barreiras térmicas e estabilidade em processos de degradação química.

Por fim, o $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ apresenta uma densidade calculada de $4,900 \text{ g/cm}^3$, o que sugere uma estrutura compacta e estável. Essa densidade, aliada à sua estrutura cristalina organizada e às propriedades de superfície adequadas, torna o composto indicado para o desenvolvimento de tecnologias que exigem durabilidade e resistência térmica, como barreiras de fogo e proteção ambiental. A versatilidade nas propriedades e os métodos de síntese controlados tornam o $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ um material promissor para uma ampla gama de aplicações industriais e ambientais, consolidando sua relevância em pesquisas e no desenvolvimento de novos materiais.

3.3 Crescimento de microestruturas

O crescimento de cristais pode ser visto como um processo de transição de fase entre as fases gasosa ou líquida para a fase sólida. Assim, compreender a termodinâmica das transformações de fase permite definir as condições favoráveis à formação do cristal e a força motriz desse crescimento.

Podemos caracterizar o sistema de crescimento a partir da energia livre de Gibbs (G) e de suas variações. A energia livre de Gibbs é uma função de estado que expressa a quantidade de energia necessária para criar um sistema (nesse caso, um núcleo cristalino) em temperatura e pressão constantes [86]. Essa função pode ser dada pela equação 3.1.

$$G = U + PV - TS \quad (3.1)$$

onde U é a energia interna do sistema, PV é o trabalho necessário para ocupar o volume V do sistema a pressão constante P , e TS é o ganho de energia na forma de calor absorvido pelo entorno a temperatura constante T , devido ao aumento da entropia S na criação do sistema.

Para processos irreversíveis, a entropia do sistema sempre aumenta, de modo que a energia livre de Gibbs sofrerá um decréscimo. Como a maioria dos processos espontâneos é irreversível, o cálculo da variação da energia livre de Gibbs constitui uma maneira de avaliar a espontaneidade de um processo.

Gibbs foi o primeiro a propor uma investigação para o crescimento cristalino a

partir das transformações de fase [86]. Suas formulações compõem a base da teoria clássica de nucleação (TCN). De acordo com a TCN, o crescimento de cristais é dirigido pelo processo de nucleação. Esta é a etapa inicial do crescimento, fundamental para o desenvolvimento do cristal, controlada termodinamicamente pela energia livre de Gibbs e cineticamente pela taxa de nucleação.

A formação do cristal a partir da fase vapor é dividida em duas etapas: a nucleação, que envolve a formação de um núcleo ativo, e o crescimento, que consiste na evolução desse núcleo por meio da incorporação de espécies reagentes [87]. A nucleação pode ser dividida em nucleação homogênea e nucleação heterogênea.

A nucleação homogênea ocorre no próprio meio, sem necessidade de uma superfície para a deposição dos núcleos. Inicialmente, forma-se um *cluster* (pequeno aglomerado de átomos); com a adição de novos átomos e/ou moléculas do meio, o *cluster* atinge um tamanho crítico a partir do qual se torna estável, dando início ao crescimento. A estabilidade é alcançada apenas quando o potencial químico do *cluster* torna-se menor que o da fase vapor. A partir desse tamanho crítico, o crescimento é favorecido, pois qualquer aumento do núcleo leva a uma redução da energia livre de Gibbs do sistema [88, 89].

A Figura 7 mostra o processo de formação de um núcleo via nucleação homogênea.

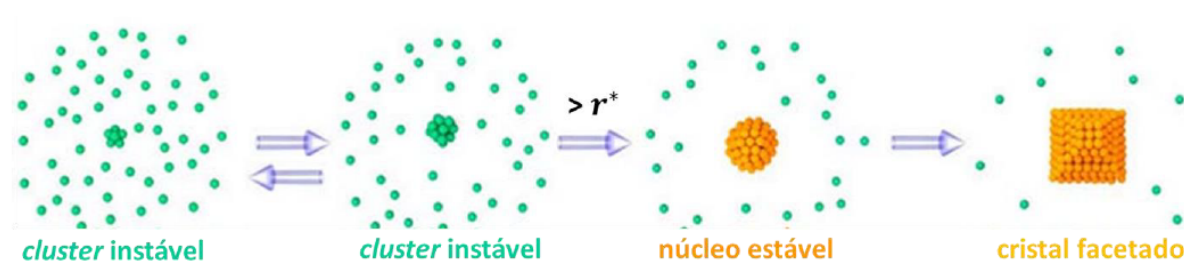


Figura 7 – Diagrama do crescimento de um cristal via nucleação homogênea. [90]

O *cluster* instável pode se agregar a novos átomos e moléculas, originando um núcleo estável de raio crítico r^* , ou pode se dissolver devido a interações desfavoráveis. O crescimento só é viável a partir da formação desse núcleo crítico r^* .

A função de Gibbs, que determina a energia necessária para que uma transição de fase ocorra, é composta por duas parcelas: a energia livre volumétrica (ΔG_V) e a energia livre superficial (σ). O primeiro termo diminui proporcionalmente com o cubo do raio do *cluster* ($\Delta G_V < 0$; $\Delta G_V \propto r^3$), enquanto o segundo termo aumenta proporcionalmente com r^2 ($\sigma > 0$; $\sigma \propto r^2$) [91]. A Figura 8 mostra o gráfico da energia livre de Gibbs em função do raio do *cluster* atômico, evidenciando as contribuições de ambos os termos para a variação total da energia livre de Gibbs.

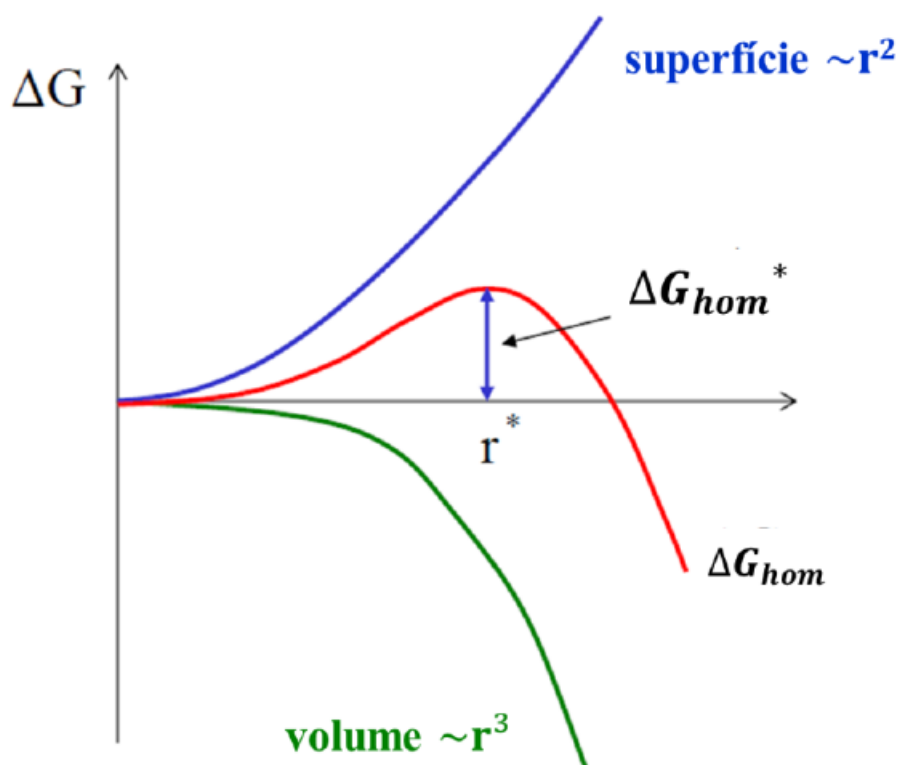


Figura 8 – Energia livre de Gibbs em função do raio do cluster atômico para nucleação homogênea. [92]

3.3.1 Método de Co-precipitação

O método de co-precipitação química tem se consolidado como uma das técnicas mais versáteis e amplamente utilizadas na síntese de nanomateriais, sendo reconhecido por sua simplicidade operacional, baixo custo e capacidade de controle sobre as condições do processo [93, 94, 95]. Essa técnica permite a produção de materiais com alta pureza e propriedades ajustáveis, o que a torna particularmente relevante na fabricação de nanomateriais magnéticos, catalisadores, sensores e outros dispositivos funcionais [96]. A flexibilidade e a facilidade de adaptação a diferentes sistemas fazem da co-precipitação uma ferramenta valiosa, especialmente em áreas emergentes como medicina, energia renovável e tecnologia da informação [97].

O princípio fundamental da co-precipitação está baseado em processos químicos que envolvem a nucleação e o crescimento controlado de partículas em solução. Esses processos são amplamente influenciados por parâmetros como pH, temperatura, concentração de reagentes e tempo de reação. A presença de aditivos ou surfactantes é crucial, pois permite o ajuste preciso da morfologia, do tamanho e da microestrutura das partículas formadas, conferindo grande versatilidade à técnica [97, 98]. Esse controle dos parâmetros de síntese possibilita a produção de materiais com características específicas, desde partículas com tamanhos e formas controladas até composições químicas bem definidas

[99]. A Figura 9 mostra o diagrama esquemático de como ocorre a síntese.

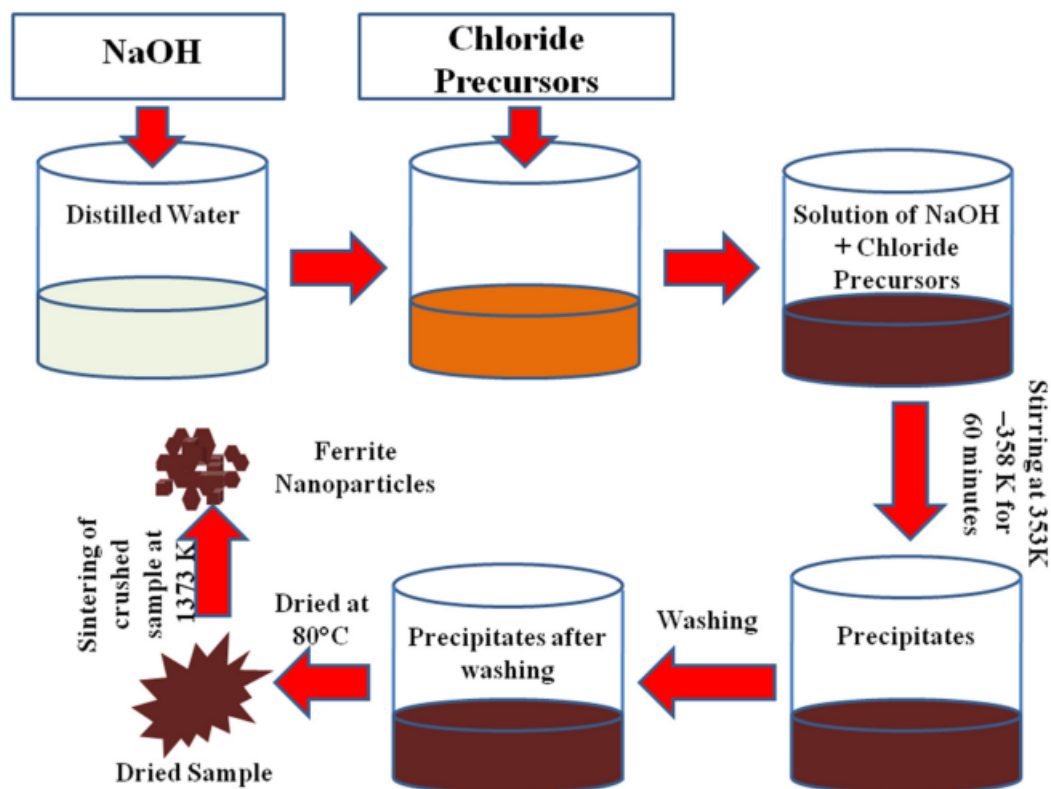


Figura 9 – Diagrama esquemático do método de co-precipitação. [100]

Nos últimos anos, a evolução dessa técnica tem sido notável, permitindo o desenvolvimento de novos materiais com morfologias complexas, tamanhos nanométricos precisos e composições uniformes [93, 94]. Esses avanços têm ampliado o uso da co-precipitação em diversas áreas, como na medicina, onde nanomateriais têm sido empregados em diagnósticos e terapias; em energia renovável, para o desenvolvimento de materiais fotovoltaicos e baterias mais eficientes; e na tecnologia da informação, com a criação de sensores e dispositivos funcionais. A capacidade de ajustar as propriedades dos materiais de forma tão precisa torna a co-precipitação uma metodologia promissora para aplicações tecnológicas avançadas [101, 102].

Além disso, a co-precipitação oferece grandes benefícios do ponto de vista da sustentabilidade. A simplicidade operacional dessa técnica permite a implementação de práticas mais ecológicas, como o uso de reagentes menos agressivos e a redução de resíduos. A possibilidade de realizar a síntese em soluções aquosas, ao invés de solventes orgânicos, contribui significativamente para a diminuição do impacto ambiental [103, 96]. Nesse contexto, o uso de compostos naturais como estabilizantes, redutores ou agentes quelantes tem mostrado grande potencial para a obtenção de nanomateriais com propriedades melhoradas, além de reduzir os impactos ambientais associados a práticas químicas convencionais [93, 95].

No entanto, apesar de suas vantagens, a co-precipitação ainda apresenta desafios, especialmente no que diz respeito à reprodutibilidade em processos de escala industrial e à minimização dos impactos ambientais relacionados ao uso de determinados reagentes e solventes. A necessidade de otimizar esses aspectos tem sido um foco constante de pesquisa, visando tornar o processo mais eficiente e sustentável em larga escala. Além disso, é necessário um maior entendimento sobre a influência das condições de síntese no desempenho dos materiais em diferentes aplicações práticas, o que representa uma lacuna significativa na literatura científica.

Dessa forma, a co-precipitação não apenas se destaca como uma técnica eficiente para a produção de materiais com propriedades controláveis, mas também como uma metodologia alinhada aos princípios da sustentabilidade, ao possibilitar o uso de reagentes mais ecológicos e a redução de resíduos, contribuindo assim para o desenvolvimento de uma ciência mais verde e responsável.

Este trabalho utiliza o método de co-precipitação devido à sua adequação para sintetizar materiais com propriedades otimizadas, alinhando-se aos objetivos de explorar as condições de síntese e suas implicações no desempenho dos materiais. A capacidade de ajustar as propriedades dos materiais de forma tão precisa torna essa técnica uma excelente escolha para a produção de nanomateriais com características específicas, essenciais para aplicações inovadoras. A abordagem adotada também visa aprofundar o conhecimento sobre os parâmetros que afetam a morfologia e as propriedades dos materiais sintetizados.

3.4 Eletroquímica das microestruturas de Antimônio

Os óxidos de antimônio, embora menos estudados em comparação com outros materiais, têm atraído crescente interesse na literatura recente devido às suas notáveis atividades catalíticas [104, 105]. O Sb_2O_3 , em particular, tem se destacado como um material promissor para dispositivos de armazenamento de energia, sobretudo em baterias, graças à sua alta capacidade teórica (1109 mAh g^{-1}). Diversos estudos têm explorado o uso de materiais derivados de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, como fibras de carbono recobertas com $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, nanopartículas e nanofios de $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$, que demonstraram desempenhos promissores como ânodos para baterias de íons de sódio (SIBs), destacando-se por sua alta capacidade, densidade de potência e energia. Contudo, esforços contínuos têm sido direcionados para melhorar a estabilidade eletroquímica desses ânodos, de modo a viabilizar sua aplicação em escala comercial [105, 106].

Além disso, o tetróxido de antimônio (Sb_2O_4) tem sido investigado como material para ânodos em baterias de íons de lítio e sódio. Comparado às demais fases dos óxidos de antimônio, o Sb_2O_4 apresenta a maior capacidade teórica, estimada em 1227 mAh

g^{-1} . Filmes finos nanoestruturados [107], nanotubos [108] e nanopartículas combinadas com óxido de grafeno [109, 110] têm sido avaliados para essa aplicação, demonstrando desempenho eletroquímico satisfatório. Além do uso em baterias, o Sb_2O_4 tem mostrado propriedades catalíticas relevantes, como na degradação do corante laranja acridina e na detecção de clorofórmio, ampliando seu potencial em aplicações ambientais e analíticas.

Nas últimas décadas, o interesse por óxidos metálicos, especialmente na forma nanoestruturada, tem crescido significativamente devido ao seu potencial como suportes para nanopartículas metálicas em diversas aplicações catalíticas. O papel do suporte é fundamental, pois ele pode modificar as propriedades superficiais e a estrutura eletrônica das nanopartículas, otimizando sua reatividade.

Um suporte ideal deve apresentar elevada resistência mecânica, estabilidade química e alta área superficial, permitindo a distribuição homogênea das partículas catalíticas, o que maximiza a área ativa disponível para interação com os reagentes. Além disso, o suporte influencia diretamente o crescimento, o tamanho e a morfologia das partículas nanométricas, bem como sua atividade e estabilidade catalíticas [111].

Os óxidos metálicos que suportam nanopartículas metálicas possuem ampla aplicabilidade em áreas como refino de petróleo, geração e conversão de energia, processos de hidrogenação e sensores analíticos [108]. Esses usos devem-se, em grande parte, às fortes interações metal-suporte (SMSI — *Strong Metal-Support Interactions*), que impactam significativamente as propriedades catalíticas das partículas metálicas. A SMSI envolve processos interfaciais, incluindo transferência de elétrons, redistribuição de carga e transporte de carga na interface metal/suporte, gerando efeitos eletrônicos, geométricos e bifuncionais, conforme ilustrado na Figura 10.

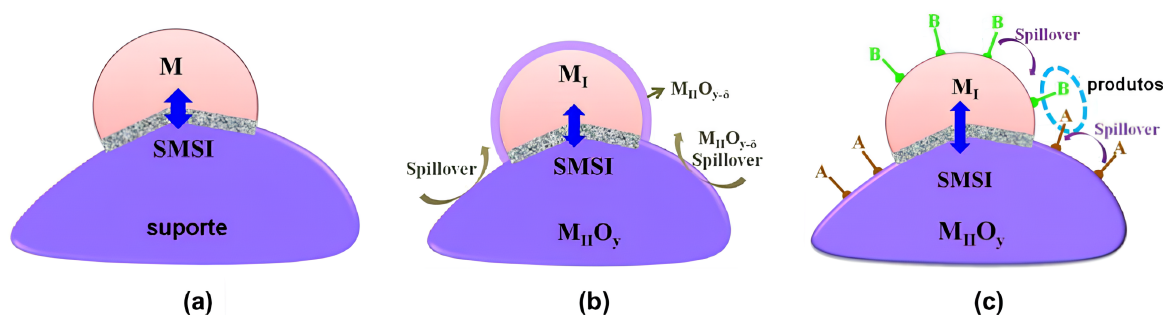


Figura 10 – Efeitos (a) eletrônicos, (b) geométricos e (c) bifuncionais causados por SMSI. [112]

Os efeitos eletrônicos (Figura 10a)) decorrem da redistribuição de carga na interface metal-suporte, buscando minimizar a energia total do sistema e manter a continuidade do potencial elétrico. Essa transferência de carga é comum em interfaces reativas, onde a quebra e formação de ligações químicas podem gerar fases interfaciais locais com es-

pequena de até uma monocamada. Trata-se de um fenômeno de curto alcance, que afeta principalmente as camadas próximas à interface [111].

A transferência de elétrons está intimamente ligada à estrutura eletrônica dos óxidos semicondutores. Nos óxidos simples, sem metais de transição, prevalecem interações eletrostáticas mais fracas entre os cátions metálicos e os ânions do óxido. Já nos óxidos contendo metais de transição, os cátions com orbitais d podem interagir diretamente com os átomos do metal suportado. Para que isso ocorra, é necessário criar vacâncias de oxigênio na superfície do suporte, permitindo maior proximidade entre o metal e o cátion. Os elétrons transferidos para o metal, por meio da sobreposição de orbitais, intensificam o caráter iônico da interação [113].

O efeito geométrico (Figura 10b)) está relacionado à formação de uma camada fina de subóxido redutível sobre o metal, que pode bloquear parcial ou totalmente os sítios catalíticos ativos. Esse fenômeno, conhecido como “decoração”, é típico em óxidos redutíveis como os de titânio, cério e vanádio, e é impulsionado termodinamicamente pela busca de redução da energia superficial total do sistema. O encapsulamento é favorecido em metais com alta energia superficial ($\gamma > 2,0 \text{ J/cm}^2$), elevada função trabalho e menor energia de Fermi em relação ao suporte. Além disso, óxidos tipo-n ricos em vacâncias de oxigênio também potencializam esse comportamento [114].

As interfaces metal-suporte apresentam propriedades distintas do restante do material, influenciadas por parâmetros como constante de rede, densidade e estrutura eletrônica. A SMSI cria novos sítios ativos nessas regiões, tornando-as altamente reativas. No mecanismo bifuncional (Figura 10c)), o metal e o suporte oferecem sítios catalíticos complementares no perímetro da interface, elevando a atividade e seletividade catalíticas. Esse efeito sinérgico é associado a fenômenos como o *spillover*, no qual espécies reativas adsorvidas no metal ou no óxido migram para a interface, onde reagem com sítios ativos disponibilizados pela outra fase [115]. Na Figura 10c), observa-se que as moléculas A e B, adsorvidas no suporte e no metal, podem migrar para o perímetro e reagir para formar o produto final. Esse deslocamento também contribui para aumentar a atividade catalítica.

Além disso, a interação entre nanopartículas metálicas e o suporte modifica as propriedades eletrônicas dos átomos na interface. Devido às dimensões reduzidas das nanopartículas, grande parte da superfície catalítica está próxima à interface, o que intensifica a transferência de carga e potencializa os efeitos de SMSI, aprimorando o desempenho catalítico. Dessa forma, a alta área superficial e a interação metal-suporte desempenham papéis complementares no desenvolvimento de catalisadores em escala nanométrica.

No contexto da catálise heterogênea, destaca-se o uso de nanopartículas suportadas em óxidos metálicos para aplicações envolvendo conversão e armazenamento de energia. Um exemplo relevante é a oxidação de etanol em células a combustível de etanol direto (*Direct Ethanol Fuel Cells* — DEFCs). O etanol tem se mostrado um combustível

promissor por sua baixa toxicidade, facilidade de transporte e produção sustentável em larga escala a partir de fontes renováveis.

Portanto, a busca por materiais inovadores com forte sinergia entre o metal catalisador e o suporte (como óxidos metálicos) tem grande potencial para aplicações tanto na conversão e armazenamento de energia quanto no desenvolvimento de sensores analíticos. Esse campo de pesquisa continua sendo um tema de intenso interesse científico [104].

3.5 Mecanismos de Oxidação do HA para Aplicações em Sensores

Um sensor é um dispositivo que detecta ou mede uma quantidade física específica e a converte em um sinal que pode ser lido por um observador ou um instrumento. A quantidade física que um sensor pode monitorar varia conforme sua aplicação, podendo incluir grandezas como temperatura, pressão, umidade, luz, distância, força e concentrações de substâncias químicas. Por exemplo, um sensor de temperatura converte a energia térmica em um sinal elétrico, enquanto um sensor de pressão mede a força exercida por uma substância sobre uma área. Sensores de luz convertem a intensidade de radiação luminosa em sinais mensuráveis, e sensores de gás podem detectar concentrações de compostos como oxigênio ou dióxido de carbono. Esses dispositivos são amplamente utilizados em aplicações como dispositivos eletrônicos, automação industrial e pesquisa científica, para monitorar e controlar diversas condições físicas e ambientais.

Conforme discutido na seção 3.4, compreender os processos de oxidação dos elementos abordados neste estudo é essencial para o entendimento da funcionalidade dos sensores. Este trabalho dedica-se a investigar detalhadamente o comportamento eletroquímico do hidróxido de amônia, elemento central desta tese.

A oxidação do hidróxido de amônia (NH_4OH) pode ocorrer de forma completa ou parcial, dependendo das condições do processo e do agente oxidante utilizado. A oxidação parcial do NH_4OH resulta na formação de amônia (NH_3) e íons nitrato (NO_2^-), o que envolve a transferência de uma quantidade reduzida de elétrons em comparação com a oxidação completa. [116, 117] No entanto, a oxidação completa do NH_4OH leva à formação de compostos mais estáveis, como o nitrogênio gasoso (N_2) e o ácido nítrico (HNO_3), com a transferência de uma quantidade maior de elétrons. A dificuldade de alcançar a oxidação completa está relacionada à alta energia necessária para romper as ligações de N–H, especialmente devido à estabilidade da molécula de amônia. [117] Isso faz com que a oxidação parcial seja mais comum, resultando em produtos intermediários, como o NO_2^- e a NH_3 , que são menos energéticos do que os produtos finais da oxidação completa. [116]

A oxidação parcial do NH_4OH , que envolve a formação de NO_2^- e NH_3 , pode ocorrer sob condições mais brandas de temperatura e pressão. No entanto, quando o processo de oxidação é impulsionado por condições mais severas, como temperaturas elevadas e

presença de agentes oxidantes mais fortes (como oxigênio ou ozônio), é possível alcançar a **oxidação completa**, com a formação de N_2 e HNO_3 . Este tipo de oxidação é mais eficiente para a produção de compostos como o ácido nítrico, que possui diversas aplicações industriais, incluindo a fabricação de fertilizantes e explosivos. [116]

Como no caso da oxidação do etanol, o uso de catalisadores é fundamental para otimizar a reação de oxidação do NH_4OH . Catalisadores metálicos, como platina (Pt) ou paládio (Pd), podem ser utilizados para facilitar a oxidação, principalmente em meios ácidos ou básicos. No entanto, também é possível utilizar suportes à base de óxidos metálicos, como SnO_2 , CeO_2 e NiO , para melhorar a eficiência da reação, aproveitando as interações metal-suporte (SMSI) que podem aumentar a atividade catalítica. Tais óxidos metálicos podem promover uma maior estabilidade do catalisador e melhorar a conversão do NH_4OH para os produtos desejados. [118, 119]

Em termos de aplicações, a oxidação do NH_4OH tem relevância tanto na indústria química quanto em processos de monitoramento ambiental. A produção de ácido nítrico, por exemplo, tem grande importância na fabricação de fertilizantes, enquanto a oxidação parcial pode ser utilizada na produção de amônia, que é fundamental para diversos processos industriais. Além disso, o estudo da oxidação do NH_4OH também é relevante para a compreensão dos mecanismos de reação em sistemas biológicos e ambientais, onde a liberação de amônia pode ter implicações em questões como a poluição da água e do ar.

Portanto, a busca por catalisadores mais eficientes e por condições de reação otimizadas continua sendo um campo de intensa pesquisa. A exploração de novos materiais e técnicas de catalisação promete melhorar a eficiência dos processos de oxidação do NH_4OH , tanto para a produção de compostos industriais quanto para o desenvolvimento de sensores analíticos, similares aos utilizados para a detecção de etanol, que podem ser aplicados em diversas áreas da ciência e da indústria.

4 Metodologia

A seguir, serão apresentados os processos de síntese das amostras, os parâmetros experimentais, as caracterizações morfológicas e eletroquímicas, bem como a aplicação em sensores, juntamente com suas configurações e as soluções utilizadas em cada processo.

4.1 Síntese de Sb_2O_3 e $Sb_4O_5Cl_2$ por co-precipitação

As amostras aqui apresentadas, Sb_2O_3 e $Sb_4O_5Cl_2$, foram sintetizadas através do método de co-precipitação [120]. Esse método é bastante simples, envolvendo a combinação de sais inorgânicos em uma solução aquosa, seguida pela precipitação com hidróxido. O material precipitado é posteriormente submetido a etapas de descanso, filtração e secagem em estufa ou forno [121, 122, 123].

O processo de produção das amostras foi feito, inicialmente, utilizando uma solução (1) contendo água deionizada (H_2O_{Di}) e NH_3 . Essas soluções foram colocadas em um béquer de 50 mL e resfriadas com a ajuda de gelo até atingir a temperatura desejada de $15^\circ C$. Essa temperatura permite que ocorra a dissociação dos íons da molécula de amônia. Em seguida, na solução resultante, foi adicionado 1 g de Polietilenoglicol (PEG), aguardando-se sua completa solubilização. Para isso, foi feita a agitação manual, utilizando-se um bastão de vidro; esse processo levou cerca de 5 minutos. Posteriormente, o etanol foi incorporado à solução resultante, que foi submetida a uma hora de agitação magnética constante. O etanol está presente na primeira parte da síntese, exercendo uma força de cisalhamento devido à agitação, na tentativa de formação de templos esféricos de PEG.

Após essa etapa inicial, foi preparada uma solução de suspensão de 0,1 g de $SbCl_3$, utilizando dois solventes, água e etanol. Em seguida, essa solução foi introduzida lentamente e de forma controlada, gota a gota, na solução (1), sob agitação contínua. Esse processo de agitação garantiu uma reação gradual e controlada, essencial para a obtenção das amostras desejadas. A solução final foi então mantida em agitação constante por mais uma hora, permitindo que os componentes se estabilizassem e interagissem completamente. Por vezes, esse processo não conseguia manter o tempo determinado em agitação, e constatou-se que, nessas situações, o resultado final era a formação de aglomerados de óxidos, sem estruturas definidas (como na Figura 11).

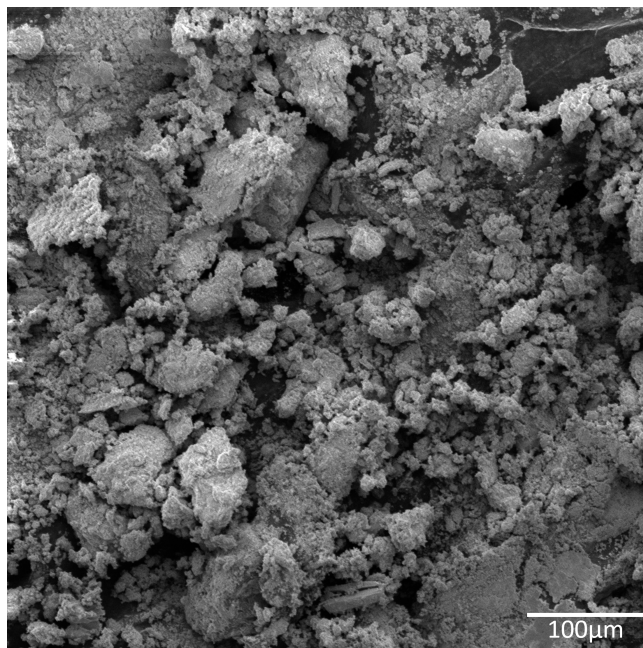


Figura 11 – MEV de sínteses com tempo de agitação de aproximadamente 35 min.

Por fim, o precipitado resultante foi lavado utilizando o método de filtração com papel de filtro Whatman 1004, com poros de 20 – 25 μm , e enxaguado com três rodadas de lavagem, utilizando água, etanol e água, respectivamente. Em seguida, o precipitado foi deixado na estufa por 72 horas à temperatura de 60°C. O resultado final obtido foi um pó branco, que representava as amostras desejadas para análise. O processo completo é ilustrado detalhadamente na Figura 12, destacando cada etapa da síntese.

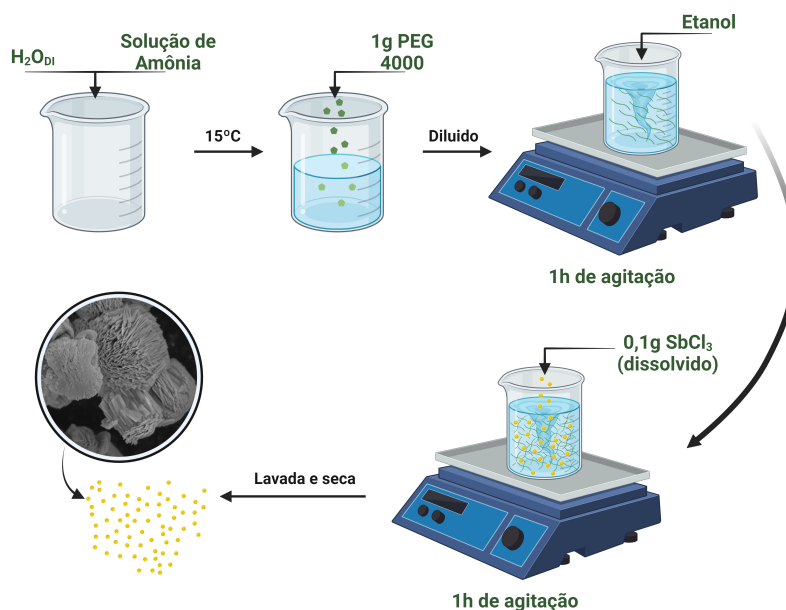


Figura 12 – Síntese de Formação das microestruturas

A síntese descrita acima permitiu a obtenção de um número significativo de 40

conjuntos de amostras. Dentre elas, foi feita a tentativa de formação de templates utilizando PEG (Figura 13). Essa fase da pesquisa não obteve resultados relevantes, mas sugere que, com caracterizações mais avançadas e possivelmente mais tempo de estudo, há a possibilidade de um bom resultado final.

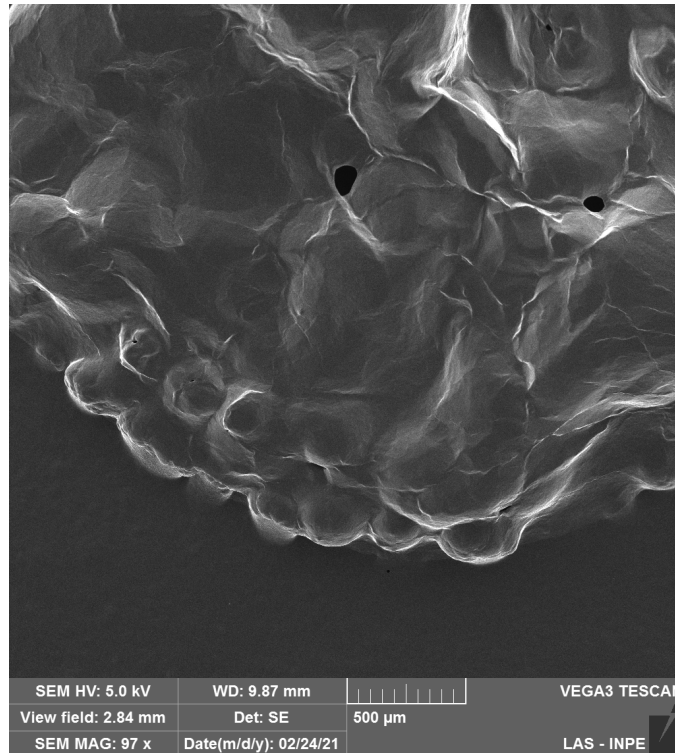


Figura 13 – MEV dos possíveis templates

Outras amostras obtidas foram de óxidos em pó, de cor branca. Essas amostras em pó apresentaram morfologias e fases distintas. Dentre as morfologias obtidas, podemos destacar cinco delas, nas quais as amostras formaram placas, blocos, flores, *cotton-like* e arroz, como mostra a Figura 14. Dessas amostras, três foram obtidas com fases puras de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ monoclinico, e duas destas apresentaram misturas de fases entre $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ monoclinico e Sb_2O_3 ortorrômbico.

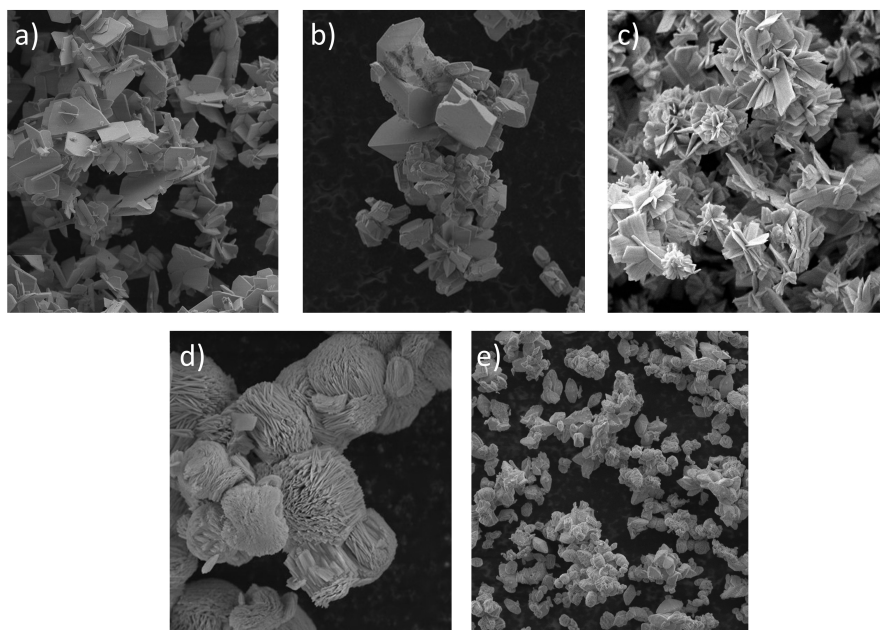


Figura 14 – Morfologias obtidas nas amostras, destacando as formas de a) placas, b) blocos, c) flores, d) *cotton-like* e e) arroz.

Nossos experimentos visaram explorar a influência dos parâmetros de síntese na formação de diferentes morfologias das estruturas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e Sb_2O_3 . Durante o processo, foram realizadas modificações em alguns parâmetros de cada síntese, possibilitando o crescimento de diferentes morfologias. Os parâmetros alterados foram a quantidade de amônia, água e etanol na primeira fase da síntese. Outros parâmetros modificados foram a quantidade de etanol utilizada para dissolver o SbCl_3 e a temperatura, que nestas sínteses foi trabalhada em uma amostra somente. Com essas modificações foi possível obter as morfologias de placas, blocos, flores, arroz e *cotton-like*.

Nas placas, a redução do volume de etanol utilizado, aliada à manutenção da temperatura em torno de 44°C , pode ter influenciado diretamente a cinética de formação das nanoestruturas, resultando em uma morfologia específica. Esse ajuste cuidadoso permitiu explorar o impacto da quantidade de solvente e da temperatura na nucleação e crescimento das partículas, possibilitando o controle sobre sua forma e tamanho.

Já nos blocos, a escolha de utilizar água como solvente para o SbCl_3 , mantendo a mesma quantidade de etanol, introduziu uma nova variável no sistema. A presença de água pode ter afetado as interações entre os íons presentes na solução, influenciando diretamente a morfologia das nanoestruturas e resultando em formas mais compactas e tridimensionais.

Nas flores, a redução do solvente para o SbCl_3 resultou em uma menor solubilidade do precursor. Porém, o aumento da quantidade de etanol na fase inicial tende a diminuir a interação do PEG no sistema, podendo assim ter afetado as ligações das moléculas presentes na solução, influenciando diretamente a morfologia das nanoestruturas e resultando

em uma morfologia diferente das demais.

A morfologia de arroz apresenta um equilíbrio na quantidade dos solventes da primeira etapa — água, amônia e etanol — mantendo-os na mesma proporção, o que aumenta a quantidade total da solução e influencia diretamente a nucleação e crescimento das partículas.

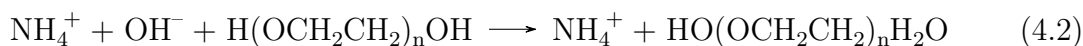
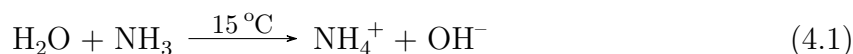
Por fim, no formato *cotton-like*, a redução pela metade na quantidade de amônia e a duplicação na quantidade de etanol representam ajustes significativos nos reagentes utilizados. Essas mudanças podem ter impactado diretamente a química do sistema, influenciando as etapas de nucleação e crescimento das nanoestruturas, resultando em uma morfologia distinta em comparação com as amostras anteriores.

Essas observações estão destacadas na Tabela 2 e mostram a importância de entender e controlar os parâmetros de síntese na produção de nanoestruturas, fornecendo *insights* valiosos para o projeto e otimização de materiais com propriedades específicas. Além disso, os resultados desses experimentos podem abrir caminho para o desenvolvimento de novos materiais com aplicações inovadoras em diversas áreas, como eletrônica, catálise e medicina.

Tabela 2 – Parâmetros da síntese das diferentes estruturas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$

Amostra	H_2O_{Di} (mL)	NH_3 (mL)	Etanol (mL)	Solvente SbCl_3	Temp. ($^\circ\text{C}$)
Placas	5	5	2,5	1 mL de etanol	≈ 44
Blocos	5	5	2,5	2 mL de H_2O_{Di}	-
Flores	5	5	5	0,5 mL de etanol	-
Arroz	5	5	5	2 mL de etanol	-
<i>Cotton-like</i>	5	2,5	5	2 mL de etanol	-

Após considerarmos os diversos parâmetros de síntese e as diferentes morfologias obtidas, é essencial compreender as possíveis reações químicas envolvidas no processo de formação dessas estruturas. Espera-se que as reações possam ser descritas da seguinte maneira:



As reações químicas que ocorrem durante a síntese das nanoestruturas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ desempenham um papel fundamental na determinação de suas características morfológicas

e propriedades. A equação (4.1) descreve a reação entre água (H_2O) e amônia (NH_3), resultando na formação de íons amônio (NH_4^+) e hidroxila (OH^-). Este é um passo inicial crucial, no qual a presença desses íons facilita a formação de ligações específicas que são essenciais para a estruturação das nanoestruturas [124].

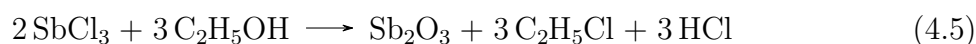
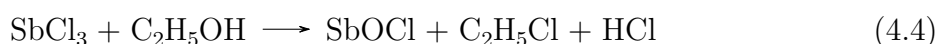
Na equação (4.2), observa-se a interação dos íons amônio e hidroxila com o polietilenoglicol (PEG), uma molécula que desempenha papel fundamental como agente estruturante. Nesta etapa, o PEG atua como uma espécie de "ponte", conectando várias cadeias moleculares e permitindo a formação de uma estrutura organizada. Essa organização molecular é crucial para a obtenção de nanoestruturas com morfologias bem definidas e controladas. Entretanto, o PEG é removido da solução durante a limpeza das amostras [120].

Quando o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) é adicionado à solução, como descrito na equação (4.3), ele desempenha papel importante na estabilização das estruturas formadas. Em vez de desfazer as ligações em pontes já formadas pelo PEG, o etanol provavelmente interage com os íons amônio (NH_4^+) presentes na solução, promovendo a ordenação das cadeias moleculares. Essa interação contribui para a proteção das ligações em pontes durante a agitação e para a ordenação das estruturas, resultando em nanoestruturas mais estáveis e bem definidas [120, 124].

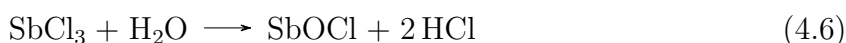
Essas reações e interações químicas são essenciais para o controle preciso das propriedades das nanoestruturas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e para o desenvolvimento de materiais com potenciais aplicações em diversas áreas, incluindo eletrônica, catálise e medicina. O entendimento desses processos químicos é crucial para o avanço na síntese e manipulação de materiais nanoestruturados com propriedades específicas e sob medida para aplicações tecnológicas e científicas.

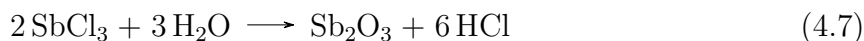
A segunda etapa da síntese ocorre quando o SbCl_3 é adicionado à solução, podendo ocorrer duas reações distintas: uma na qual o SbCl_3 é dissolvido em etanol, e outra na qual é dissolvido em água. TIAN, Q-h. et al. [125] realizou um estudo combinando simulações teóricas usando energia livre de Gibbs das reações e simulações experimentais, investigando a precipitação de compostos de antimônio, envolvendo reações de SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e Sb_2O_3 . Assim, acredita-se que, para esta tese, as reações que correspondem à formação do sal e do óxido metálico podem ser dadas por:

1^a) SbCl_3 + etanol



2^a) SbCl_3 + água





Podemos observar que, ao adicionarmos a solução de SbCl_3 , seja por meio das equações (4.4) a (4.7), conjuntamente com a equação (4.3), ocorre a reação da molécula de H_2O do PEG com o SbOCl , desempenhando o papel de agente limitador do crescimento das estruturas. Essa interação possui implicações significativas na morfologia final das nanoestruturas, influenciando o processo de crescimento e organização das mesmas [120, 126].

As equações químicas apresentadas representam uma hipótese sobre os processos que podem estar ocorrendo durante a síntese das nanoestruturas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Como mencionado anteriormente, essas reações propostas são baseadas em princípios químicos e em observações experimentais prévias em estudos similares [120, 124, 125, 127]. Contudo, é importante ressaltar que a complexidade dos sistemas químicos envolvidos e a interação entre os diferentes reagentes podem resultar em mecanismos de reação mais intrincados e em nuances que não são totalmente compreendidos apenas por meio dessas equações simplificadas. Portanto, investigações adicionais, incluindo análises mais detalhadas e experimentos específicos, são necessárias para uma compreensão completa dos processos químicos subjacentes à formação das nanoestruturas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.

4.2 Técnicas de Caracterização

Nesta seção, serão fornecidas breves explicações sobre as diferentes técnicas de caracterização utilizadas para analisar as amostras sintetizadas neste trabalho, além das especificações dos instrumentos empregados em cada análise, ao final de cada subseção. Serão apresentados os equipamentos utilizados para a caracterização das amostras sintetizadas, classificados da seguinte maneira: caracterização morfológica, na qual serão apresentadas imagens de alta resolução obtidas por FEG-SEM; caracterização por DRX e Raman, mostrando suas fases e cristalinidade; caracterização óptica via FTIR, para detecção de resíduos orgânicos; e, por fim, a caracterização eletroquímica, realizada com o objetivo de analisar as propriedades das amostras sintetizadas.

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O modo mais comum de se obter a morfologia de uma amostra é pelo FEG-SEM, um equipamento para análise estrutural capaz de produzir imagens topográficas com resolução nanométrica (até 1 nm). Além da morfologia, ele permite obter informações sobre composição elementar (via espectroscopia de energia dispersiva - EDS), orientação cristalográfica, distribuição de fases e defeitos superficiais [128]. Este equipamento teve seu

conceito fundamental descrito por Max Knoll e Ernst Ruska em 1931. Dois anos depois, em 1933, Knoll e Ruska construíram o primeiro protótipo operacional de MEV [129].

Na Figura 15a) está representado o modelo pioneiro do MEV descrito por Knoll e Ruska, onde a amostra é inserida em uma extremidade do tubo de vidro, enquanto na extremidade oposta encontra-se o canhão de elétrons. O potencial de aceleração inicial variou entre 500 e 4000 V. Em 1935, Knoll obteve as primeiras imagens da topologia de ferro silício (Figura 15b), publicadas como marco histórico da técnica [130].

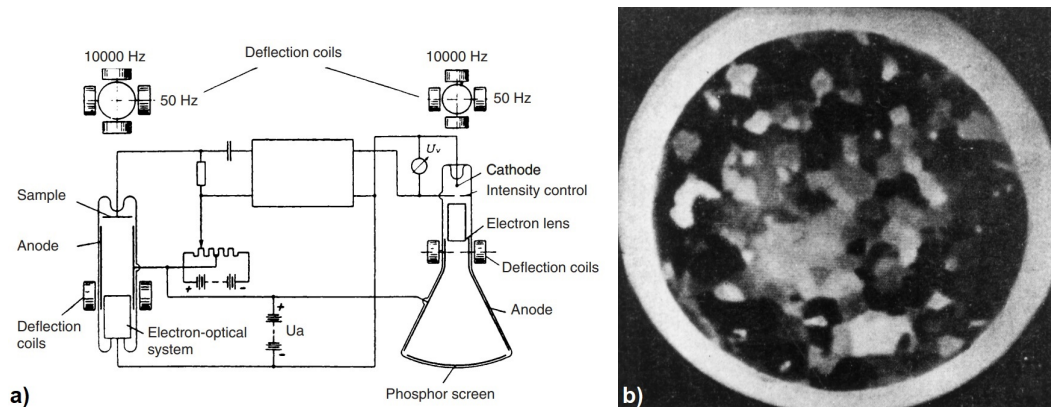


Figura 15 – a) Diagrama do scanner de feixe de elétrons utilizado por Knoll, b) imagem de ferro Si mostrando o contraste, com largura do campo horizontal igual a 50 mm. Imagens retiradas da referência [130].

A evolução do MEV ocorreu de forma incremental: em 1938, von Ardenne introduziu bobinas de varredura eletromagnética; em 1942, os laboratórios RCA desenvolveram o primeiro detector de elétrons secundários; e em 1957, J. David Robertson utilizou a técnica para descrever a estrutura da membrana plasmática. A comercialização em escala ocorreu em 1965 pela *Cambridge Scientific Instrument*, marcando o início da microscopia eletrônica moderna.

O diagrama do MEV pode ser visto na Figura 16 e é formado por uma coluna em alto vácuo, composta por uma fonte de elétrons (canhão de elétrons), pelo ânodo e seus condensadores, por bobinas de varredura e pela objetiva com seu sistema de detectores. Logo abaixo, encontra-se a câmara de amostra, que consiste em uma câmara capaz de fornecer alto vácuo, juntamente com a bomba de vácuo.

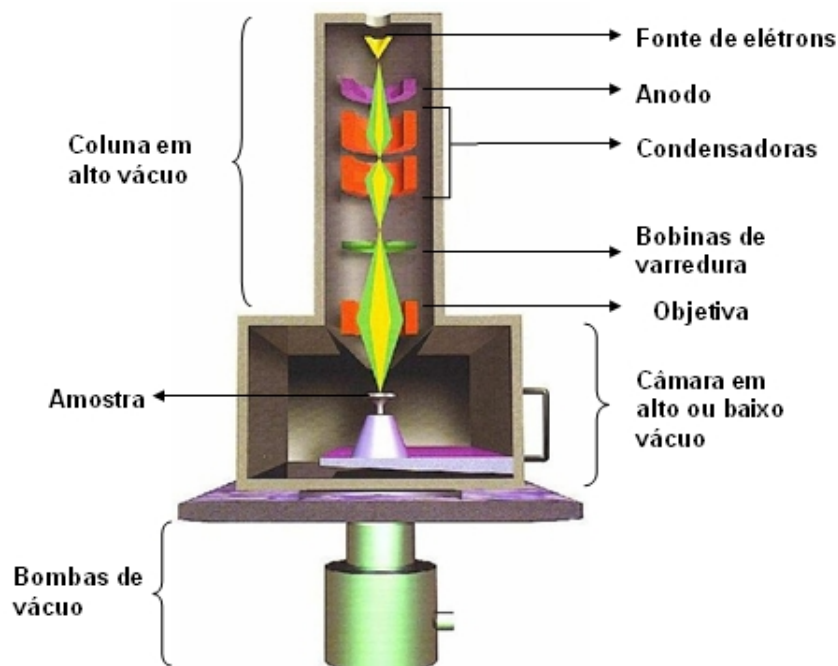


Figura 16 – Diagrama das partes do MEV

O princípio de funcionamento deste equipamento é a utilização de um feixe de elétrons focalizado na superfície da amostra. Este feixe geralmente é gerado por um filamento de tungstênio (W) mediante a aplicação de um potencial que pode variar de 1 a 40 kV, produzido pela tensão criada entre o filamento e o ânodo. Guiado por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe interage com a amostra varrendo ponto a ponto sua superfície. Ao tocá-la, parte dos elétrons se difunde, liberando ondas eletromagnéticas e elétrons que serão coletados pelos detectores para transmitir o sinal em forma de imagem. A resolução dessa imagem está diretamente ligada à quantidade de energia que as partículas e raios possuem ao chocar-se com o detector. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para a obtenção da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados, este último com maior energia. A técnica de microscopia é um dos pilares das caracterizações de variados tipos de amostras; este equipamento fornece uma variedade de informações, desde a composição elementar até defeitos de superfície.

Neste trabalho, as imagens das estruturas crescidas foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM) TESCAN modelo MIRA 3, instalado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), no Departamento de Materiais e Sensores, em colaboração com o professor pesquisador Dr. Maurício Ribeiro Baldan, e pelo equipamento FEI TECNAI G2-F20 HRTEM do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Todas as imagens foram obtidas utilizando-se um detector de elétrons secundários e tensões de aceleração entre 5 e 10 kV.

4.2.2 Difração de Raio X (DRX)

O físico Phillip Lenard publicou seu trabalho sobre raios catódicos no final do século XIX, iniciando assim uma série de estudos sobre o DRX. Em meados de 1895, Wilhelm Conrad Röntgen iniciou seus estudos com radiações; em um deles, visualizou uma folha de papel brilhando no escuro no momento em que se aproximou de um tubo de raio catódico. Após esse acontecimento, Röntgen observou os ossos de sua mão e denominou esses raios de Raios X [131, 132].

Um dos experimentos de difração mais conhecidos é o de Von Laue, em 1912, quando Laue fez passar um feixe de raios X por uma amostra monocristalina e pôs um filme fotográfico após a amostra, sugerindo que os átomos poderiam difratar os raios X, formando uma franja de difração. Assim, Laue revelou que existiam pontos sensibilizados ocasionados pelos raios X difratados [133].

Já em 1913, o físico Sir William Henry Bragg publicou seu primeiro trabalho sobre uma equação que previa os ângulos correspondentes aos picos de intensidade máxima da difração. Nos dias atuais, essa lei é conhecida como Lei de Bragg e é dada pela Equação 4.8.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.8)$$

onde, d é a distância entre planos cristalinos adjacentes no cristal, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é o número inteiro (a ordem de difração) e θ é o ângulo de incidência (ângulo de Bragg). Temos, então, que o lado direito da equação é a diferença entre os trajetos percorridos pelas ondas que se espalham nas posições P e Q, como pode ser visto na Figura 17.

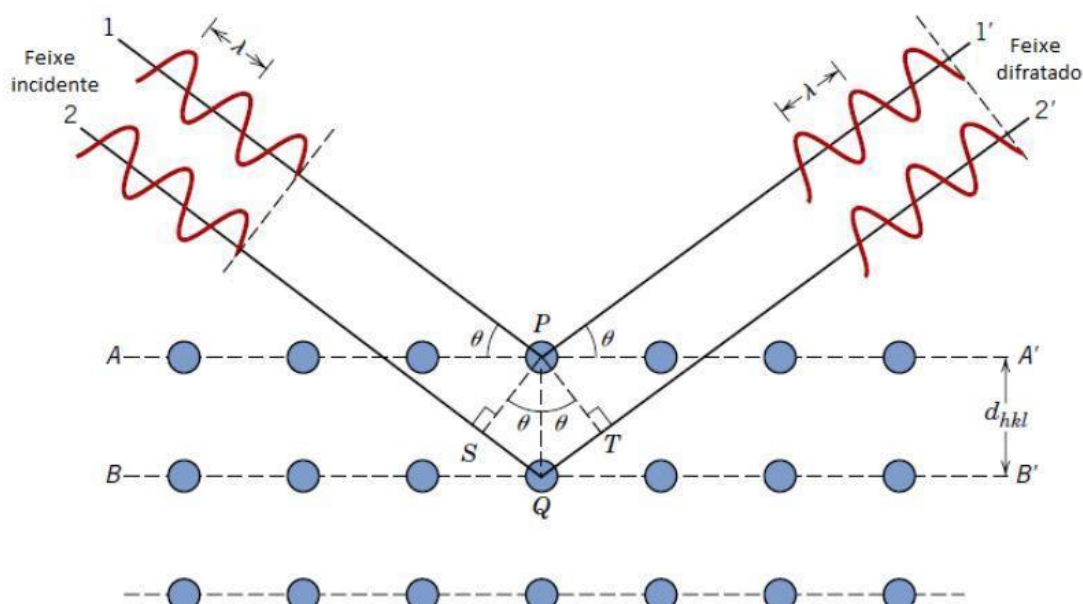


Figura 17 – Difração de Raio X. Adaptado da referência [134]

Esta técnica é conhecida como não destrutiva e é capaz de analisar uma ampla gama de materiais, como minerais, polímeros, cerâmicas, semicondutores e compostos orgânicos. Seu princípio de funcionamento é relativamente simples. Um feixe de radiação é direcionado para a amostra e é acoplado a um colimador, cuja função é focar o feixe para melhor definição. Quando o feixe atinge a amostra, ocorre a difração dos raios, os quais são então detectados pelo detector, que capta a intensidade do sinal em relação ao ângulo de difração (2θ), representado por picos. Esses picos correspondem aos planos atômicos da estrutura cristalina do material.

Esses planos atômicos são constituídos por uma rede tridimensional descrita por uma célula unitária, cujos parâmetros de rede (a , b e c são os comprimentos das três arestas, e α , β e γ são os ângulos entre os eixos) definem precisamente a geometria dessa célula. Essa combinação pode gerar sete diferentes sistemas cristalinos conhecidos como: cúbico, hexagonal, tetragonal, romboédrico, ortorrômbico, monoclinico e triclinico, como pode ser visto na Figura 18.

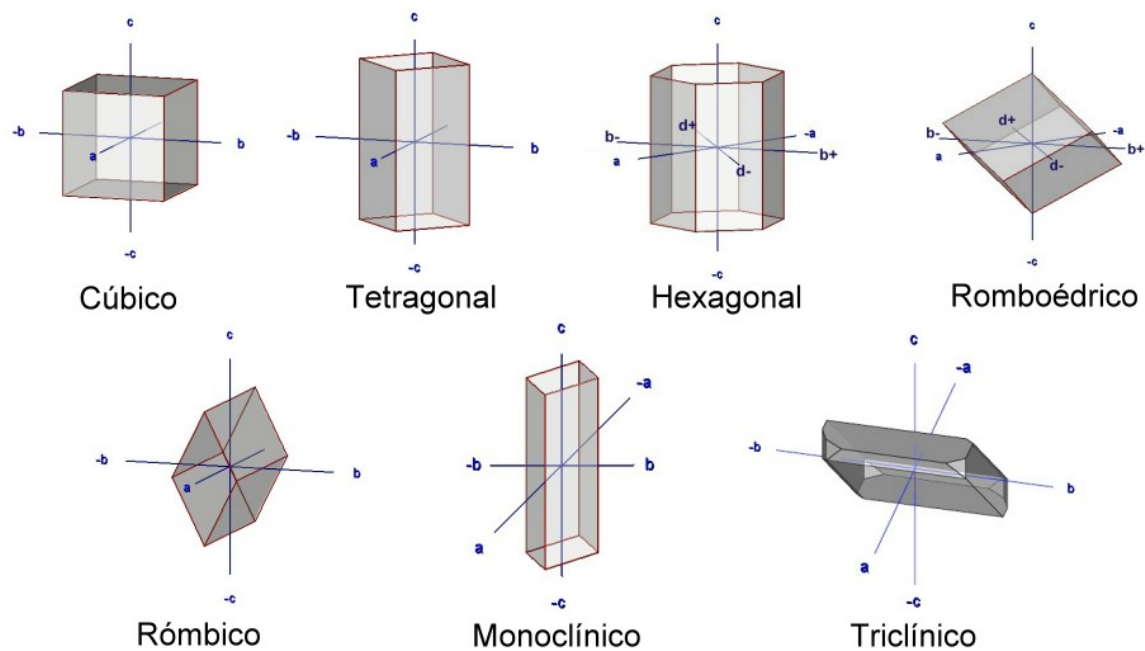


Figura 18 – Diferentes sistemas cristalinos. Adaptado da referência [134]

Na caracterização por meio de Difração de Raios X (DRX), foi empregado o equipamento Philips X'Pert MRD, com geometria Bragg-Brentano, localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), no Departamento de Materiais e Sensores, em colaboração com o professor e pesquisador Dr. Maurício Ribeiro Baldan. Utilizou-se radiação $\text{Cu K}\alpha$ com $\lambda = 1,505 \text{ \AA}$, a uma potência de 40 kV e corrente de 40 mA. O intervalo de análise foi de $10\text{-}65^\circ$, com um passo de $2^\circ/\text{min}$.

4.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica utilizada para identificar e caracterizar a estrutura de moléculas e compostos. Essa técnica envolve a descrição do espalhamento inelástico da luz pela matéria, permitindo a análise estrutural de compostos. O fenômeno do espalhamento da luz que deu origem à espectroscopia Raman foi observado em 1928 por C. V. Raman. Ele fez contribuições significativas para a predição teórica desse efeito, trabalhando de forma independente e experimentando com uma variedade de materiais.

Nesta técnica, os fótons de radiação incidem na amostra, causando dois tipos de espalhamento: o espalhamento elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh, e o espalhamento inelástico, conhecido como espalhamento Raman. No caso do espalhamento Raman, ocorre a emissão de fótons com energia maior ou menor que a inicial, sendo essa variação de energia relacionada às vibrações dos átomos. A frequência dessas vibrações permite a identificação das ligações entre os átomos e sua geometria molecular. Na Figura 19, são apresentados exemplos de modos de vibração de alguns grupos, como C_{3v} , T_d e O_h , conforme publicado por S. Kogikoski Jr. et al. [135].

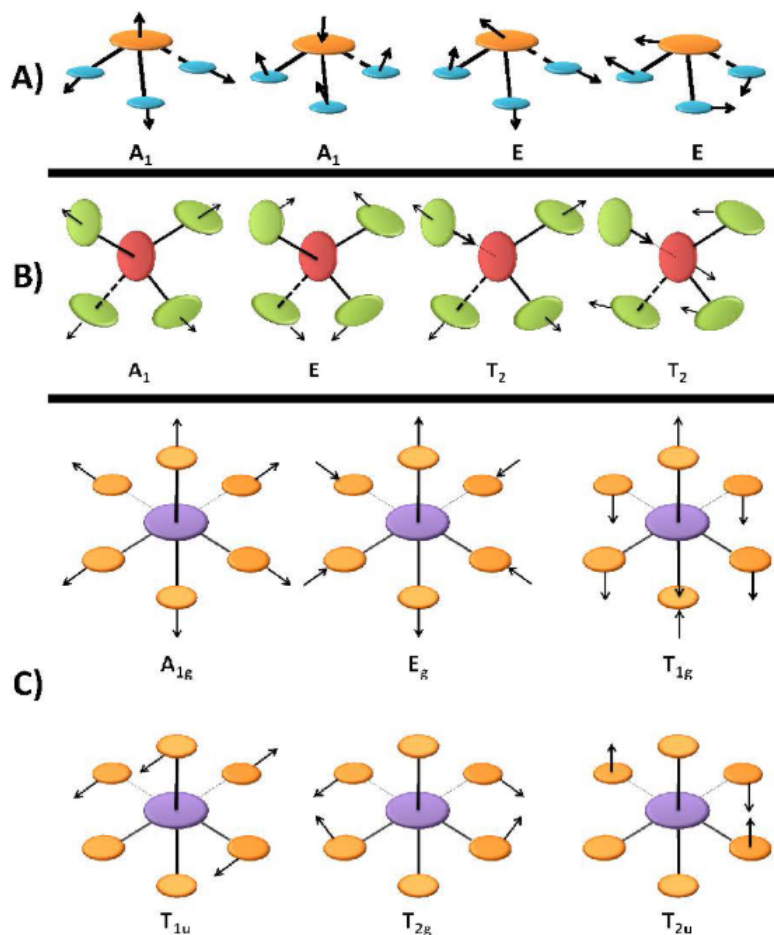


Figura 19 – Modos normais de vibração dos grupos de ponto A) C_{3v} , B) T_d e C) O_h . Adaptado da referência [135]

Para entendermos como é formado o espectro, podemos observar a Figura 20, onde é apresentado o diagrama esquemático da técnica Raman. Nesta técnica, um laser de argônio é utilizado para excitar os elétrons, fornecendo a máxima potência para o sistema. Um segundo laser é instalado e alinhado de forma a maximizar a ação do laser nos comprimentos de onda sintonizáveis na faixa de λ desejada. Em seguida, o feixe passa por um filtro holográfico passa-faixa, que elimina a luz indesejada e transmite apenas o comprimento de onda desejado.

Após essa etapa, o feixe é redirecionado por dois espelhos, P1 e P2, e passa por um filtro espacial antes de ser direcionado para a amostra. O feixe de luz monocromática incide na superfície do material, onde uma pequena porção da luz experimenta espalhamento inelástico e é refletida com uma frequência distinta da onda incidente. Este é o sinal Raman, que é coletado a 90° , utilizando-se filtros de rejeição do tipo "notch". Estes filtros eliminam a luz Rayleigh espalhada e transmitem o sinal Raman para o espectrógrafo para dispersão. A luz dispersada pelo espectrógrafo é detectada por um CCD "Deep Depletion" refrigerado por nitrogênio líquido, que envia o sinal coletado para o controlador e, em seguida, para o computador.

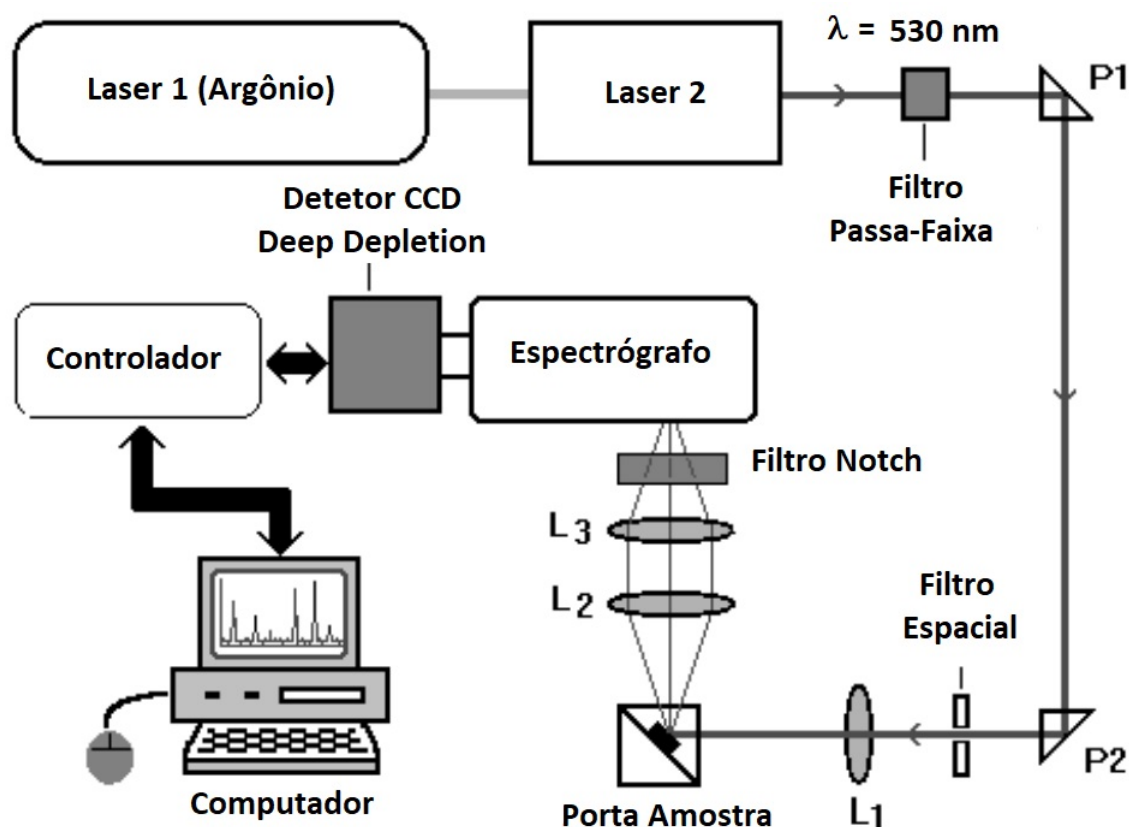


Figura 20 – Diagrama esquemático do Raman. Adaptado da referência [136]

Na caracterização via Raman, foi utilizado o espectrômetro modelo LabRAM HR Evolution, com uma resolução espectral de 2 cm^{-1} , utilizando um laser de Ar^+ ($\lambda =$

514,5 nm), operando em temperatura ambiente ($\approx 24^\circ\text{C}$) com uma potência de 10 mW, no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), no Departamento de Materiais e Sensores, em colaboração com o professor e pesquisador Dr. Maurício Ribeiro Baldan.

4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

No ano de 1880, o físico norte-americano Albert Michelson, deu início à montagem do primeiro interferômetro, como pode ser visto na Figura 21, podemos ver esquema deste interferômetro, temos uma fonte F que emite uma radiação que atinge um divisor de feixe (DF) colocado em um ângulo de 45° , logo em seguida percorre um caminho composto de espelhos (E , E_M e E_F) e atingido atinge o detector D.

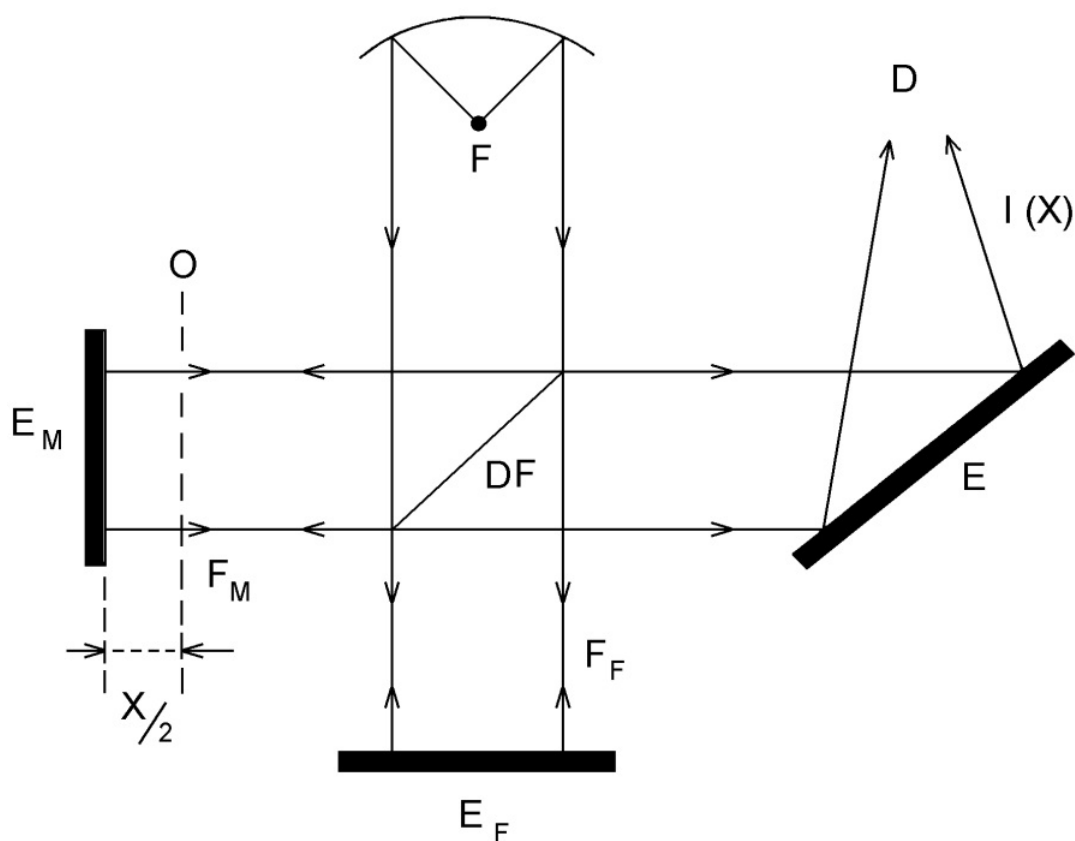


Figura 21 – Diagrama de um interferômetro de Michelson. Adaptado da referência [137].

A técnica de espectroscopia de infravermelho se baseia na obtenção de um espectro de infravermelho de absorção ou de emissão de matéria sólida, líquida ou gasosa, fazendo assim, com que seja identificado os componentes na amostra. Para esta identificação é feita a análise das ligações químicas de todas substâncias que compõem a amostra. Como cada substância emite uma frequência específica de vibração, podemos então identificá-las. Alguns modos de vibração são conhecidos, sendo eles: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção (twist), balanço (wag) e rotação. Os resultados dessa análise

são apresentados como espectros de absorvância ou transmitância (%) em função do número de ondas. [137]

A implementação da transformada de Fourier se deu em meados de 1950 quando o astrofísico Peter Fellgett mediu os espectros emitidos por corpos celestiais. Após uma década, com a modernização da área computacional, a espectroscopia de infravermelho foi juntamente com algoritmos, foi desenvolvida a técnica chamada FTIR. Com um sistema que conta com o acoplamento de um novo sistema mais moderno, como apresentado na Figura 22, onde uma radiação emitida da fonte F, percorrendo um caminho composto de espelhos (E , E_M e E_F) e um divisor de feixe (DF) colocado em um ângulo de 45° dentro do interferômetro, que tem o papel de modular o feixe, logo em seguida passa pela amostra e passa por espelhos (E_7 , E_8 , E_9 e E_{10}) chegando assim pelo detector (D).

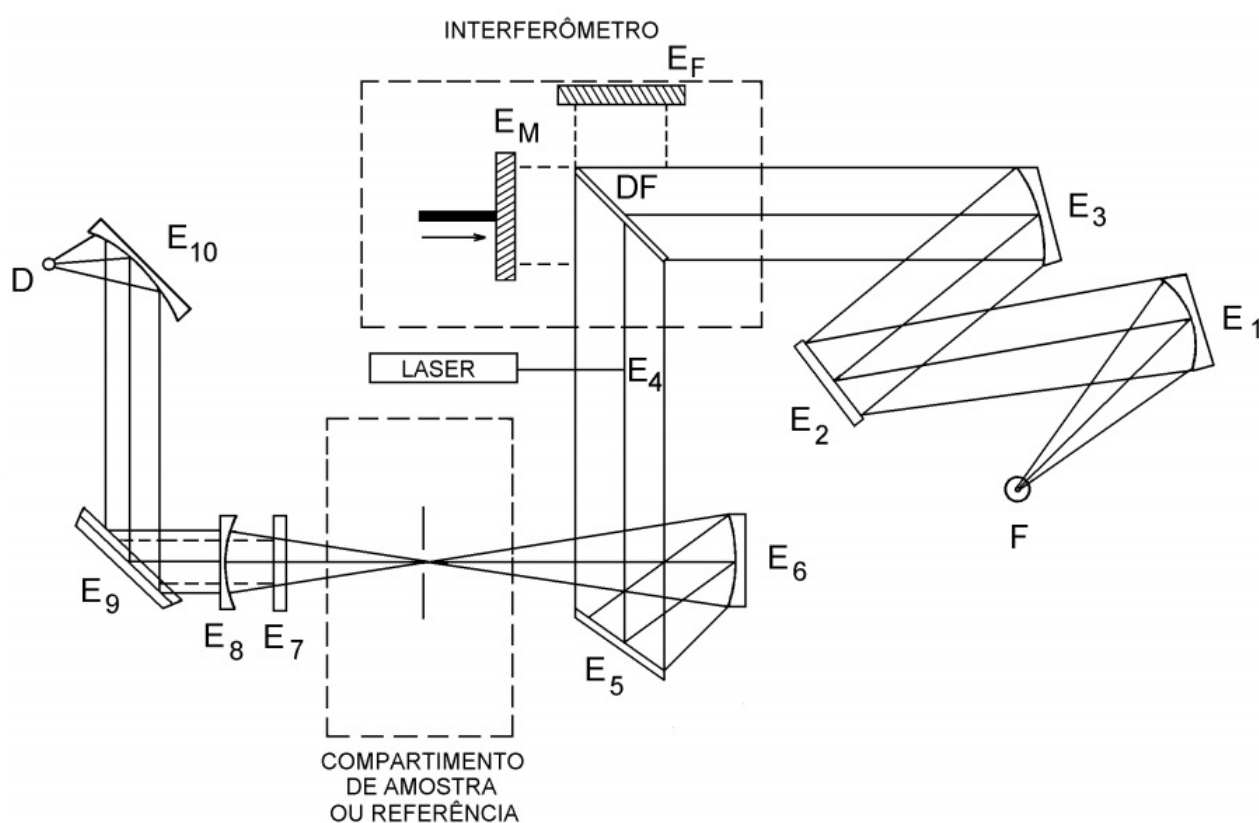


Figura 22 – Diagrama de um FTIR.

Na caracterização via FTIR, foi utilizado o equipamento Spectrum 100 Perkin Elmer no Spectrum 100 Perkin Elmer, em colaboração com os professores Dr. Rogério Pinto Mota e Dr. Konstantin Georgiev Kostov.

4.3 Caracterizações eletroquímicas

4.3.1 Preparação do Eletrodo de Trabalho

Nesta seção, discorreremos sobre o processo meticuloso de preparação do eletrodo de trabalho, que envolve diversas etapas cuidadosamente executadas para assegurar a qualidade e uniformidade da superfície.

Inicialmente, a superfície do *Carbono Vítreo* (CV) foi submetida a um processo de polimento utilizando uma pasta de alumina ($0,05 \mu\text{m}$) e água deionizada. Este procedimento desempenhou um papel crucial na remoção de quaisquer irregularidades e impurezas, resultando em uma superfície lisa e uniforme, propícia para a aplicação subsequente do material, como mostra a Figura 23 a).

Posteriormente, uma fina camada do material foi meticulosamente aplicada na superfície espelhada do eletrodo de CV. Isso foi realizado pipetando quantidades adequadas de uma suspensão do material em álcool isopropílico, mantendo uma proporção de massa de 3:1. A aplicação cuidadosa dessa suspensão assegurou uma distribuição uniforme do material sobre toda a superfície do eletrodo.

Em seguida, o eletrodo foi deixado secar naturalmente à temperatura ambiente ($\approx 24^\circ\text{C}$). Este procedimento permitiu que o álcool isopropílico evaporasse gradualmente, deixando para trás uma camada uniforme do material sobre a superfície do eletrodo, como mostrado na Figura 23 b). A carga estimada do material sobre a superfície do eletrodo foi estimada como sendo de $83,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Esta medida foi crucial para garantir a consistência na quantidade de material aplicada em diferentes experimentos.

Todas estas etapas de preparação foram executadas com precisão e cuidado, visando assegurar a reprodutibilidade dos resultados e a eficiência do eletrodo de trabalho durante as análises eletroquímicas conduzidas neste estudo. Uma solução aquosa de $0,1 \text{ mol/L}$ de NaCl foi usada como eletrólito de suporte. Um fluxo constante de N_2 foi mantido na célula durante toda a medida para evitar a dissolução de oxigênio atmosférico.

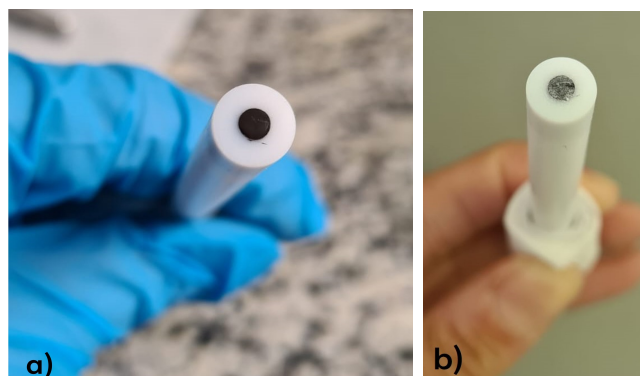


Figura 23 – Superfície do eletrodo de carbono vítreo a) limpa e b) com deposição do material.

4.3.2 Célula Eletrolítica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, como é mostrado na Figura 24.

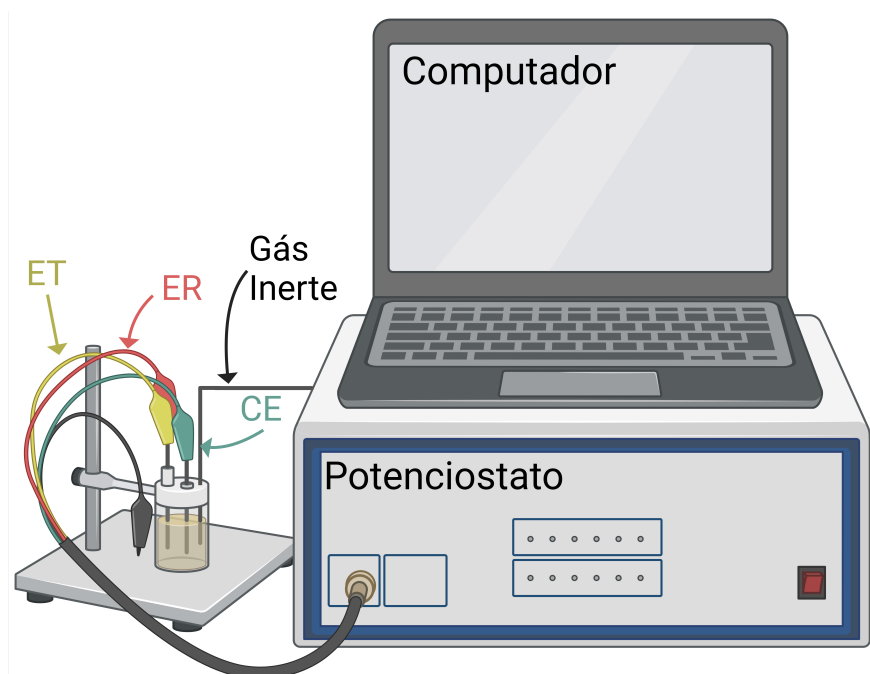


Figura 24 – Aparatos utilizados em medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria.

Neste sistema, composto por um computador, um potenciostato e uma célula eletroquímica, utilizou-se um potenciostato da marca *Princeton Applied Research*, modelo PAR 283, controlado pelo software Power Suite. Esse equipamento é empregado para controlar a corrente e a tensão aplicadas entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

A célula eletroquímica utilizada é equipada com um eletrodo de referência de Ag/AgCl (NaCl saturado) da marca Sigma-Aldrich. O eletrodo de trabalho consiste em um eletrodo de carbono vítreo depositado, conforme explicado anteriormente. O contraeletrodo é constituído por um fio espiral de ouro (Au), como ilustrado na Figura 25. Para evitar interferências causadas pelo excesso de O_2 na solução, antes de realizar as medidas, as soluções foram purgadas com um gás inerte por cerca de 20 minutos. Para impedir que o O_2 retornasse à solução, o borbulhador foi mantido acima da superfície do líquido durante o processo, evitando assim perturbações mecânicas [138].



Figura 25 – Célula eletroquímica, contraeletrodo e eletrodo de referência.

4.3.3 Medidas eletroquímicas e Sensor de HA

As medidas eletroquímicas e a aplicação em sensores utilizaram uma célula eletroquímica de três eletrodos, previamente descrita na seção 4.3.2. O sistema foi controlado por um potenciostato/galvanostato modelo PAR 283 da marca *Princeton Applied Research* (Figura 26). Esse equipamento foi gerenciado pelo software *Power Suite*, que possibilitou a configuração e a execução dos experimentos eletroquímicos.



Figura 26 – Equipamento para medidas eletroquímicas e de sensoriamento.

O potenciostato/galvanostato PAR 283 é um equipamento robusto e amplamente utilizado em estudos eletroquímicos devido à sua precisão e versatilidade. O software *Power Suite* oferece uma interface intuitiva que facilita o controle dos parâmetros experimentais e a aquisição dos dados.

O sistema foi montado conforme descrito na seção 4.3.2, assegurando que todos os eletrodos (de trabalho, de referência e contraeletrodo) estivessem corretamente posicionados e conectados. A solução eletrolítica de 0,1 M de NaCl foi preparada e adicionada à célula. Após toda a montagem física do equipamento, o computador foi ligado e, por meio do software *Power Suite*, foram configuradas todas as medidas, tais como a faixa de potencial, que, para medidas de voltametria cíclica, variou de 0 até 1,6 V, enquanto, para cronoamperometria, o potencial foi fixado em 1,4 V. A taxa de varredura variou entre 50 e 200 mV/s, em intervalos de tempo fixos, que neste trabalho variaram de 0 até 1800 s. Além desses parâmetros de controle das medidas, para a obtenção da curva de calibração do sensor amperométrico, utilizou-se uma solução de HA em diferentes concentrações, que variaram de 0 até 177 mM.

Na caracterização eletroquímica, foi utilizado o potenciostato/galvanostato modelo PAR 283 da marca *Princeton Applied Research*. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente ($\approx 24^\circ\text{C}$), no Departamento de Química e Energia (DQE), em colaboração com os professores e pesquisadores Dr. Roberto Zenhei Nakazato e Dr. Ronaldo Spezia Nunes.

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese de diferentes microestruturas por meio do método de co-precipitação, bem como a caracterização dessas microestruturas. As análises incluem microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e caracterizações eletroquímicas. Além disso, será explorada a aplicação dessas estruturas como sensores. As discussões serão focadas nas amostras sintetizadas, detalhadas na Seção 4.1, e caracterizadas pelos métodos descritos na Seção 4.2. Este capítulo está estruturado em três seções principais: inicialmente, apresenta-se a caracterização das cinco amostras (placas, blocos, flores, arroz e cotton-like), com ênfase em suas propriedades morfológicas e estruturais; em seguida, são analisadas as propriedades eletroquímicas das amostras, visando compreender seu comportamento em diferentes condições; por fim, é apresentada a aplicação da amostra com morfologia cotton-like para sensoriamento, demonstrando seu potencial em dispositivos sensores. Ao longo deste capítulo, serão exploradas as relações entre as condições de síntese, as características das microestruturas e suas propriedades, buscando fornecer um entendimento abrangente do potencial desses materiais em diversas aplicações tecnológicas.

5.1 Crescimento das micropartículas

5.1.1 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM)

Neste capítulo, serão apresentadas as análises detalhadas de cinco diferentes morfologias de materiais sintetizados utilizando o método de co-precipitação. Através do controle das condições experimentais, como as proporções de reagentes e a temperatura, foram obtidas diferentes estruturas: placas, blocos, flores, arroz e a morfologia *cotton-like*. Cada uma dessas formas possui características distintas que podem influenciar diretamente suas propriedades físico-químicas e potenciais aplicações.

A seguir, serão discutidas as características morfológicas e estruturais de cada uma dessas cinco formas sintetizadas, com ênfase nas diferenças observadas e nas possíveis implicações para suas futuras aplicações em diversas áreas, como catálise, armazenamento de energia e nanomateriais.

As placas (Figura 27) foram sintetizadas utilizando uma solução composta por água, amônia e etanol nas proporções volumétricas de 1:1:0,5, mantendo-se uma temperatura constante de aproximadamente 44°C durante todo o processo de síntese. As imagens

de FEG-SEM apresentadas na Figura 27 revelam que a estrutura resultante possui morfologias características de placas. Ambas as micrografias exibem fissuras nas superfícies das estruturas, como indicado pelas flechas vermelhas, sugerindo que algumas das placas possam ser ocas. Esse efeito pode ser atribuído à presença de PEG (polietilenoglicol) na solução, cujas cadeias macromoleculares podem ter interferido no crescimento uniforme das estruturas sólidas, favorecendo a formação de cavidades internas.

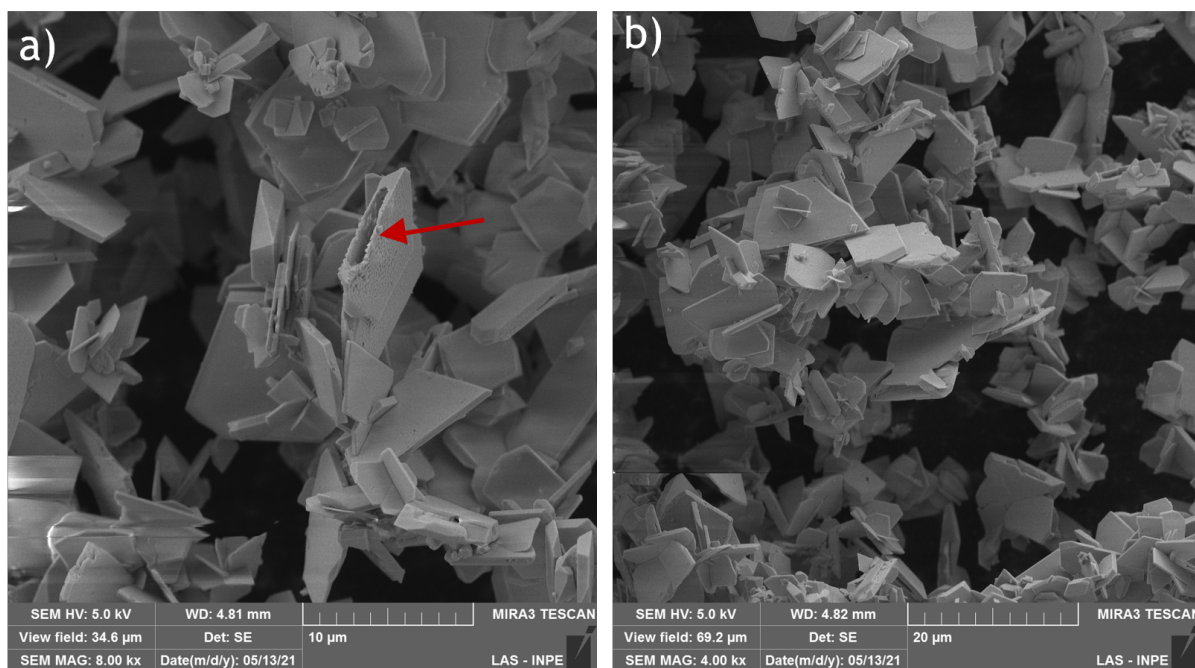


Figura 27 – Micrografias de FEG-SEM das placas sintetizadas, mostrando fissuras nas superfícies

Na imagem, observa-se que as placas apresentam variação no tamanho e na espessura. Conforme mostrado na Figura 28, os dados obtidos com o auxílio do software ImageJ [139] indicam que a largura das arestas das placas varia entre 2 e 10 μm , sendo que a maior parte das amostras apresenta uma largura média de $5,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Em relação à espessura, esta varia de 0,1 μm a 0,8 μm , com a maioria das placas apresentando uma espessura média de $0,34 \pm 0,01 \mu\text{m}$.

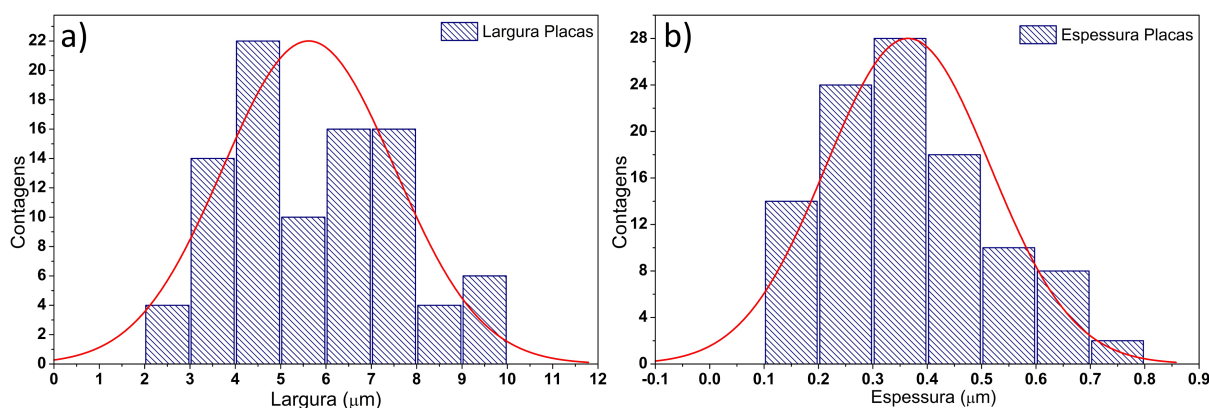


Figura 28 – Histograma com a distribuição a) da largura e b) espessura das placas. Verifica-se a largura média em $4,5 \mu\text{m}$ e espessura média de $0,35 \mu\text{m}$.

Este tipo de morfologia tem sido amplamente relatado na literatura. Por exemplo, Zhou et al. [16] observaram que o aumento da concentração de NaOH durante a síntese favorecia o crescimento de morfologias do tipo *rhombic-plate*. A adição de NaOH torna a solução mais básica, o que interfere nas cadeias de PEG, uma vez que a ligação entre essas cadeias ocorre por meio da formação de pontes de hidrogênio, controlando, assim, o tamanho das estruturas [140]. Além disso, o crescimento das placas pode ser influenciado pela aplicação de temperatura, que provoca a evaporação parcial da amônia e do cloreto de etila, tornando a solução mais alcalina [15]. Podemos dizer que o mesmo acontece aqui, sabendo que a amônia tem ponto de ebulição à 33° [141]. A utilização de PEG e o controle adequado da temperatura durante a síntese são fundamentais para evitar a aglomeração das partículas.

Na síntese de microestruturas de placas, o PEG atua como agente estruturante, desempenhando um papel crucial no controle da morfologia final das partículas. A formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias de PEG e os íons presentes na solução (NH_4^+ e OH^-) limita o crescimento das partículas, resultando em morfologias como as observadas nas estruturas tipo placas. Além disso, a interação do etanol com SbCl_3 regula o equilíbrio das reações, promovendo a formação de HCl e $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, o que, em conjunto com a temperatura aplicada, favorece o crescimento anisotrópico das estruturas.

A morfologia subsequente sintetizada foi a de blocos (Figura 29), obtida utilizando a proporção volumétrica de água, amônia e etanol de 1:1:0,5. No entanto, ao contrário da síntese das placas, nesta etapa não foi aplicado controle de temperatura, e o solvente utilizado para dissolver SbCl_3 foi água deionizada.

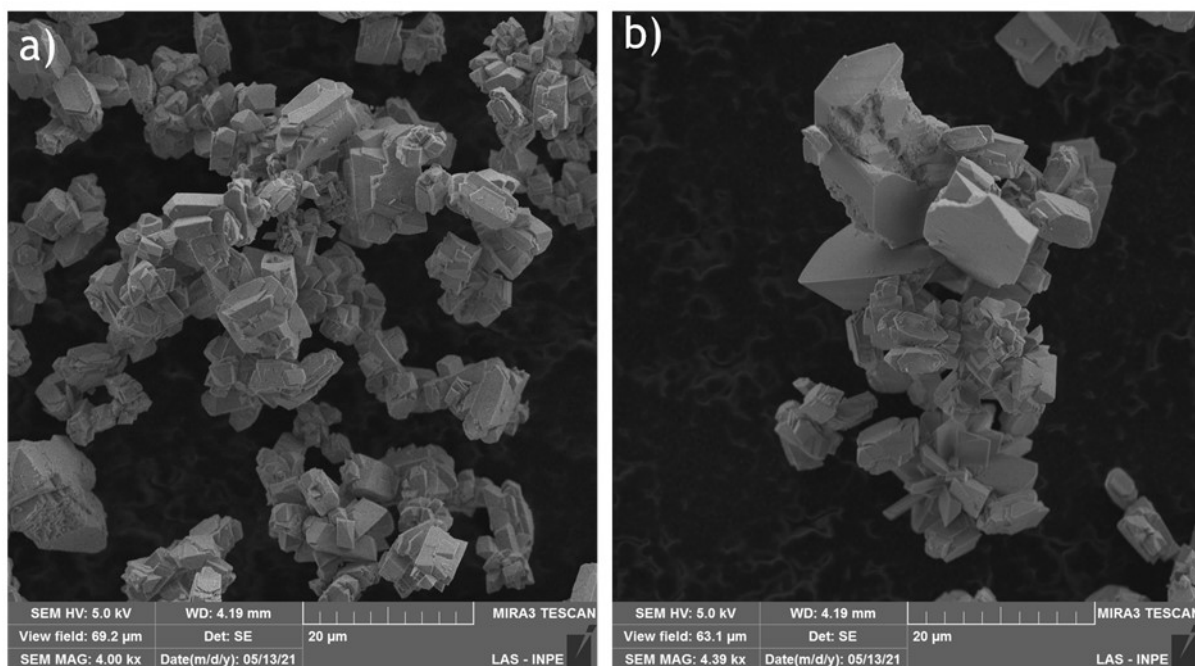


Figura 29 – Micrografias dos blocos

De acordo com a Figura 30, obtida com o auxílio do software ImageJ [139], foi possível medir nas imagens de FEG-SEM, apresentadas na Figura 29, a largura e o comprimento das amostras. Com isso, podemos observar que esta estrutura tem morfologias de blocos com largura entre 0 e 3 μm , com largura efetiva de cerca de $(1,42 \pm 0,05) \mu\text{m}$ e comprimento entre 1 a 7 μm , com comprimento efetivo de cerca de $(4,7 \pm 0,3) \mu\text{m}$. Ao contrário das amostras em formato de placas, essas estruturas são maciças e apresentam crescimento não uniforme [14].

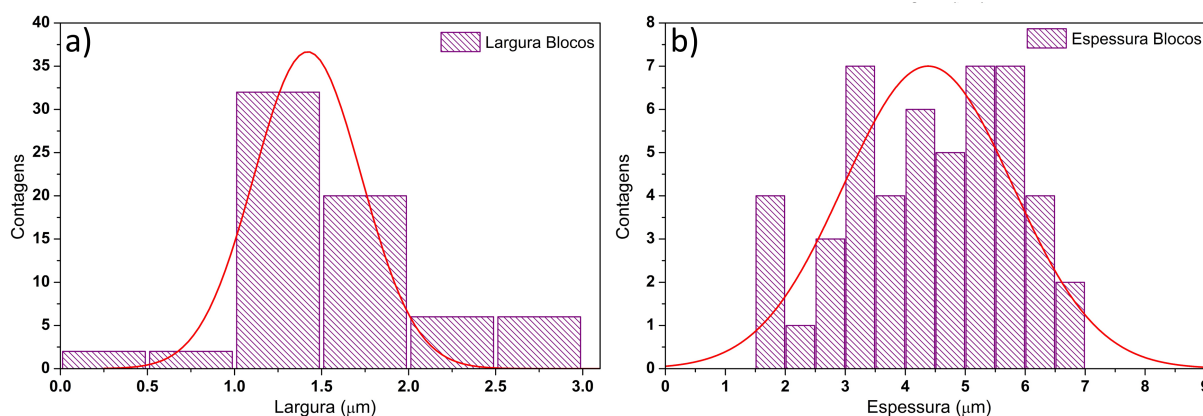


Figura 30 – Histograma com a distribuição a) da largura e b) comprimento dos blocos. Verifica-se a largura média em 1,42 μm e espessura média de 4,67 μm .

A formação dos blocos é principalmente atribuída à ausência de controle de temperatura e ao uso de água como solvente principal para o SbCl_3 . A maior quantidade de água, em comparação ao etanol, não apenas reduz a interação entre as cadeias de PEG e

os compostos em solução, limitando seu efeito estruturante, mas também eleva o pH da solução, o que influencia diretamente a morfologia das estruturas formadas. O aumento do pH favorece a nucleação de estruturas mais compactas e tridimensionais, como os blocos, ao mesmo tempo em que a água facilita a dissolução e reprecipitação dos compostos, resultando em formas mais densas e menos anisotrópicas.

A formação dos blocos pode ser explicada pela interação entre a água e o PEG, que, ao reduzir a estrutura das cadeias de PEG, permite um crescimento mais livre e tridimensional. A predominância de água no sistema, em comparação ao etanol, favorece esse comportamento ao diminuir a interação entre as cadeias de PEG e os compostos em solução, o que limita seu efeito estruturante. Como resultado, o crescimento das partículas é menos restrito, favorecendo a formação de estruturas mais compactas e tridimensionais, como os blocos. Além disso, a presença de água altera o pH da solução, o que também afeta a morfologia das estruturas, favorecendo a nucleação de formas mais densas e menos anisotrópicas.

Por outro lado, nas placas, a interação do PEG com a solução é mais pronunciada, o que restringe o crescimento das partículas a um único plano, resultando em uma estrutura mais anisotrópica. Assim, embora a presença de água limite a ação do PEG, este ainda desempenha um papel crucial no controle do crescimento e na definição da morfologia final das estruturas, mesmo que de maneira mais sutil. Essa dinâmica reflete a forte interação entre o PEG e a água, que encurta as cadeias do PEG e limita seu efeito estruturante, mas não elimina completamente sua capacidade de controlar a morfologia [140].

Outra morfologia observada nos ensaios foi a estrutura tipo *cotton-like*, mostrada na Figura 31. Esta amostra foi sintetizada utilizando a proporção volumétrica de água, amônia e etanol de 1:0,5:1. O diferencial desta síntese em relação às demais reside na ausência de controle de temperatura durante o processo, além do fato de o solvente utilizado para dissolver o SbCl_3 ter sido 2 mL de etanol.

A imagem de MEV na Figura 27 revela as estruturas tipo *cotton-like*. Embora a estrutura apresente uma forma esférica, distingue-se pela aparência de cerdas finas, característica única dessa morfologia. A combinação das dimensões nanométricas das pétalas com a presença de espaços vazios contribui para o aumento da área superficial das estruturas *cotton-like*, o que as torna particularmente vantajosas para diversas aplicações, especialmente aquelas que demandam uma área de superfície elevada

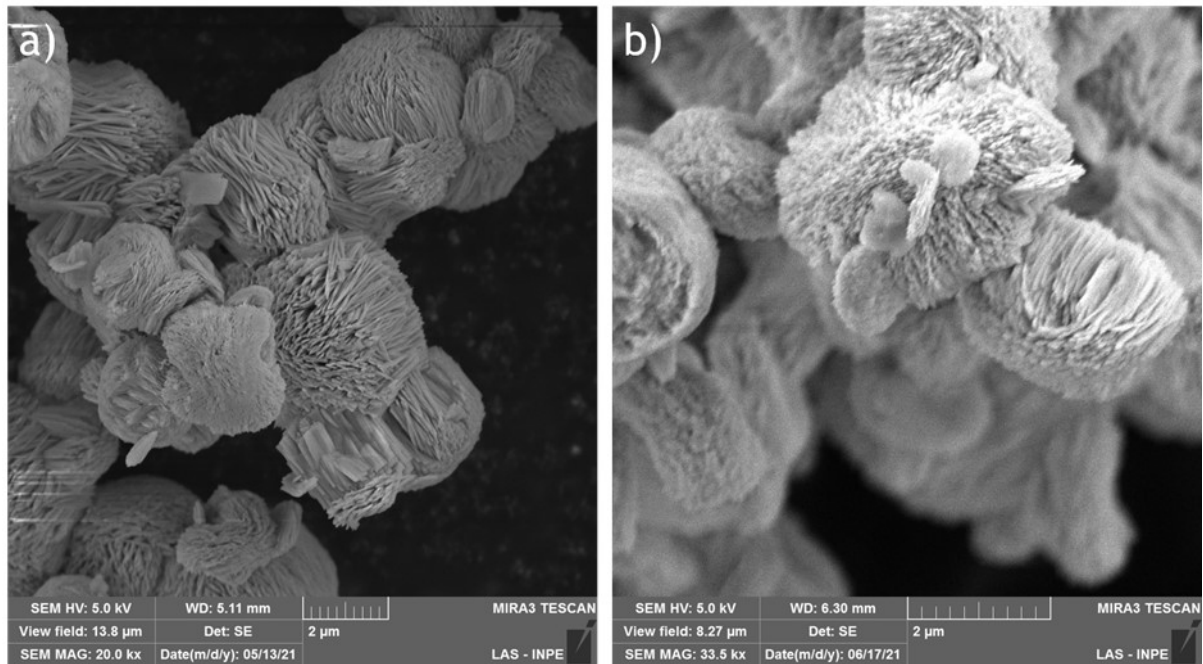


Figura 31 – Micrografias dos *cotton-like*

Temos na Figura 32 o histograma obtido a partir das imagens de FEG-SEM (Figura 31), com o diâmetro e a espessura das cerdas das amostras, usando o software ImageJ [139]. Com isso, podemos observar que esta estrutura possui morfologia do tipo *cotton-like*, com diâmetros entre 0,5 a 4 μm , diâmetro efetivo de $(2,2 \pm 0,2) \mu\text{m}$ e espessura das pétalas entre 0,010 a 0,130 μm , com espessura efetiva de cerca de $(0,067 \pm 0,001) \mu\text{m}$. Diferentemente das estruturas em placas, essas amostras são maciças e apresentam crescimento não uniforme [14].

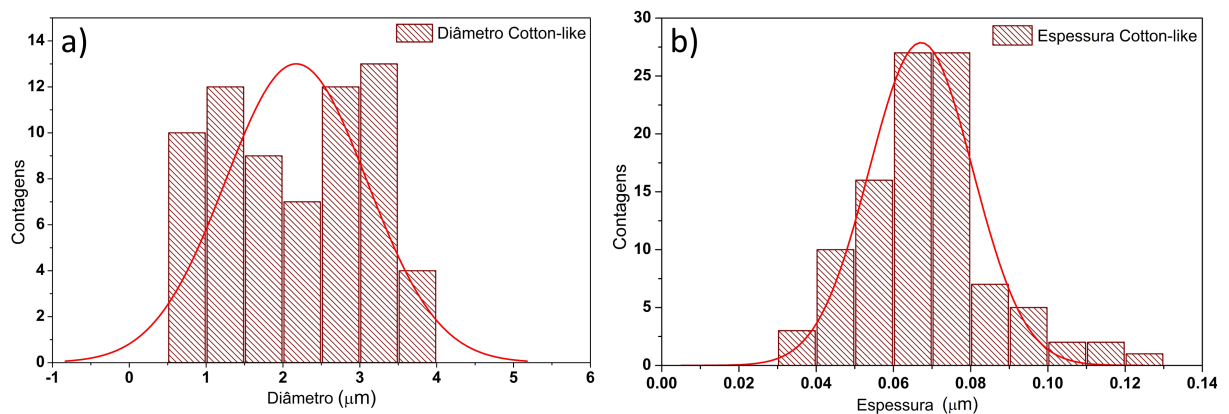


Figura 32 – Histograma do *Cotton-like* com a distribuição a) do diâmetro e b) espessura do *cotton-like*. Verifica-se o diâmetro efetivo de $(2,2 \pm 0,2) \mu\text{m}$ e espessura das pétalas entre 0,010 a 0,130 μm .

Na literatura, Lakshmi, K. et al. [142] e Jiang et al. [78] relataram morfologias tridimensionais esféricas similares, com superfícies compostas por *nanoflakes* e nanoblo-

cos, respectivamente. No entanto, este é o primeiro relato do crescimento de estruturas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ com morfologia *cotton-like*.

Este tipo de crescimento ocorre em uma solução mais ácida, devido à maior proporção de etanol na dissolução de SbCl_3 , o que aumenta a quantidade de HCl e $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, elevando a acidez da solução. Como não houve aplicação de temperatura, as pontes de hidrogênio nas cadeias de PEG permaneceram intactas, o que indica que a presença do surfactante (PEG) auxilia na formação das estruturas tridimensionais, agindo como uma ponte entre as partículas, favorecendo a aglomeração das cerdas finas e a formação das estruturas esféricas. A elevada acidez, aliada à ausência de agitação térmica, parece favorecer a nucleação rápida e o crescimento de estruturas tridimensionais complexas. A acidez maior, em comparação às condições de síntese das placas, pode ser a chave para a formação dessas morfologias mais intrincadas, em vez de estruturas mais planas e menos densas.

Uma outra morfologia observada foi a de estruturas semelhantes a flores, conforme ilustrado na Figura 33. A síntese dessa amostra foi realizada empregando uma proporção volumétrica de água, amônia e etanol de 2:2:2. Nesse processo, não houve aplicação de aquecimento, e o composto SbCl_3 foi dissolvido em 0,5 mL de etanol.

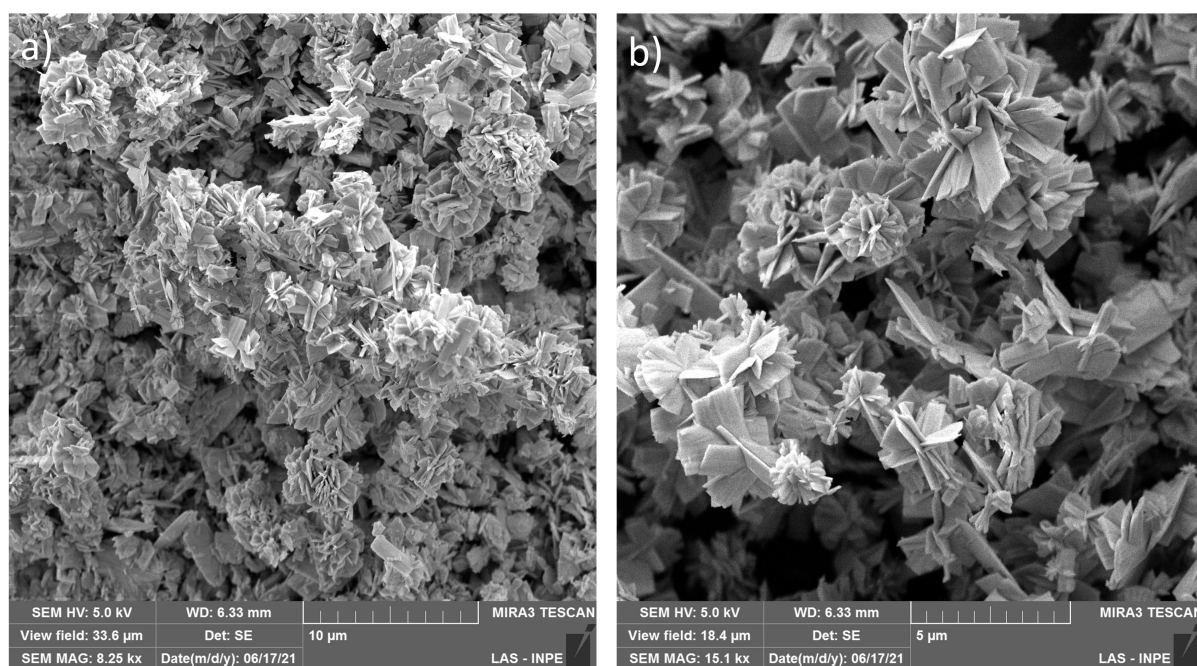


Figura 33 – Micrografias das flores

A formação das estruturas em flor pode ser atribuída à menor solubilidade do precursor SbCl_3 no solvente, o que reduz a concentração disponível para a reação. Essa condição, combinada com a diminuição da interação do PEG devido ao aumento da proporção de etanol, favorece o desenvolvimento de estruturas mais complexas, com morfologia semelhante a pétalas. A menor quantidade de solubilização do precursor SbCl_3

resulta em um menor número de núcleos de crescimento, mas as partículas que se formam tendem a crescer de maneira mais elaborada. As flores resultam de um delicado balanço entre a concentração do precursor e a capacidade do PEG de mediar o crescimento das partículas. O aumento da proporção de etanol reduz a eficácia do PEG em organizar a estrutura, o que permite a formação dessas morfologias elaboradas.

Por meio da análise das imagens obtidas via FEG-SEM, utilizando o *software* ImageJ, foi gerado o histograma das características das morfologias de flores. Na Figura 34 podemos observar o diâmetro e a largura das pétalas das flores. Com isso, podemos ver que esta estrutura apresenta morfologia de flores com diâmetros entre 1 a 5 μm , com diâmetro efetivo de $(2,1 \pm 0,1) \mu\text{m}$ e largura das pétalas entre 0,010 a 0,140 μm , com largura efetiva de cerca de $(0,05 \pm 0,02) \mu\text{m}$.

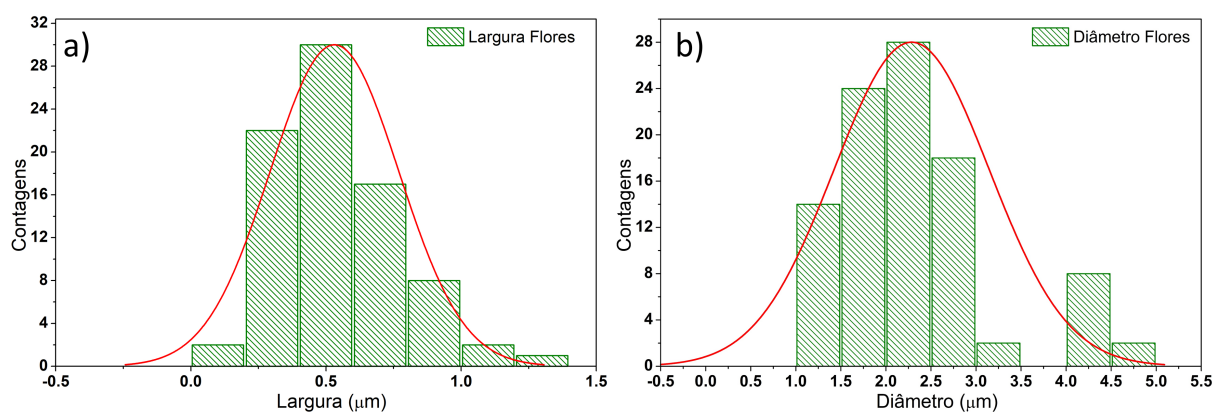


Figura 34 – Micrografias de flores

A última estrutura analisada corresponde às morfologias do tipo arroz, formadas durante o processo de síntese. Essas estruturas foram obtidas a partir de uma mistura com proporção volumétrica de 1:1:1 entre água, amônia e etanol. Destaca-se que, nessa síntese, o composto SbCl_3 foi dissolvido em 2 mL de etanol, procedimento similar ao utilizado na formação de estruturas do tipo *cotton-like*; o que difere é a quantidade de amônia inserida na síntese.

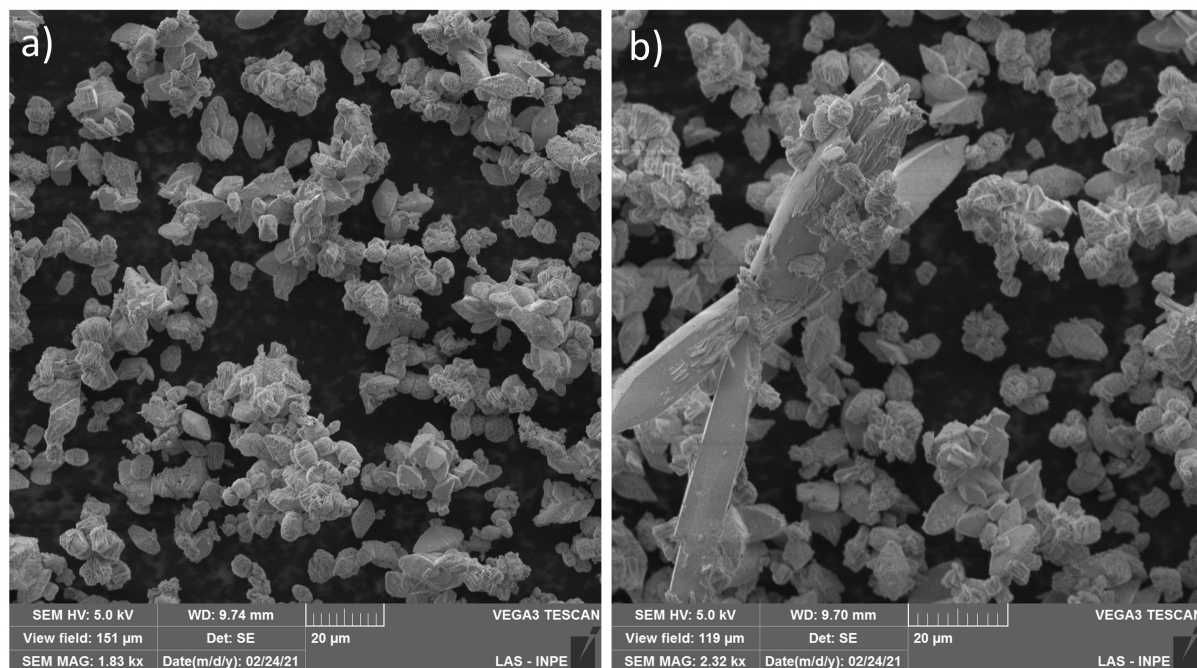


Figura 35 – Micrografias de arroz

As estruturas em forma de arroz resultam de uma síntese onde há um balanço cuidadoso entre os solventes (água, amônia e etanol) na fase inicial. A proporção equitativa desses solventes resulta em uma solução equilibrada que favorece o crescimento de partículas alongadas. A nucleação ocorre de forma uniforme, mas o crescimento é direcionado, provavelmente devido ao equilíbrio das forças de atração e repulsão entre as cadeias de PEG e os íons na solução. A morfologia alongada das partículas tipo arroz pode refletir a cinética de crescimento, onde as condições do solvente permitem um crescimento mais direcionado, menos suscetível a variações de temperatura ou acidez. Isso resulta em estruturas mais regulares e uniformes, evidenciando a influência das condições de síntese na formação das morfologias observadas.

Temos na Figura 36 o histograma obtido a partir das imagens de FEG-SEM (Figura 35) com o comprimento e a largura do arroz, usando o software ImageJ [139]. Com isso, podemos observar que esta estrutura apresenta morfologia do tipo arroz, com comprimento entre 2 a 18 μm , comprimento efetivo de $(7,9 \pm 0,8) \mu\text{m}$ e largura entre 1 a 8 μm , com largura efetiva de cerca de $(4,2 \pm 0,2) \mu\text{m}$.

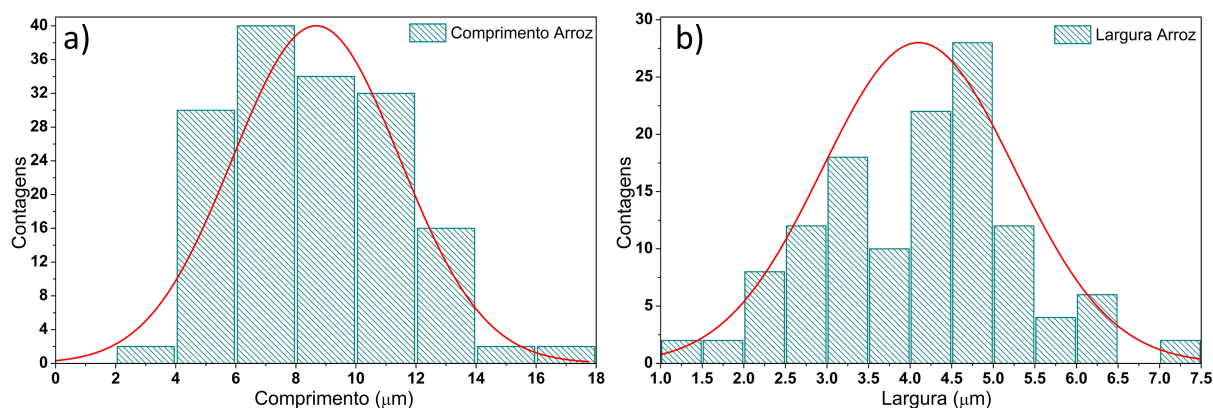


Figura 36 – Histograma de arroz

Após a análise individual das micrografias de FEG-SEM de cada morfologia, torna-se evidente a influência das condições de síntese na formação das diferentes estruturas. As placas (Figura 29) exibem uma morfologia bidimensional com bordas bem definidas, enquanto os blocos (Figura 31) apresentam uma estrutura tridimensional mais compacta. As estruturas *cotton-like* (Figura 33) destacam-se pela sua alta área superficial e porosidade, o que pode ser vantajoso para aplicações que demandam alta capacidade de adsorção. As flores (Figura 35) e o arroz (Figura 36) exibem morfologias mais complexas, com arranjos tridimensionais que podem influenciar suas propriedades físicas e químicas.

Uma análise comparativa das dimensões das microestruturas, obtidas a partir dos histogramas (Figuras 30, 32, 34 e 38), revela que as estruturas *cotton-like* apresentam um tamanho médio significativamente menor em relação às demais morfologias. Essa característica, aliada à sua alta área superficial, pode explicar o melhor desempenho eletroquímico observado para essa estrutura (Seção 5.2).

5.1.2 Caracterização via difratometria de raios-X (DRX)

Após a análise individual das micrografias de FEG-SEM de cada morfologia, realizou-se a análise estrutural utilizando difratometria de raios-X. Os resultados obtidos para as diferentes morfologias são apresentados na Figura 37.

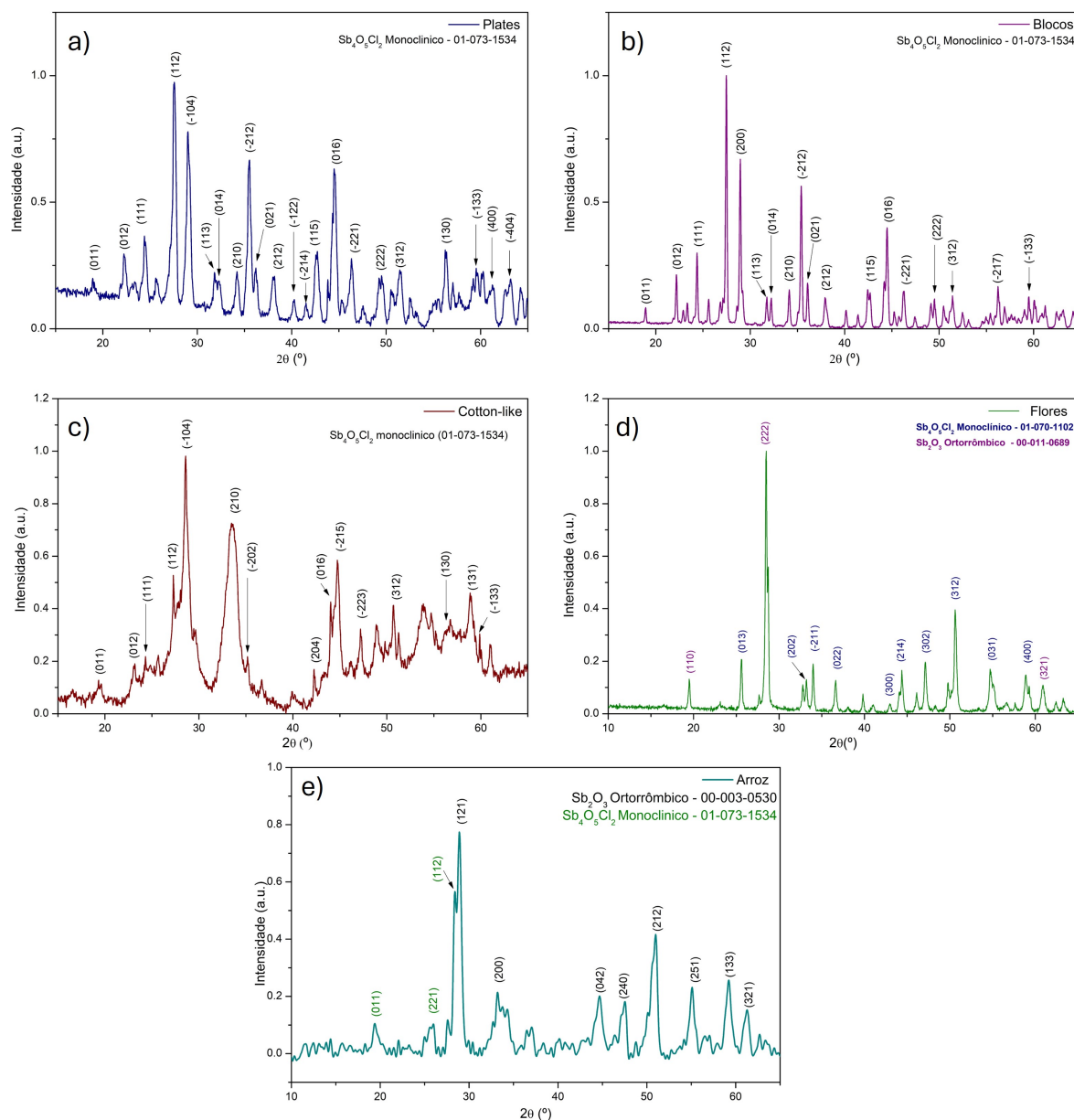


Figura 37 – Difractometria de Raios X das amostras de a) placas, b) blocos, c) *cotton-like*, d) flores e e) arroz

A Figura 37a) exibe o difratograma correspondente às amostras com morfologia de placas. Os picos bem definidos indicam boa cristalinidade, embora o leve alargamento observado sugira a presença de estruturas com dimensões nanométricas. A composição foi identificada com base na ficha JCPDS 01-073-1534, confirmando que a amostra consiste no composto $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ com estrutura monoclinica (grupo espacial P21/c), apresentando os parâmetros de rede $a = 6,229 \text{ \AA}$, $b = 5,107 \text{ \AA}$ e $c = 13,500 \text{ \AA}$. O pico (112) exibe maior intensidade, seguido pelos outros picos (-104), (-212) e (016) [10].

A análise do difratograma das placas (Figura 37a) revela similaridades com os resultados obtidos por Zhou et al. [16], que também observaram a formação de placas tipo

rhomboic em óxidos de antimônio. No entanto, nosso estudo detalha quantitativamente as dimensões médias das placas e a influência do PEG no controle da espessura e largura, aspectos pouco explorados em trabalhos anteriores.

A análise estrutural das amostras com morfologia de blocos, apresentada na Figura 37b), revela picos mais estreitos e intensos em comparação com a morfologia de placas. Isso indica uma cristalinidade superior e a ausência de estruturas nanométricas. Novamente, a composição foi identificada como $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ com base na ficha JCPDS 01-073-1534, mantendo os mesmos parâmetros de rede. Embora o pico (112) continue predominante, observa-se um destaque para o pico (200) como o segundo mais intenso [14].

Os picos estreitos e intensos observados no difratograma dos blocos (Figura 37b) corroboram os achados de Hu et al. [14], que também relataram a formação de blocos mais compactos na ausência de controle de temperatura. Contudo, nossa análise detalhada das dimensões e a relação direta entre o pH da solução e a morfologia final representam contribuições originais deste estudo.

A Figura 37c) apresenta o difratograma das amostras com estrutura *cotton-like*. O padrão observado é semelhante ao das morfologias anteriores, com picos bem definidos, mas alargados, sugerindo novamente a presença de estruturas nanométricas. A ficha JCPDS 01-073-1534 confirma a composição de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, mantendo a estrutura monoclinica com parâmetros de rede consistentes. No entanto, o pico (-104) destaca-se como o de maior intensidade, sinalizando um crescimento preferencial diferente das amostras anteriores, com o pico (210) como o segundo mais intenso [142].

O padrão de difração da estrutura *cotton-like* (Figura 37c) revela picos alargados, o que está de acordo com a alta área superficial observada nas micrografias. Embora Lakshmi et al. [142] e Jiang et al. [78] tenham descrito morfologias tridimensionais esféricas em outros óxidos metálicos, este é o primeiro relato do crescimento de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ com morfologia *cotton-like*, resultado da combinação única de alta acidez e ausência de aquecimento.

Para a morfologia de flores, apresentada na Figura 37d), os difratogramas revelam picos bem definidos que indicam boa cristalinidade. Diferentemente das amostras anteriores, a análise com as fichas JCPDS 01-070-1102 e 00-011-0689 evidenciou uma mistura de fases. Enquanto a maior parte dos picos é atribuída ao composto monoclinico $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, observam-se também picos relacionados à fase ortorrômbica Sb_2O_3 . Essa mistura de fases marca uma diferença significativa, pois esta é a única amostra que não apresenta uma fase pura. O pico de maior intensidade, correspondente ao plano (222) de Sb_2O_3 , reforça essa distinção estrutural.

A identificação de uma mistura de fases nos difratogramas das flores (Figura 37d), com a presença tanto de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ quanto de Sb_2O_3 , é um achado relevante. Diferentemente

de trabalhos anteriores, que geralmente reportam a obtenção de fases puras em condições similares, demonstramos que pequenas variações nas condições de síntese podem levar à coexistência de múltiplas fases cristalinas.

Finalmente, a Figura 37e) mostra o difratograma das amostras com morfologia de arroz. O padrão observado é semelhante ao das amostras de placas e *cotton-like*, com picos bem definidos que confirmam a boa cristalinidade da amostra. A ficha JCPDS 01-073-1534 foi novamente utilizada para identificar a composição como $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. O pico (112) permanece como o mais intenso, sugerindo que, apesar das variações morfológicas, o crescimento preferencial nesta direção é consistente.

O difratograma das estruturas tipo arroz (Figura 37e) apresenta um padrão semelhante ao das placas e da estrutura *cotton-like*, com picos bem definidos. Esse resultado reforça a influência do equilíbrio entre os solventes e do controle do pH na definição da morfologia final, tema pouco abordado em estudos anteriores.

A análise detalhada dos difratogramas (Figura 37) revela a presença de picos de difração correspondentes à fase cristalina do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (referência cristalográfica). No entanto, em algumas amostras, observa-se o aparecimento de picos de difração adicionais, que podem ser atribuídos à presença de fases secundárias, como o Sb_2O_3 . A formação dessas fases secundárias pode estar relacionada às condições de síntese, como a temperatura, o pH e a concentração dos precursores.

A cristalinidade das amostras, avaliada a partir da intensidade dos picos de difração, varia entre as diferentes morfologias. As amostras com maior cristalinidade tendem a apresentar um melhor desempenho em aplicações que dependem da ordenação cristalina, como a optoeletrônica.

Este estudo se destaca por demonstrar sistematicamente como pequenas variações nas condições de síntese (proporção de solventes, temperatura, uso de PEG) resultam em morfologias distintas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, cada uma com características estruturais e cristalinas específicas. Além disso, relata pela primeira vez a obtenção de morfologia *cotton-like* para o composto $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, realiza uma análise quantitativa detalhada das dimensões e da cristalinidade das diferentes morfologias, e identifica e discute a formação de fases secundárias em determinadas condições. Essas contribuições inovadoras avançam o conhecimento sobre a síntese controlada de óxidos de antimônio, fornecendo subsídios para o desenvolvimento de materiais com propriedades otimizadas para diversas aplicações.

5.1.3 Caracterização por espectroscopia Raman

Após a caracterização estrutural por difratometria de raios-X, apresentada na seção anterior, as amostras foram submetidas à análise por espectrometria Raman. Essa técnica foi utilizada para confirmar a fase cristalina e complementar as informações es-

truturais das diferentes morfologias obtidas. Os espectros Raman das amostras são apresentados a seguir, com uma análise detalhada de suas características [143, 144].

A Figura 38 mostra o espectro Raman obtido para as diferentes morfologias.

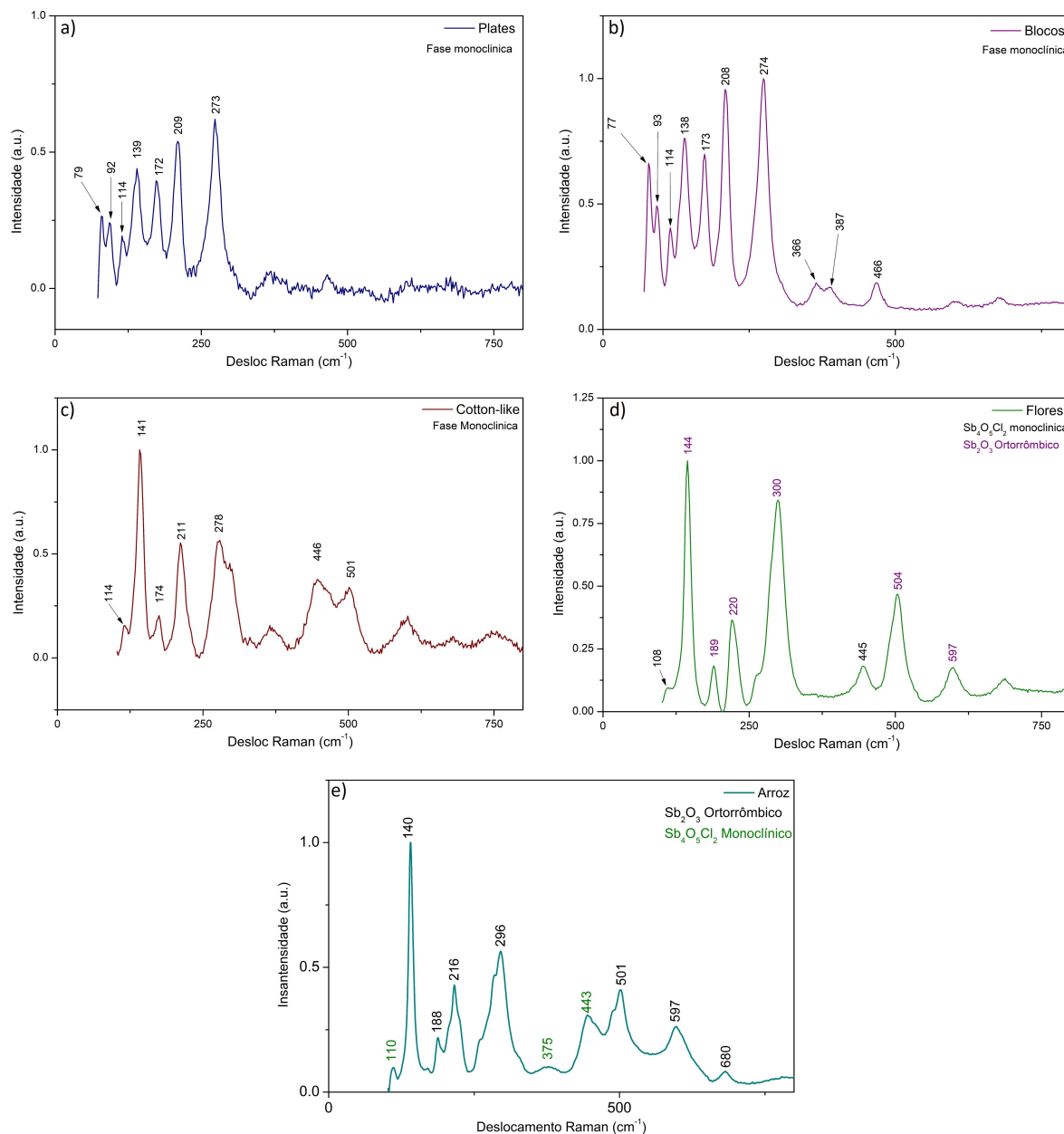


Figura 38 – Espectrometria Raman das amostras a) placas, b) blocos, c) *cotton-like*, d) flores e e) arroz.

No espectro Raman das amostras com morfologia de placas (Figura 38a), observam-se picos bem definidos em 79, 92, 114, 139, 172, 209 e 273 cm^{-1} . Esses picos são característicos do composto $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, confirmando sua cristalinidade e a estrutura monoclinica. Modos Raman como os de 114, 139 e 172 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações de alongamento das ligações Sb-Cl, enquanto os picos em 209 e 273 cm^{-1} estão associados às vibrações das ligações Sb-O. Esses resultados apresentam boa concordância com os

estudos prévios de Shi, Yanqin et al. [13] e Shen, K. et al. [145], que caracterizam essas vibrações como marcadores da estrutura cristalina de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Contudo, nesta morfologia, não foram detectados modos vibracionais adicionais em faixas mais altas, sugerindo menor ocorrência de defeitos estruturais ou rearranjos locais. A análise do grupo espacial é crucial para identificar unicamente a estrutura de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e associar aos espectros Raman.

A Figura 38b) apresenta o espectro Raman das amostras com morfologia de blocos. Assim como nas amostras de placas, os picos principais em 77, 93, 114, 138, 173, 208 e 274 cm^{-1} confirmam a presença do composto $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e sua estrutura monoclinica. Modos vibracionais como os de 114 e 138 cm^{-1} estão associados às vibrações de alongamento Sb-Cl, enquanto os picos em 208 e 274 cm^{-1} estão relacionados às vibrações Sb-O. Além disso, as amostras de blocos apresentam três novos picos em 366, 387 e 466 cm^{-1} , ausentes nas amostras de placas. Esses modos adicionais podem ser atribuídos à maior ocorrência de defeitos estruturais ou a interações locais específicas, resultantes da morfologia. Tais diferenças também foram discutidas por Shen, K. et al. [145], que associaram picos nessa faixa a ligações Sb-O envolvendo rearranjos estruturais complexos.

A Figura 38c), por sua vez, apresenta o espectro Raman das amostras com morfologia *cotton-like*. O espectro revela picos principais em 114, 141, 174, 208 e 274 cm^{-1} , confirmando a preservação da estrutura monoclinica do composto $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Assim como nas amostras de placas e blocos, os picos em 114, 141 e 174 cm^{-1} correspondem às vibrações Sb-Cl, enquanto os modos em 211 e 278 cm^{-1} estão associados às espécies O-Sb₁-O e O-Sb₂-O. No entanto, as amostras *cotton-like* apresentam dois novos picos em 466 e 501 cm^{-1} , diferentes dos encontrados nas outras morfologias. Esses picos adicionais podem ser atribuídos a modos vibracionais específicos de ligações Sb-O, reforçando a presença de possíveis defeitos ou rearranjos estruturais únicos dessa morfologia, em linha com as interpretações propostas por Shi, Yanqin et al. [13].

Comparando-se as três morfologias, nota-se que os picos principais em 114, 141 e 174 cm^{-1} são comuns a todas, confirmando a identidade estrutural do composto $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Contudo, a presença de picos adicionais, especialmente entre 300 e 500 cm^{-1} , sugere que as diferentes morfologias influenciam diretamente as propriedades estruturais e vibracionais do material. Esses resultados demonstram boa concordância com os relatórios anteriores de Shi, Yanqin et al. [13] e Shen, K. et al. [145], evidenciando a versatilidade estrutural do composto analisado.

As Figuras 38d) e 38e) mostram os espectros Raman de amostras com morfologias de flores e arroz, respectivamente, evidenciando uma mistura das fases monoclinica de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e ortorrômbica de Sb_2O_3 . Esses espectros indicam contribuições características de ambos os compostos, permitindo uma análise detalhada das vibrações moleculares e da composição estrutural das amostras.

Na Figura 38d) (morfologia de flores), destacam-se os modos vibracionais principais em 108, 144, 189, 220, 300, 443, 504 e 597 cm^{-1} . Os picos em 108, 189 e 220 cm^{-1} são característicos da fase ortorrômbica de Sb_2O_3 [146], enquanto o pico em 144 cm^{-1} é um marcador da fase monoclinica de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, associado às vibrações de alongamento das ligações Sb-Cl. Além disso, os modos em 443, 504 e 597 cm^{-1} indicam vibrações Sb-O, comuns às duas fases, mas com maior intensidade na fase monoclinica. Essa sobreposição sugere uma coexistência de fases no material, sendo consistente com estudos anteriores que apontam a insensibilidade do Raman a pequenas alterações estruturais entre essas fases [146, 13].

Por outro lado, a Figura 38e) (morfologia de arroz) exhibe modos vibracionais em 110, 140, 216, 296, 375, 443, 501, 597 e 680 cm^{-1} . Assim como na morfologia de flores, os picos em 110, 216 e 296 cm^{-1} são atribuídos à fase ortorrômbica de Sb_2O_3 [146], enquanto o pico em 140 cm^{-1} corresponde à fase monoclinica de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ [13, 145]. O modo em 375 cm^{-1} , ausente na morfologia de flores, pode ser relacionado a vibrações específicas de ligações Sb-O na fase ortorrômbica. Os modos vibracionais em 443 e 501 cm^{-1} , comuns a ambas as morfologias, indicam ligações Sb-O presentes em ambas as fases. Por fim, o pico em 680 cm^{-1} , exclusivo da morfologia de arroz, pode ser associado a vibrações mais complexas de redes Sb-O, possivelmente resultantes de defeitos ou tensões estruturais.

Por fim, os dados obtidos por espectroscopia Raman confirmam os resultados das análises realizadas por meio de técnicas de DRX, reforçando a identificação da coexistência das fases $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e Sb_2O_3 e a alta cristalinidade das amostras.

A análise detalhada dos espectros Raman (Figura 38) revela informações complementares sobre a estrutura e composição das amostras, alinhando-se com os resultados obtidos por DRX. Nas amostras com morfologia de placas (Figura 38a) e blocos (Figura 38b), a presença dos picos característicos de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ na fase monoclinica (em torno de 114, 139, 172, 209 e 273 cm^{-1}) corrobora a alta cristalinidade identificada por DRX. A identificação desses modos vibracionais específicos reforça a organização estrutural bem definida dessas morfologias, como previamente sugerido pelos padrões de difração.

Nas amostras *cotton-like* (Figura 38c), a manutenção dos picos principais da fase monoclinica, juntamente com o surgimento de novos picos em 466 e 501 cm^{-1} , sugere a introdução de defeitos ou rearranjos estruturais que não comprometem a estrutura geral, mas adicionam complexidade à rede cristalina. Essa observação pode explicar as pequenas variações nos parâmetros de rede observadas por DRX, indicando uma possível modulação da estrutura em escala nanométrica.

Quanto às morfologias de flores (Figura 38d) e arroz (Figura 38e), a coexistência das fases monoclinica de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e ortorrômbica de Sb_2O_3 , identificada por DRX, é corroborada pelos espectros Raman. A presença dos picos em 108, 144, 189, 220, 300, 443, 504 e 597 cm^{-1} (flores) e 110, 140, 216, 296, 375, 443, 501, 597 e 680 cm^{-1} (arroz)

reforça a natureza bifásica desses materiais.

Em conjunto, a análise por espectroscopia Raman complementa e enriquece as informações obtidas por DRX, fornecendo uma visão detalhada da estrutura cristalina e da composição das diferentes morfologias. As vibrações moleculares identificadas por Raman corroboram a presença das fases $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e Sb_2O_3 , enquanto a análise comparativa dos espectros sugere que as diferentes morfologias induzem variações sutis na estrutura cristalina, possivelmente relacionadas a defeitos ou rearranjos locais.

5.1.4 Caracterização óptica via espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica vibracional fundamental para a identificação dos grupos funcionais presentes em materiais, permitindo a análise das ligações químicas e da estrutura molecular. Diferentemente da difratometria de raios-X, que fornece informações sobre a ordem cristalina de longo alcance, o FTIR é sensível às vibrações moleculares locais, sendo capaz de detectar a presença de grupos funcionais, defeitos estruturais e impurezas que podem não ser evidenciados por outras técnicas [147].

Na Figura 39 temos a análise de FTIR da amostra de placas. Esta análise foi realizada utilizando o equipamento Spectrum 100, sendo as medidas obtidas expressas em absorvância e transmitância. A análise de refletância foi obtida com base no cálculo da equação 5.1, que será apresentada a seguir:

$$R = 100 - T - 100A \quad (5.1)$$

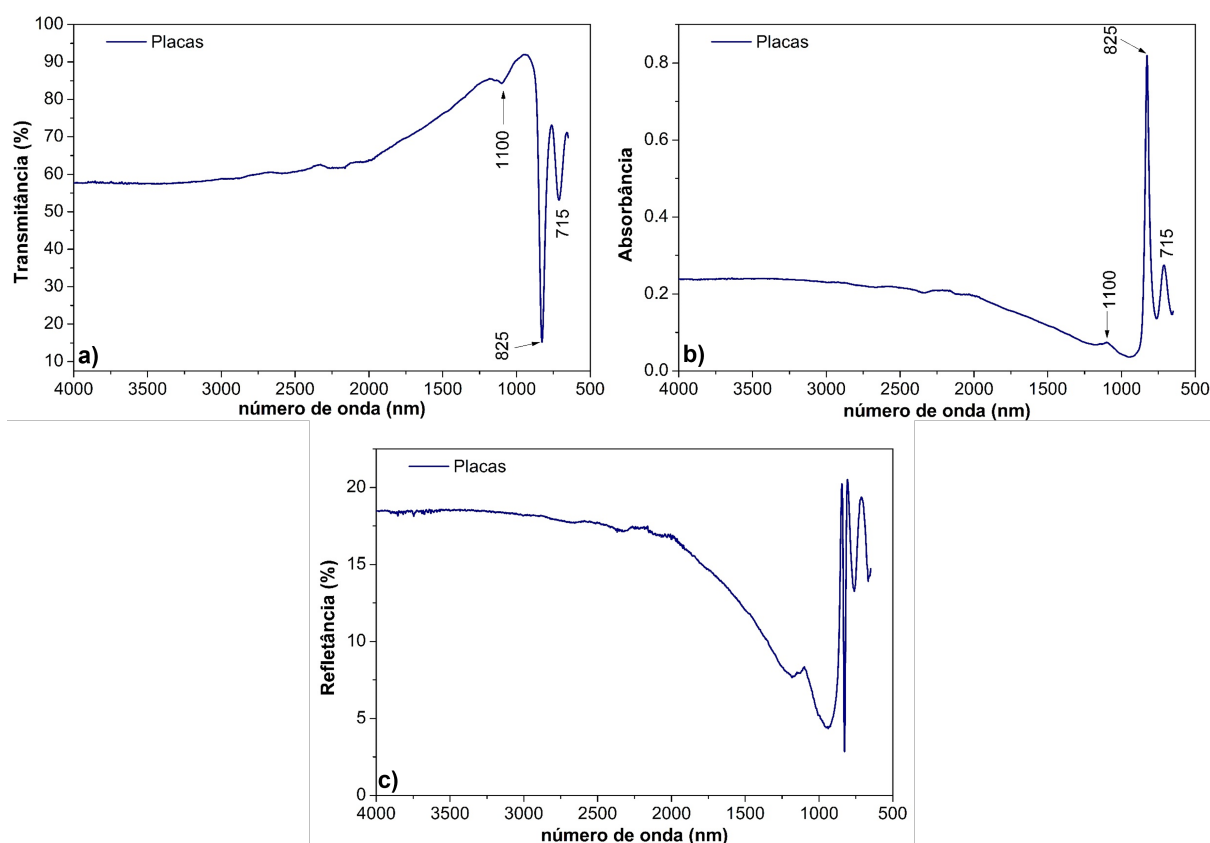


Figura 39 – Curva de FTIR dos placas a) Transmitância, b) Absorbância e c) Refletância.

Os picos apresentados na transmitância e na absorbância da amostra de placas estão em 715, 825 e 1100 nm^{-1} , correspondendo às vibrações das ligações Sb–O, Sb–O–Sb e Sb=O, confirmando a estrutura química do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e corroborando dados da literatura [148, 75]. A seletividade espectral dessas bandas indica aplicações potenciais como filtros ópticos de precisão e sensores químicos específicos. Além disso, a presença das ligações Sb–O–Sb sugere o uso das placas em processos de adsorção química, como remoção de poluentes, e como catalisadores heterogêneos, demonstrando sua versatilidade em aplicações ambientais e industriais [75].

As amostras placas apresentam características relevantes em termos de transmissão, absorção e reflexão, indicando propriedades ópticas promissoras. A alta transmitância, com valores superiores a 80% na faixa de 1000 até 4000 nm^{-1} , destaca o potencial do material para aplicações que exigem transparência na região do infravermelho, como sensores térmicos, dispositivos fotônicos e janelas ópticas. A moderada refletância, variando entre 10% e 20%, reforça sua adequação para sistemas que necessitam de controle térmico ou redução de perdas de radiação. Adicionalmente, o aumento da refletância abaixo de 1000 nm^{-1} sugere que o material responde bem a radiações de maior energia, tornando-o útil em revestimentos protetores de lasers e dispositivos ópticos de alta intensidade.

Com base nas propriedades observadas, as placas apresentam potencial para apli-

cações tecnológicas diversas, incluindo dispositivos de armazenamento de energia, como capacitores eletroquímicos e eletrodos para baterias recarregáveis, devido à estabilidade química das ligações do Sb.

Agora, para a Figura 40 temos a análise de FTIR da amostra de blocos. Esta análise foi realizada utilizando o equipamento Spectrum 100, sendo as medidas obtidas expressas em absorbância e transmitância. A análise de refletância foi obtida com base no cálculo da equação 5.1.

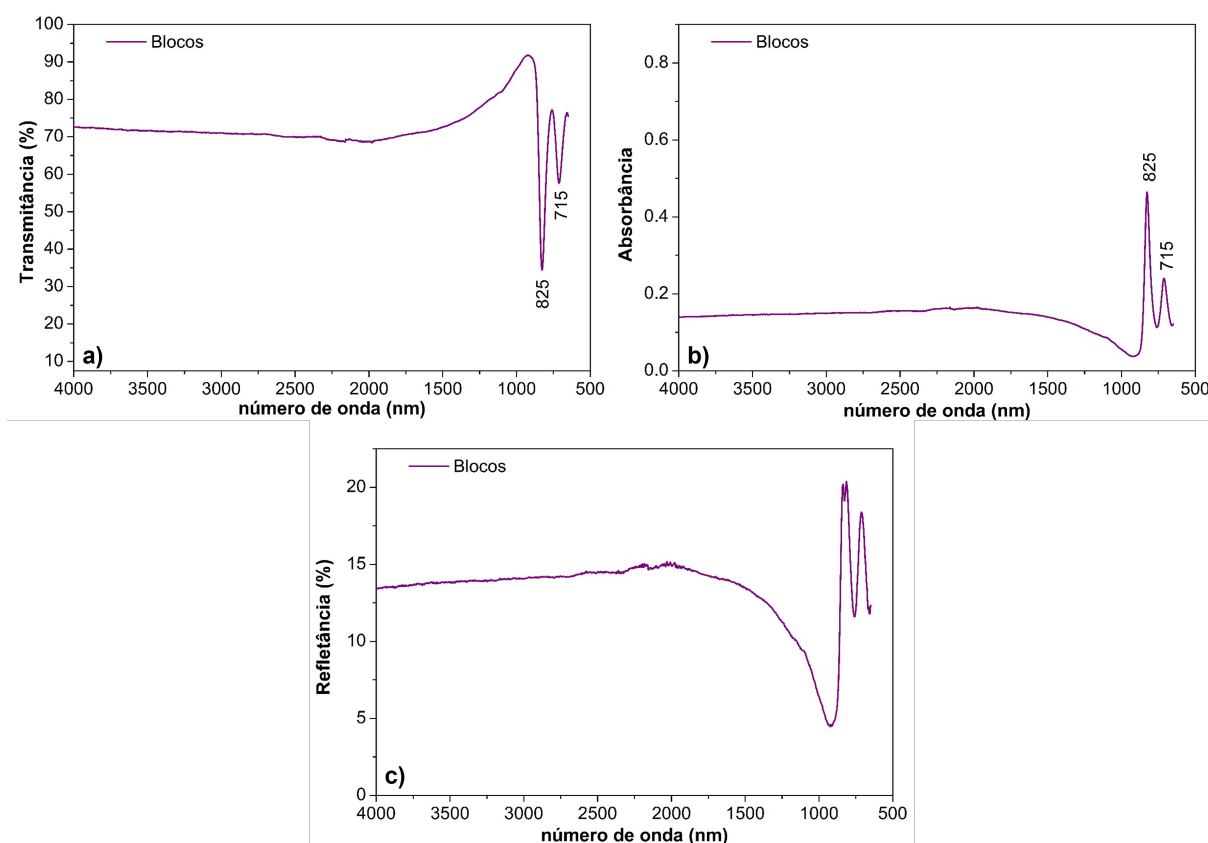


Figura 40 – Curva de FTIR dos blocos: a) Transmitância, b) Absorbância e c) Refletância.

As amostras blocos apresentam propriedades ópticas significativas, destacadas pelos picos localizados em 715 e 825 nm^{-1} , observados tanto na transmitância quanto na absorbância. Na região de 825 nm^{-1} , o material apresenta uma transmitância de aproximadamente 25% e uma absorção próxima a 0,6, indicando a interação característica do composto com as radiações infravermelhas médias. Esses picos estão associados às vibrações de alongamento das ligações Sb-O [75]. Esse comportamento confirma a estrutura química do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ [148].

No espectro de refletância (Figura 40c)), os blocos exibem uma média de 15% na faixa de 4000–2000 nm^{-1} , com uma leve queda na faixa entre 2000 e 850 nm^{-1} , seguida por um aumento acentuado abaixo de 850 nm^{-1} . Esse padrão sugere que o material possui baixa refletância na região do infravermelho médio, o que o torna adequado para

aplicações onde a absorção eficiente da radiação é desejada, como em sensores térmicos e dispositivos fotônicos. Além disso, o aumento na refletância em frequências mais altas indica sua potencial aplicação em revestimentos protetores de superfícies ópticas ou como filtros seletivos.

A comparação entre os espectros das diferentes morfologias revela semelhanças nas bandas atribuídas aos grupos funcionais principais, indicando a presença consistente dos mesmos tipos de ligações químicas. Contudo, observa-se variação na intensidade relativa das bandas em torno de 1720 cm^{-1} , que são mais pronunciadas nas amostras com morfologias de flores e arroz. Essa diferença pode indicar uma maior concentração de grupos carbonílicos ou a presença de impurezas nessas amostras, possivelmente decorrente das condições específicas de síntese ou da coexistência das fases monoclinica e ortorrômbica [149].

Os resultados observados destacam o potencial dos blocos para diversas aplicações tecnológicas. A combinação de moderada transmitância, seletiva absorção e refletância controlada indica que o material pode ser utilizado em sistemas ópticos avançados, como filtros espectrais, sensores ambientais e dispositivos de controle térmico. Além disso, as vibrações características das ligações $Sb - O$ e $Sb - O - Sb$ reforçam seu uso potencial em processos catalíticos e na adsorção de compostos químicos, como íons metálicos e moléculas orgânicas, ampliando sua aplicabilidade em setores industriais e ambientais.

A Figura 41 apresenta a análise de FTIR da amostra de morfologia cotton-like, mostrando os espectros de transmitância, absorbância e refletância, fornecendo uma visão detalhada das características vibracionais da estrutura de $Sb_4O_5Cl_2$.

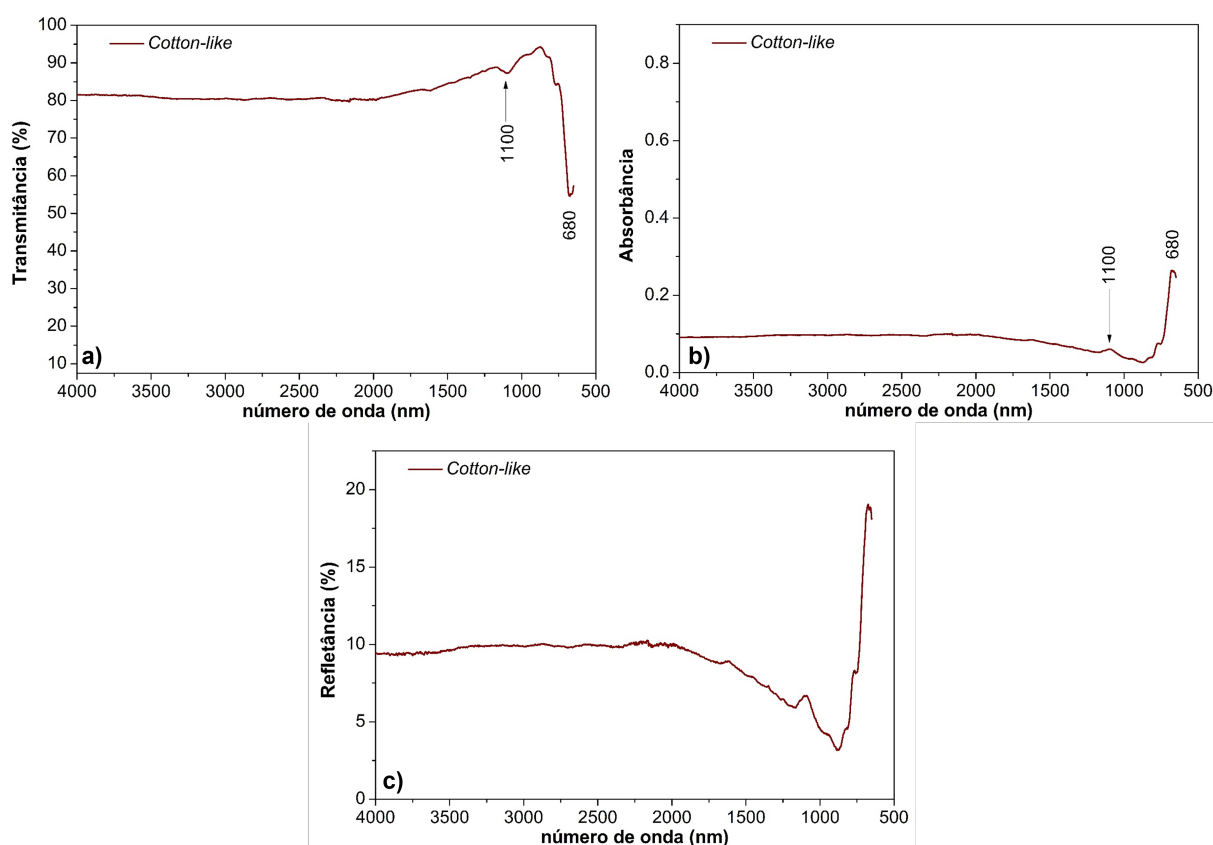


Figura 41 – Curva de FTIR da amostra com morfologia de *cotton-like*: a) Transmitância, b) Absorbância e c) Refletância.

Os espectros de FTIR da estrutura *cotton-like* revelam propriedades ópticas distintas, como mostrado nos gráficos de transmitância, absorbância e refletância. No espectro de transmitância (Figura 41a)), observa-se uma redução significativa na faixa de 4000 a 1000 nm^{-1} , com valores que começam acima de 80% e caem gradualmente até atingir os picos de 1110 nm^{-1} e 680 nm^{-1} , indicando fortes interações da radiação infravermelha com as ligações químicas presentes. Esses picos estão associados a vibrações de estiramento de Sb-O (ligação simples e dupla) e modos vibracionais assimétricos de Sb-O-Sb, características típicas de estruturas baseadas em $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ [148, 150].

No espectro de absorbância (Figura 41b)), os picos mais relevantes ocorrem em 689 nm^{-1} , onde a absorção é significativamente maior, alcançando valores próximos a 0,3. Isso sugere que o material tem boa capacidade de interagir com radiação nessa faixa, o que reforça a presença de ligações químicas específicas associadas ao $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. A ausência de picos característicos de ligações de cloro confirma que os íons Cl^- atuam apenas como preenchimento estrutural entre as camadas de óxido de antimônio, sem formar novas ligações químicas.

A análise da refletância (Figura 41c)) indica uma média em torno de 9% na faixa de 4000 a 2000 nm^{-1} , com um declínio contínuo até a região de 850 nm^{-1} e um aumento

acentuado em comprimentos de onda menores que 600 nm^{-1} . Esse comportamento óptico sugere que a estrutura cotton-like, com combinação de alta transmitância e absorção controlada em faixas específicas, destaca o potencial desse material em aplicações tecnológicas do tipo sensores e ópticos [75, 148].

A análise das amostras com morfologia de flores foi realizada para investigar as propriedades ópticas e estruturais de um material composto por uma mistura de fases monoclinica de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e ortorrômbica de Sb_2O_3 . Essa mistura de fases influencia diretamente o comportamento espectral do material, conferindo características distintas em sua transmitância, absorção e refletância.

A Figura 42 apresenta os espectros de FTIR das amostras de flores, permitindo identificar os picos característicos das vibrações químicas associadas às diferentes fases.

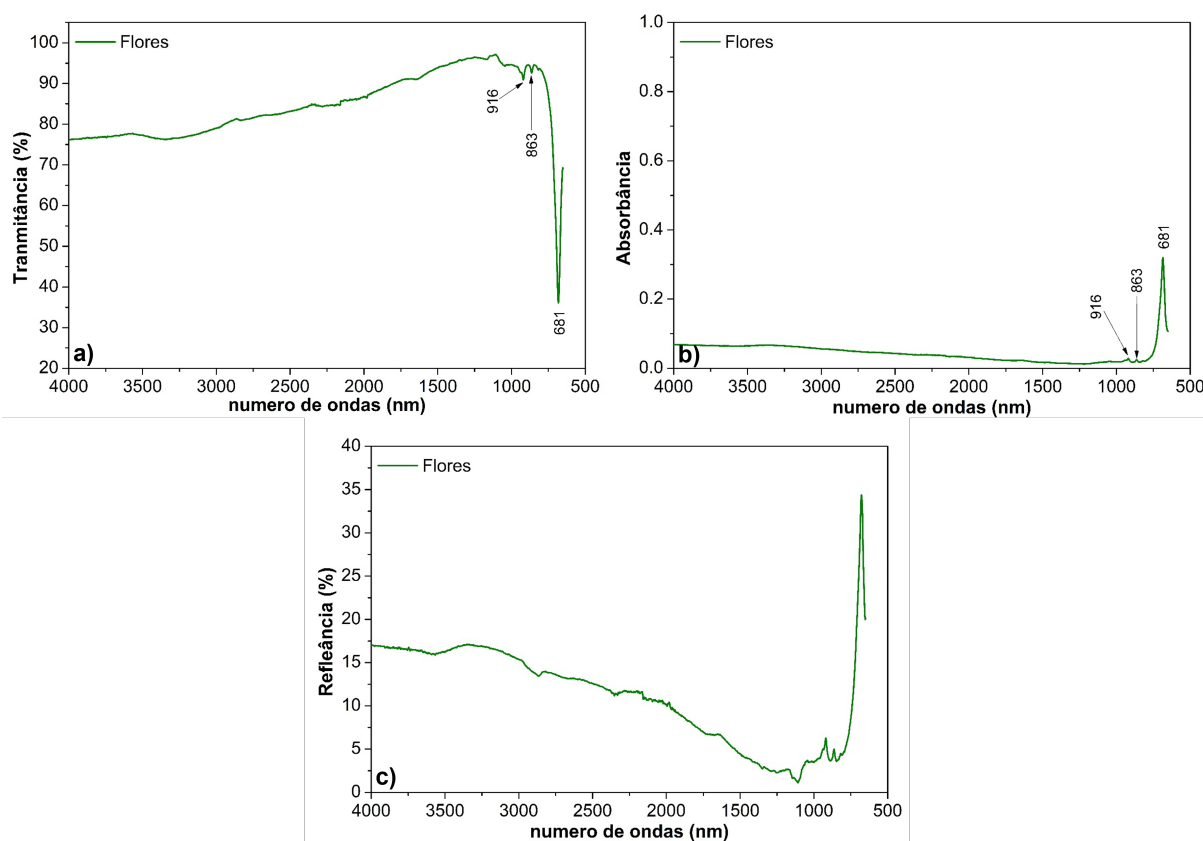


Figura 42 – Curva de FTIR da amostra com morfologia de flores: a) Transmitância, b) Absorbância e c) Refletância.

Os espectros de FTIR das amostras de flores exibem características ópticas que corroboram a presença de uma mistura de fases monoclinica de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ e ortorrômbica de Sb_2O_3 . No gráfico de transmitância (Figura 42a)), observa-se um comportamento geral elevado, com valores acima de 80% na maior parte do intervalo de 4000 a 1000 nm^{-1} , decaindo significativamente a partir de 1000 nm^{-1} . Os picos localizados em 916 nm^{-1} , 863 nm^{-1} e 681 nm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações de ligação Sb-O e Sb-O-Sb. O

pico em 863 nm^{-1} representa a fase monoclinica, enquanto os demais refletem interações características das duas fases, indicando a presença simultânea das estruturas cristalinas.

No espectro de absorção (Figura 42b)), os picos de maior relevância coincidem com os de transmitância, especialmente em 681 nm^{-1} , onde a absorção é mais pronunciada com valores próximos a 0,8. Isso reforça a contribuição de vibrações de ligações químicas específicas, como as simétricas e assimétricas de Sb-O-Sb e Sb=O. A presença de tais características confirma que o material é altamente interativo com radiação no infravermelho médio, o que pode ser explorado em aplicações de sensores térmicos e químicos.

O comportamento da refletância (Figura 42c)) revela uma média em torno de 20% na região de 4000 a 2000 nm^{-1} , com um declínio constante até cerca de 850 nm^{-1} e um aumento acentuado em comprimentos de onda menores. Esse padrão é consistente com materiais dielétricos que apresentam boa estabilidade óptica. A capacidade de refletir e absorver seletivamente diferentes faixas espectrais sugere que a estrutura de flores pode ser utilizada em dispositivos fotônicos.

A Figura 43 refere-se à morfologia de arroz, apresentando os gráficos de transmitância, absorbância e refletância.

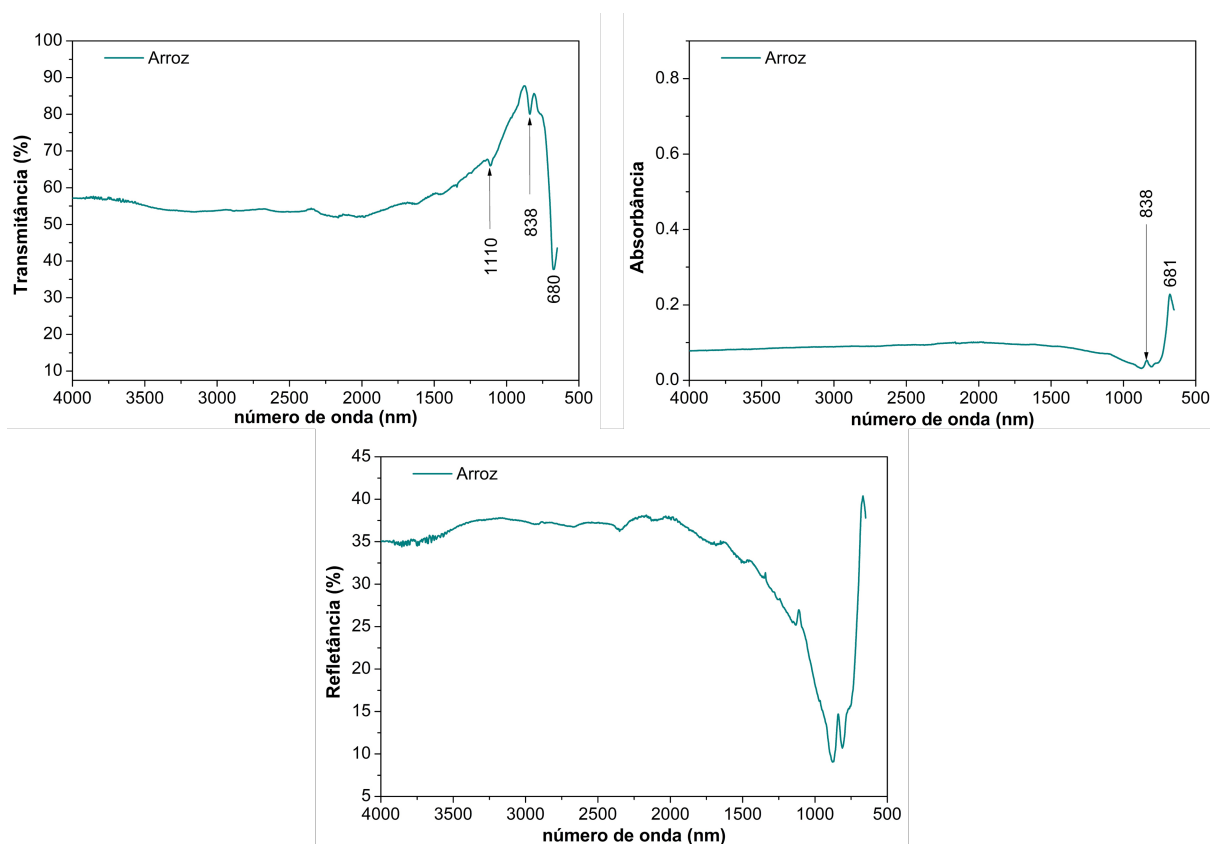


Figura 43 – Curva de FTIR da amostra com morfologia de arroz: a) Transmitância, b) Absorbância e c) Refletância.

No espectro de transmitância (Figura 43a)), é possível observar um pico signifi-

cativo em 1110 nm^{-1} , que está relacionado ao modo vibracional de estiramento Sb–O, comum em estruturas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Além disso, um pico secundário aparece em 689 nm^{-1} , relacionado à vibração do Sb–O–Sb [151], sugerindo que a estrutura do arroz é similar à de outros materiais baseados em antimônio, com boa transmitância na região do infravermelho. Essa informação é útil para avaliar o comportamento óptico do material, que pode ser explorado em aplicações que demandam alta transmitância em faixas específicas do espectro eletromagnético.

No espectro de absorvância (Figura 43b)), destaca-se uma absorção em torno de 0,2, com picos em 689 nm^{-1} e 503 nm^{-1} , que são característicos das vibrações de estiramento de Sb–O e Sb–O–Sb [151, 75], confirmando a presença de ligações entre o antimônio e oxigênio. A absorção elevada nessas regiões do espectro indica que o material pode ter propriedades significativas de absorção de radiação infravermelha, o que pode ser relevante para aplicações em materiais ópticos ou sensores que operam em comprimentos de onda específicos, onde a absorção de energia é uma característica desejável.

Por fim, no espectro de refletância (Figura 43c)), observamos uma reflexão constante de aproximadamente 40% entre 4000 nm^{-1} e 2000 nm^{-1} , que decai acentuadamente a partir de 2000 nm^{-1} até alcançar o pico em 689 nm^{-1} . Esse comportamento sugere que o material de arroz tem uma capacidade de refletir radiação em algumas regiões do espectro infravermelho, mas com um aumento de refletância à medida que a frequência diminui. Essas propriedades podem ser aplicadas em tecnologias que envolvem controle de radiação térmica, filtros óticos ou dispositivos que utilizam a interação com radiação infravermelha para modificar suas propriedades térmicas ou ópticas [75, 150].

Os resultados obtidos por FTIR complementam e corroboram as informações estruturais fornecidas pela difratometria de raios-X e espectroscopia Raman. A ausência de bandas características de fases amorfas nos espectros FTIR reforça a alta cristalinidade das amostras, conforme evidenciado pelo DRX. Além disso, as bandas atribuídas às ligações Sb–O–Sb confirmam a formação das redes cristalinas esperadas para as fases monoclinica e ortorrômbica identificadas por Raman, evidenciando a coerência entre as técnicas e a robustez da caracterização estrutural realizada [147, 146].

Apesar da predominância das bandas características das fases cristalinas, a presença de bandas adicionais e variações na intensidade indicam a possível existência de defeitos estruturais, grupos funcionais residuais ou impurezas superficiais. Essas características podem influenciar as propriedades físicas e químicas do material, como a reatividade e estabilidade, e devem ser consideradas na interpretação dos resultados e no desenvolvimento de aplicações futuras [152].

5.2 Caracterização eletroquímica via voltametria cíclica

Nesta seção, serão apresentadas as análises detalhadas das características eletroquímicas das amostras de *cotton-like*, devido à sua morfologia característica, como comportamento capacitivo, estimativa do valor da capacitância de dupla camada e comparação com a literatura. Essas análises são essenciais para compreender seu desempenho e potencialidades em aplicações práticas. Iniciamos com estudos de voltametria cíclica realizados nas estruturas *cotton-like* em solução de NaCl 0,1 M, visando obter informações intrínsecas sobre o material produzido, como capacitância específica e estabilidade cíclica. Embora as características morfológicas e estruturais do material já tenham sido apresentadas anteriormente, é importante ressaltar sua relevância contínua, como a morfologia diferenciada e sua grande área superficial.

As curvas de voltametria cíclica fornecem informações valiosas sobre as propriedades eletroquímicas de materiais, permitindo a análise do comportamento da corrente em resposta à variação do potencial aplicado. No caso das estruturas com características *cotton-like*, as curvas apresentadas na Figura 50 demonstram um comportamento uniforme em todas as taxas de varredura, sem a ocorrência de picos discerníveis dentro da faixa de potencial que vai de 0 até 1,5 V. Essa uniformidade sugere fortemente a natureza pseudocapacitiva do material, indicando uma resposta rápida e eficiente às mudanças no potencial aplicado [153, 154]. A ausência de picos redox bem definidos pode ser atribuída à alta área superficial do material, que facilita a adsorção iônica e a acumulação de carga na interface eletrodo-eletrólito, resultando em um comportamento capacitivo ideal.

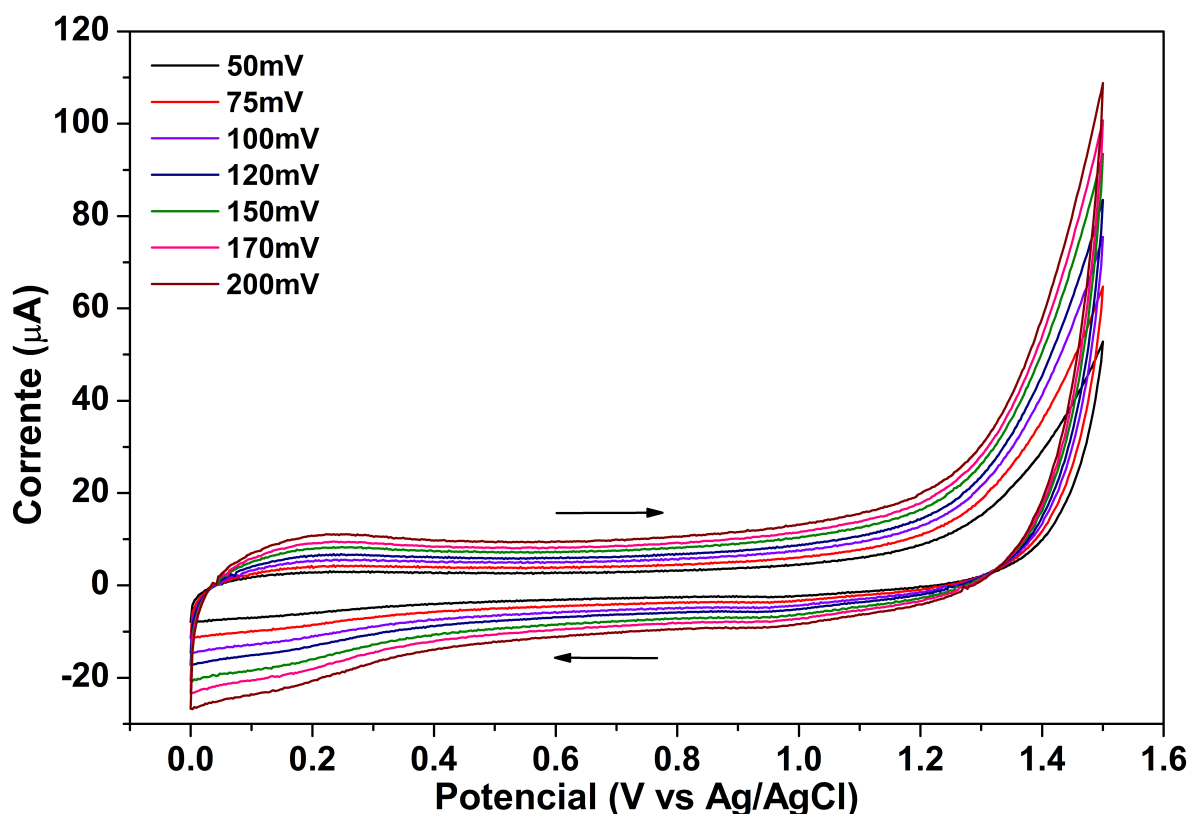


Figura 44 – Voltametria cíclica de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ em diferentes velocidades de varredura.

A capacitância de dupla camada, determinada por voltametria cíclica, é um parâmetro fundamental para avaliar o desempenho de materiais aplicados em sensores ou dispositivos de armazenamento de energia. No caso do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, cuja morfologia é *cotton-like*, a alta área superficial desempenha um papel crucial, oferecendo mais sítios ativos para a adsorção de espécies. Isso favorece a acumulação de carga na interface eletrodo-eletrólito, resultando em maior capacitância específica. Nos resultados obtidos, a ausência de picos de oxidação-redução bem definidos nas curvas voltamétricas sugere um comportamento próximo ao pseudocapacitivo, associado à rápida troca de cargas nas superfícies do material, uma característica desejável em sensores de alta sensibilidade e dispositivos de armazenamento de alta potência.

Embora as curvas de voltametria cíclica apresentem um comportamento predominantemente capacitivo, é importante notar que a região entre -0,8 e 0,8 V (Figura 44) exibe pequenas variações na corrente, sugerindo processos redox sutis associados ao $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Essas variações podem estar relacionadas a mudanças na estrutura eletrônica do material durante a carga e descarga, contribuindo para a capacidade de armazenamento de energia [155].

As correntes de pico observadas nas voltametrias cíclicas estão relacionadas à concentração de espécies eletroativas na superfície do eletrodo e à velocidade de transferência

de carga na interface eletrodo/eletrólito. A análise da forma dos picos de corrente e da sua dependência com a velocidade de varredura pode fornecer informações sobre o mecanismo de transferência de carga.

Em altas velocidades de varredura, observa-se um alargamento dos picos de corrente e um aumento da diferença de potencial entre os picos de oxidação e redução. Esse comportamento indica que o processo de transferência de carga é limitado pela difusão das espécies eletroativas na solução eletrolítica.

No método proposto por Gileadi [155], fixa-se um potencial de 1,4 V, utilizando-se a diferença entre as correntes anódica e catódica (Δi) para estimar a capacitância de dupla camada do composto $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.

Os valores de Δi foram coletados a partir das curvas voltamétricas e plotados em função da taxa de varredura. A inclinação da curva linear obtida corresponde a duas vezes o valor da pseudocapacitância, que, no caso das microestruturas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, é de $662 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (conforme mostrado na Figura 45).

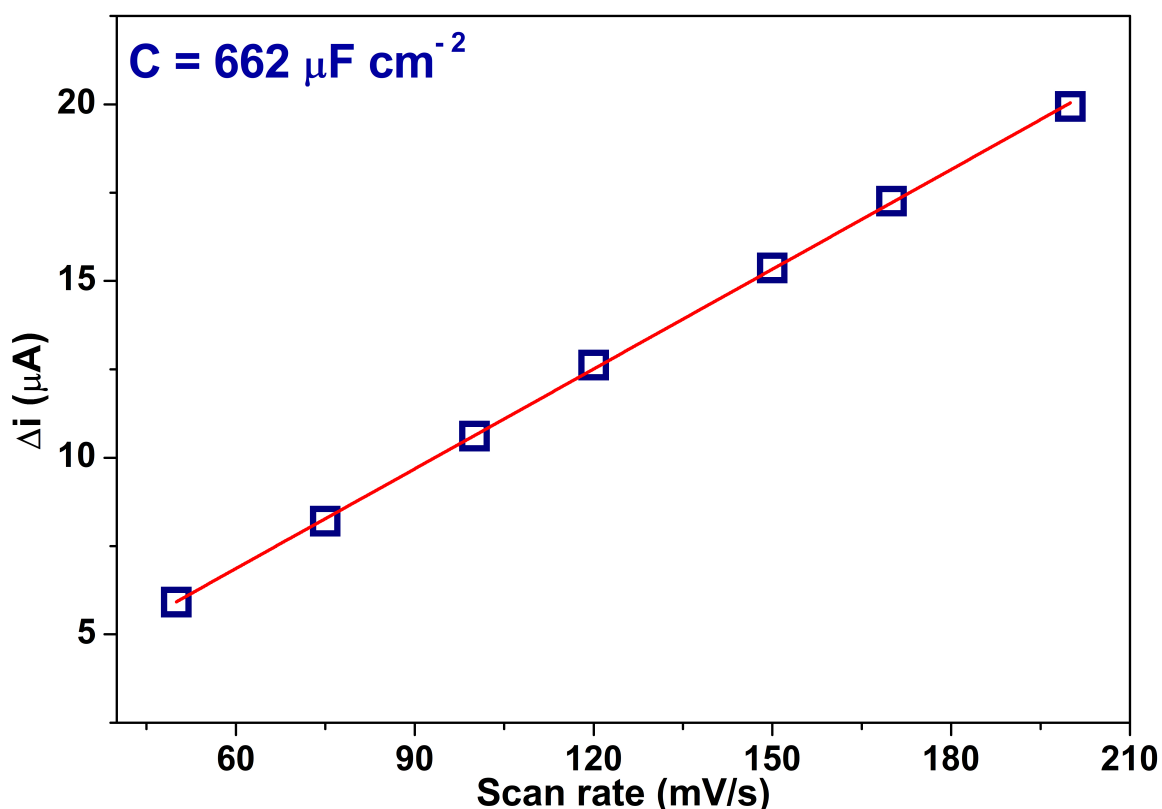


Figura 45 – O gráfico de Δi em função da taxa de varredura e o ajuste linear utilizado para determinar a capacitância específica.

O valor da capacitância de dupla camada do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ destaca sua notável capacidade de retenção de carga em comparação com outros óxidos mencionados na literatura,

como β -MnO₂, Co₃O₄, MoSe₂, TiO₂ e CH₃CuS (Tabela 3), revelando que as microestruturas de Sb₄O₅Cl₂ possuem desempenho comparável em relação a esses materiais. Por exemplo, MnO₂, amplamente utilizado em supercapacitores, apresenta uma capacitância específica que varia de 400 a 700 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, enquanto os valores obtidos para o material *cotton-like* nesta pesquisa foram da ordem de 662 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, como dito anteriormente [156]. Embora o MoSe₂ apresente uma capacitância ligeiramente superior (800 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), o Sb₄O₅Cl₂ se destaca pela sua estrutura tridimensional *cotton-like*, que oferece maior área superficial e melhor difusão de eletrólitos [157]. Além disso, a estabilidade eletroquímica do Sb₄O₅Cl₂ foi comprovada em testes de ciclo repetidos, demonstrando sua viabilidade para aplicações de longo prazo em sensores e dispositivos de armazenamento de energia.

A alta capacitância de dupla camada do Sb₄O₅Cl₂ contribui significativamente para o seu desempenho em sensores, permitindo a detecção de pequenas variações na concentração de analitos. A capacidade de acumular carga na interface eletrodo-eletrólito facilita a transdução do sinal químico em um sinal elétrico mensurável, resultando em alta sensibilidade e baixo limite de detecção [158].

Isso indica que o material estudado pode ser um promissor candidato em sensores de alta performance e armazenamento de energia, combinando boa estabilidade eletroquímica com uma boa resposta capacitativa. Destaca-se ainda que este é o primeiro estudo a abordar a capacitância de dupla camada específica do Sb₄O₅Cl₂ na literatura científica [14, 145, 159].

Tabela 3 – Capacidade de retenção de carga relatada na literatura.

Materiais	Capacitância	Referencias
Sb ₄ O ₅ Cl ₂	662 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	este trabalho
β -MnO ₂	157,6 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	[156]
Co ₃ O ₄	60,0 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	[160]
MoSe ₂	800,0 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	[161]
TiO ₂	604,0 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	[162]
CH ₃ CuS	90,5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	[163]

Tendo em vista as propriedades singulares reveladas pelas estruturas *cotton-like* e sua distinta morfologia, este material foi submetido a uma análise aprofundada, visando desvendar seu potencial máximo em aplicações de sensoriamento analítico de hidróxido de amônio.

5.3 Aplicação em sensores

Após a análise da atividade eletroquímica realizada no eletrodo, onde foi observada uma boa capacidade de retenção de cargas em comparação com outros eletrodos descritos na literatura (Tabela 3), os resultados apresentados indicam que as microestruturas de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, especificamente na morfologia *cotton-like*, possuem características promissoras para aplicação em sensores eletroquímicos. A escolha de contaminantes como hidróxido de amônia, formaldeído e clorofórmio se baseia na relevância prática desses compostos em contextos industriais e ambientais, como mostrado na seção 3.5, onde foi destacada a importância do estudo da detecção de contaminantes em meios aquosos. A amônia, por exemplo, é amplamente utilizada na produção de fertilizantes e produtos químicos, e sua exposição prolongada pode causar danos à saúde humana, sendo fundamental sua detecção em ambientes industriais [164, 165, 166]. Da mesma forma, o formaldeído é frequentemente encontrado em processos de manufatura de resinas e desinfetantes, enquanto o clorofórmio é utilizado como solvente em diversas indústrias. Nesta tese, os testes foram realizados por meio de estudos de voltametria cíclica e cronoamperometria.

A primeira solução testada foi a de amônia. Primeiramente, foi feita uma medida do eletrodo em solução pura para comparação com o valor da corrente após a adição dos contaminantes. Em seguida, foram adicionados volumes consideráveis de contaminantes à solução. Na Figura 46a) podem ser observadas duas curvas de voltametria cíclica na solução pura de 0,1 M de NaCl (linha preta). Na segunda curva (linha vermelha), foram adicionados 50 μL de solução de amônia. Após a adição do contaminante, é possível observar que a curva permanece com os picos sem grandes alterações. O mesmo comportamento pode ser observado nas curvas de VC para o clorofórmio (Figura 46b)) e formaldeído (Figura 46c)). A ausência de alterações significativas nas curvas de voltametria cíclica para amoníaco, clorofórmio e formaldeído pode ser atribuída a concentrações insuficientes desses contaminantes ou à necessidade de otimização das condições de teste específicas para esses compostos.

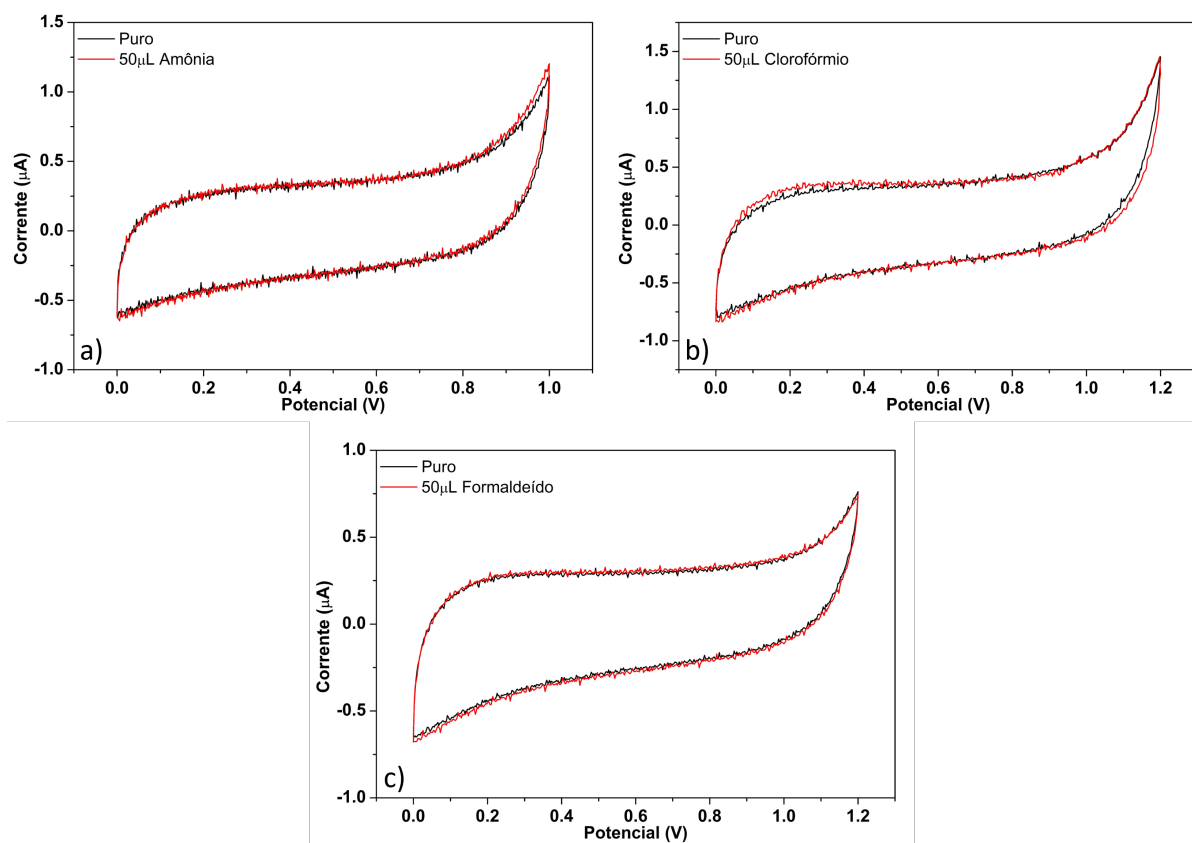


Figura 46 – Curvas de voltametria cíclica para diferentes contaminantes a) Amônia, b) Clorofórmio e c) Formaldeído em solução de NaCl 0,1 M para eletrodo de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.

A última solução testada foi o HA. Nesta fase inicial de análise, os testes visavam determinar se o contaminante teria um efeito na corrente do eletrodo. Foram realizadas medidas de VC para a solução pura e para a solução com contaminantes em concentrações de 10 μL (3,5 mM) e 500 μL (177 mM).

Na Figura 47 são apresentadas as curvas de voltametria cíclica obtidas para o eletrodo de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Observa-se que, ao variar as concentrações de HA diluídas em uma solução de 0,1 M de NaCl, o eletrodo responde de maneira significativa, mostrando sinais claros de detecção. As curvas indicam um aumento expressivo na densidade de corrente à medida que a concentração de HA na solução aumenta, especialmente em potenciais superiores a 1,1 V. Com o aumento da concentração de HA de 0 para 177 mM, a densidade de corrente registra um incremento de aproximadamente 300% em relação à solução sem HA. Esses resultados demonstram a alta sensibilidade e seletividade do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ para detecção de amônia, conforme evidenciado pela linearidade das respostas observadas nas curvas de voltametria cíclica. A capacidade do material de detectar pequenas variações na concentração de contaminantes reforça seu potencial competitivo para aplicações em sensores ambientais e industriais.

Esses resultados demonstram a alta sensibilidade e seletividade do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ para detecção de amônia, conforme evidenciado pela linearidade das respostas observadas nas curvas de voltametria cíclica. A capacidade do material de detectar pequenas variações na concentração de contaminantes reforça seu potencial competitivo para aplicações em sensores ambientais e industriais.

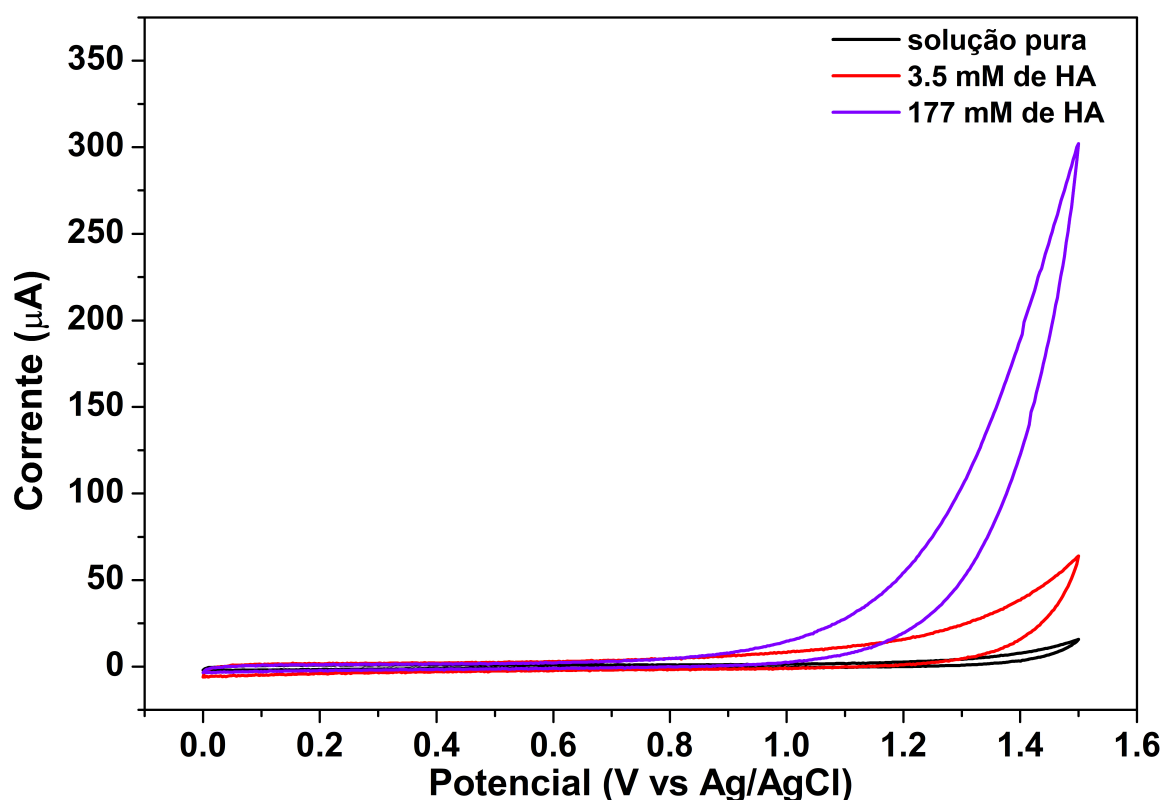


Figura 47 – Curvas de voltametria cíclica para diferentes concentrações de HA em solução de NaCl 0,1 M para $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.

Durante a realização dos experimentos, consideramos a possibilidade de que a reação de evolução de hidrogênio ocorresse no potencial de 1,4 V. A Figura 48 apresenta um detalhamento da Figura 47, exibindo o intervalo de potencial entre 0,6 e 1,3 V. Verifica-se que a densidade de corrente para a solução contendo HA é significativamente maior do que para a solução pura em potenciais muito inferiores a 1,4 V. Por exemplo, a 0,9 V, a densidade de corrente é 5,6 e 7,0 vezes maior para soluções contendo 3,5 e 177 mM de HA, respectivamente, em comparação com a solução pura, sugerindo que a reação de interesse se inicia antes da reação de evolução de hidrogênio.

Os experimentos iniciais de cronoamperometria indicaram que a densidade de corrente se torna mais expressiva em potenciais mais elevados, o que resulta em curvas de calibração mais lineares. Com base nesses resultados, optamos por fixar o potencial em 1,4 V, acreditando que essa escolha não teria impacto significativo nos resultados obtidos.

Esses achados destacam a robustez do $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ na detecção de HA, sugerindo que este composto apresenta grande potencial para aplicações sensoriais em sistemas eletroquímicos.

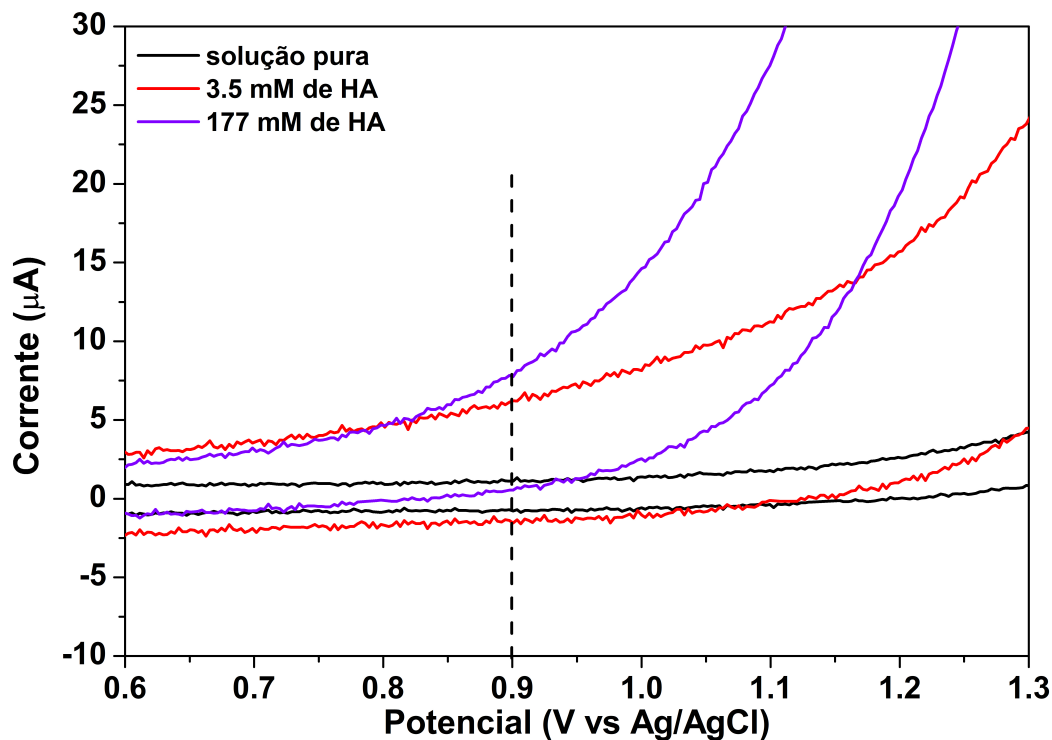


Figura 48 – Curvas de voltametria cíclica para diferentes concentrações de HA em solução de NaCl 0,1 M para $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.

Foram realizados experimentos de cronoamperometria em um potencial fixo de 1,4 V para avaliar a atividade eletrocatalítica do eletrodo de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (Figura 49). Observa-se que, nos primeiros 50 segundos, a densidade de corrente diminui drasticamente. Entre 50 e aproximadamente 160 segundos, o decaimento da densidade de corrente diminui progressivamente até atingir um estado quase estacionário. O experimento de longo prazo revela que o material mantém uma densidade de corrente quase constante de $110 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ após 30 minutos, indicando boa estabilidade eletroquímica.

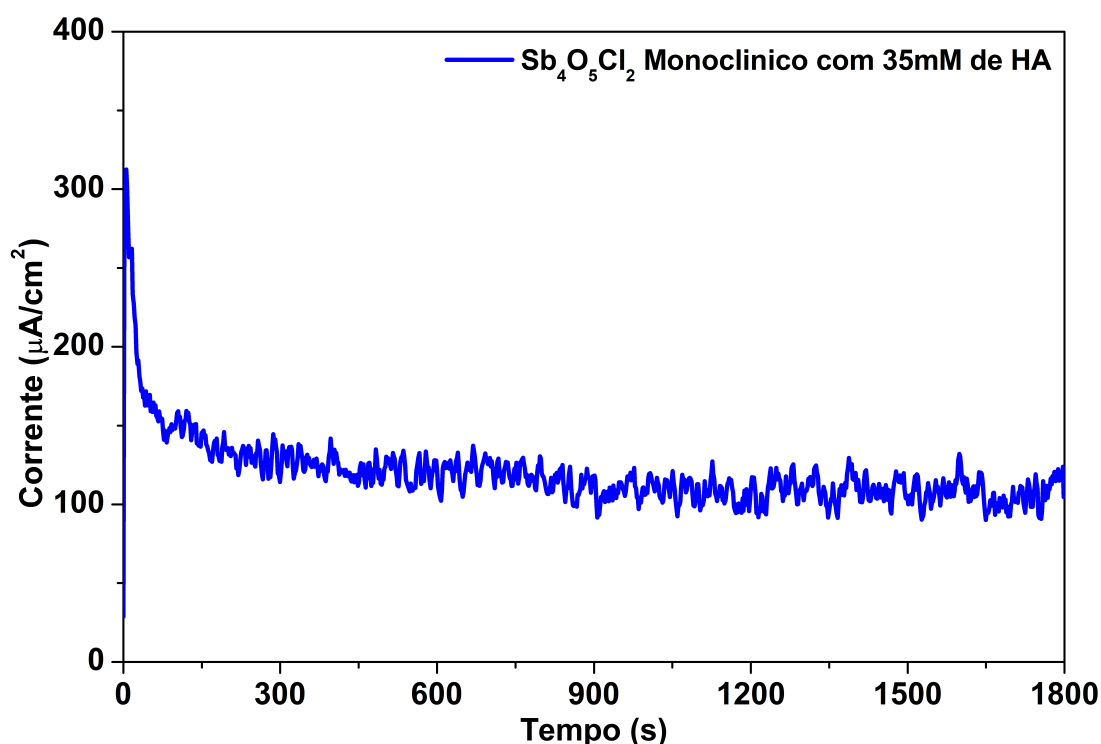


Figura 49 – Cronoamperometria em uma solução de 0,1 M de NaCl + 35 mM de HA no eletrodo de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.

Além disso, a Figura 50a) mostra uma correlação linear entre a densidade de corrente e a raiz quadrada da taxa de varredura, sugerindo que o mecanismo de transporte de massa na interface do eletrodo é controlado por difusão (Figura 50b)), conforme previsto pela equação de Randles-Sevcik [167, 168, 169]. Essa correlação indica que a velocidade da reação eletroquímica é limitada pela difusão dos íons de HA até a superfície do eletrodo, um fator importante para o design e otimização de sensores.

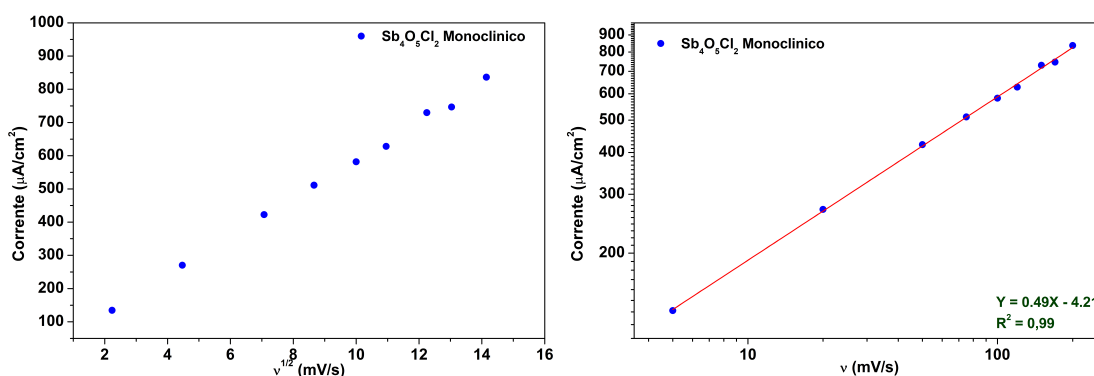


Figura 50 – a) Corrente (I) versus a raiz quadrada da taxa de varredura e b) log da corrente (I) versus da taxa de varredura obtida a partir de experimentos de VC em uma solução de 0,1 M de NaCl + 35 mM de HA.

Com base na excelente atividade das estruturas tridimensionais *cotton-like* para a

detecção de HA, o material foi testado como sensor amperométrico. A curva de calibração foi construída ao medir a corrente em experimentos de cronoamperometria, realizados em um potencial fixo de 1,4 V, após 180 segundos da adição de HA ao eletrólito de suporte (Figura 51).

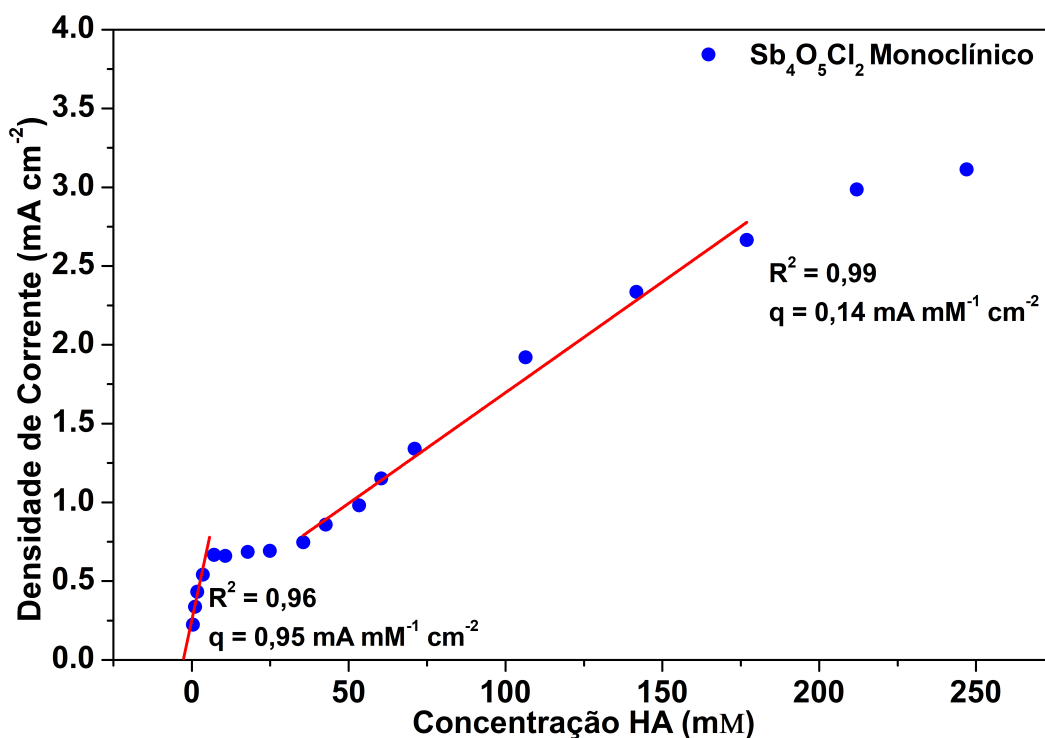


Figura 51 – Curva de calibração para detecção de HA no eletrodo de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.

No teste do sensor amperométrico, observou-se que a corrente apresenta uma resposta linear à concentração de HA em duas regiões distintas. Na primeira, em baixas concentrações de HA, variando entre 0,3 e 3,6 mM, a sensibilidade é mais elevada ($q = 0,95 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Na segunda região, em concentrações mais altas de HA, entre 43 e 177 mM, a sensibilidade é inferior ($q = 0,14 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). O fator de correlação (R^2) calculado para ambas as regiões foi superior a 0,96, indicando um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Essa diferença na sensibilidade pode ser atribuída à saturação dos sítios ativos do material em concentrações elevadas de HA. O limite de detecção de HA foi determinado como sendo $4,5 \mu\text{M/L}$, utilizando o método descrito por da Silva et al. [170]

Rahman et al. investigaram sensores de hidróxido de amônio baseados em $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [171] e nanopartículas de CuO.ZnO [172]. A sensibilidade das nanopartículas para hidróxido de amônio obtida no sensor químico foi de $0,530 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para o $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e de $1,549 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para o CuO.ZnO (ambos na faixa de concentração de $0,77 \mu\text{M}$ a $0,77 \text{ M}$ de hidróxido de amônio). Os limites de detecção foram de $21,8 \mu\text{M}$ para o $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e de $8,9 \mu\text{M}$ para o CuO.ZnO . É relevante mencionar que as estruturas tridi-

mensionais *cotton-like* de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ apresentam uma atividade sensorial aprimorada em comparação com esses materiais. Especificamente, a sensibilidade do sensor $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ ($0,95 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ na faixa de 0,3 a 3,6 mM) é consideravelmente superior à dos sensores de $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e CuO.ZnO . Além disso, o limite de detecção alcançado com o $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ ($4,54 \mu\text{M}$) é mais baixo do que os limites reportados para os outros materiais. Essa melhoria pode ser atribuída à morfologia *cotton-like*, que proporciona uma maior área superficial e, conseqüentemente, mais sítios ativos para a interação com as moléculas de HA.

Em ambos os casos, Rahman et al. descrevem a detecção do contaminante com base em processos de oxidação ou redução dos materiais do sensor, dependendo da presença de oxigênio dissolvido no meio. O processo de redução descrito enfatiza que os materiais estudados capturam elétrons da solução, causando uma diminuição na resistência dos materiais e, conseqüentemente, um aumento na condutividade [171, 172]. Acredita-se que um processo semelhante ocorre para o $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, onde a detecção de HA pode ser descrita por meio de reações de oxidação e redução que ocorrem na superfície do filme depositado no eletrodo de CV. A reação eletroquímica das moléculas de NH_4OH ocorre no eletrodo de trabalho, produzindo elementos como nitrogênio, íons de hidrogênio, hidroxila e elétrons através da oxidação do HA. Enquanto isso, moléculas de água são formadas no eletrodo auxiliar através da reação com o oxigênio liberado pelo eletrodo de trabalho.

A Tabela 4 apresenta uma comparação dos valores obtidos neste trabalho com os encontrados na literatura. As estruturas tridimensionais *cotton-like* de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ apresentam alta sensibilidade e valores de limite de detecção em comparação com os relatados para outros sensores de HA à base de óxido, não apenas devido à sua composição, que inclui 5 oxigênios, mas também à sua grande área superficial, que facilita a adsorção e a reação do HA na superfície do material.

Tabela 4 – Sensibilidade e limite de detecção são indicadores do desempenho dos sensores de HA relatados.

Materiais	Sensibilidade	Limite de detecção	Referência
<i>Cotton-like</i>	$0.950 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ $0.140 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$4.54 \mu\text{M}$	Este trabalho
PtCu	$9.400 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	8.6 nM	[173]
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs	$0.530 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$21.8 \mu\text{M}$	[174]
CuO codoped ZnO	$1.549 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$8.9 \mu\text{M}$	[175]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoelipsoides	$4.678 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$40 \mu\text{M}$	[176]
Ag-CNT	$0.613 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$1 \mu\text{M}$	[177]

É importante destacar que o sensor relatado aqui tem a vantagem adicional de exibir maior sensibilidade em baixas concentrações de HA e não possui um limite de saturação superior, indicando que este sensor poderia ser eficientemente utilizado em uma ampla faixa de concentrações.

Estabilidade e reprodutibilidade são parâmetros cruciais para a viabilidade de aplicações práticas em dispositivos eletroquímicos. Para avaliar essas características, foram realizados testes no eletrodo de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, conforme mostrado na Figura 52.

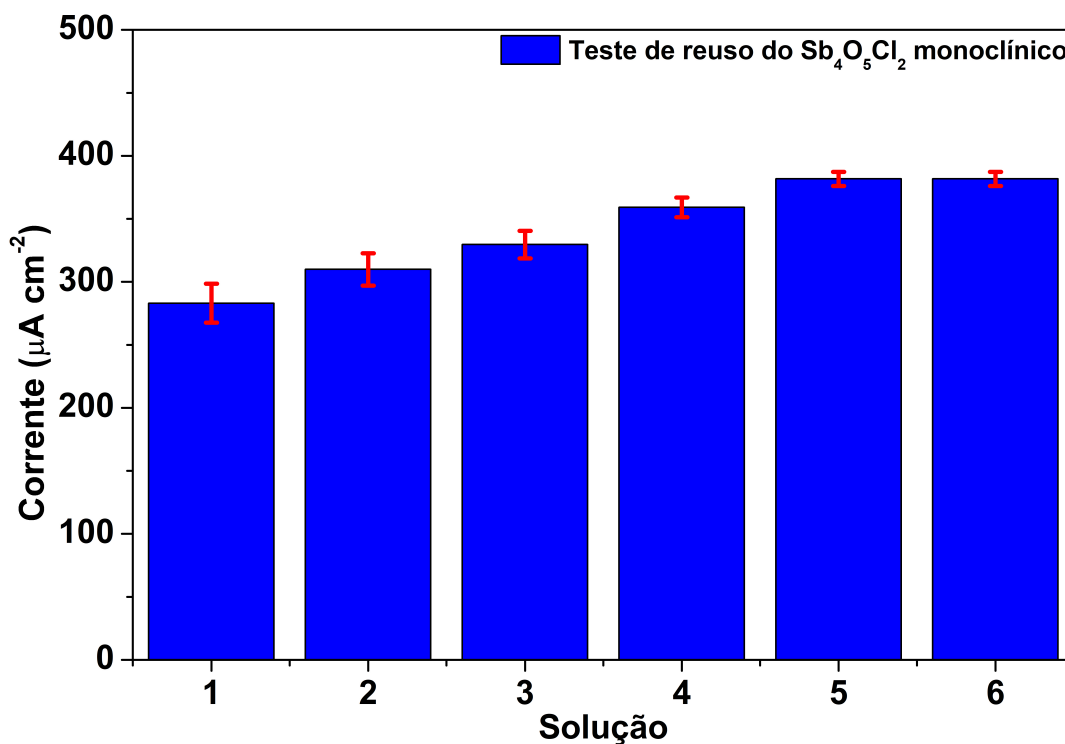


Figura 52 – Teste de reutilização conduzido a partir de experimentos de VC no eletrodo de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ em uma solução de 0,1 M de NaCl + 35 mM de HA.

Inicialmente, foram conduzidos experimentos de voltametria cíclica em uma solução contendo 0,1 M de NaCl e 35 mM de HA, utilizando o mesmo eletrodo para todas as medições. Entre as leituras, o eletrodo foi cuidadosamente removido da célula e enxaguado com água deionizada para remover possíveis subprodutos da reação que poderiam ter se adsorvido na superfície. Os resultados dos testes de reutilização demonstraram uma excelente retenção de carga, mesmo após seis medições consecutivas. Isso sugere que o catalisador na superfície do eletrodo não sofreu desativação, mantendo sua estabilidade ao longo dos testes [178, 179].

Adicionalmente, a repetibilidade do desempenho do eletrodo foi avaliada por meio de experimentos de VC em uma solução contendo 0,1 M de NaCl e 35 mM de HA. Para isso, 10 eletrodos foram preparados de maneira idêntica, e as correntes foram medidas nas voltametria cíclica de cada amostra, conforme ilustrado na Figura 53.

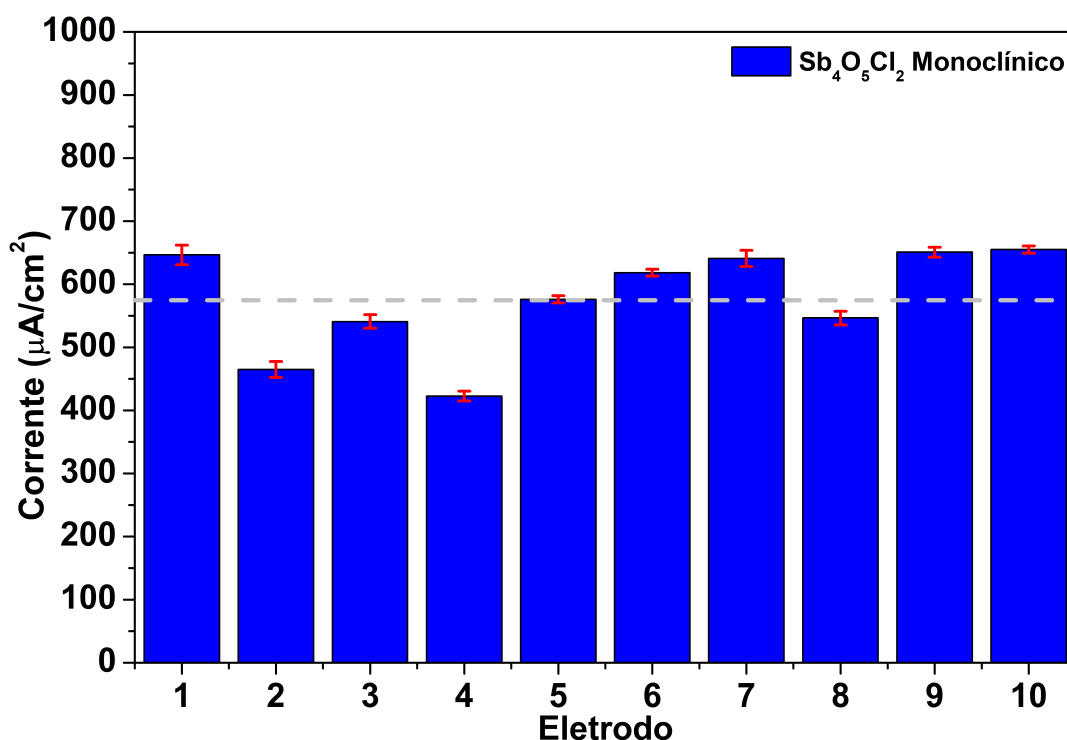


Figura 53 – Teste de repetibilidade conduzido a partir de experimentos de VC no eletrodo de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ em uma solução de 0,1 M de NaCl + 35 mM de HA.

Os resultados indicaram uma variação na corrente de pico de 400 a 650 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para os 10 eletrodos, sugerindo boa reprodutibilidade nas medições. A linha cinza no gráfico, que indica a média das correntes, está posicionada em torno de 576 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, refletindo o comportamento central dos dados obtidos. A diferença observada nas correntes pode ser atribuída a pequenas variações na preparação dos eletrodos, que, apesar de idênticas, podem ter influenciado levemente a área ativa ou as características de superfície dos eletrodos. No entanto, as variações são relativamente pequenas e não comprometem a funcionalidade geral do eletrodo, o que demonstra uma boa confiabilidade e desempenho consistente.

A alta reprodutibilidade observada é crucial para aplicações práticas, onde a consistência no desempenho é essencial para garantir a precisão e a confiabilidade dos resultados dos sensores. Mesmo com a variação nas correntes de pico, todos os eletrodos apresentaram comportamento similar ao longo das medições sucessivas, sem alteração significativa nos picos de corrente, evidenciando a estabilidade da superfície do eletrodo durante os testes. Esse comportamento consistente e a média das correntes reforçam a confiabilidade do material $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ para uso em aplicações que exigem medições reprodutíveis e estáveis, como sensores em larga escala.

6 Conclusão

Ao longo deste trabalho, foi possível demonstrar, de forma abrangente e detalhada, a síntese, caracterização e aplicação de microestruturas de oxiclreto de antimônio ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$) obtidas pelo método de co-precipitação, com ênfase na relação entre as condições de síntese, a morfologia resultante, a pureza estrutural e o desempenho eletroquímico desses materiais. O desenvolvimento experimental permitiu a obtenção controlada de cinco morfologias distintas — *cotton-like*, placas, blocos, flores e arroz — por meio do ajuste preciso de parâmetros como concentração de PEG, temperatura e tempo de reação. Destacou-se, entre elas, a morfologia *cotton-like*, que apresentou arquitetura tridimensional porosa e partículas uniformes, resultado do uso eficiente do PEG como agente direcionador de forma, o que impediu a aglomeração e favoreceu a nucleação controlada.

A caracterização estrutural, realizada por técnicas como FEG-SEM, DRX, Raman e FTIR, confirmou a formação predominante da fase $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, com identificação de seus parâmetros cristalográficos e modos vibracionais típicos. Contudo, observou-se que, dependendo das condições de síntese, especialmente em temperaturas elevadas, favoreceu-se a formação de fases secundárias de Sb_2O_3 . A presença dessas fases secundárias pode afetar o desempenho do material, evidenciando, assim, a importância do rigor no controle do pH e da temperatura durante a síntese.

No que se refere ao desempenho eletroquímico, a estrutura *cotton-like* destacou-se por apresentar capacitância específica de $662 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ e estabilidade cíclica superior a 92%, valores superiores aos observados para outros óxidos presentes na literatura. Quando aplicada como sensor eletroquímico para detecção de hidróxido de amônio, essa morfologia demonstrou sensibilidade de $0,95 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, limite de detecção de $4,5 \mu\text{M}$, ampla faixa de linearidade e excelente repetibilidade e reusabilidade. As demais morfologias, embora com desempenho inferior como sensores, mostraram potencial para aplicações em adsorção e catálise, devido à sua alta área superficial e capacidade de remoção de corantes e catalisação de reações de redução. O trabalho também contribuiu de maneira significativa para o avanço metodológico, estabelecendo protocolos reprodutíveis para a síntese de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ com controle morfológico rigoroso, e para o desenvolvimento de sensores de baixo custo e alta seletividade, com desempenho superior a materiais tradicionais como ZnO e WO_3 .

Em síntese, os resultados obtidos consolidam o $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ como um material versátil e promissor para aplicações em sensoriamento químico, especialmente na detecção de hidróxido de amônio, e abrem perspectivas para sua integração em dispositivos vestíveis, sensores flexíveis e sistemas híbridos, alinhando-se às demandas tecnológicas atuais por

dispositivos de detecção precisos, rápidos e sustentáveis. O controle refinado das condições de síntese e a possibilidade de combinação com outros materiais funcionais apontam para um futuro promissor na pesquisa e desenvolvimento de sensores baseados em antimônio, com potencial de impacto significativo na área de materiais avançados e suas aplicações industriais e ambientais.

Referências

- 1 WANG, X. et al. Hierarchical structure and electronic effect promoted degradation of phenols over novel mno_2 nanoprisms via non-radical mechanism. *Separation and Purification Technology*, Elsevier, v. 303, p. 122265, 2022. 20
- 2 GENG, J. et al. Antimony (iii)-doped pbwo_4 crystals with enhanced photoluminescence via a shape-controlled sonochemical route. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 28, p. 13777–13785, 2006. 20
- 3 RAO, C. et al. Synthesis of inorganic nanomaterials. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, n. 34, p. 3728–3749, 2007. 20
- 4 GONCALVES, R. A. et al. Nanostructured $\text{pd}/\text{sb}_2\text{o}_3$: A new and promising fuel cell electrocatalyst and non-enzymatic amperometric sensor for ethanol. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 491, p. 9–15, 2019. 20
- 5 DUAN, H.; WANG, D.; LI, Y. Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 16, p. 5778–5792, 2015. 20
- 6 PATZKE, G. R. et al. Oxide nanomaterials: synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 50, n. 4, p. 826–859, 2011. 20
- 7 MAO, Y. et al. Environmentally friendly methodologies of nanostructure synthesis. *Small*, Wiley Online Library, v. 3, n. 7, p. 1122–1139, 2007. 20
- 8 GUPTA, S. K.; MAO, Y. A review on molten salt synthesis of metal oxide nanomaterials: Status, opportunity, and challenge. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 117, p. 100734, 2021. 20
- 9 KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, Elsevier, v. 12, n. 7, p. 908–931, 2019. 20
- 10 CHEN, X. Y.; HUH, H. S.; LEE, S. W. Hydrothermal synthesis of antimony oxychloride and oxide nanocrystals: $\text{Sb}_4\text{o}_5\text{cl}_2$, $\text{sb}_8\text{o}_{11}\text{cl}_2$, and sb_2o_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 181, n. 9, p. 2127–2132, 2008. 20, 28, 70
- 11 LAKSHMI, K.; JANAS, K.; SHAIJUMON, M. Antimony oxychloride/graphene aerogel composite as anode material for sodium and lithium ion batteries. *Carbon*, Elsevier, v. 131, p. 86–93, 2018. 20
- 12 SHI, Y. et al. A flower-like $\text{sb}_4\text{o}_5\text{cl}_2$ cluster-based material as anode for potassium ion batteries. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 583, p. 152509, 2022. 20, 28
- 13 SHI, Y. et al. Deciphering the $\text{sb}_4\text{o}_5\text{cl}_2$ -mxene hybrid as a potential anode material for advanced potassium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 14, n. 26, p. 29905–29915, 2022. 20, 74, 75

- 14 HU, X. et al. Electrochemical performance of sbocl as a new anode material in aqueous chloride-ion battery. *ACS applied materials & interfaces*, v. 11, n. 9, 2019. 20, 28, 63, 65, 71, 87
- 15 YANG, L. et al. ph-regulated template-free assembly of sb4o5cl2 hollow microsphere crystallites with self-narrowed bandgap and optimized photocatalytic performance. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 27765, 2016. 20, 29, 62
- 16 ZHOU, J. et al. Shape evolution of antimony oxychloride from sheaf-like to quasi-wafer structures. *Chinese Science Bulletin*, Springer, v. 56, p. 3817–3822, 2011. 20, 62, 70
- 17 PENG, C. et al. Synthesis of three-dimensional flower-like hierarchical zno nanostructure and its enhanced acetone gas sensing properties. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 654, p. 371–378, 2016. 20
- 18 WANG, L. et al. Three-dimensional cupc films decorated with well-ordered pva parallel nanofiber arrays for low concentration detecting no2 sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 337, p. 129781, 2021. 20
- 19 LIU, M. et al. Three-dimensional carbon foam supported nio nanosheets as non-enzymatic electrochemical h2o2 sensors. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 542, p. 148699, 2021. 20
- 20 LI, B.; LI, Y.; MA, P. Synthesis of different inorganic acids doped polyaniline materials and behavior of enhancing nh3 gas sensing properties. *Organic Electronics*, Elsevier, p. 106749, 2023. 20
- 21 SHARMA, A. et al. Highly sensitive and selective room temperature ammonia sensor based on polyaniline thin film: in situ dip-coating polymerization. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 33, n. 17, p. 14071–14085, 2022. 20
- 22 HSIEH, C.-H. et al. Fabrication of polypyrrole/tin oxide/graphene nanoribbon ternary nanocomposite and its high-performance ammonia gas sensing at room temperature. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 272, p. 115317, 2021. 20
- 23 WANG, X. X. et al. 3d substoichiometric moo3- x/egaln framework for room temperature nh3 gas sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 939, p. 168690, 2023. 20
- 24 TANG, T. et al. Single-step growth of p-type 1d se/2d gese x o y heterostructures for optoelectronic no 2 gas sensing at room temperature. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 12, p. 6361–6374, 2023. 20
- 25 ZHUANG, J.; PAN, H.; FENG, W. 3d urchin-like covo/mxene nanosheet composites for enhanced detection signal of nitrite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 378, p. 133207, 2023. 20
- 26 TANG, T. et al. In-situ mechanochemically tailorable 2d gallium oxyselenide for enhanced optoelectronic no2 gas sensing at room temperature. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, v. 451, p. 131184, 2023. 20

- 27 GONÇALVES, R. A. et al. Green synthesis and applications of zno and tio₂ nanostructures. *Molecules*, MDPI, v. 26, n. 8, p. 2236, 2021. 20
- 28 KIM, J.-W. et al. Micropatternable double-faced zno nanoflowers for flexible gas sensor. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 9, n. 38, p. 32876–32886, 2017. 20
- 29 BIGIANI, L. et al. Mn₃O₄ nanomaterials functionalized with fe₂O₃ and zno: Fabrication, characterization, and ammonia sensing properties. *Advanced Materials Interfaces*, Wiley Online Library, v. 6, n. 24, p. 1901239, 2019. 20
- 30 NAJIM, A. A. et al. Structural, topography, and optical properties of ba-doped mn₃O₄ thin films for ammonia gas sensing application. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 215, n. 24, p. 1800379, 2018. 20
- 31 XU, S. et al. Zno/nio nanofibers prepared by electrostatic spinning for rapid ammonia detection at room temperature. *Electronic Materials Letters*, Springer, p. 1–10, 2022. 20
- 32 WU, H. et al. Humidity-activated ammonia sensor based on mesoporous aloo₃ towards breath diagnosis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, p. 133322, 2023. 20
- 33 WANG, Y. et al. Nh₃ gas sensing performance enhanced by pt-loaded on mesoporous wo₃. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 238, p. 473–481, 2017. 20
- 34 SHAO, S. et al. Cspbi₃ nc-sensitized sno₂/multiple-walled carbon nanotube self-assembled nanomaterials with highly selective and sensitive nh₃ sensing performance at room temperature. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 13, n. 12, p. 14447–14457, 2021. 20
- 35 ZHAO, Z. et al. Nh₃ sensor based on 3d hierarchical flower-shaped n-zno/p-nio heterostructures yields outstanding sensing capabilities at ppb level. *Sensors*, MDPI, v. 20, n. 17, p. 4754, 2020. 20
- 36 SANTIAGO, S. R. M. S. et al. Density-dependent carrier recombination in mos₂ quantum dots and its implications for luminescence sensing of ammonium hydroxide. *ACS Applied Nano Materials*, ACS Publications, v. 3, n. 11, p. 11630–11637, 2020. 20
- 37 GIL, R. L.; AMORIM, C. G.; CUARTERO, M. Addressing the detection of ammonium ion in environmental water samples via tandem potentiometry–ion chromatography. *ACS Measurement Science Au*, ACS Publications, v. 2, n. 3, p. 199–207, 2022. 20, 21
- 38 ACEVEDO-CORREA, D.; RODRÍGUEZ-MEZA, J. E.; MARTELO, R. J. Effect of ammonium hydroxide on quality of meat products. *Contemporary Engineering Sciences*, v. 11, n. 31, p. 1513–1532, 2018. 20
- 39 PANDEESWARI, R.; JEYAPRAKASH, B. High sensing response of β -ga₂O₃ thin film towards ammonia vapours: Influencing factors at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 195, p. 206–214, 2014. 21
- 40 PEREIRA, A. L. et al. Structural and vibrational study of cubic sb₂O₃ under high pressure. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, APS, v. 85, n. 17, p. 174108, 2012. 23, 24

- 41 CEBRIANO, T. et al. Study of mechanical resonances of sb2o3 micro-and nanorods. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 25, n. 23, p. 235701, 2014. 23, 25, 26
- 42 ORMAN, R.; HOLLAND, D. Thermal phase transitions in antimony (iii) oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 180, n. 9, p. 2587–2596, 2007. 23
- 43 CEBRIANO, T.; MÉNDEZ, B.; PIQUERAS, J. Raman study of phase transitions induced by thermal annealing and laser irradiation in antimony oxide micro-and nanostructures. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 14, p. 2541–2545, 2016. 23
- 44 ALLEN, J. P. et al. Electronic structures of antimony oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 117, n. 28, p. 14759–14769, 2013. 24, 27
- 45 DENG, Z. et al. Orientated attachment assisted self-assembly of sb2o3 nanorods and nanowires: End-to-end versus side-by-side. *J. Phys. Chem. C*, v. 111, p. 5325–5330, 2007. 24, 25
- 46 FAN, G.; HUANG, Z. Simple carbothermal reduction route for sb2o3 submicron rods. *Micro & Nano Letters*, v. 6, n. 1, p. 55–58, 2011. 24, 26
- 47 PRADEEP, N. et al. Antimony oxide nanobelts: Synthesis by chemical vapour deposition and its characterisation. *International Journal of Nanotechnology*, v. 14, p. 752–761, 2017. 24
- 48 LÓPEZ, I. et al. The role of impurities in the shape, structure and physical properties of semiconducting oxide nanostructures grown by thermal evaporation. *AIMS Materials Science*, v. 3, n. 2, p. 425–433, 2016. 24, 25
- 49 MÉNDEZ, B. et al. Waveguiding and confinement of light in semiconductor oxide microstructures. In: *Proceedings of SPIE*. [S.l.: s.n.], 2013. v. 8626, p. 1–7. 24, 26
- 50 LI, K.; LIU, H.; WANG, G. Sb2o3 nanowires as anode material for sodium-ion battery. *Arab. J. Sci. Eng.*, v. 39, n. 9, p. 6589–6593, 2014. 24
- 51 YE, C. et al. Controlled synthesis of sb2o3 nanoparticles, nanowires, and nanoribbons. *Journal of Nanomaterials*, v. 2006, p. 1–5, 2006. 24
- 52 DENG, Z. et al. Synthesis and purple-blue emission of antimony trioxide single-crystalline nanobelts with elliptical cross section. *Nano. Res.*, v. 2, p. 151–160, 2009. 24, 25, 26
- 53 ZHANG, Y. et al. Shape-controlled growth of one-dimensional sb2o3 nanomaterials. *Nanotechnology*, v. 15, n. 7, p. 762–765, 2004. 24
- 54 WANG, Y. et al. Facile synthesis and photoelectrochemical characterization of sb2o3 nanoprism arrays. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 727, p. 469–474, 2017. 24
- 55 CEBRIANO, T.; MENDEZ, B.; PIQUERAS, J. Study of luminescence and optical resonances in sb2o3 micro- and nanotriangles. *J. Nanopart. Res.*, v. 14, p. 1215, 2012. 24, 25, 26, 27
- 56 CEBRIANO, T.; MÉNDEZ, B.; PIQUERAS, J. Micro- and nanostructures of sb2o3 grown by evaporation-deposition: Self assembly phenomena, fractal and dendritic growth. *Materials Chemistry and Physics*, v. 135, n. 2–3, p. 1096–1103, 2012. 24

- 57 XU, C. H. et al. Synthesis of antimony oxide nano-particles by vapor transport and condensation. *J. Mat. Sci.*, v. 42, p. 9855–9858, 2007. 24
- 58 CHIN, H. S.; CHEONG, K. Y.; RAZAK, K. A. Review on oxides of antimony nano-particles: synthesis, properties, and applications. *J. Mat. Sci.*, v. 45, p. 5993–6008, 2010. 24
- 59 CEBRIANO, T.; MÉNDEZ, B.; PIQUERAS, J. Sb₂O₃ microrods: self-assembly phenomena, luminescence and phase transition. *J. Nanopart. Res.*, v. 15, p. 1667, 2013. 25
- 60 DENG, Z. et al. A simple solution route to single-crystalline sb₂o₃ nanowires with rectangular cross sections. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 18225–18230, 2006. 25, 26
- 61 FAN, G. et al. Synthesis of micro-sized sb₂o₃ hierarchical structures by carbothermal reduction method. *Materials Letters*, v. 65, n. 8, p. 1141–1144, 2011. 26
- 62 QI, Y.; ZHANG, J. Chemically modified sb₂o₃, a new member of high solar-reflective material family, incorporating with asa (acrylonitrile-styrene-acrylate copolymer) for fabrication of cooling composite with lower wetting behavior. *Composites Part B*, v. 162, p. 112–121, 2019. 26
- 63 TIGAU, N.; CIUPINA, V.; PRODAN, G. Structural, optical and electrical properties of sb₂o₃ thin films with different thickness. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, v. 8, n. 1, p. 37–42, 2006. 26
- 64 LAKHDAR, M. H. A. J. et al. Structural, dielectric and a.c. conductivity study of sb₂o₃ thin film obtained by thermal oxidation of sb₂s₃. *Bull. Mater. Sci.*, v. 39, n. 7, p. 1801–1808, 2016. 26, 27
- 65 TIGAU, N.; CIUPINA, V.; PRODAN, G. Structural, optical and electrical properties of sb₂o₃ thin films with different thickness. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 8, n. 1, p. 37–42, 2006. 26
- 66 TIGAU, N. et al. Structure and optical properties of thermally vacuum evaporated sb₂o₃ thin films. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, v. 6, n. 2, p. 449–457, 2004. 26
- 67 TIGAU, N. et al. Vacuum annealing effect on the structural and optical properties of antimony trioxide thin films. *Romanian Journal of Physics*, v. 62, p. 604, 2017. 26
- 68 TIGAU, N. Structure and electrical conduction of sb₂o₃ thin films. *Cryst. Res. Technol.*, v. 41, n. 11, p. 1106–1111, 2006. 26
- 69 TUDORACHE, F.; TIGAU, N.; CONDURACHE-BOTA, S. Humidity sensing characteristics of sb₂o₃ thin films with transitional electrical behavior. *Sensors and Actuators A*, v. 285, p. 134–141, 2019. 26, 27
- 70 CAREY, J. J. et al. The electronic structure of the antimony chalcogenide series: Prospects for optoelectronic applications. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 213, p. 116–125, 201. 27
- 71 LAKHDAR, M. H. e. a. Synthesis, optical characterization and dft calculations of electronic structure of sb₂o₃ films obtained by thermal oxidation of sb₂s₃. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 681, p. 197–204, 2016. 27

- 72 MATSUMOTO, A. et al. Electronic structures of dynamically stable As_2O_3 , Sb_2O_3 , and Bi_2O_3 crystal polymorphs. *Physical Review B*, v. 83, p. 214110, 2011. 28
- 73 PALDEN, T. et al. Antimony recovery from lead-rich dross of lead smelter and conversion into antimony oxide chloride ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 9, n. 14, p. 5074–5084, 2021. 28, 29, 31
- 74 SABANEJEW, A. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Zeitschrift Fuer Chemie*, p. 204–207, 1871. 28
- 75 MAKHLOUFI, R. et al. Wet chemical synthesis of $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ used as an effective photo-catalyst for methylene blue and crystal violet degradation under visible light irradiation. In: *Annales de Chimie-Science des Matériaux*. [S.l.: s.n.], 2022. v. 46, n. 2, p. 69–74. 28, 29, 31, 77, 78, 81, 83
- 76 HUANG, L. et al. Ultrasound-assisted synthesis of $\text{rGO/Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ for a high photo-catalytic rate. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 7, p. 3103–3111, 2020. 28, 32
- 77 EDSTRAND, M. et al. On the crystal structure of the antimony oxychloride $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ and isomorphous oxybromide. *Acta Chem. Scand*, v. 1, p. 178–203, 1947. 28
- 78 JIANG, Q. et al. A facile hydrothermal method to synthesize $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ composites with three-dimensional spherical structures. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 65, p. 53019–53024, 2015. 28, 65, 71
- 79 BAI, L. et al. In situ nanolization confers ball-milling-prepared $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ microtri-prisms an exceptional potassium-ion storage performance. *ACS Applied Nano Materials*, ACS Publications, 2024. 29
- 80 WARZYCHA, K. *Transition Metal Antimony (III) Oxidehalides. Synthesis, crystal structure and physical characteristics*. Tese (Doutorado) — Universität Regensburg, 2011. 29, 30, 31
- 81 PAUL, S. et al. pH-regulated hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}/\text{Cl}$) and its use for the dye degradation of methyl orange both with and without light illumination. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 14, p. 8374–8384, 2022. 31
- 82 SOUZA, D. O. D. Caracterização estrutural, morfológica e magnética da dupla perovsquita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. *repositorio.ufes*, 2009. 31
- 83 CORRÊA, H. et al. Síntese e caracterização estrutural da dupla perovsquita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 56, p. 193–200, 2010. 31
- 84 RODRIGUES, R. V. “oxissulfetos e oxissulfatos de térbio iii produzidos a partir dos sulfato e sulfonato de térbio iii: Caracterização espectroscópica e estudo termoanalítico sob diferentes atmosferas”. *repositorio.ufes*, 2012. 31
- 85 LEA, C.; WOOD, J. K. Xviii.—the system antimonious oxide–hydrochloric acid–water. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 125, p. 137–148, 1924. 32

- 86 SILVA, B. C. *Síntese e Caracterização Estrutural de Nanofios de GaP*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2016. 67 f. 32, 33
- 87 DUBROVSKII, V. G. *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*. n.d. [s.l.: s.n.]. 33
- 88 AGUIAR, R. *Síntese e caracterização de nanofitas de óxido de estanho*. 88 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, 2004. 33
- 89 MARKOV, I. V. *Crystal Growth for Beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy*. 3rd. ed. New Jersey: World Scientific, 2003. 33
- 90 LI, J. et al. In situ atomic-scale study of particle-mediated nucleation and growth in amorphous bismuth to nanocrystal phase transformation. *Advanced Science*, v. 5, n. 6, p. 1700992, 2018. 33
- 91 MANRICH, S.; ZANOTTO, E.; JUNIOR, E. H. Aplicabilidade da teoria clássica de nucleação modificada (co-cnt) à cristalização de polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 2, n. 1, p. 15–20, 1992. 33
- 92 ZHIGILEI, L. *Thermodynamics and Kinetics of Materials*. 2018. Virginia University of Virginia. 34
- 93 LIU, S. et al. Magnetic nanocomposite adsorbents. In: _____. *Composite Nanoadsorbents*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2019. p. 295–316. 34, 35
- 94 KHALID, H.; CHAUDHRY, A. Basics of hydroxyapatite—structure, synthesis, properties, and clinical applications. In: _____. *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2020. p. 85–115. 34, 35
- 95 RANE, A. et al. Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. In: _____. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2018. p. 121–139. 34, 35
- 96 JEYACHITRA, R. et al. Electrical behavior and enhanced photocatalytic activity of (ag, ni) co-doped zno nanoparticles synthesized from co-precipitation technique. *Water Science and Technology*, v. 81, n. 8, p. 1296–1307, 2020. 34, 35
- 97 PINTO, O. M. et al. Advances and challenges in wo3 nanostructures' synthesis. *Processes*, v. 12, n. 11, 2024. ISSN 2227-9717. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2227-9717/12/11/2605>>. 34
- 98 GUPTA, S.; TRIPATHI, M. A review on the synthesis of tio2 nanoparticles by solution route. *Central European Journal of Chemistry*, v. 10, n. 2, p. 279–294, 2012. 34
- 99 MBONYIRYIVUZE, A. et al. Titanium dioxide nanoparticles biosynthesis for dye sensitized solar cells application: Review. *Physical and Materials Chemistry*, v. 3, n. 1, p. 12–17, 2015. 35
- 100 THAKUR, P. et al. Superparamagnetic la doped mn–zn nano ferrites: dependence on dopant content and crystallite size. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 3, n. 7, p. 075001, 2016. 35

- 101 LOK, M. Coprecipitation. In: _____. *Synthesis of Solid Catalysts*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2009. p. 135–151. 35
- 102 DONG, H.; KOENIG, G. A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced via coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials. *CrystEngComm*, v. 22, p. 1514–1530, 2020. 35
- 103 MEHMOOD, F. et al. Structural, photoluminescence, electrical, anti cancer and visible light driven photocatalytic characteristics of co doped wo_3 nanoplates. *Vibration Spectroscopy*, v. 93, p. 78–89, 2017. 35
- 104 GONÇALVES, R. A.; AL. et. Nanostructured $\text{pd}/\text{sb}_2\text{o}_3$: A new and promising fuel cell electrocatalyst and non-enzymatic amperometric sensor for ethanol. *Applied Surface Science*, v. 491, p. 9–15, 2019. 36, 39
- 105 TAN, Y.; AL. et. Synthesis of a symmetric bundle-shaped sb_2o_3 and its application for anode materials in lithium ion batteries. *Materials Letters*, v. 212, p. 103–106, 2018. 36
- 106 LIU, S.; AL. et. High-performance sodium-ion batteries and flexible sodium-ion capacitors based on sb_2x_3 ($x = \text{o}, \text{s}$)/carbon fiber cloth. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 19, p. 9169–9176, 2017. 36
- 107 SUN, Q.; AL. et. High capacity sb_2o_4 thin film electrodes for rechargeable sodium battery. *Electrochemistry Communications*, v. 13, n. 12, p. 1462–1464, 2011. 37
- 108 YI, Z.; AL. et. Two-step oxidation of bulk sb to one-dimensional sb_2o_4 submicron-tubes as advanced anode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, v. 315, p. 101–107, 2017. 37
- 109 ZHOU, X.; AL. et. Sb_2o_4 /reduced graphene oxide composite as high-performance anode material for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 699, p. 611–618, 2017. 37
- 110 RAMAKRISHNAN, K.; AL. et. Sb_2o_4 @rgo nanocomposite anode for high performance sodium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 5, n. 6, p. 5090–5098, 2017. 37
- 111 SUCHORSKI, Y.; AL. et. The role of metal/oxide interfaces for long-range metal particle activation during co oxidation. *Nature Materials*, v. 17, n. 6, p. 519–522, 2018. 37, 38
- 112 PAN, C. J. et al. Tuning/exploiting strong metal-support interaction (smsi) in heterogeneous catalysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 74, p. 154–186, 2017. 37
- 113 HORSLEY, J. A. A molecular orbital study of strong metal-support interaction between platinum and titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 101, n. 11, p. 2870–2874, 1979. 38
- 114 FIGUEIREDO, W. T.; AL. et. Understanding the strong metal–support interaction (smsi) effect in $\text{cuxni}_{1-x}/\text{ceo}_2$ ($0 < x < 1$) nanoparticles for enhanced catalysis. *ACS Applied Nano Materials*, v. 2, n. 4, p. 2559–2573, 2019. 38

- 115 HAYEK, F.; KRAMER, R.; PAÁL, Z. Metal-support boundary sites in catalysis. *Applied Spectroscopy*, v. 162, p. 1–15, 1997. 38
- 116 HILDENBRAND, D.; GIAUQUE, W. Ammonium oxide and ammonium hydroxide. heat capacities and thermodynamic properties from 15 to 300° k. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 75, n. 12, p. 2811–2818, 1953. 39, 40
- 117 RILEY, R. F. et al. The hypobromite and hypochlorite oxidation of ammonium hydroxide, hydrazine and hydroxylamine1. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 76, n. 12, p. 3301–3303, 1954. 39
- 118 OZOEMENA, K. I. Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: Catalyst design, principles and applications. *RSC Advances*, v. 6, n. 92, p. 89523–89550, 2016. 40
- 119 AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (defc): An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 7, p. 4214–4228, 2016. 40
- 120 LI, B. et al. Fabrication of hollow sb₂o₃ microspheres by peg coil template. *Chemistry letters*, Oxford University Press, v. 35, n. 9, p. 1026–1027, 2006. 41, 46, 47
- 121 POLLEY, K.; KUNDU, R.; BERA, J. Adsorption and sunlight-induced photocatalytic degradation of methyl blue by baf_e12o₁₉ ferrite particles synthesised through co-precipitation method. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Taylor & Francis, v. 103, n. 9, p. 2038–2057, 2023. 41
- 122 MALLICK, K. K.; SHEPHERD, P.; GREEN, R. J. Dielectric properties of m-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 27, n. 4, p. 2045–2052, 2007. 41
- 123 IQBAL, M. J.; ASHIQ, M. N. Physical and electrical properties of zr–cu substituted strontium hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 136, n. 2-3, p. 383–389, 2008. 41
- 124 FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (nh₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 27, p. 123–130, 2004. 46, 47
- 125 TIAN, Q.-h. et al. Theoretical simulation and experimental study of hydrolysis separation of sbcl₃ in complexation–precipitation system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Elsevier, v. 26, n. 10, p. 2746–2753, 2016. 46, 47
- 126 HUANG, K. et al. Effects of poly (ethylene glycol)-grafted graphene on the electrical properties of poly (lactic acid) nanocomposites. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 19, p. 10599–10605, 2019. 47
- 127 YANG, L. et al. ph-regulated template-free assembly of sb₄o₅cl₂ hollow microsphere crystallites with self-narrowed bandgap and optimized photocatalytic performance. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 27765, 2016. 47
- 128 AKHTAR, K. et al. Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. *Handbook of materials characterization*, Springer, p. 113–145, 2018. 47

- 129 BOGNER, A. et al. A history of scanning electron microscopy developments: towards “wet-stem” imaging. *Micron*, Elsevier, v. 38, n. 4, p. 390–401, 2007. 48
- 130 MCMULLAN, D. Scanning electron microscopy 1928–1965. *Scanning*, Wiley Online Library, v. 17, n. 3, p. 175–185, 1995. 48
- 131 FREUND, F. Lenard’s share in the discovery of x rays. *The British Journal of Radiology*, The British Institute of Radiology, v. 19, n. 219, p. 131–132, 1946. 50
- 132 WHEATON, B. R. Philipp lenard and the photoelectric effect, 1889-1911. *Historical Studies in the Physical Sciences*, Johns Hopkins University Press, v. 9, p. 299–322, 1978. 50
- 133 ECKERT, M. Max von laue and the discovery of x-ray diffraction in 1912. *Annalen der Physik*, WILEY-VCH Verlag Berlin, v. 524, n. 5, p. A83–A85, 2012. 50
- 134 JUNIOR, W. D. C. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. *Rio de Janeiro: LTC*, v. 589, p. 249, 2002. 50, 51
- 135 JR, S. K. et al. Análise vibracional de compostos de coordenação de níquel (ii): uma abordagem ao ensino dos grupos pontuais. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 35, p. 1264–1270, 2012. 52
- 136 SOUZA, F. de B. et al. Avaliação do ácido láctico intramuscular através da espectroscopia raman: novas perspectivas em medicina do esporte. *SciELO Brasil*. 53
- 137 BELL, R. J. Introductory fourier transform spectroscopy. *American Journal of Physics*, AAPT, v. 41, n. 1, p. 149–151, 1973. 54, 55
- 138 FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, S. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caraterização de processos de corrosão. *Corrosão e Protecção de Materiais*, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, v. 34, p. 12–21, 2015. 57
- 139 RASVAND, W. *Image processing and analysis in Java*. [S.l.], 20–03–2022. 61, 63, 65, 68
- 140 PELLEGRINO, F. et al. Polyethylene glycol as shape and size controller for the hydrothermal synthesis of srtio3 cubes and polyhedra. *Nanomaterials*, MDPI, v. 10, n. 9, p. 1892, 2020. 62, 64
- 141 BERGSTROM, F. The boiling points of ammonia, sulfur dioxide and nitrous oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 26, n. 9, p. 876–894, 2002. 62
- 142 LAKSHMI, K.; JANAS, K.; SHAIJUMON, M. Antimony oxychloride embedded graphene nanocomposite as efficient cathode material for chloride ion batteries. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 433, p. 126685, 2019. 65, 71
- 143 LEWIS, I. R.; EDWARDS, H. *Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line*. [S.l.]: CRC press, 2001. 73
- 144 ROSTRON, P.; GABER, S.; GABER, D. Raman spectroscopy, review. *laser*, v. 21, p. 24, 2016. 73

- 145 SHEN, K. et al. Effect of cobalt on lifetime of sb4o5cl2-graphene anode in chloride-ion batteries. *ChemSusChem*, Wiley Online Library, v. 17, n. 8, p. e202301392, 2024. 74, 75, 87
- 146 VOIT, E.; PANASENKO, A.; ZEMNUKHOVA, L. Vibrational spectroscopic and quantum chemical study of antimony (iii) oxide. *Journal of Structural Chemistry*, Springer, v. 50, p. 60–66, 2009. 75, 83
- 147 LARKIN, P. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. [S.l.]: Elsevier, 2017. 76, 83
- 148 TOLEDO, R. P. et al. Cotton-like three-dimensional sb4o5cl2 structures: Synthesis and ammonium hydroxide sensing. *ACS omega*, ACS Publications, v. 8, n. 44, p. 41295–41301, 2023. 77, 78, 80, 81
- 149 STUART, B. H. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004. 79
- 150 ZHANG, X. G. *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*. [S.l.]: Springer, 2001. 80, 83
- 151 DAS, S. et al. Development of the sb4o5cl2@ nbse2 composite: The impact of 2h-nbse2 nanoparticles on sb4o5cl2 and their application for the removal of cr (vi)/fe (iii) and methyl orange from wastewater. *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 63, n. 5, p. 2709–2724, 2024. 83
- 152 BERGER, T.; DIWALD, O. Defects in metal oxide nanoparticle powders. *Defects at oxide surfaces*, Springer, p. 273–301, 2015. 83
- 153 JIANG, Y.; LIU, J. Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review. *Energy & Environmental Materials*, Wiley Online Library, v. 2, n. 1, p. 30–37, 2019. 84
- 154 GOGOTSI, Y.; PENNER, R. M. *Energy storage in nanomaterials—capacitive, pseudocapacitive, or battery-like?* [S.l.]: ACS Publications, 2018. 2081–2083 p. 84
- 155 HAMNETT, A. *Electrode kinetics for chemists, chemical engineers and material scientists: Eliezer Gileadi VCH, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo 1993 pp 597£ 65.00*. [S.l.]: Pergamon, 1995. 85, 86
- 156 HAN, G.-Q. et al. Crystallographic structure and morphology transformation of mno2 nanorods as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Journal of The Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 163, n. 2, p. H67, 2015. 87
- 157 CHEN, K. et al. Three-dimensional porous graphene-based composite materials: electrochemical synthesis and application. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 39, p. 20968–20976, 2012. 87
- 158 LI, S. et al. Electrochemical biosensors for whole blood analysis: recent progress, challenges, and future perspectives. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 123, n. 12, p. 7953–8039, 2023. 87
- 159 NGUYEN, Q. H. et al. Optimal tailored preparation of sb/sb4o5cl2 nanosheet composite anodes for efficient sodium-ion storage. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 436, p. 141429, 2022. 87

- 160 LI, X. et al. Mof derived co 3 o 4 nanoparticles embedded in n-doped mesoporous carbon layer/mwcnt hybrids: extraordinary bi-functional electrocatalysts for oer and orr. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 33, p. 17392–17402, 2015. 87
- 161 XIA, L. et al. Hierarchical 0d- 2d co/mo selenides as superior bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Frontiers in Chemistry*, Frontiers Media SA, v. 8, p. 382, 2020. 87
- 162 FUKUHARA, M. et al. Amorphous titanium-oxide supercapacitors with high capacitance. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, v. 128, n. 5, p. 58001, 2020. 87
- 163 WANG, X. et al. Conductive electrodes of metallic-organic compound ch 3 cus nanowires for all-solid-state flexible supercapacitors. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 14, p. 6921–6926, 2021. 87
- 164 ARIAS-GIL, M.; GARDE-CERDÁN, T.; ANCÍN-AZPILICUETA, C. Influence of addition of ammonium and different amino acid concentrations on nitrogen metabolism in spontaneous must fermentation. *Food Chemistry*, Elsevier, v. 103, n. 4, p. 1312–1318, 2007. 88
- 165 ZAREBSKA, A. et al. Ammonium fertilizers production from manure: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 45, n. 14, p. 1469–1521, 2015. 88
- 166 DUAN, Q. et al. Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: a review. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 192, p. 116075, 2023. 88
- 167 THOMAZ, D. V. et al. Predictive modelling to study the electrochemical behaviour of pdo, tio2 and perovskite-type lafeo3 modified carbon paste electrodes. *Traektoriâ Nauki= Path of Science*, Altezoro, sro & Dialog, v. 5, n. 4, p. 4001–4007, 2019. 92
- 168 SOLÍS, J. C.; GALICIA, M. High performance of mwcnts-chitosan modified glassy carbon electrode for voltammetric trace analysis of cd (ii). *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 15, p. 6815–6828, 2020. 92
- 169 MANNA, S. et al. rgo/reo3 nano composite modified electrode for the ultra-sensitive determination of dopamine and uric acid. *Biosensors and Bioelectronics: X*, Elsevier, v. 11, p. 100156, 2022. 92
- 170 SILVA, O. B. da; MACHADO, S. A. Evaluation of the detection and quantification limits in electroanalysis using two popular methods: application in the case study of paraquat determination. *Analytical Methods*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 8, p. 2348–2354, 2012. 93
- 171 RAHMAN, M. M. et al. Characterization and applications of as-grown β -fe 2 o 3 nanoparticles prepared by hydrothermal method. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 13, p. 3789–3799, 2011. 93, 94
- 172 RAHMAN, M. M. et al. Cuo codoped zno based nanostructured materials for sensitive chemical sensor applications. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 3, n. 4, p. 1346–1351, 2011. 93, 94

- 173 KHAN, S. B. et al. Special susceptible aqueous ammonia chemi-sensor: Extended applications of novel uv-curable polyurethane-clay nanohybrid. *Talanta*, Elsevier, v. 84, n. 4, p. 1005–1010, 2011. 94
- 174 RAHMAN, M. M. et al. Characterization and applications of as-grown β -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by hydrothermal method. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 13, p. 3789–3799, 2011. 94
- 175 RAHMAN, M. M. et al. CuO codoped ZnO based nanostructured materials for sensitive chemical sensor applications. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 3, n. 4, p. 1346–1351, 2011. 94
- 176 ABAKER, M. et al. A highly sensitive ammonia chemical sensor based on α -Fe₂O₃ nanoellipsoids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 44, n. 42, p. 425401, 2011. 94
- 177 BACIU, A. et al. Simultaneous voltammetric detection of ammonium and nitrite from groundwater at silver-electrodecorated carbon nanotube electrode. *Process Safety and Environmental Protection*, Elsevier, v. 108, p. 18–25, 2017. 94
- 178 MERAJIN, M. T. et al. Enhanced gas-phase photocatalytic oxidation of n-pentane using high visible-light-driven Fe-doped WO₃ nanostructures. *Journal of environmental chemical engineering*, Elsevier, v. 6, n. 5, p. 6741–6748, 2018. 95
- 179 NADARAJAN, R. et al. Photocatalytic degradation of 1, 2-dichlorobenzene using immobilized TiO₂/SnO₂/WO₃ photocatalyst under visible light: Application of response surface methodology. *Arabian journal of chemistry*, Elsevier, v. 11, n. 1, p. 34–47, 2018. 95