

POLLYANA DA SILVA EMATNE DE BARROS

Síntese e caracterização estrutural de micro e nanoestruturas de óxidos de antimônio
obtidas por rotas de crescimento via fase de vapor e via síntese verde (*Green Synthesis*)

Guaratinguetá

2023

Pollyana da Silva Ematne de Barros

Síntese e caracterizações estruturais de micro e nanoestruturas de óxidos de antimônio obtidas por rotas de crescimento via fase de vapor e via síntese verde (*Green Synthesis*)

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Mestre em Física em Física Aplicada - Crescimento de nanoestruturas e transporte eletrônico em nanoestruturas.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Olivia Maria Berengue

Coorientadora: Dr^ª. Rosana Alves Gonçalves

Guaratinguetá

2023

B277s	Barros, Pollyana da Silva Ematne de Síntese e caracterizações estruturais de micro e nanoestruturas de óxidos de antimônio obtidas por rotas de crescimento via fase de vapor e via síntese verde (<i>Green Synthesis</i>) / Pollyana da Silva Ematne de Barros – Guaratinguetá, 2023. 87 f : il. Bibliografia: f. 83-87 Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Olivia Maria Berengue Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Rosana Alves Gonçalves 1. Nanoestruturas. 2 Aloe vera. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Microscopia eletrônica de varredura. I. Título. CDU 66.094.3(043)
-------	--

Pâmella Benevides Gonçalves

Bibliotecária/CRB-8 9203

POLLYANA DA SILVA EMATNÉ DE BARROS

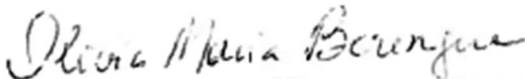
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM FÍSICA"

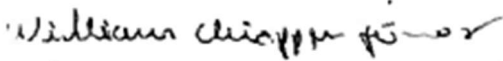
PROGRAMA: FÍSICA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Ernesto Vieira Neto
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


PROFa. DRa. OLIVIA MARIA BERENGUE
Orientador / UNESP/FEG
participou por videoconferência


Prof. Dr. WILLIAM CHIAPPIM JUNIOR
UNESP/FEG
participou por videoconferência


PROFa. DRa. LUANA SANTOS ARAUJO
Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Superfícies
participou por videoconferência

DADOS CURRICULARES

POLLYANA DA SILVA EMATNE DE BARROS

NASCIMENTO 31/12/1984 – Cruzeiro / SP

FILIAÇÃO Hailton Ematne de Barros
Rosaura Nazário da Silva

2013/2016 Licenciatura em Física
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
(FEG/UNESP – Guaratinguetá/SP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Criador e aos Espíritos de Luz por estarem ao meu lado, iluminar meu caminho, e por terem inspirado a força e coragem necessárias para a travessia desse caminho.

À minha orientadora Olivia, por acreditar em mim e permitir meu crescimento pessoal e acadêmico, por estar presente nos momentos mais difíceis e importantes dessa jornada. Agradeço por não me deixar desistir e ter se tornado uma querida amiga.

À minha coorientadora Rosana pela paciência e vontade de ensinar, pelo auxílio durante todo o processo de medidas e análises de dados, e a sua amizade que irá além desses anos de mestrado.

Ao professor Konstantin e a toda equipe do Laboratório de Plasma pelo auxílio nas medidas de FT-IR.

Ao professor Ronaldo e aos integrantes do laboratório pela infraestrutura para a realização das sínteses.

Aos companheiros do LCCTNano, Hamilton pela parceria nas sínteses de fase vapor, a Rose pelas dicas valiosas e a todos pelo auxílio na realização deste trabalho e pelas conversas e risadas que aliviara, o peso dos momentos mais tensos e decisivos.

À Coordenação de Acompanhamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro concedido para a realização da pesquisa - Código de Financiamento 001.

À minha tia Gilda por ter me incentivado a estudar e me ensinado a ser uma mulher forte e independente.

Ao meu irmão Herick por ter me inspirado a dar mais um passo na vida acadêmica e pelo seu apoio na realização deste trabalho.

À minha mãe por estar sempre ao meu lado, por seu amor e por me apoiar de todas as maneiras possíveis.

Ao meu filho Tiago por ter me escolhido para ser sua mãe, por ter entendido que a mamãe precisava estar longe e por me permitir sentir o maior amor do mundo.

Ao meu irmão Bruno (*in memoriam*), por ter sido o melhor tio para o meu filho cobrindo-o de amor quando eu não estava por perto.

Ao meu marido, meu companheiro nos momentos difíceis, pelo seu amor, por apoiar minhas decisões e por entender minha ausência.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”

Simone de Beauvoir

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizadas micro- e nanoestruturas de óxidos de antimônio através de duas diferentes metodologias de síntese: uma delas baseadas em fase de vapor (Vapor-Sólido) em que se associa a redução carbotérmica para a redução da temperatura de vaporização da fonte precursora e técnica de síntese verde utilizando chá da folha de *aloe vera* como agente de precipitação. A influência de parâmetros tais como o volume de chá e da temperatura de calcinação sobre as amostras foram investigados. A morfologia e cristalinidade das amostras sintetizadas por ambas as técnicas foram investigadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman. As amostras obtidas por síntese verde foram comparadas com amostras similares obtidas pelo processo de redução carbotérmica (método de fase vapor) quanto à morfologia, cristalinidade e fases sintetizadas procurando-se assim obter os melhores subsídios para que a síntese verde fosse bem-sucedida. Como resultado dessa comparação obtivemos que a síntese verde produziu amostras de morfologias variadas, com boa qualidade cristalina, porém, com mistura de fases dos óxidos de antimônio.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese verde; Óxidos de antimônio; *Aloe vera*.

ABSTRACT

In this work, micro- and nanostructures of antimony oxides were synthesized using two different synthesis methodologies: one of them based on a vapor phase (Vapor-Solid) associated with carbothermal reduction for reducing the vaporization temperature of the precursor source and green synthesis technique using aloe vera leaf tea as precipitation agent. The influence of parameters such as volume of tea and calcination temperature on the samples were investigated. The morphology and crystallinity of the samples synthesized by both techniques were investigated using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and Raman spectroscopy. The samples obtained by green synthesis were compared with similar samples obtained by the carbothermal reduction process (vapor phase method) as to morphology, crystallinity, and phases, thus seeking to obtain the best subsidies for the green synthesis to be successful. As a result of this comparison, we obtained that the green synthesis produced samples of varied morphologies, with good crystalline quality, however, with a mixture of phases of antimony oxides.

KEYWORDS: Green synthesis; Antimony; *Aloe vera*.

.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da molécula de Sb_4O_6 , a unidade octaédrica é formada por átomos de antimônio nos vértices do tetraedro e cada oxigênio está ligado a dois átomos de antimônio em simetria T_d	20
Figura 2 – Representação das células unitárias das fases alotrópicas do Sb_2O_3 : (a) senarmontita e (b) valentinita	21
Figura 3 – Figura 3 – Fases alotrópicas do Sb_2O_4 ; (a) cervantita e (b) clinocervantita	22
Figura 4 – Nanofitas de óxido de estanho crescidas pelo mecanismo VLS	24
Figura 5 – Diagrama de crescimento pelo mecanismo VLS	25
Figura 6 – Etapas de crescimento das nanoestruturas pelo mecanismo VS	26
Figura 7 – Nanofitas de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$	26
Figura 8 – MEV: (a) Imagem da superfície das estruturas de Sb_2O_3 e (b) imagem complexa do Sb_2O_3 crescido na borda da amostra	27
Figura 9 – <i>Aloe vera</i> : (a) Folhas de <i>aloe vera</i> ; (b) estrutura e microestrutura da folha de <i>aloe vera</i> em que as numerações correspondem às estruturas que compõem a folha.....	29
Figura 10 – Reação química que representa a formação das nanopartículas de prata	30
Figura 11 – Moinho utilizado na moagem dos pós precursores: carbono mesoporoso e Sb_2O_3 . (a) Parte traseira; (b) Parte dianteira	32
Figura 12 – (a) Cadinho, forno Lindberg/Blue M e borbulhador para controle de fluxo do gás de arraste utilizado na síntese. (b) Diagrama das condições experimentais	33
Figura 13 – Diagrama das condições experimentais.....	33
Figura 14 – (a) Preparação do chá de <i>aloe vera</i> – 35g de <i>aloe vera</i> em 100mL de água; (b) Adição do SbCl_3 sob agitação; (c) Amostra após a centrifugação	34
Figura 15: (a) Mufla utilizada para a calcinação e (b) estufa utilizada para a secagem	34
Figura 16 – Representação bidimensional da Lei de Bragg	38
Figura 17 – Esquema do interferômetro de Michelson utilizado nos instrumentos FT-IR	41
Figura 18 – MEV-FEG histograma dos diâmetros das micro- e nanoesferas da amostra de Sb_2O_3 obtida via redução carbotérmica em diferentes regiões do tubo: (a) 0 a 4 cm; (b) 4 a 8 cm; (c) 8 a 12 cm; (d) 12 a 16 cm; (e) 16 a 20 cm; (f) 20 a 24 cm e (g) 24 a 28 cm	43
Figura 19 – Difratoograma da amostra de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ obtida através da técnica de redução carbotérmica	44

Figura 20 – Espectros Raman da amostra de α -Sb ₂ O ₃ obtido via síntese por fase de vapor em diferentes regiões do tubo: 0 a 4 cm; 4 a 8 cm; 8 a 12 cm; 12 a 16 cm; 16 a 20 cm; 20 a 24 cm e 24 a 28 cm.....	45
Figura 21 – Microscopias das amostras não calcinadas utilizadas no teste do efeito da temperatura de secagem na estufa, da concentração de SbCl ₃ , do pH e da temperatura do chá da solução durante o processo de agitação na morfologia das amostras. (a) S1 _n – 1g de SbCl ₃ e secagem a 40°C por 48h; (b) S2 _n – 2g de SbCl ₃ e secagem a 40°C por 48h; (c) S3 _n – 0,1g de SbCl ₃ e secagem a 80°C por 48h; (d) S4 _n – 1g de SbCl ₃ e secagem a 80°C por 48h (e) S5 _n – 2g de SbCl ₃ e secagem a 80°C por 48h; (f) S7 _n – 1g de SbCl ₃ e secagem a 40°C por 48h e (g) S14 _n – 1g de SbCl ₃ , secagem a 40°C por 48h e temperatura da solução durante a agitação igual a 60°C.....	48
Figura 22 – Microscopias das amostras não calcinadas utilizadas para teste do efeito do tempo de reação na morfologia das amostras. (a) S15 _n – 1g de SbCl ₃ e repouso por 6h; (b) S16 _n – 0,1g de SbCl ₃ e repouso por 6h; (c) S17 _n – 1g de SbCl ₃ e repouso por 12h; (d) S18 _n – 0,1g de SbCl ₃ e repouso por 12h e (e) S19 _n – 1g de SbCl ₃ e repouso por 24h.....	52
Figura 23 – Espectro Raman do aloe vera utilizado no preparo do chá utilizado nas sínteses.	53
Figura 24 – Espectro Raman das amostras não calcinadas utilizadas no teste do efeito da temperatura de secagem na estufa e da concentração de SbCl ₃ na composição das amostras. (a) S1 _n – 1g de SbCl ₃ e secagem a 40°C por 48h; (b) S2 _n – 2g de SbCl ₃ e secagem a 40°C por 48h; (c) S3 _n – 0,1g de SbCl ₃ e secagem a 80°C por 48h; (d) S4 _n – 1g de SbCl ₃ e secagem a 80°C por 48h (e) S5 _n – 2g de SbCl ₃ e secagem a 80°C por 48h; (f) S7 _n – 1g de SbCl ₃ e secagem a 40°C por 48h e (g) S14 _n – 1g de SbCl ₃ , secagem a 40°C por 48h e temperatura da solução durante a agitação igual a 60°C.....	55
Figura 25 – Espectro Raman das amostras não calcinadas utilizadas para teste do efeito do tempo de reação na composição das amostras. (a) S15 _n – 1g de SbCl ₃ e repouso por 6h; (b) S16 _n – 0,1g de SbCl ₃ e repouso por 6h; (c) S17 _n – 1g de SbCl ₃ e repouso por 12h; (d) S18 _n – 0,1g de SbCl ₃ e repouso por 12h, (e) S19 _n – 1g de SbCl ₃ e repouso por 24h	58

Figura 26 – FT-IR das amostras não calcinadas utilizadas no teste do efeito da temperatura de secagem na estufa, da concentração de SbCl_3 , do pH e da temperatura do chá da solução durante o processo de agitação na composição das amostras. S1_n – 1g de SbCl_3 e secagem a 40°C por 48h; S2_n – 2g de SbCl_3 e secagem a 40°C por 48h; S3_n – 0,1g de SbCl_3 e secagem a 80°C por 48h; S4_n – 1g de SbCl_3 e secagem a 80°C por 48h; S5_n – 2g de SbCl_3 e secagem a 80°C por 48h; S7_n – 1g de SbCl_3 e secagem a 40°C por 48h e S14_n – 1g de SbCl_3 , secagem a 40°C por 48h e temperatura da solução durante a agitação igual a 60°C.....60

Figura 27 – FT-IR das amostras não calcinadas utilizadas para teste do efeito do tempo de reação na composição das amostras. S15_n – 1g de SbCl_3 e repouso por 6h; S16_n – 0,1g de SbCl_3 e repouso por 6h; S17_n – 1g de SbCl_3 e repouso por 12h; S18_n – 0,1g de SbCl_3 e repouso por 12h, S19_n – 1g de SbCl_3 e repouso por 24h e S20_n – 0,1g de SbCl_3 e repouso por 24h.....62

Figura 28 – Microscopias das amostras calcinadas utilizadas no teste do efeito do processo de calcinação na morfologia das amostras. (a) S1c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; (b) S2c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; (c) S3c – 0,1g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; (d) S4c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 300°C por 3h; (e) S5c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 300°C por 3h; (f) S6c – 0,1g de SbCl_3 e calcinação 300°C por 3h; (g) S7c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 400°C por 3h; (h) S8c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 500°C por 3h; (i) S9c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 600°C por 3h; (j) S10c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 600°C por 3h; (k) S12c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 600°C por 1h; (l) S13c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 600°C por 2h e (m) S14c – 1g de SbCl_3 e secagem a 600°C por 3h (síntese com chá quente).....64

Figura 29 – Espectroscopia Raman das amostras calcinadas utilizadas no teste do efeito do processo de calcinação na composição das amostras. Amostras S1c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; S2c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; S3c – 0,1g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; S4c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 300°C por 3h; S5c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 300°C por 3h; S6c – 0,1g de SbCl_3 e calcinação 300°C por 3h.....70

Figura 30 – DRX das amostras calcinadas utilizadas no teste do efeito do processo de calcinação na composição das amostras. Amostras S1c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h e S2c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h.....71

Figura 31 – Espectroscopia Raman das amostras calcinadas utilizadas para determinar os efeitos do processo de calcinação na morfologia. Amostras S7c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 400°C por 3h e S8c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 500°C por 3h.....72

Figura 32 – DRX das amostras calcinadas utilizadas para determinar os efeitos do processo de calcinação na morfologia. Amostras S7c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 400°C por 3h e S8c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 500°C por 3h.....	73
Figura 33 – Espectroscopia Raman das amostras Sb_2O_4 ortorrômbico, as amostras passaram por processo de calcinação a 600°C . Amostras S10c – 2g de SbCl_3 ; calcinação por 3h; S11c – 1g de SbCl_3 e calcinação 3h; S12c – 1g de SbCl_3 e calcinação por 1h; S13c – 1g de SbCl_3 e calcinação por 2h e S14c – 1g de SbCl_3 e calcinação por 3h (síntese com chá quente)	74
Figura 34 – DRX das amostras de Sb_2O_4 ortorrômbico, as amostras passaram por processo de calcinação a 600°C : S10c – 2g de SbCl_3 calcinação por 3h; S11c – 1g de SbCl_3 calcinação por 3h; S12c – 1g de SbCl_3 calcinação por 1h; S13c – 1g de SbCl_3 calcinação por 2h e S14c – 1g de SbCl_3 e S14c – 1g de SbCl_3 calcinação por 3h (síntese com chá quente).....	75
Figura 35 – Reação dos compostos orgânicos do chá de <i>aloe vera</i> com SbCl_3	78

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Resumo dos parâmetros utilizados para a realização das sínteses e suas respectivas denominações.....	36
Quadro 2 – Parâmetros das sínteses utilizadas para o teste do efeito da concentração de SbCl_3 , da temperatura de secagem na estufa e do pH do chá de <i>aloe vera</i> na morfologia e composição das amostras.....	47
Quadro 3 – Parâmetros das sínteses utilizadas para análise do efeito do tempo de reação na morfologia das amostras.....	51
Quadro 4 – Quadro resumo comparativo da morfologia das amostras calcinadas e não-calcinadas.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diâmetros médios das micro- e nano- esferas de acordo com a região do tubo em que foram coletadas.	42
Tabela 2 – Tabela 2 – Tabela elucidativa com as proporções dos óxidos de antimônio, oxiclreto de antimônio e aloe vera em valores percentuais das amostras: S3 _n – 0,1g de SbCl ₃ e secagem a 80°C por 48h, S14 _n – 1g de SbCl ₃ e secagem a 40°C por 48h, S15 _n – 1g de SbCl ₃ e repouso por 6h, S16 _n – 0,1g de SbCl ₃ e repouso por 6h; S17 _n – 1g de SbCl ₃ e repouso por 12h e S19 _n – 1g de SbCl ₃ e repouso por 24h.....	59
Tabela 3 – Proporções dos óxidos de antimônio, oxiclreto de antimônio e aloe vera encontrados nas amostras: S1c – 1g de SbCl ₃ e calcinação a 200°C por 3h; S2c – 2g de SbCl ₃ e calcinação a 200°C por 3h; S3c – 0,1g de SbCl ₃ e calcinação a 200°C por 3h; S4c – 1g de SbCl ₃ e calcinação a 300°C por 3h; S5c – 2g de SbCl ₃ e calcinação a 300°C por 3h; S6c – 0,1g de SbCl ₃ e calcinação 300°C por 3h; S7c – 1g de SbCl ₃ e calcinação a 400°C por 3h e S8c – 1g de SbCl ₃ e calcinação a 500°C por 3h; S10c – 2g de SbCl ₃ calcinação por 3h; S11c – 1g de SbCl ₃ calcinação por 3h; S12c – 1g de SbCl ₃ calcinação por 1h; S13c – 1g de SbCl ₃ calcinação por 2h e S11c – 1g de SbCl ₃ e S14c – 1g de SbCl ₃ calcinação por 3h (síntese com chá quente).....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

VS	Vapor - sólido
PET	Polietileno Tereftalato
PMMA	Polimetilmetacrilato
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
VLS	Vapor-líquido-sólido
CIP	Ciproflaxina
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier
DRX	Difratometria de Raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo geral	18
1.1.2	Objetivos específicos	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	ÓXIDOS DE ANTIMÔNIO	20
2.2	DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE FASE VAPOR E REDUÇÃO CARBOTÉRMICA	23
2.3	SÍNTESE VERDE (<i>Green Synthesis</i>)	27
3	METODOLOGIA	31
3.1	SÍNTESE DE α -Sb ₂ O ₃ PELO MECANISMO VAPOR-SÓLIDO (VS) ASSOCIADO AO PROCESSO DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA	31
3.2	SÍNTESE VERDE DE ÓXIDOS DE ANTIMÔNIO	33
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	37
3.3.1	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV)	37
3.3.2	Difratometria de Raios-X (DRX)	38
3.3.3	Espectroscopia Raman	39
3.3.4	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS RESULTANTES DA SÍNTESE VIA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA	41
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS RESULTANTES DA SÍNTESE VERDE	46
4.3	COMPARAÇÃO ENTRE A SÍNTESE POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA E A SÍNTESE VERDE	79
5	CONCLUSÃO	81
	BIBLIOGRAFIA	82

1 INTRODUÇÃO

Estruturas nanométricas são aquelas nas quais pelo menos uma de suas dimensões é menor que 100 nm. O fato de terem redução de dimensões e grande fração área/volume fazem com que estas estruturas exibam propriedades diferentes daquelas encontradas em relação ao seu similar *bulk*, pois uma área superficial maior está disponível para que ocorram interações químicas e físicas. Além disso, muitas reações químicas e elétricas ocorrem apenas na superfície dos materiais. Dentre as novas propriedades que podem ser encontradas nas nanoestruturas podemos citar os efeitos anômalos na condutividade elétrica destes materiais tais como interferências quânticas, efeitos de chaveamento de índices de refração fazendo com que um dado material possa ser transparente quanto de alterações na sua condutividade elétrica, dentre outros. Por estes motivos, pode-se dizer que existem muitas potencialidades de se utilizar nanomateriais visando variadas aplicações tecnológicas: em optoeletrônica, células solares, catálise e em células de baterias [1, 2]. É sabido que as propriedades fundamentais das nanoestruturas dependem, dentre outros fatores, de sua morfologia. Variadas técnicas, tais como baseadas em fase de vapor: vapor-sólido (VS) e vapor-sólido-líquido (VLS), síntese hidrotermal, sol-gel, precipitação, microemulsão tem sido utilizadas para obter diversas morfologias, tais como, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanoesferas [3–5].

Dentre os materiais que despertam interesse para a síntese de nanoestruturas estão os chamados óxidos condutores transparentes (TCOs – *transparente conductor oxides*), alguns destes materiais podem possuir alta transparência óptica e alta condutividade elétrica, são classificados como materiais do tipo *smart* pois é possível variar suas propriedades de maneira controlada. Dentre os principais óxidos nanoestruturados utilizados em aplicações tecnológicas estão o SnO_2 , o InO_3 , ZnO [2]. Dentre os TCOs podemos destacar ainda a subutilização dos óxidos de antimônio em aplicações tecnológicas pois podem ser sintetizados em baixas temperaturas, podem ser facilmente funcionalizados, podem ter defeitos intrínsecos, tais como, vacâncias de oxigênio que alteram bruscamente a densidade de estados eletrônicos nestes materiais, e ainda, podem ser dopados [4, 5].

Diversas técnicas de síntese de nanoestruturas de óxidos de antimônio reportadas recentemente na literatura, as mais utilizadas tem sido as técnicas baseadas em uma fase vapor [5]. No entanto, é crescente o interesse por técnicas amigáveis ao meio ambiente chamadas sínteses verde (*Green synthesis*) que explora conceitos da química e engenharia verde. Uma síntese pode ser considerada verde quando reduz o consumo de energia de fontes

não-renováveis utilizando o máximo de energia de fontes renováveis, não gera resíduos prejudiciais ao meio ambiente e quando utiliza materiais de menor custo, não necessariamente utilizando biocomponentes como material de partida. No entanto, comumente a síntese verde é realizada utilizando-se biomateriais tais como partes de plantas (caule, raiz, folhas), frutas, leveduras e fungos. Nanoestruturas obtidas por síntese verde têm sido utilizadas na degradação de antibióticos e em atividades antimicrobianas [2, 7, 8].

Com base no que foi exposto, nesse trabalho, será reportada a síntese de micro- e nanoestruturas de óxidos de antimônio com boa qualidade cristalina utilizando duas rotas de sínteses diferentes: aquela baseada em uma fase de vapor e a síntese verde utilizando chá de aloe vera como agente de precipitação na solução com SbCl_2 .

Para isto, este trabalho está dividido da seguinte forma: o capítulo 1 traz uma breve introdução ao assunto apresentando a motivação para o desenvolvimento do trabalho, no capítulo 2 são definidos os objetivos deste trabalho, no capítulo 3 é apresentada uma revisão de literatura sobre óxidos de antimônio (propriedades e aplicações) e os métodos de síntese utilizados para a sua obtenção, e no capítulo 4 é descrito o procedimento experimental para a obtenção das nanoestruturas. No capítulo 5, será apresentada a análise e discussão dos resultados obtidos a partir da caracterização das micro- e nanoestruturas. Neste capítulo também será feita uma análise comparativa entre os dois tipos de sínteses empregados na preparação das amostras. No capítulo 6 são apresentadas as perspectivas futuras para a continuidade do trabalho.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Produzir micro- e nanoestrutura de óxidos de antimônio com boa qualidade cristalina utilizando abordagens de baixo custo e de baixo impacto ambiental através de sínteses baseadas em uma fase de vapor tal como vapor-sólido (VS) e sínteses verdes (*Green synthesis*) pelo método de precipitação procurando obter qualidade cristalina e eletrônica nestes materiais visando aplicações tecnológicas no futuro.

1.1.2 Objetivos específicos

- Síntese das estruturas cristalinas via duas rotas diferentes: síntese por fase de vapor (VS) com associação de redução carbotérmica e síntese verde (*Green Synthesis*);
- Investigação da morfologia e estrutura cristalina das amostras obtidas nas sínteses utilizando a associação de técnicas tais como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-x (DRX), espectroscopia Raman (ER) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR);
- Estudo dos efeitos da concentração de SbCl_3 no chá de *aloe vera*, pH e temperatura do *chá de aloe vera* e da temperatura de secagem e calcinação sobre as características dos óxidos de antimônio obtidos através da síntese verde;
- Comparação das micro- e nanoestruturas de óxidos de antimônio sintetizadas através da síntese verde e redução carbotérmica.

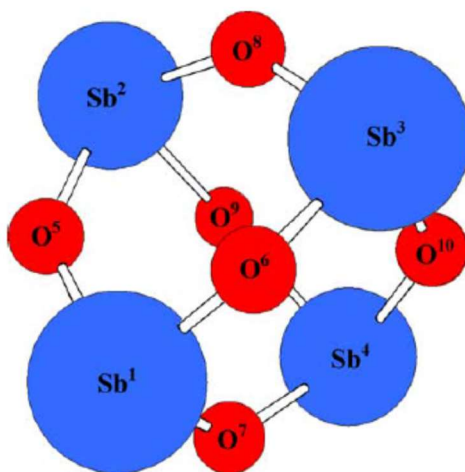
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo apresentaremos uma revisão de literatura a respeito dos assuntos envolvidos no desenvolvimento deste trabalho. São apresentadas as técnicas e mecanismos de crescimento utilizados para a síntese dos óxidos de antimônio, as propriedades físico-químicas desses óxidos bem como suas principais aplicações.

2.1 ÓXIDOS DE ANTIMÔNIO

O antimônio forma óxidos binários estáveis na temperatura ambiente Sb_2O_3 (Sb^{+3}) e Sb_2O_5 (Sb^{+5}) ou Sb_2O_4 que é uma mistura dos dois estados [9]. O Sb_2O_3 (trióxido de antimônio) é formado pela junção de unidades octaédricas de Sb_4O_6 , nas quais os átomos de antimônio se encontram nos vértices de um tetraedro formando ligações Sb-Sb, cada oxigênio está ligado a dois átomos de antimônio em simetria T_d . Na figura 1 é apresentado um modelo molecular de mínima energia para a molécula de Sb_2O_6 [2, 5].

Figura 1 – Estrutura da molécula de Sb_4O_6 , a unidade octaédrica é formada por átomos de antimônio nos vértices do tetraedro e cada oxigênio está ligado a dois átomos de antimônio em simetria T_d .



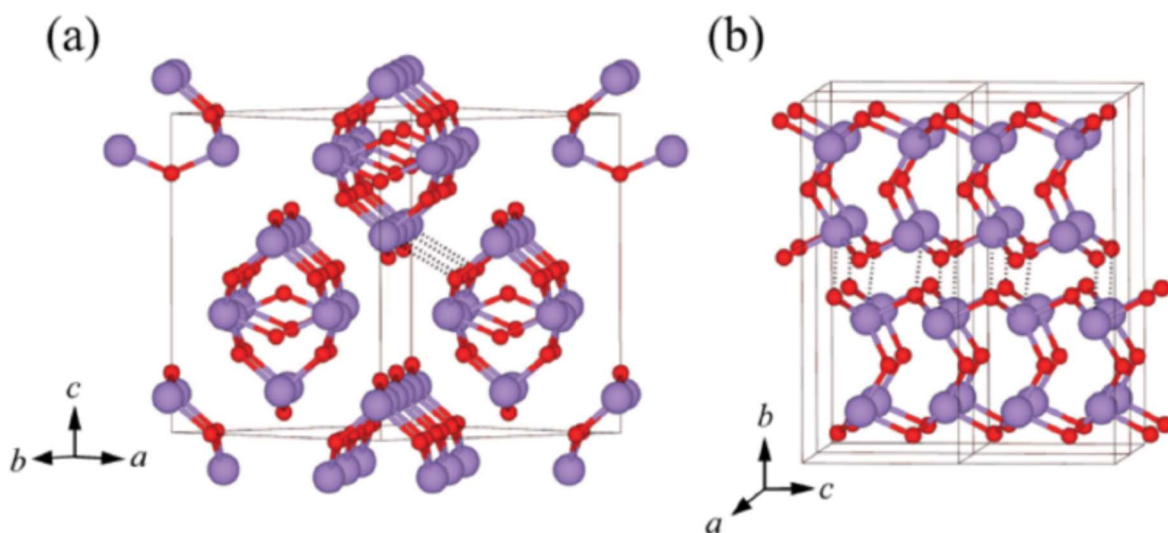
Fonte: adaptado de [10]

O trióxido de antimônio pode ser encontrado em duas formas alotrópicas a fase cúbica (α - Sb_2O_3) conhecida como senarmontita e a fase ortorrômbica (β - Sb_2O_3) conhecida como valentinita, ambas as fases são apresentadas na figura 2. A estrutura cúbica é estável a

temperaturas abaixo de 570°C e a estrutura ortorrômbica é predominante de 570°C a 656°C. No entanto, estudos indicam que a transição da fase cúbica para a ortorrômbica é um evento de múltiplos estágios que se inicia em uma temperatura de 615°C. [10–12].

Na estrutura da senarmontita (figura 2a), cada átomo de antimônio está ligado a dois átomos de oxigênio, o par de elétrons desemparelhados do oxigênio completa a estrutura tetraédrica, o que é consistente como elementos pertencentes ao grupo espacial $Fd-3m$ [13]. A estrutura da valentinita (figura 2b), por outro lado, é formada por um tetraedro com oxigênios nos vértices e um par solitário de elétrons do antimônio noutro vértice, sendo uma estrutura pertencente ao grupo espacial $Pccn$ [14].

Figura 2 – Representação das células unitárias das fases alotrópicas do Sb_2O_3 : (a) senarmontita e (b) valentinita.

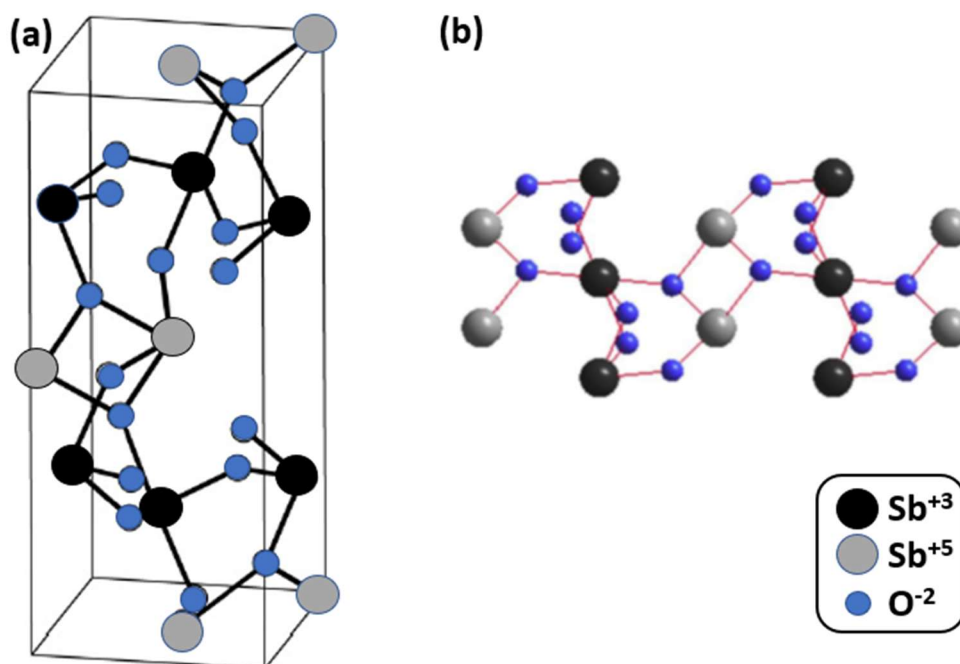


Fonte: Adaptado de [9]

Micro- e nanoestruturas de Sb_2O_3 podem ser sintetizadas por métodos químicos tais como microemulsão [15], hidrotermal [16], oxidação por raios gama [17], biossíntese (síntese verde) [18] e métodos de vapor (VS) tais como redução carbotérmica e oxidação térmica [18, 19, 20]. Essa variedade de rotas de síntese possibilita a obtenção de trióxido de antimônio com morfologias variadas tais como nanobastões, do tipo pirâmide [20], nanoesferas, nanoestruturas do tipo parafuso [5], *flower-like* [21], nanofios e nanofitas [23, 22], dentre outras. As propriedades físicas e químicas das nanoestruturas estão diretamente relacionadas ao tipo de síntese e à morfologia [4].

O tetróxido de antimônio (Sb_2O_4) também possui duas fases alotrópicas, a fase ortorrômbica ($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$) denominada cervantita e a fase monoclinica ($\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$) denominada clinocervantita.

Figura 3 – Fases alotrópicas do Sb_2O_4 ; (a) cervantita e (b) clinocervantita.



Fonte: Adaptado de [11] e [20]

Na fase ortorrômbica (Figura 3a) os octaedros formados por Sb^{5+}O_6 compartilham os vértices com pirâmides tetragonais de Sb^{3+}O_4 e um par de elétrons desemparelhados, as pirâmides formadas por Sb^{3+}O_4 estão unidas por átomos de oxigênio, essa estrutura é compatível com elementos que pertencem ao grupo espacial $\text{Pna}21$. Na estrutura monoclinica (Figura 3b) os octaedros de Sb^{5+}O_6 formam camadas paralelas com colunas com pares de Sb^{3+}O_4 e um par de elétrons desemparelhados ao longo da estrutura, entre as camadas das formas existe um oxigênio intersticial para cada quatro Sb^{5+}O_6 , sendo uma estrutura pertencente ao grupo espacial $\text{C}2/c$ [20].

A cervantita pode ser obtida pela oxidação do Sb_2O_3 e é a fase mais comum do tetróxido de antimônio. A estrutura da cervantita é semelhante à da valentinita pois ambas são formadas pelo empilhamento de camadas de Sb, essa semelhança favorece a transição de fase entre elas [1, 25].

Os óxidos de antimônio possuem larga aplicação na indústria, o Sb_2O_3 pode ser utilizado como retardante de chamas quando associado à halogênios na produção de plásticos (PET, PMMA), na produção de fibra sintéticas como o polyester [6, 7], revestimentos [26] ou ainda como catalisador em reações de oxidação [27]. O Sb_2O_4 é utilizado como catalizador em reações de oxidação e amoxidação, em sensores e supercapacitores [11–13].

Nas próximas seções serão descritas as rotas utilizadas para obter micro- e nanoestruturas de Sb_2O_3 e Sb_2O_4 , neste trabalho.

2.2 DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE FASE VAPOR E REDUÇÃO CARBOTÉRMICA

Nesta seção será feita uma descrição do método utilizado para síntese de nanoestruturas via redução carbotérmica, um método de deposição química a vapor e suas vantagens para a obtenção dos óxidos de antimônio.

Na deposição química a vapor (CVD em inglês – *Chemical Vapor Deposition*) os reagentes estão na fase gasosa, se dissociam e reagem em um ambiente ativado a uma temperatura adequada permitindo a formação do produto sólido. Trata-se de um método versátil que permite obter nanoestruturas com vários tipos de morfologia. No entanto, os precursores utilizados podem ser tóxicos, inflamáveis ou explosivos e podem gerar produtos perigosos (CO, HF). O custo da síntese também é elevado pois requer o uso de reator e/ou sistema de vácuo [20, 26].

Os problemas relacionados ao custo e aos tipos de precursores e reagentes podem ser minimizados adotando-se variações da técnica de CVD, chamada redução carbotérmica. Com esta técnica é possível utilizar um reator simples - tubo de alumina ou quartzo - não é necessário sistema de vácuo e os precursores não são tóxicos. Além disso, a ativação das reações pode ser feita em um forno elétrico simples [2].

Na redução carbotérmica, uma fonte de carbono (geralmente, grafite) utilizada como agente redutor é misturada com o óxido que se deseja obter. O carbono auxilia na evaporação do precursor pois reduz seu estado de oxidação. Na maioria dos óxidos, a pressão de vapor diminui com o aumento do estado de oxidação, portanto o processo de redução carbotérmica permite que se obtenha nanoestruturas em temperaturas menores que nas técnicas de deposição de vapor tradicionais [19, 20, 26, 27, 28].

A equação geral para o processo de redução carbotérmica é:



As moléculas do óxido formado durante a reação possuem maior estabilidade e submetidos à pressão e temperaturas adequadas podem se recombinar dando origem a novas moléculas que atuam como fonte para o crescimento do óxido desejado. Na síntese de óxidos de antimônio por este método, por exemplo, podem ocorrer as seguintes reações parciais durante a síntese [5]:

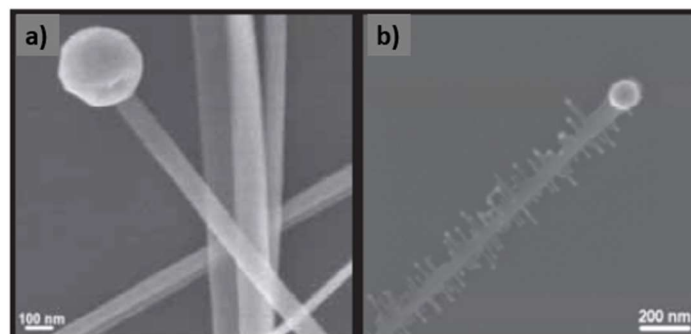


Os gases formados na atmosfera do tubo (equação 2) são transportados por um gás de arraste (nitrogênio) para uma região mais fria do forno onde ocorrerá a cristalização como descrito nas equações 3 e 4.

As nanoestruturas obtidas através da redução carbotérmica podem ser sintetizadas através de dois mecanismos denominados vapor-líquido-sólido (VLS) e vapor-sólido (VS).

No mecanismo VLS o crescimento dos cristais ocorre devido a adsorção de espécies gasosas por partículas metálicas na forma líquida que atuam como catalisadores. Quando as partículas metálicas se tornam supersaturadas têm-se o início da nucleação. Após a formação do núcleo o crescimento é orientado na direção deste núcleo e as nanoestruturas são geradas. A característica principal das nanoestruturas crescidas por este mecanismo é a presença de uma esfera (metal catalisador) na sua extremidade (Figura 4). Em geral, a largura da nanoestrutura sintetizada irá depender do diâmetro dessa esfera [31].

Figura 4 – Nanofitas de óxido de estanho crescidas pelo mecanismo VLS

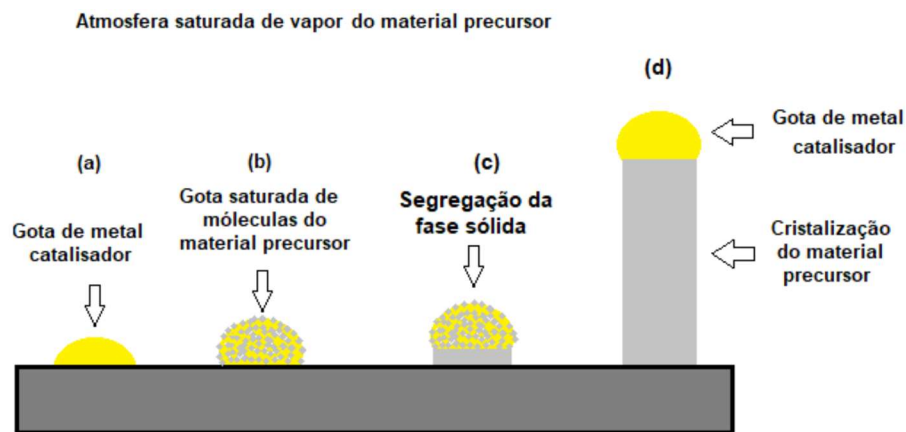


Fonte: Adaptado de [31]

O mecanismo VLS pode ser descrito em três etapas [5]:

- 1) Preparação da gota líquida sobre o substrato onde a nanoestrutura irá crescer (figura 5a);
- 2) Fornecimento da fase vapor do precursor e adsorção das moléculas de vapor pela gota catalítica (figura 5b);
- 3) Nucleação e segregação da fase sólida (figura 5c).
- 4) Nucleação e supersaturação: formação e crescimento dos nanofios auto-organizados, possível redução da energia livre de Gibbs.

Figura 5 – Diagrama de crescimento pelo mecanismo VLS.

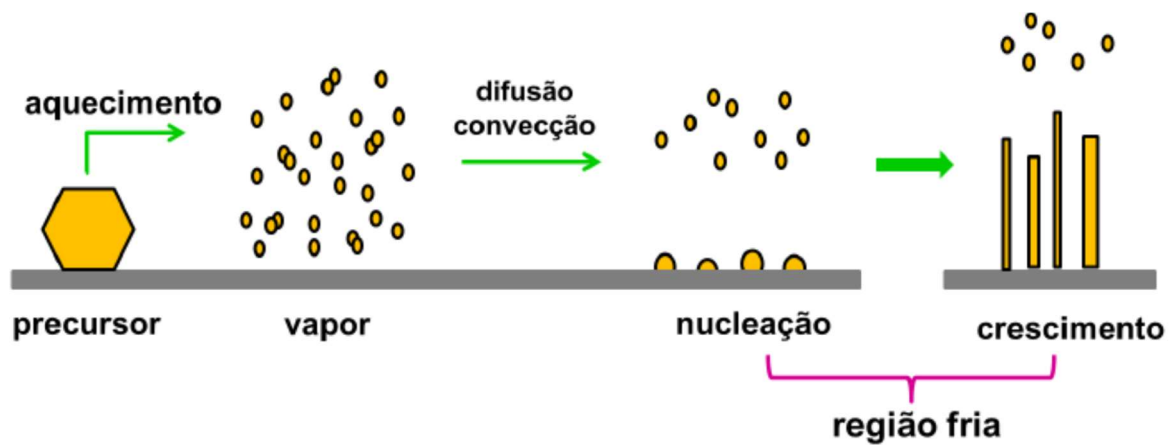


Fonte: [5]

O mecanismo vapor-sólido (VS) se distingue do VLS por não necessitar de uma fase líquida para realizar a transição de fase vapor para sólida. Dessa forma, o crescimento das nanoestruturas ocorre em locais termodinamicamente favoráveis, tais como as paredes do forno ou no substrato [4]. No caso do mecanismo VS, o substrato é utilizado apenas para oferecer um sítio preferencial de deposição dos átomos e moléculas e não contém partículas catalisadoras. Esses sítios preferenciais, em geral são, superfícies microscopicamente rugosas ricas em defeitos atômicos tais como degraus, dobras e discordâncias nos quais os átomos se depositam facilmente. Após o início da nucleação nesses sítios inicia-se o crescimento das nanoestruturas [31].

Um esquema que ilustra as etapas de crescimento de nanoestruturas pelo mecanismo VS está representado na figura 6.

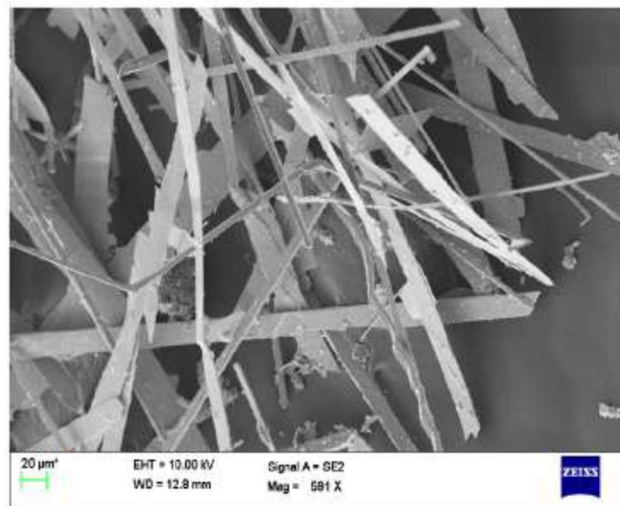
Figura 6 – Etapas de crescimento das nanoestruturas pelo mecanismo VS



Fonte: [2]

O mecanismo VS é muito utilizado para a síntese de nanoestruturas de óxidos, dentre esses óxidos destacamos os óxidos de antimônio. Pradeep et al. utilizou a técnica deposição química de vapor para sintetizar de micro e nanofitas de Sb_2O_3 cúbico sem uso de catalisadores, *templates* ou substratos. Na figura 7, são mostradas nanofitas sintetizadas nesse trabalho a uma temperatura de 900°C [22].

Figura 7 – Nanofitas de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$

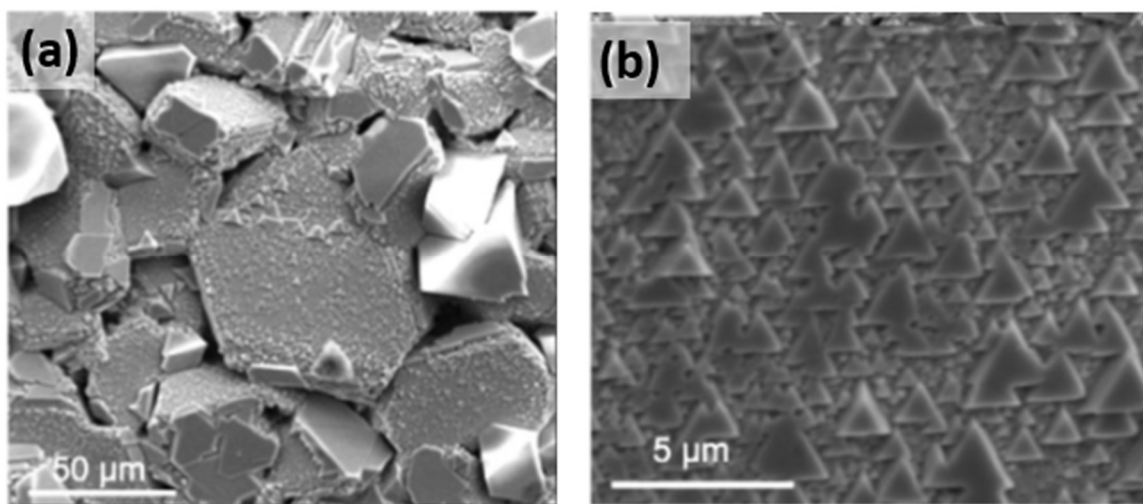


Fonte Adaptado de [22]

Cebriano et al., sintetizou nanoestruturas de Sb_2O_3 utilizando Sb em pó como precursor a temperaturas de 300°C e 450°C utilizando a técnica de oxidação térmica

associada ao mecanismo VS [20]. As estruturas obtidas de fase senarmontita (α - Sb_2O_3) com formas triangulares são mostradas na figura 8.

Figura 8 – MEV: (a) Imagem da superfície das estruturas de Sb_2O_3 e (b) imagem complexa do Sb_2O_3 crescido na borda da amostra.



Fonte: Adaptado de [20]

A técnica de redução carbotérmica associada aos mecanismos VLS ou VS tornam esta uma rota versátil e mais econômica em relação aos métodos tradicionais de crescimento por deposição química de vapor, no entanto propor outras técnicas para o crescimento de nanoestruturas é necessário para que sejam obtidas estruturas com morfologias e características diversas. Métodos mais recentes têm se preocupado não somente com a obtenção das nanoestruturas, mas também com a diminuição da agressão ao meio ambiente. Sínteses que são desenvolvidas a partir desse princípio são denominadas de síntese verde (*Green Synthesis*), a próxima seção tratará sobre esse tipo de síntese.

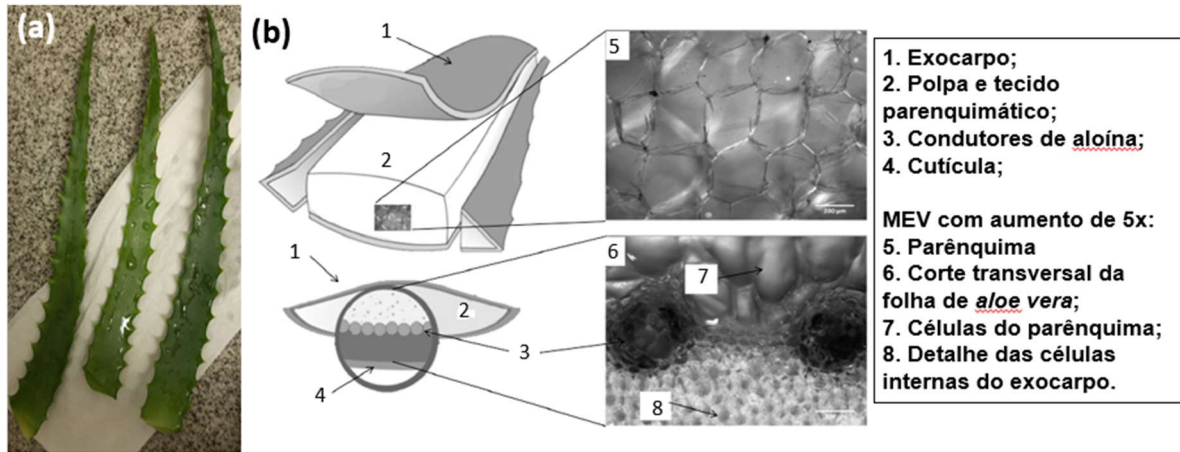
2.3 SÍNTESE VERDE (*Green Synthesis*)

De uma forma geral, sínteses verdes são aquelas em que não há a produção de compostos indesejáveis ou prejudiciais ao meio-ambiente e que seja sustentável ecologicamente. Para que isso seja possível é necessário o uso de solventes adequados e recursos provenientes de sistemas orgânicos. Vários tipos de materiais biológicos têm sido utilizados em sínteses verdes tais como partes de plantas (folha, casca, raiz, semente, caule, flores), frutas e micro-organismos [34].

Sasirekha et al., por exemplo, utilizaram sacarose proveniente da laranja como agente protetor e fonte de carbono para sintetizar partículas de ZnO/Carbono para supercapacitores simétricos, pelo método sol-gel [35]. *Jha e Prasad* reportaram a síntese de nanopartículas quase esféricas de trióxido de antimônio (Sb_2O_3) utilizando levedura [18]. Nessa síntese, adicionou-se uma solução de SbCl_3 a uma cultura de levedura e aquecida com banho de vapor até 60°C por 10-20 min. Os autores reportaram a formação de um precipitado branco que, após resfriamento até a temperatura ambiente, e após 3-4 dias transformou-se em um aglomerado branco coalescente. Nesse período, houve aumento do pH da solução. Acredita-se que as nanoestruturas obtidas (quase esféricas) podem ser resultantes da tautomerização das quinonas ligadas à membrana externa da célula de levedura devido a adição do SbCl_3 e às oxirredutases (enzimas que catalisam reações de oxirredução) sensíveis ao pH da solução que fornecem o oxigênio necessário para a reação [18].

Embora sínteses verdes possam ser realizadas com vários tipos de materiais biológicos, os extratos de plantas têm se mostrado mais atrativos devido a facilidade de obtenção e pela grande quantidade de compostos biologicamente ativos que elas podem fornecer, como polissacarídeos, polifenóis, flavonoides, proteínas, compostos heterocíclicos, carbonilas e outros [36]. Dentre as plantas utilizadas na síntese de nanopartículas está o *aloe vera* (Figura 9) que possui em suas folhas compostos orgânicos chamados antraquinonas. As antraquinonas fazem parte da classe das quinonas e agem como redutores capazes de alterar o grau de oxidação e formar estruturas quelantes com sais metálicos, isso aumenta significativamente as propriedades redutoras dos complexos metálicos e a atividade seletiva dos sistemas catalíticos [35, 36].

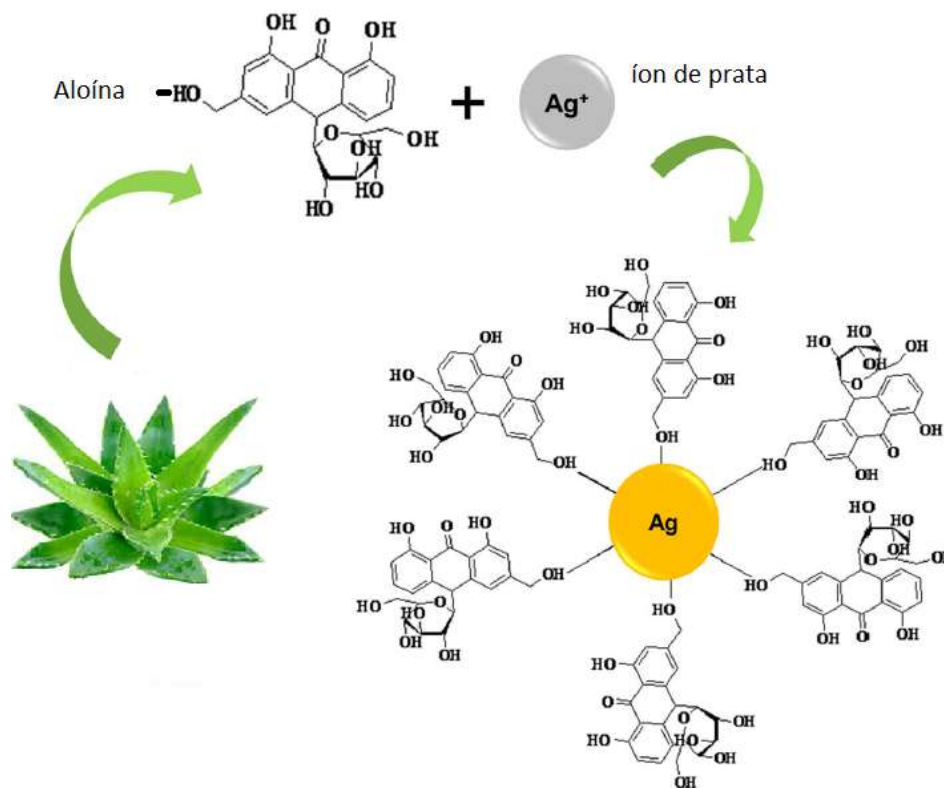
Figura 9 – *Aloe vera*: (a) Folhas de *aloe vera*; (b) estrutura e microestrutura da folha de *aloe vera* em que as numerações correspondem às estruturas que compõem a folha.



Fonte: adaptado de [39]

Logaranjan et al., sintetizaram nanopartículas octaédricas de prata utilizando extrato de *aloe vera* na presença de nitrato de prata amoniacal como sal metálico precursor e reportou que a aloína (quinona presente no gel de *aloe vera*) desempenha papel chave no controle de tamanho e morfologia das nanoestruturas obtidas [8], na figura 10 está representada a reação química entre as hidroximetilas e os íons de prata que ocorre na formação das nanopartículas.

Figura 10 – Reação química que representa a formação das nanopartículas de prata



Fonte: Adaptado de [8]

Yanjing Li et al., obtiveram estruturas de TiO_2 tripiramidais micrométricas utilizando extrato de *aloe vera* pelo método hidrotermal. O extrato de *aloe vera* foi utilizado como solvente para a síntese de nanobastões de TiO_2 e depois através do processo hidrotermal foi obtida a estrutura tripiramidal. Essas estruturas mostraram boa performance para a degradação do antibiótico Ciproflaxina (CIP) sob irradiação solar. Neste trabalho foi investigado o papel da concentração do extrato de aloe vera que foi considerado determinante para a morfologia final da estrutura [40].

Hariharan et al., sintetizaram nanopartículas de TiO_2 utilizando aloe vera pelo método hidrotermal. O gel de aloe vera foi diluído em água deionizada e após agitação o titânio (IV) foi adicionado à solução. Após 4h na autoclave (180°C) a solução foi aquecida (80°C) e calcinada ($500^\circ\text{C} - 5\text{h}$), as nanoestruturas assim obtidas apresentaram morfologia tetragonal [41].

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, serão apresentados os procedimentos experimentais para a obtenção de nano- e microestruturas baseadas em óxidos de antimônio bem como os parâmetros adotados para a realização das sínteses, as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras e a descrição dos materiais e equipamentos utilizados.

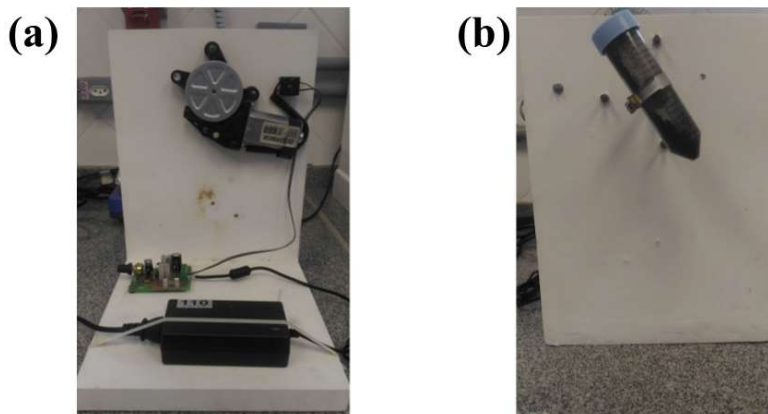
Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas no Laboratório de crescimento e transporte eletrônico de nanopartículas (LCCTNano) no departamento de Física (DFI) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” no campus de Guaratinguetá – SP (FEG – UNESP).

3.1 SÍNTESE DE α -Sb₂O₃ PELO MECANISMO VAPOR-SÓLIDO (VS) ASSOCIADO AO PROCESSO DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA

As sínteses de amostras por fase de vapor foram feitas utilizando o mecanismo vapor-sólido (VS) de crescimento associado à redução carbotérmica. Neste processo o material precursor é vaporizado no interior da câmara de síntese e posteriormente, com o auxílio de um gás de arraste é transportado para uma região mais fria do forno, na qual o material atinge o ponto de solidificação dando início ao crescimento dos micro- e nanocristais.

O pó precursor nesse caso foi preparado utilizando-se uma mistura de Sb₂O₃ (Sigma Aldrich, 99,9% de pureza) e grafite (Sigma Aldrich, tamanho de partícula <500nm> 99,9% de pureza) numa proporção de 95:5 em massa. Essa mistura passou por processo de moagem em um moinho de bolas, utilizando-se esferas de zircônia (figura 11). No processo de moagem, a transferência de energia entre as partículas de zircônia e o pó precursor promovem a redução do tamanho das partículas dando origem a um pó nanométrico e homogêneo. O processo de moagem foi realizado por volta de 60-80h.

Figura 11 – Moinho utilizado na moagem dos pós precursores: carbono mesoporoso e Sb_2O_3 .
(a) Parte traseira; (b) Parte dianteira.

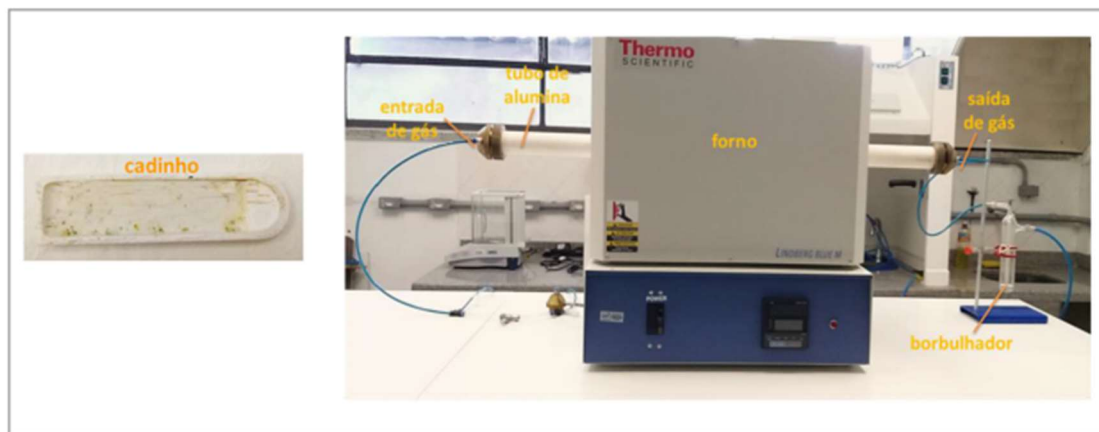


Fonte: Elaborado pela autora

O processo de redução carbotérmica associado ao mecanismo VS para a síntese das micro- e nanopartículas de óxidos de antimônio permite a obtenção de diferentes morfologias, sempre com grande reprodutibilidade, com redução de tempo e temperatura de patamar necessários para a realização da síntese. Além disso, esse tipo de síntese apresenta custo mais baixo em relação a métodos CVD tradicionais que se utilizam de equipamentos mais caros.

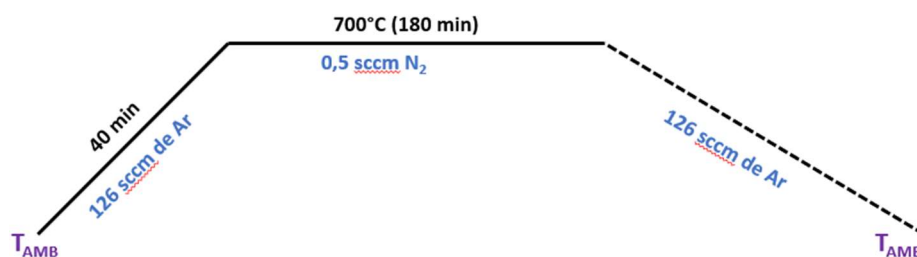
Após o processo de moagem, 1g de pó precursor foi levado ao forno em um cadinho de alumina. Este forno tubular (Lindberg/Blue M) utiliza um tubo de alta alumina de 110 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro como câmara de síntese (Figura 12). O cadinho foi colocado no centro do forno, a região de maior temperatura. Em seguida, o tubo foi selado e o gás Ar foi utilizado para purga. Após a purga, o fluxo do gás de arraste (Argônio) foi ajustado para 126 sccm e iniciou-se o aquecimento do forno, a temperatura foi elevada de 25°C para 700°C no intervalo de 1h (figura 13), permaneceu a 700°C por 180min e, sem interrupção do fluxo de Ar o forno foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente.

Figura 12 – (a) Cadinho, forno Lindberg/Blue M e borbulhador para controle de fluxo do gás de arraste utilizado na síntese. (b) Diagrama das condições experimentais.



Fonte: adaptado de [2]

Figura 13 – Diagrama das condições experimentais



Fonte: adaptado de [2]

A coleta das amostras foi realizada dividindo-se o tubo em regiões, esse procedimento foi adotado para determinar a região em que as micro- e nanoesferas são crescidas. O tubo foi dividido em seis regiões de aproximadamente 4 cm, tendo como origem a extremidade de saída de gás (Figura 12a). As amostras assim obtidas tinham a aparência de um pó cinzento localizado em toda a extensão das paredes do tubo e no cadinho foi observado a presença de plaquetas de coloração escura.

3.2 SÍNTESE VERDE DE ÓXIDOS DE ANTIMÔNIO

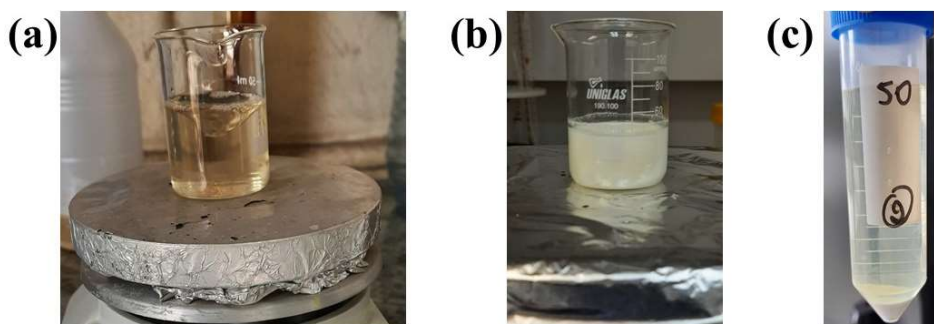
Micro- e nano estruturas de óxidos de antimônio também foram sintetizadas nesse trabalho através de síntese química por rota verde com o uso de cloreto de antimônio e chá de folhas de *aloe vera* como precursores.

O chá utilizado nas sínteses foi preparado utilizando-se a proporção de 35g de *aloe vera* para 100ml de água (0,35g/mL), a mistura foi aquecida até levantar fervura. Após a fervura, o chá ficou em descanso por 1h, o chá assim preparado apresentou coloração marrom claro (figura 14a).

Foram realizados diversos testes para a síntese de nanoestruturas dos óxidos do sistema Sb-O. Esses testes incluíram processo de calcinação (tempo e temperatura) e concentração de SbCl_3 . Parte das amostras obtidas nas sínteses não passaram por processo de calcinação, para essas amostras os testes incluíram, variação da concentração de SbCl_3 , pH do chá de aloe vera, temperatura da solução de SbCl_3 e chá de aloe vera durante o processo de agitação, tempo de repouso antes de passar pela centrifugação e enxagues. Parâmetros como o pH, temperatura, tipo e concentração de aloe vera, tipo e concentração de íons precursores são citados por Fardsadegh e Jafarizadeh-Malmiri [42] como parâmetros que afetam significativamente a redução dos íons precursores, as dimensões e a estabilização na formação das micro- e nanopartículas. Foram realizadas um total de 20 sínteses.

De modo geral, as amostras foram preparadas adicionando-se uma dada massa de SbCl_3 (Sigma Aldrich, 99,0% de pureza) a um dado volume de chá das folhas de *aloe vera*, após a adição de SbCl_3 a solução passou a ter uma coloração amarelo claro (figura 14b). Para conseguir uma boa homogeneidade a solução foi colocada em um agitador magnético por uma hora. Ao final da agitação, a solução adquiriu uma coloração amarelo pálido (figura 14c).

Figura 14 – (a) Preparação do chá de *aloe vera* – 35g de aloe vera em 100mL de água; (b) Adição do SbCl_3 sob agitação; (c) Amostra após a centrifugação.



Fonte: Elaborado pela autora

Após a agitação, a solução foi centrifugada (1500rpm, por 5min) para a separação do precipitado, enxaguada com água e etanol, seca em estufa ou calcinada a uma temperatura

adequada. A mufla e a estufa utilizadas no processo de calcinação e secagem das amostras são mostradas na Figura 15.

Figura 15: (a) Mufla utilizada para a calcinação e (b) estufa utilizada para a secagem



Fonte: Elaborado pela autora

O pH dos chás utilizados foram de 4,5, 5,1, 5,5 e 10, a concentração de SbCl_3 na solução precursora também variou e foram utilizadas concentrações de 1g, 2g e 0,1g de SbCl_3 para cada 40mL de chá de *aloe vera*. Uma das amostras foi submetida a agitação mantendo-se a temperatura do chá a 60°C e o restante a temperatura ambiente. Os testes realizados para avaliar o efeito do tempo de repouso foram realizados utilizando-se amostras que permaneceram por 6h, 12h e 24h em repouso antes do processo de centrifugação e enxagues e amostras que não ficaram em repouso, ou seja, passaram pelas centrifugações logo após o processo de agitação. As temperaturas de secagem na estufa foram de 40°C em 9 sínteses 80°C outras 10 sínteses. As temperaturas de calcinação foram de 200°C, 300°C, 400°C, 500°C e 600°C. Em 600°C também foram realizados testes com relação ao tempo de calcinação esses testes foram realizados com 1h, 2h e 3h.

Para organizar as sínteses de acordo com os parâmetros utilizados em cada uma delas foi elaborado um quadro resumo com os parâmetros utilizados em cada síntese como mostrado no Quadro 1. As sínteses foram numeradas de 1 a 19 utilizando-se a letra “S” antes de cada numeração.

Quadro 1 – Resumo dos parâmetros utilizados para a realização das sínteses e suas respectivas denominações.

Síntese	pH do chá	Volume de chá	Massa de SbCl_3	Agitador magnético	Repouso	Tempo de secagem na estufa	Calcinação (Temperatura e tempo)
S1	10	40mL	1g	1h; T_{amb}	não	48h; 40°C	200°C por 3h
S2	10	40mL	2g	1h; T_{amb}	não	48h; 40°C	200°C por 3h
S3	4,5	40mL	0,1g	1h; T_{amb}	não	48h; 80°C	200°C por 3h
S4	5,1	40mL	1g	1h; T_{amb}	não	48h; 80°C	300°C por 3h
S5	5,1	40mL	2g	1h; T_{amb}	não	48h; 80°C	300°C por 3h
S6	5,1	40mL	0,1g	1h; T_{amb}	não	48h; 80°C	300°C por 3h
S7	5,5	40mL	1g	1h; T_{amb}	não	48h; 40°C	400°C por 3h
S8	10	40mL	1g	1h; T_{amb}	não	48h; 40°C	500°C por 3h
S9	10	40mL	1g	1h; T_{amb}	não	48h; 40°C	600°C por 3h
S10	10	40mL	2g	1h; T_{amb}	não	48h; 40°C	600°C por 3h
S11	5,5	40mL	1g	1h; T_{amb}	não	48h; 40°C	600°C por 3h
S12	5,5	40mL	1g	1h; T_{amb}	não	48h; 40°C	600°C por 1h
S13	5,5	40mL	1g	1h; T_{amb}	não	48h; 40°C	600°C por 2h
S14	5,5	40mL	1g	1h; $T = 60^\circ\text{C}$	não	48h; 40°C	600°C por 3h
S15	5,5	40mL	1g	1h; T_{amb}	6h	48h; 80°C	Sem calcinação
S16	4,5	40mL	0,1g	1h; T_{amb}	6h	48h; 80°C	Sem calcinação
S17	5,5	40mL	1g	1h; T_{amb}	12h	48h; 80°C	Sem calcinação
S18	5,1	40mL	0,1g	1h; T_{amb}	12h	48h; 80°C	Sem calcinação
S19	5,5	40mL	1g	1h; T_{amb}	24h	48h; 80°C	Sem calcinação

Fonte: Elaborado pela autora

A amostras obtidas por síntese verde foram sintetizadas no Departamento de Química e Energia (DEN – FEG/UNESP) em colaboração com o professor pesquisador Dr. Ronaldo Spezia Nunes.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho as técnicas de caracterização utilizadas na análise das amostras produzidas foram microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV) para a caracterização morfológica das estruturas, difratometria de raios-x (DRX) para a determinação das fases dos óxidos de antimônio, espectroscopia Raman para a determinação da contribuição de cada fase na amostra e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para examinar a superfície das amostras e detectar a possível presença de material amorfo ou orgânico.

Todas as imagens apresentadas nesse trabalho foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV) TESCAN modelo MIRA 3. As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro de alta resolução Philips X'Pert MRD com a geometria Bragg-Brentano e, os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro confocal da marca Horiba modelo LabRam HR Evolution com uma resolução espectral de 2cm^{-1} . Essas medidas foram realizadas no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) no departamento de Materiais e Sensores em colaboração com o professor pesquisador Dr. Mauricio Ribeiro Baldan. Os espectros IR foram obtidos no Laboratório de Plasma do Departamento de Física (DFI) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” no campus de Guaratinguetá – SP (FEG – UNESP) em colaboração como o Prof. Dr. Konstantin Kostov. Os padrões de DRX foram indexados com o auxílio do software Highscore e para a Espectroscopia Raman o software PeakFit foi usado na deconvolução dos picos nos espectros. O software Origin foi utilizado para plotagem e diagramação dos gráficos relacionados aos padrões de DRX, Espectroscopia Raman e FT-IR.

A seguir, será discutido brevemente os princípios e potencialidades de cada uma dessas técnicas, destacando os dados e informações que podem ser obtidos através delas.

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização utilizada para estudar a morfologia da amostra, o microscópio eletrônico de varredura é capaz de fornecer imagens da dimensão de nanômetros com uma alta resolução. O microscópio gera, condensa, focaliza, deflete e desvia um feixe de elétrons acelerados sobre a amostra. A partir das interações entre os elétrons e a superfície do material são obtidas informações sobre

a composição, topografia, orientação e cristalografia dos materiais. Através da MEV é possível obter imagens ampliadas de até 1000000x com alta resolução e profundidade de foco [2].

A formação das imagens depende do tipo de sinal coletado na interação do feixe eletrônico com as amostras. Os sinais mais utilizados para obtenção das imagens são os provenientes de elétrons secundários e retroespalhados. O sinal detectado é enviado para um tubo de raios catódicos que está sincronizado com as bobinas, cada ponto no monitor corresponde a um ponto da área varrida pelo feixe, no processo de interação com a amostra os fótons e elétrons produzidos são coletados por um detector e convertidos em um sinal de vídeo [19]–[21], [28].

3.3.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

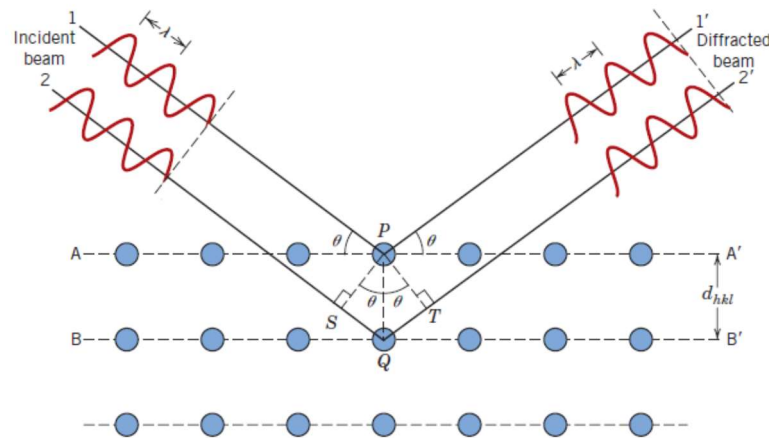
Os raios-x são ondas eletromagnéticas que ocupam a região entre a radiação gama e os raios ultravioleta no espectro eletromagnético, caracterizando-se por possuir comprimento de onda da ordem de ângstrons ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$) e frequência acima de 10^{16} hertz [43].

A difratometria de raios-x é uma técnica baseada na detecção das interferências construtivas das reflexões dos raios-x incidentes nos planos de uma rede cristalina. A direção dos feixes difratados é dada pela lei de Bragg [44]:

$$n\lambda = 2d.\sin\theta \quad (5)$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios-x incidentes, d é o espaçamento entre os planos que geram a difração e 2θ é o ângulo entre o feixe incidente e o difratado como mostrado na figura 16.

Figura 16 – Representação bidimensional da Lei de Bragg



Fonte: Adaptado de [44].

A difratometria de raios-x é uma técnica não destrutiva, eficiente e rápida para análise qualitativa e quantitativa de materiais. Além disso, os padrões de difração permitem determinar a cristalinidade e o tamanho de cristalito das partículas. Os padrões de difrações obtidos são assinaturas únicas e, por isso, servem também para a identificação da estrutura de materiais desconhecidos [19–21].

3.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta de caracterização estrutural e permite obter informações como a qualidade cristalina, composição química e fase. Além disso é uma técnica não destrutiva e que proporciona rapidez e precisão na aquisição dos dados [45].

O efeito Raman ocorre quando uma onda eletromagnética incide sobre uma superfície e a luz é dispersa com frequência maior ou menor que a da luz incidente. Essa diferença entre as frequências ocorre devido a interação dos fótons incidentes com os fônons ópticos do material, se a energia do fóton espalhado é maior que a do incidente o espalhamento Raman é do tipo Stokes, caso contrário é anti-Stokes [46].

A diferença entre a energia do fóton incidente e do fóton espalhado é denominada deslocamento Raman e corresponde a energia necessária para vibrar ou girar uma molécula do material, os níveis de energia vibracional são características particulares de cada molécula [45].

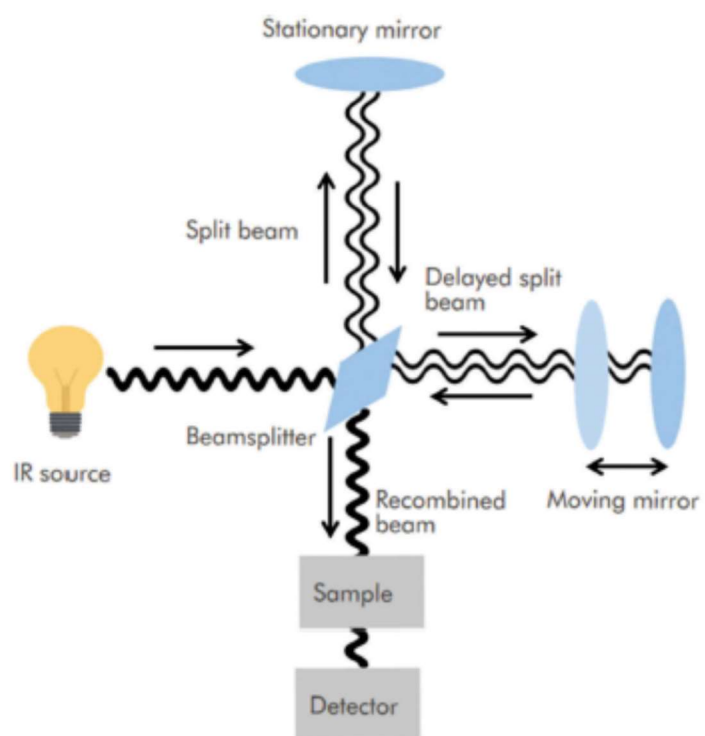
3.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

No espectro eletromagnético a região do infravermelho (IR) está entre os comprimentos de onda de 0,78 a 1000 μm e pode ser dividido em três regiões: o infravermelho baixo, médio e alto. A radiação infravermelha não possui energia suficiente para produzir transições eletrônicas por isso a absorção do IR se limita a espécies que possuem pequenas diferenças de energia entre seus estados vibracionais. Para absorver radiação IR a molécula deve sofrer variação líquida no seu momento de dipolo quando vibra ou gira, dessa forma o campo elétrico alternante da radiação pode interagir com a molécula e modificar a amplitude de seu movimento [47].

Devido as características particulares que cada molécula apresenta ao absorver a radiação IR é possível utilizá-lo para identificar as espécies presentes em uma amostra para isso utilizamos um espectrômetro infravermelho de transformada de Fourier (FT-IR) é amplamente utilizado com essa finalidade pois fornece medidas mais rapidamente que outros tipos de espectrômetros, com alta resolução, com alta precisão e exatidão [47].

O espectrômetro tem seu funcionamento explicado com base no interferômetro de Michelson (Figura 17) que consiste em uma fonte de luz (um arco de mercúrio, tungstênio ou uma lâmpada), um divisor de feixes semi-refletor e dois espelhos perpendiculares, um estacionário e um móvel. Na primeira parte do interferômetro, um feixe IR colimado é dividido, esses feixes são então refletidos pelos dois espelhos se recombinam e interferem, essa interferência pode ser destrutiva ou construtiva e ocorre devido ao espelho móvel que produz uma diferença de percurso [48]. A radiação interage com a amostra, as moléculas absorvem seletivamente a radiação com comprimentos de onda particulares. A radiação resultante é direcionada para um detector onde se utiliza a transformada de Fourier para gerar o espectro característico da amostra [49].

Figura 17 – Esquema do interferômetro de Michelson utilizado nos instrumentos FT-IR.



Fonte: [48]

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos das sínteses realizadas pelas metodologias de fase de vapor e pela síntese verde bem como as análises e discussões pertinentes a cada um dos objetivos especificados nesse trabalho.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS RESULTANTES DA SÍNTESE VIA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA

As primeiras amostras sintetizadas neste trabalho foram pela implementação do método por fase de vapor. As amostras obtidas nesta síntese foram primeiramente caracterizadas morfolologicamente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). As imagens obtidas são mostradas na Figura 18.

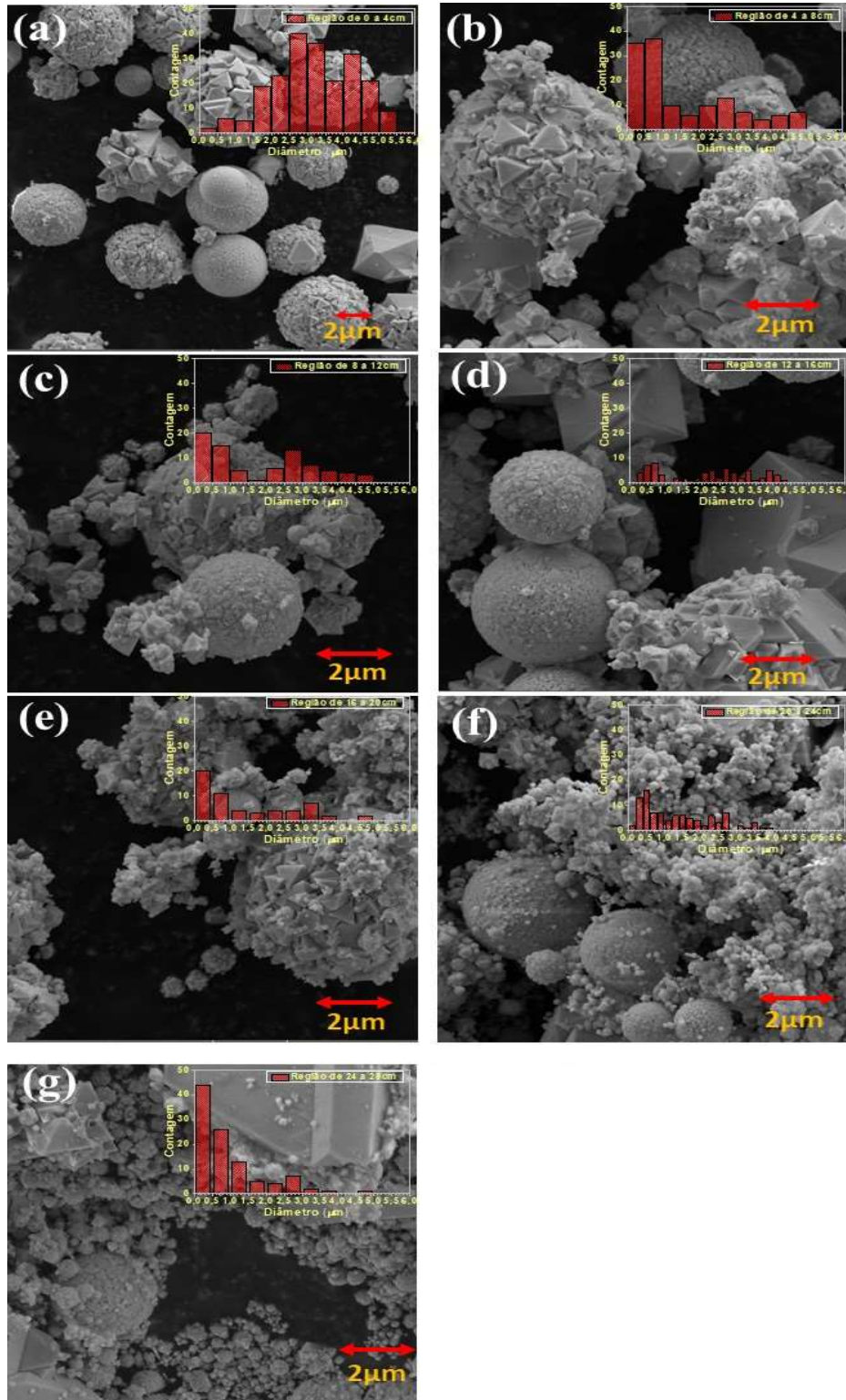
Analisando a Figura 18 pode-se observar a presença de micro- e nanoesferas com diâmetros entre 435nm a 5,5 μm na região entre 0 e 4 cm, na região entre 4 e 8 cm os diâmetros variam de 217nm a 4,9 μm , na região entre 8 e 12 cm os diâmetros variam de 156nm a 5,0 μm , na região entre 12 e 16 cm os diâmetros variam de 255nm e 4,2 μm , na região ente 16 e 20 cm os diâmetros variam de 76nm a 4,7 μm , na região entre 20 e 24 cm os diâmetros variam de 135nm a 3,8 μm e na região de 24 a 28 cm os diâmetros variam de 153nm a 4,6 μm . Para uma melhor compreensão dos dados a respeito dos diâmetros das esferas foi obtido o valor do diâmetro médio das esferas para cada região. As médias obtidas foram de 3,2 μm para a região de 0 a 4cm, de 1,5 μm para a região de 4 a 8cm, de 1,9 μm para região de 8 a 12cm, de 2,1 μm para a região de 12 a 16 cm, de 1,4 μm para a região de 16 a 20 cm, de 1,4 μm para a região de 16 a 20 μm e de 1 μm para a região de 24 a 28cm. As informações obtidas da Figura 18 estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Diâmetros médios das micro- e nano- esferas de acordo com a região do tubo em que foram coletadas.

Região do Tubo	Diâmetro Médio das esferas	Diâmetro Médio
0 – 4 cm	435nm a 5,5 μm	3,2 μm
4 – 8 cm	217nm a 4,9 μm	1,5 μm
8 – 16 cm	156nm a 5,0 μm	1,9 μm
16 – 20 cm	76nm a 4,7 μm	2,1 μm
20 – 24 cm	135nm a 3,8 μm	1,4 μm
24 – 28 cm	153nm a 4,6 μm	1 μm

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 18 – MEV-FEG histograma dos diâmetros das micro- e nanoesferas da amostra de Sb_2O_3 obtida via redução carbotérmica em diferentes regiões do tubo: (a) 0 a 4 cm; (b) 4 a 8 cm; (c) 8 a 12 cm; (d) 12 a 16 cm; (e) 16 a 20 cm; (f) 20 a 24 cm e (g) 24 a 28 cm.



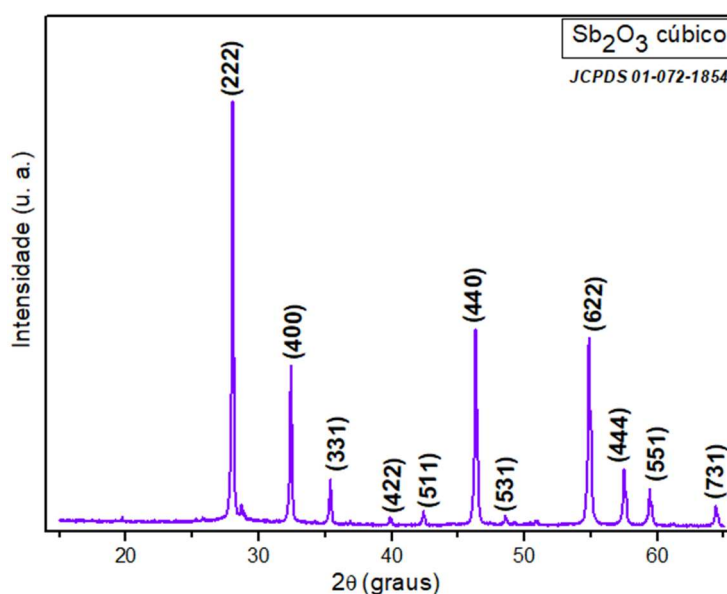
Fonte: Elaborado pela autora

A variação considerável nos diâmetros das esferas pode estar relacionada ao fato de a solidificação das nanoestruturas provavelmente ocorrerem em momentos diferentes: considerando uma taxa de crescimento constante, as esferas que se originam nos estágios iniciais terão diâmetro maior que aquelas que começaram a se formar no final do patamar de aquecimento.

A separação do tubo em regiões de aproximadamente 4 cm para a realização das microscopias permitiu observar que as micro- e nanoesferas crescem em todas as regiões, desde a extremidade até a região central, pode-se também perceber que as esferas na saída do tubo (Fig. 18a) são mais regulares. Além disso, pode ser observado nos histogramas na figura 18 uma diminuição no diâmetro médio das esferas nas regiões mais internas do tubo.

A fase e estrutura cristalina da amostra como um todo (região inteira de crescimento) foram identificadas através da análise do difratograma do material coletado (Figura 19).

Figura 19 – Difratograma da amostra de α -Sb₂O₃ obtida através da técnica de redução carbotérmica.



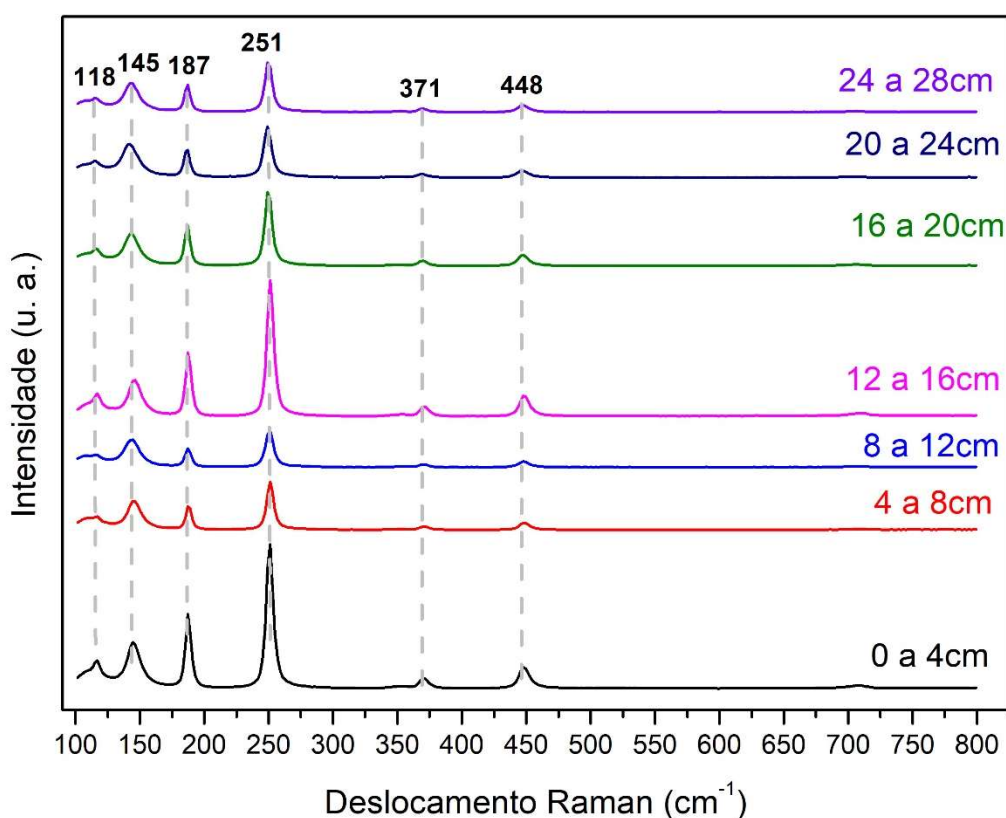
Fonte: Elaborado pela autora

O difratograma da amostra (figura 16) foi indexado através da ficha JCPDS 00-072-1854 como Sb₂O₃ cúbico (α -Sb₂O₃), com parâmetros de rede $a = b = c = 11,1\text{\AA}$ e grupo espacial Fd-3m. Podemos observar picos bem definidos e estreitos no difratograma o que indica uma boa qualidade cristalina da amostra. Teoricamente, a razão entre as intensidades dos picos (440) e (222) ($I_{(440)}/I_{(222)}$) é 0,329 enquanto a $I_{(622)}/I_{(222)}$ é 0,284, no entanto,

experimentalmente a razão entre as intensidades desses picos são 0,550 e 0,543, respectivamente, o que indica uma competição entre esses planos cristalinos durante a síntese, portanto não há direção preferencial de crescimento.

A caracterização estrutural da amostra também foi realizada utilizando-se Espectroscopia Raman em complementação ao DRX, pois além de fornecer informações sobre a composição da amostra fornece dados adicionais sobre a rede cristalina e estrutura molecular. Os espectros Raman foram obtidos para as regiões do tubo mencionadas anteriormente e são mostrados na Figura 17.

Figura 20 – Espectros Raman da amostra de α -Sb₂O₃ obtido via síntese por fase de vapor em diferentes regiões do tubo: 0 a 4 cm; 4 a 8 cm; 8 a 12 cm; 12 a 16 cm; 16 a 20 cm; 20 a 24 cm e 24 a 28 cm.



Fonte: Elaborado pela autora

A ausência de picos associadas a outras fases do óxido caracterizam uma amostra homogênea e sem a presença de fases amorfas. De acordo com a literatura todos os picos nos espectros (figura 20) pertencem a fase cúbica de Sb₂O₃ [33, 34] o que corrobora os dados

obtidos no DRX. Além disso, a presença de picos bem definidos no espectro caracteriza uma amostra com boa qualidade cristalina.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS RESULTANTES DA SÍNTESE VERDE

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações morfológicas e estruturais das amostras obtidas através de síntese verde. Para obter um produto próximo ao desejado, ou seja, como boa qualidade cristalina e composto por apenas uma das fases dos óxidos de antimônio (α - Sb_2O_3 , β - Sb_2O_3 ou α - Sb_2O_4) foi feito um processo de refinamento de parâmetros da síntese tais como o pH do chá de *aloe vera*, a concentração de reagente (SbCl_3) em solução com o chá, a temperatura do chá de *aloe vera* durante o processo de agitação, o tempo de repouso antes do processo de centrifugação, a temperatura de secagem da amostra na estufa, o processo de calcinação e a temperatura de calcinação. Os parâmetros utilizados em cada síntese estão organizados no Quadro 2.

Foram testados os efeitos da temperatura de secagem na estufa e da concentração de reagente (SbCl_3) na morfologia e composição das amostras. Os parâmetros adotados nas sínteses dessas amostras estão representados no Quadro 2. As amostras utilizadas para realizar esse teste não passaram por processo de calcinação. A partir de agora, as amostras calcinadas serão denotadas pelo subíndice “c”, assim quando for citado amostra S1_c, significa a parte da amostra obtida na síntese S1 que passou pelo processo de calcinação e quando as amostras forem denotadas pelo subíndice “n” significa parte da amostra que não passou por processo de calcinação, assim ao citar a amostra S1_n, significa a parte da amostra obtida da síntese S1 que passou apenas pelo processo de secagem (não calcinada).

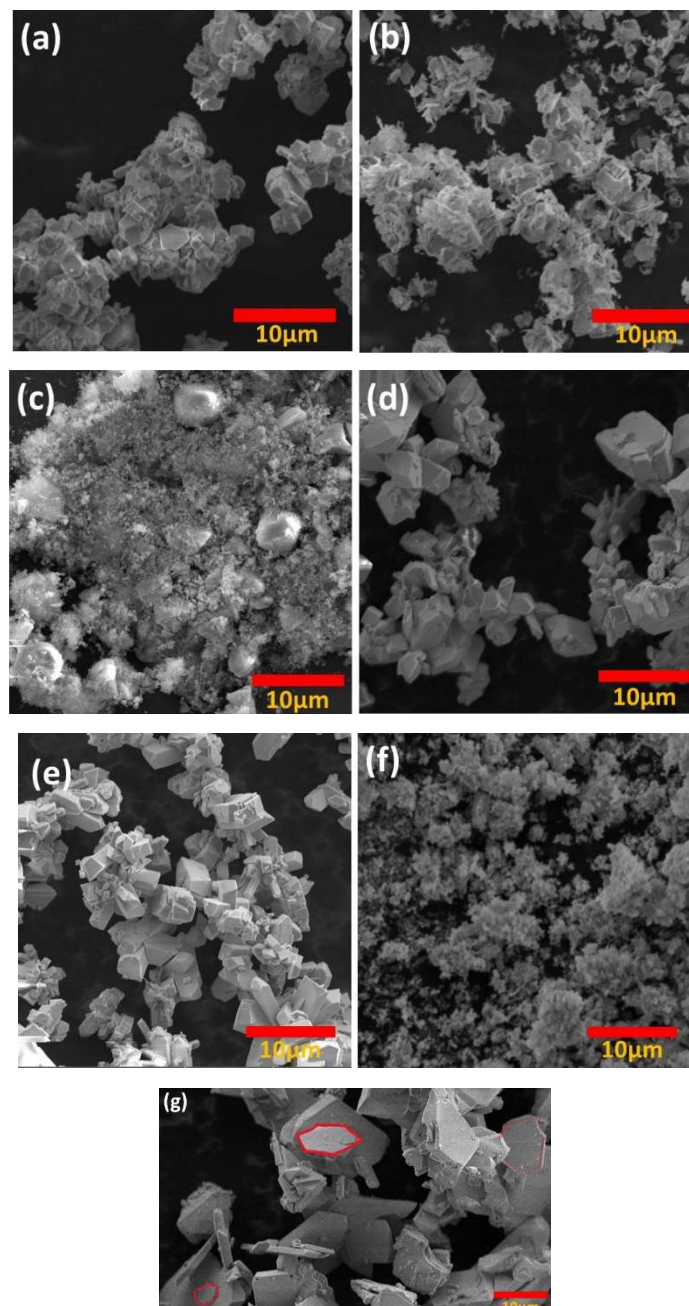
Quadro 2 – Parâmetros das sínteses utilizadas para o teste do efeito da concentração de SbCl_3 , da temperatura de secagem na estufa e do pH do chá de *aloe vera* na morfologia e composição das amostras.

Amostras	pH do chá	Volume de chá	Massa de SbCl_3	Agitador magnético	Repouso	Tempo de secagem na estufa
S1 _n	10	40mL	1g	1h; T _{amb}	não	48h; 40°C
S2 _n	10	40mL	2g	1h; T _{amb}	não	48h; 40°C
S3 _n	4,5	40mL	0,1g	1h; T _{amb}	não	48h; 80°C
S4 _n	5,1	40mL	1g	1h; T _{amb}	não	48h; 80°C
S5 _n	5,1	40mL	2g	1h; T _{amb}	não	48h; 80°C
S7 _n	5,5	40mL	1g	1h; T _{amb}	não	48h; 40°C
S14 _n	5,5	40mL	1g	1h; T = 60°C	não	48h; 40°C

Fonte: Elaborado pela autora

A análise da morfologia das amostras do quadro 2 foi feita através das imagens de MEV-FEG. Na figura 21 são mostradas as imagens obtidas para as amostras S1_n, S2_n, S3_n, S4_n, S5_n, S7_n e S14_n.

Figura 21 – Microscopias das amostras não calcinadas utilizadas no teste do efeito da temperatura de secagem na estufa, da concentração de SbCl_3 , do pH e da temperatura do chá da solução durante o processo de agitação na morfologia das amostras. (a) S1_n – 1g de SbCl_3 e secagem a 40°C por 48h; (b) S2_n – 2g de SbCl_3 e secagem a 40°C por 48h; (c) S3_n – 0,1g de SbCl_3 e secagem a 80°C por 48h; (d) S4_n – 1g de SbCl_3 e secagem a 80°C por 48h (e) S5_n – 2g de SbCl_3 e secagem a 80°C por 48h; (f) S7_n – 1g de SbCl_3 e secagem a 40°C por 48h e (g) S14_n – 1g de SbCl_3 , secagem a 40°C por 48h e temperatura da solução durante a agitação igual a 60°C .



Fonte: Elaborado pela autora

Com relação a concentração de reagente, a análise das micrografias mostradas nas Figuras 18a e 18b destaca que a concentração de SbCl_3 tem papel importante na morfologia das amostras. A figura 21a (síntese S1_n – 1g de SbCl_3) revela uma morfologia de pequenos poliedros enquanto na figura 21b (síntese S2_n – 2g de SbCl_3) a morfologia é do tipo *flakes*.

Mantendo-se a concentração de reagente, e aumentando a temperatura de secagem do material para 80 °C percebe-se uma mudança na morfologia com o aumento do tamanho das estruturas e a tendência de formação de estruturas *flower-like* como apresentado nas figuras 21d e 21e, especialmente na amostra com maior quantidade de SbCl_3 (Figura 21e).

Mantendo a temperatura de secagem de 80°C e usando uma menor quantidade de reagente na síntese (amostra S3_n – 0,1 g de SbCl_3), resulta em uma maior concentração de ativos da *aloe vera* em relação aos íons precursores, observa-se que a amostra passa a ser composta por pó manométrico e algumas microesferas porosas. Esse resultado está em acordo com o obtido por Fardsadegh e Jafarizadeh-Malmiri [42] que sintetizaram nanopartículas de selênio utilizando extrato de *aloe vera* e verificaram que o tamanho mínimo de partículas foi obtido com o aumento da concentração de *aloe vera* em relação a de íons precursores, pois com o aumento da concentração de *aloe vera* a taxa de nucleação aumenta devido a maior disponibilidade de biorredutores na solução.

Além da concentração de reagente, o pH do chá utilizado na preparação das amostras pode influenciar na morfologia dominante das micro- e nanoestruturas. As sínteses S4_n e S5_n foram preparadas com chá de pH mais ácido (5,1) que o das sínteses S1_n e S2_n que foram preparadas com chá de pH=10. Comparando a morfologia dessas amostras, é possível inferir que o pH também pode ter influenciado no aparecimento das estruturas *flower-like*. Por outro lado, é notável a mudança na morfologia da amostra S1_n (figura 21a) em relação a amostra S7_n (figura 21f) que foram obtidas utilizando-se a mesma concentração de reagente (1g de SbCl_3) e a mesma temperatura de secagem na estufa (40°C por 48h) diferindo apenas com relação ao pH; em pH mais ácido, a amostra (S7_n) é constituída por pó nanométrico enquanto em pH mais básico a morfologia observada para a amostra (S1_n) é de poliedros micrométricos bem facetados e aglomerados. Essas observações estão de acordo com os relatos da literatura que tem mostrado que, para sínteses realizadas pelo método da precipitação, o pH da solução afeta significativamente o tamanho e a morfologia das nanoestruturas obtidas [52].

Comparando as amostras sintetizadas com a mesma concentração de reagente e em pH similar, pode-se verificar que a temperatura de secagem das amostras também tem impacto sobre sua morfologia. Nota-se que a amostra S7_n (figura 21f) é constituída de pó

nanométrico enquanto a amostra S4n (figura 21d) é constituída de micro poliedros e algumas estruturas *flower-like*. Dessa forma, é possível que haja primeiramente a formação do pó nanométrico que com o aumento da temperatura se aglomera levando ao aparecimento de estruturas maiores [53].

Para um melhor levantamento a respeito de fatores que possuem influencia na morfologia das amostras foram feitas análises com relação a temperatura do chá de *aloe vera* durante o preparo da amostra. As amostras analisadas anteriormente foram obtidas utilizando-se chá de aloe vera na temperatura ambiente durante o processo de agitação. A Figura 21g mostra a morfologia da amostra S14n que foi preparada utilizando-se chá de *aloe vera* aquecido a 60 °C. Comparando a amostra S14n com a amostra S7n (preparadas nas mesmas condições, exceto pela temperatura do chá) é possível notar uma alteração importante na morfologia da amostra: o aparecimento de placas de espessuras entre 91nm e 3,8µm com formato indefinido além de pequenas placas com formato hexagonal, com arestas de comprimentos entre 1,6 e 5,8µm, conforme destaques na figura 21f. O aquecimento da solução nesse estágio inicial claramente favorece a formação de estruturas micrométricas.

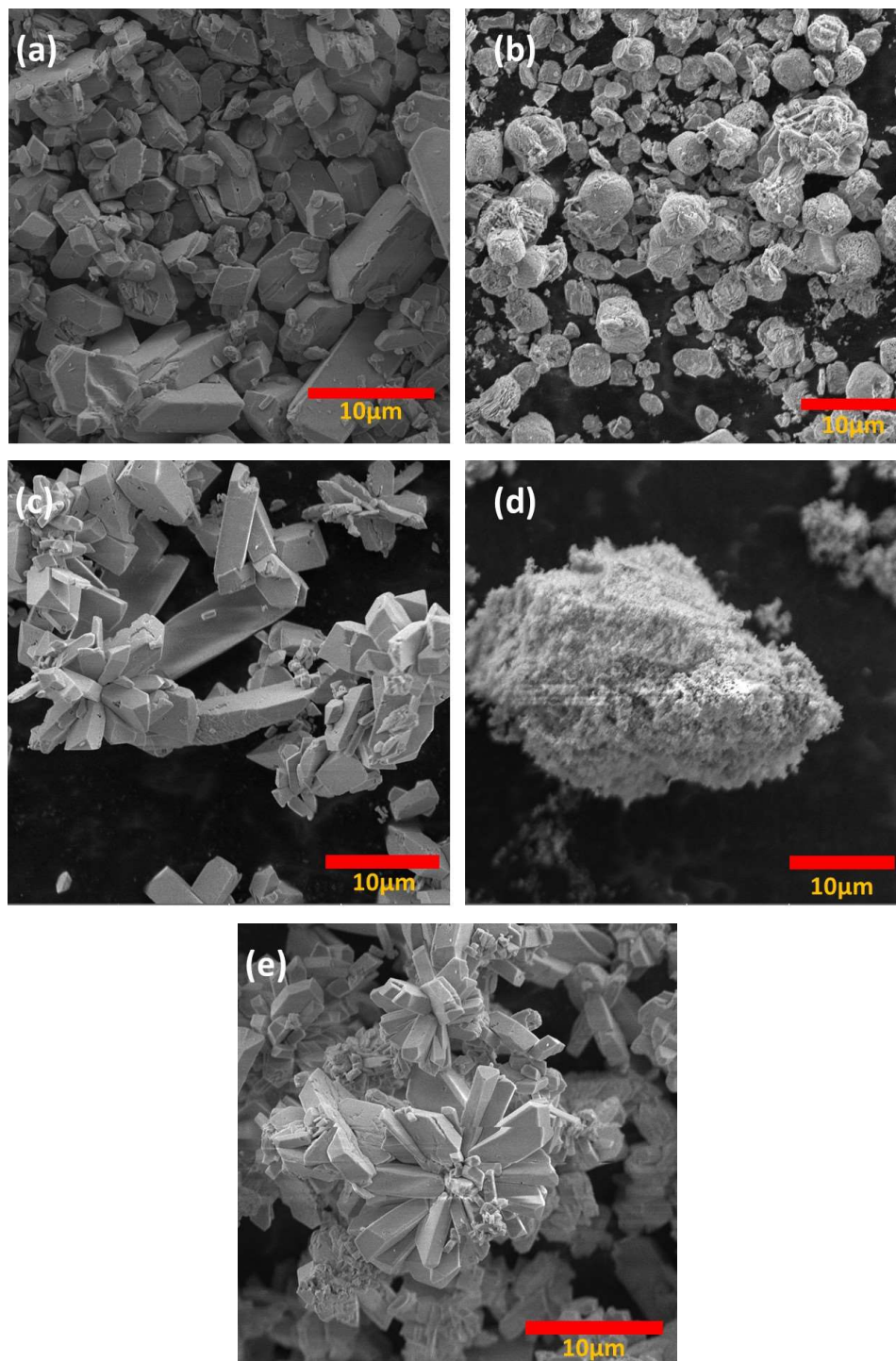
Foram feitos também testes com relação ao efeito causado pelo tempo de reação na morfologia das amostras. Os parâmetros utilizados nas sínteses das amostras utilizadas para a análise do efeito do tempo de reação na morfologia das micro- e nanopartículas de óxidos de antimônio são mostrados no Quadro 3.

Quadro 3 – Parâmetros das sínteses utilizadas para análise do efeito do tempo de reação na morfologia das amostras

Amostras	pH do chá	Volume de chá	Massa de SbCl_3	Agitador magnético	Repouso	Tempo de secagem na estufa
S15 _n	5,5	40mL	1g	1h; T _{amb}	6h	48h; 80°C
S16 _n	4,5	40mL	0,1g	1h; T _{amb}	6h	48h; 80°C
S17 _n	5,5	40mL	1g	1h; T _{amb}	12h	48h; 80°C
S18 _n	5,1	40mL	0,1g	1h; T _{amb}	12h	48h; 80°C
S19 _n	5,5	40mL	1g	1h; T _{amb}	24h	48h; 80°C
S20 _n	5,1	40mL	0,1g	1h; T _{amb}	24h	48h; 80°C

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 22 – Microscopias das amostras não calcinadas utilizadas para teste do efeito do tempo de reação na morfologia das amostras. (a) S15_n – 1g de SbCl₃ e repouso por 6h; (b) S16_n – 0,1g de SbCl₃ e repouso por 6h; (c) S17_n – 1g de SbCl₃ e repouso por 12h; (d) S18_n – 0,1g de SbCl₃ e repouso por 12h e (e) S19_n – 1g de SbCl₃ e repouso por 24h.



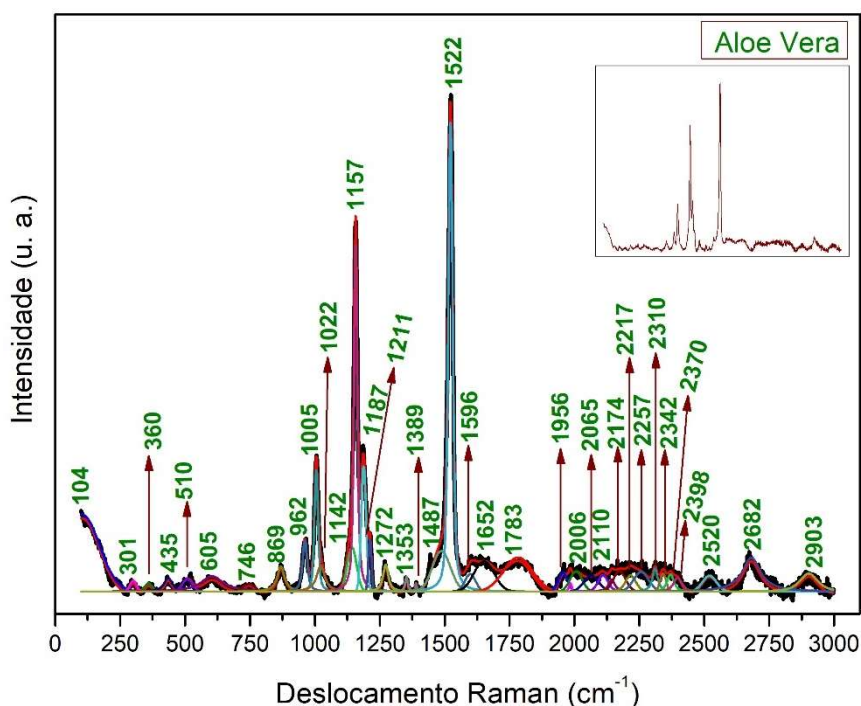
Fonte: Elaborado pela autora

Para as sínteses realizadas com concentração de 1g de reagente, o tempo de reação altera a morfologia permitindo a formação de estruturas *flower-like*: os bastões obtidos com um tempo de reação de 6h (Figura 22a) começam a se aglomerar após 12h de reação (Figura 22c) e, após 24 h as estruturas *flower-like* estão completamente formadas (Figura 22e).

Para as sínteses realizadas com 0,1g de reagente, percebemos que o tempo de repouso foi importante para a definição das estruturas, observa-se na amostra S3n (Figura 21c), que não foi deixada em repouso antes da secagem, o início da formação de microesferas e, na amostra S16n (Figura 22b) deixada em repouso por 6h observa-se que a morfologia de microesferas está melhor definida sem a presença do pó nanométrico. Com o aumento do tempo de repouso (12h - amostra S18n), percebe-se a degradação da morfologia, com a amostra voltando a ser composta de pó nanométrico (Figura 22d).

Para verificar a presença de material orgânico proveniente do aloe vera nas amostras a técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para analisar as amostras. Para auxiliar nesse processo, também foi realizada a espectroscopia Raman do *aloe vera* utilizado na preparação do chá usado nas sínteses (Figura 23).

Figura 23 – Espectro Raman do *aloe vera* utilizado no preparo do chá utilizado nas sínteses.

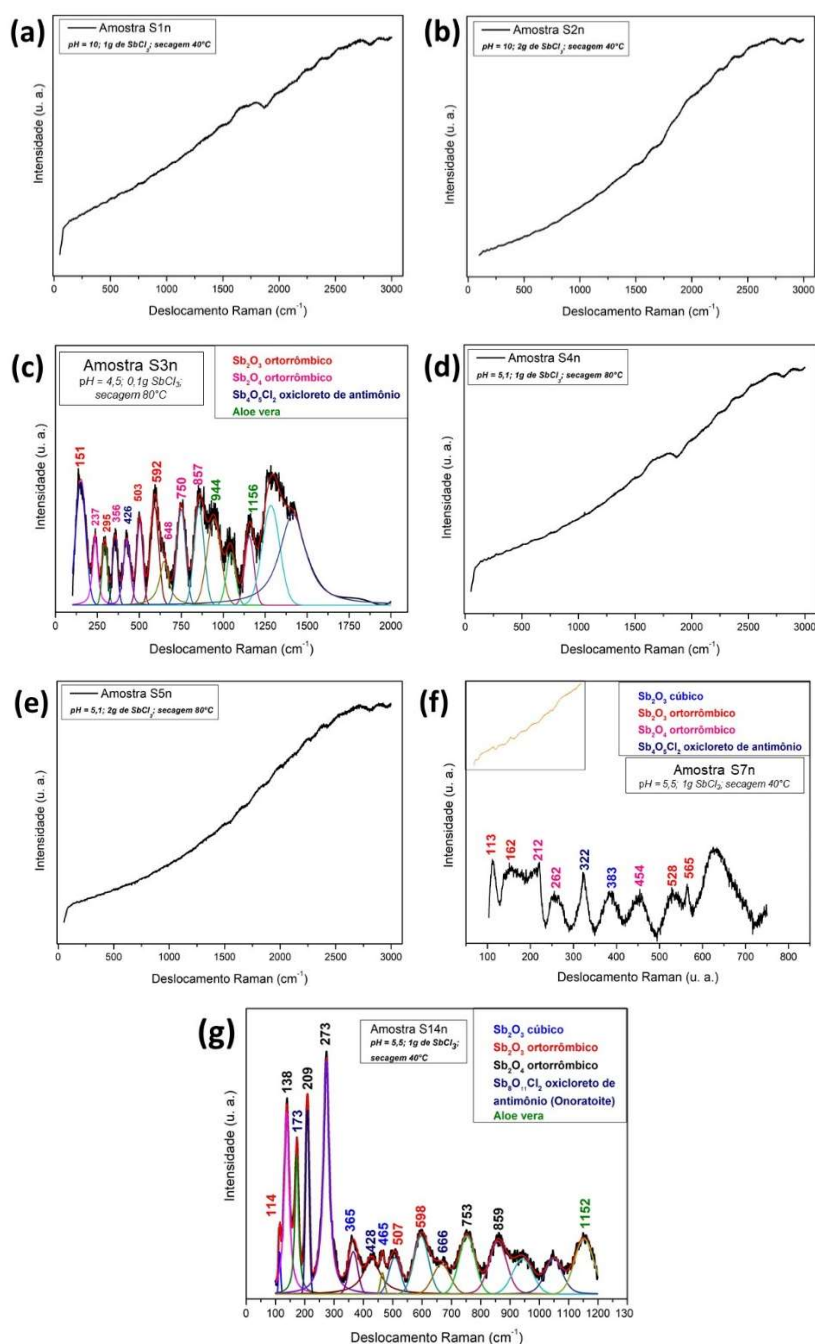


Fonte: Elaborado pela autora

O espectro Raman das sínteses realizadas para teste do efeito da concentração de SbCl_3 (Quadro 2) nas amostras é mostrado na Figura 24.

Figura 24 – Espectro Raman das amostras não calcinadas utilizadas no teste do efeito da temperatura de secagem na estufa e da concentração de SbCl_3 na composição das amostras.

(a) S1_n – 1g de SbCl_3 e secagem a 40°C por 48h; (b) S2_n – 2g de SbCl_3 e secagem a 40°C por 48h; (c) S3_n – 0,1g de SbCl_3 e secagem a 80°C por 48h; (d) S4_n – 1g de SbCl_3 e secagem a 80°C por 48h (e) S5_n – 2g de SbCl_3 e secagem a 80°C por 48h; (f) S7_n – 1g de SbCl_3 e secagem a 40°C por 48h e (g) S14_n – 1g de SbCl_3 , secagem a 40°C por 48h e temperatura da solução durante a agitação igual a 60°C.



Fonte: Elaborado pela autora

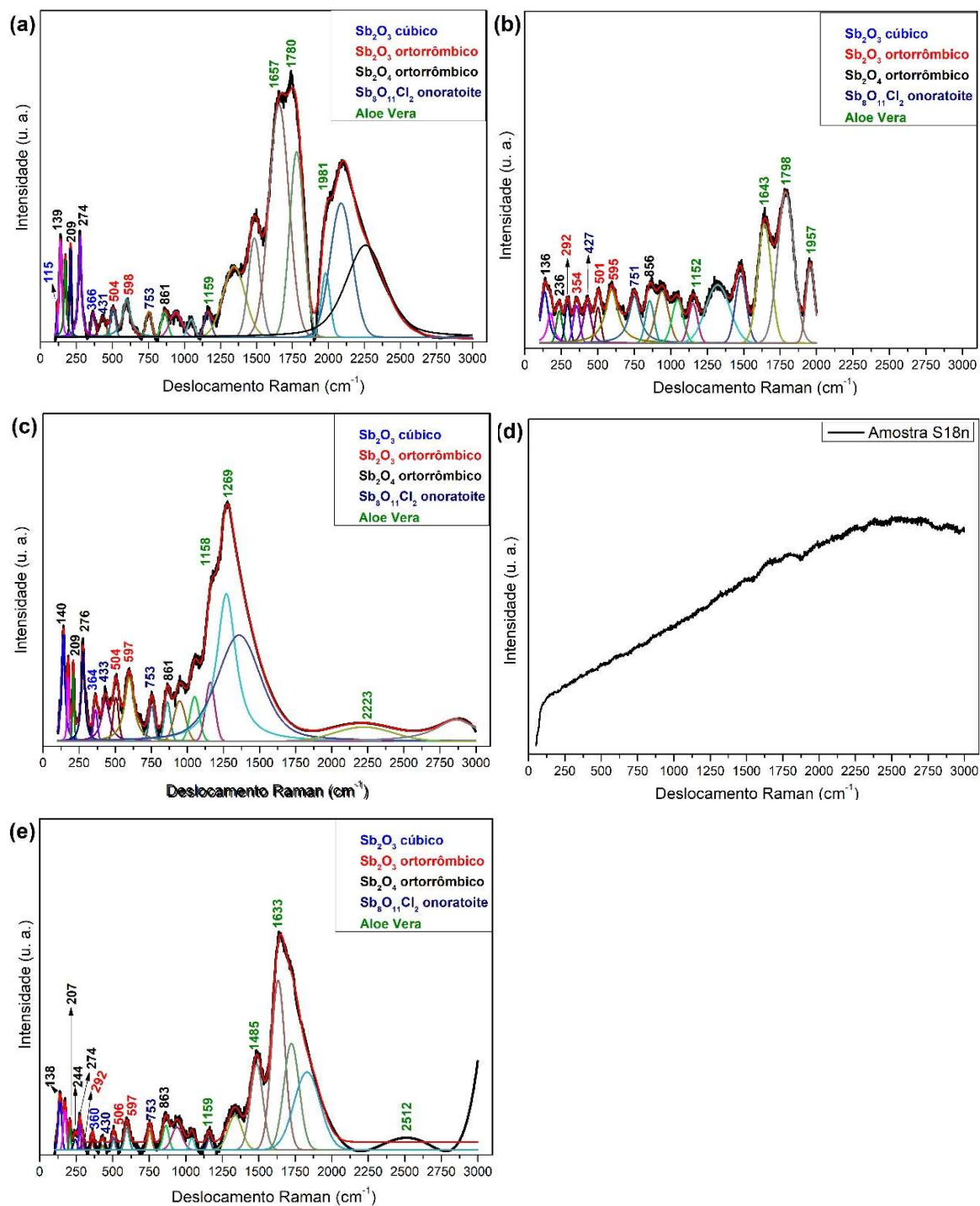
As amostras S1n (figura 24a), S2n (figura 24b), S4n (figura 24d) e S5n (figura 24e) apresentam espectros com *background* crescente e pouca definição de picos, o que pode estar relacionado a presença de material orgânico nas superfícies. Não foi possível fazer afirmações sobre a composição da amostra através dos espectros obtidos. As amostras S3n, S7n e S14n apresentam espectros com picos largos e *background* elevado, o que pode estar relacionado não só a componentes orgânicos, mas também a efeitos de nanoestruturação. Para melhor analisar esses espectros foi realizada a subtração dos *backgrounds* dos espectros, a indexação dos picos mostra que as amostras são compostas por uma mistura de α -Sb₂O₃, β -Sb₂O₃, β -Sb₂O₄ e Sb₄O₅Cl₂, indicando que não há estabilização da fase nas amostras não calcinadas.

A indexação do espectro Raman da amostra S3n (figura 24c) sintetizada com baixa concentração de (0,1g de SbCl₃) revela que a amostra contém 21% de β -Sb₂O₃, 23% de α -Sb₂O₄, 4% de Sb₄O₅Cl₂ e 13% de *aloe vera*. Considerando que essa amostra foi obtida como pH ácido e à mesma temperatura de secagem das amostras S4n (figura 24d) e S5n (figura 24e), isso revela que uma concentração pequena de SbCl₃ leva a obtenção de amostras com melhor qualidade cristalina e facilita a eliminação de parte do material orgânico.

Da mesma forma, o uso de chá quente no preparo das amostras parece favorecer a síntese de uma amostra de maior qualidade cristalina com menor percentual de material orgânico. A deconvolução do espectro Raman da amostra S14n indica que ela possui melhor qualidade cristalina que as demais e α -Sb₂O₄ predomina na sua composição (4% de α -Sb₂O₃, 11% de β -Sb₂O₃, 48% de α -Sb₂O₄, 17% de Sb₈O₁₁Cl₂ e 8% de *aloe vera*). Portanto há uma predominância de α -Sb₂O₄ na amostra com o pico 273cm⁻¹ de maior intensidade atribuído a essa fase. Também é possível observar que de 100 a 400cm⁻¹ o espectro possui picos de base estreita com pouca superposição o que é característica de amostra com boa qualidade cristalina, a partir de 400 cm⁻¹ há um aumento na superposição e alargamento na base dos picos, isso pode estar relacionado a presença de materiais orgânicos como é evidenciado pelo pico em 1152cm⁻¹ indexado para o *aloe vera* de acordo com a figura 23. Comparando a amostra S14n (figura 24g) com as demais amostras da Figura 24 verifica-se uma mudança perceptível do padrão do espectro. Para a amostra S14n o espectro obtido possui um *background* linear e picos bem definidos que permitiram realizar as deconvoluções e fazer a indexação com maior precisão. Isso pode indicar que houve uma melhora na qualidade cristalina da amostra ao utilizar chá de *aloe vera* na temperatura de 60°C bem como a diminuição do percentual de material orgânico e aumento da proporção de α -Sb₂O₄ [54].

Para verificar os efeitos do tempo de reação na composição e qualidade cristalina das amostras foram realizadas espectroscopias Raman nas amostras que ficaram em repouso antes de ir para a estufa a 80°C. Os espectros Raman dessas amostras são mostrados na figura 25.

Figura 25 – Espectro Raman das amostras não calcinadas utilizadas para teste do efeito do tempo de reação na composição das amostras. (a) S15_n – 1g de SbCl₃ e repouso por 6h; (b) S16_n – 0,1g de SbCl₃ e repouso por 6h; (c) S17_n – 1g de SbCl₃ e repouso por 12h; (d) S18_n – 0,1g de SbCl₃ e repouso por 12h, (e) S19_n – 1g de SbCl₃ e repouso por 24h



Fonte: Elaborado pela autora

Para facilitar a análise da composição das amostras foi construída a Tabela 2, com as proporções dos óxidos de antimônio, oxiclreto e aloe vera obtidos através da análise dos espectros Raman das amostras apresentadas nas figuras 25c, 25a, 25b, 25c e 25e.

Tabela 2 – Tabela elucidativa com as proporções dos óxidos de antimônio, oxiclreto de antimônio e aloe vera em valores percentuais das amostras: S3_n – 0,1g de SbCl₃ e secagem a 80°C por 48h, S14_n – 1g de SbCl₃ e secagem a 40°C por 48h, S15_n – 1g de SbCl₃ e repouso por 6h, S16_n – 0,1g de SbCl₃ e repouso por 6h; S17_n – 1g de SbCl₃ e repouso por 12h e S19_n – 1g de SbCl₃ e repouso por 24h.

Amostra	S3n	S14n	S15n	S16n	S17n	S19n
α - Sb ₂ O ₃	--	4%	1%	--	1%	1%
β - Sb ₂ O ₃	21%	11%	1%	13%	7%	2%
α - Sb ₂ O ₄	23%	48%	5%	8%	8%	6%
Sb ₈ O ₁₁ Cl ₂	4%	17%	3%	9%	4%	2%
<i>Aloe vera</i>	13%	8%	42%	41%	40%	51%
Não identificados	39%	12%	48%	29%	40%	38%
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%

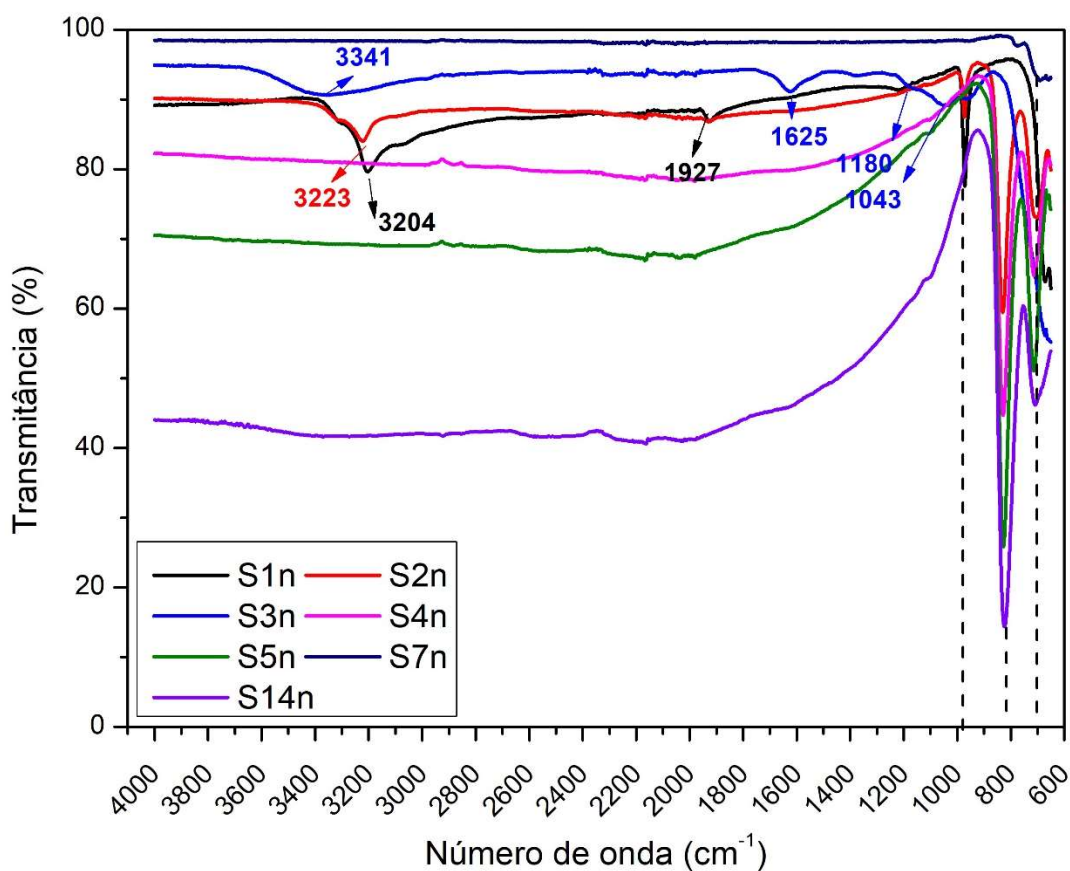
Fonte: Elaborado pela autora

Ao comparar os espectros Raman das amostras S3n (figura 24c), que não foi deixada em repouso antes de ser colocada na estufa, e S16n (figura 25b) que foi levada a estufa após 6h de repouso, ambas preparadas nas mesmas condições, é possível notar que o tempo de repouso de 6h não teve influência perceptível na composição dessas amostras, ambas as amostras são compostas por uma mistura de óxidos de antimônio e *aloe vera*. No entanto, amostras similares (pH e massa de SbCl₃), amostras S18n e S20n que ficaram em repouso por 12h e 24h, respectivamente, apresentam um espectro com background crescente sem picos bem definidos, o que indica que o tempo de repouso pode ter favorecido a ação protetora dos compostos orgânico. O espectro das amostras S17n e S19n revelam que embora elas apresentem qualidade cristalina, elas possuem alta concentração de compostos orgânicos de aloe vera (40 e 51%, respectivamente). Assim, verifica-se, no geral, que o aumento do

tempo de reação na síntese não afeta significativamente a estabilização da fase ou a qualidade cristalina dessas amostras.

As amostras não calcinadas sintetizadas também foram analisadas usando a técnica de FT-IR no intuito de identificar a assinatura de radicais orgânicos em sua superfície. Para melhor análise da composição das amostras e determinação de possíveis aplicações práticas para sua utilização, foram realizadas análises dos padrões de FT-IR das amostras não calcinadas e que não foram deixadas em repouso, como mostrado na figura 26.

Figura 26 – FT-IR das amostras não calcinadas utilizadas no teste do efeito da temperatura de secagem na estufa, da concentração de SbCl_3 , do pH e da temperatura do chá da solução durante o processo de agitação na composição das amostras. S1_n – 1g de SbCl_3 e secagem a 40°C por 48h; S2_n – 2g de SbCl_3 e secagem a 40°C por 48h; S3_n – 0,1g de SbCl_3 e secagem a 80°C por 48h; S4_n – 1g de SbCl_3 e secagem a 80°C por 48h; S5_n – 2g de SbCl_3 e secagem a 80°C por 48h; S7_n – 1g de SbCl_3 e secagem a 40°C por 48h e S14_n – 1g de SbCl_3 , secagem a 40°C por 48h e temperatura da solução durante a agitação igual a 60°C.



Fonte: Elaborado pela autora

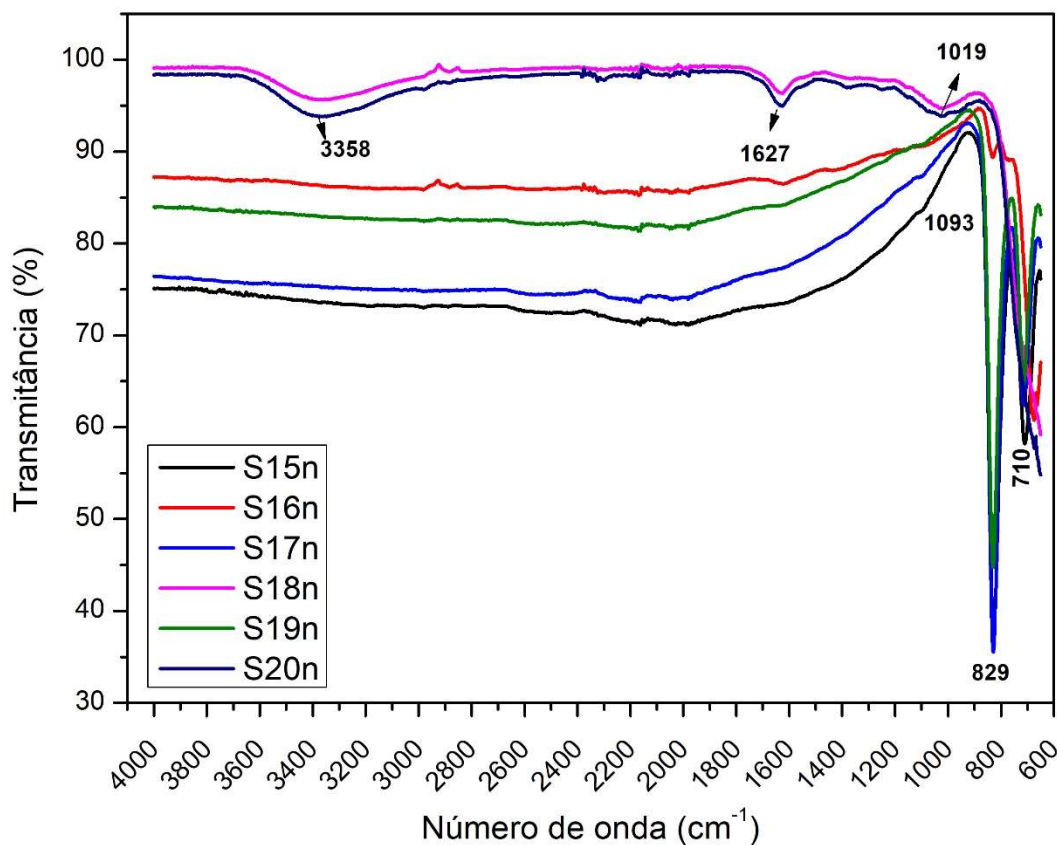
Nos espectros apresentados na Figura 26 há vibrações menos intensas em 3341cm^{-1} , 3223cm^{-1} e 3204cm^{-1} para as amostras S3n (0,1g de SbCl_3 , secagem a 80°C por 48h, $\text{pH} = 4,5$), S2n (2g de SbCl_3 , secagem a 40°C por 48h, $\text{pH} = 10$) e S1n (1g de SbCl_3 , secagem a 40°C por 48h, $\text{pH} = 10$), respectivamente, que são característicos de grupos hidroxila (OH). Observa-se ainda a vibrações em 1927cm^{-1} e 1625cm^{-1} para as amostras S1n e S3n que podem estar relacionadas a presença de carbonilas (C=O) [35], [40], [42]. No espectro da amostra S3n foram observadas ainda vibrações de menor intensidade em 1180cm^{-1} que podem estar relacionadas ao estiramento N=N [55] e em 1043cm^{-1} que pode ser atribuída ao modo de estiramento C=O [40]. Os grupos carbonila, hidroxila e amina são característicos de compostos orgânicos presentes nos componentes do *aloe vera* corroborando o que foi observado nos espectros Raman dessas amostras (figura 21) [40]. Por outro lado, o FT-IR revela que para concentrações maiores de SbCl_3 há uma diminuição da quantidade de vibrações associadas a fases orgânicas desses compostos.

O FT-IR também apresenta vibrações que estão destacados por linhas tracejadas em torno de 970cm^{-1} para as amostras S1n e S2n e, em torno de 820cm^{-1} e 710cm^{-1} para as amostras S2n, S4n, S5n e S14n que podem estar relacionadas a presença de óxidos de antimônio nas amostras.

O espectro da amostra S14n revela que conduzir a síntese com a solução a temperatura de 60°C , auxiliou na diminuição de fases orgânicas da amostra e aumentou a intensidade dos picos associados aos óxidos de antimônio o que está de acordo com as análises de espectroscopia Raman anteriores.

Para estudar os efeitos do tempo de reação na composição final das amostras foram realizadas análises dos padrões de FT-IR das amostras não calcinadas e que foram deixadas em repouso por 6h, 12h e 24h, como mostrado na figura 27.

Figura 27 – FT-IR das amostras não calcinadas utilizadas para teste do efeito do tempo de reação na composição das amostras. S15_n – 1g de SbCl₃ e repouso por 6h; S16_n – 0,1g de SbCl₃ e repouso por 6h; S17_n – 1g de SbCl₃ e repouso por 12h; S18_n – 0,1g de SbCl₃ e repouso por 12h, S19_n – 1g de SbCl₃ e repouso por 24h e S20_n – 0,1g de SbCl₃ e repouso por 24h.



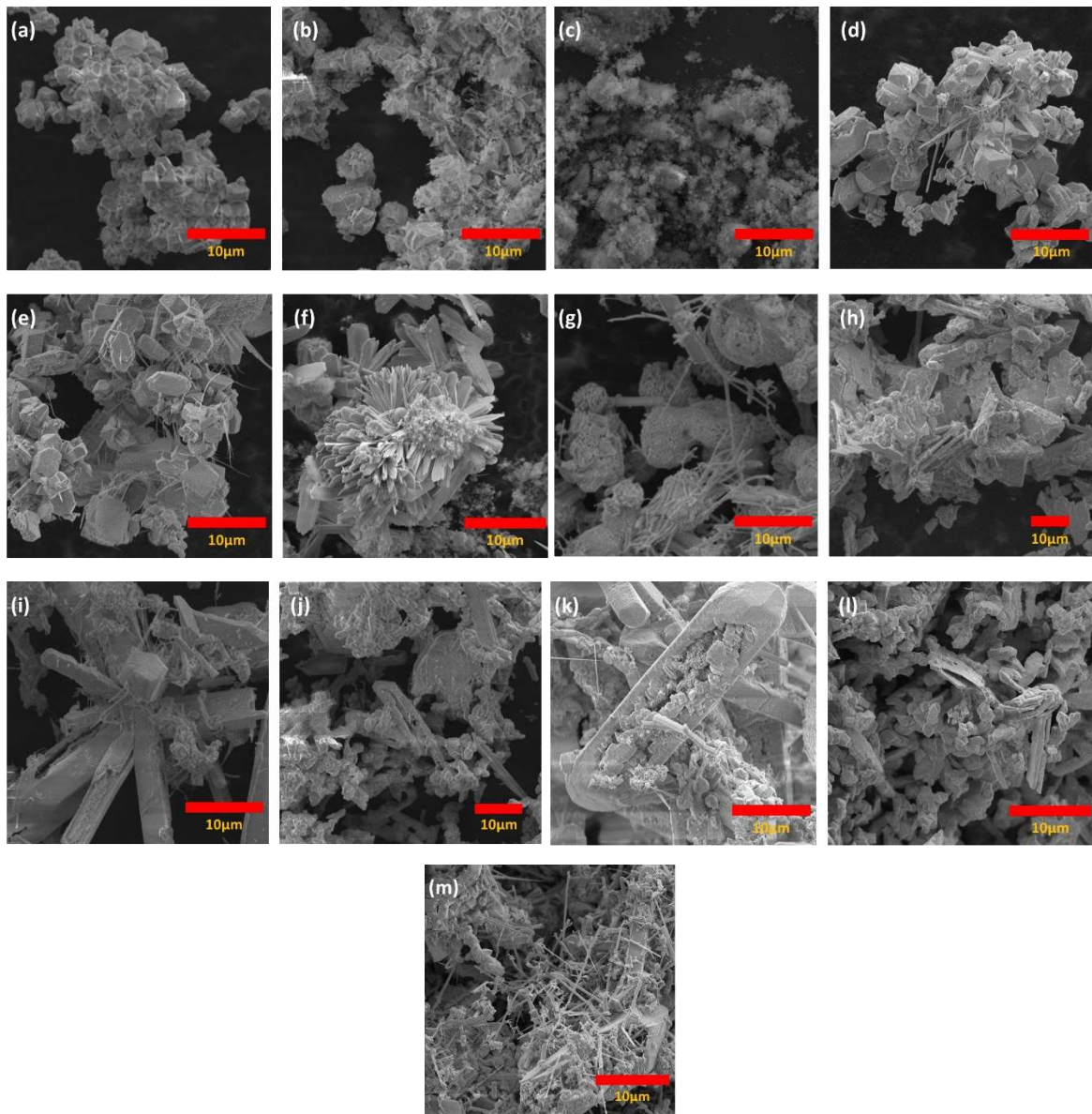
Fonte: Elaborado pela autora

Conforme mostra a Figura 27, todas as amostras apresentam picos em 1019cm⁻¹ e 1093cm⁻¹ associados às frequências de vibração dos grupos OH e C-O-C presentes em aminoácidos e glicosil encontrados no aloe vera [40]. Nas amostras S20n e S18n, foram identificados picos em 3358cm⁻¹ associado a vibrações de estiramentos do grupo hidroxila (O-H) e 1627cm⁻¹ associado a estiramentos do grupo carbonila (C=O) [35], [40], [42]. Novamente, isso indica que o aumento da concentração de SbCl₃ na síntese favorece a diminuição de compostos orgânicos na amostra.

No geral, com a análise das amostras sintetizadas, verifica-se que os parâmetros de síntese (pH, tempo de reação, temperatura da solução, quantidade de precursor) têm influência na morfologia e qualidade cristalina das amostras, mas não são suficientes para estabilizar a sua fase cristalina.

Para alcançar esse objetivo, as melhores amostras obtidas foram calcinadas em diferentes temperaturas e, novamente analisadas por uma série de técnicas experimentais. A Figura 28 apresenta as amostras que passaram por processo de calcinação a 200°C, 300°C, 400°C, 500°C e 600°C por intervalos de 1h, 2h e 3h.

Figura 28 – Microscopias das amostras calcinadas utilizadas no teste do efeito do processo de calcinação na morfologia das amostras. (a) S1c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; (b) S2c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; (c) S3c – 0,1g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; (d) S4c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 300°C por 3h; (e) S5c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 300°C por 3h; (f) S6c – 0,1g de SbCl_3 e calcinação 300°C por 3h; (g) S7c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 400°C por 3h; (h) S8c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 500°C por 3h; (i) S9c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 600°C por 3h; (j) S10c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 600°C por 3h; (k) S12c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 600°C por 1h; (l) S13c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 600°C por 2h e (m) S14c – 1g de SbCl_3 e secagem a 600°C por 3h (síntese com chá quente).



Fonte: Elaborado pela autora

Ao comparar a Figura 28 com as amostras da Figura 21 onde estão apresentadas as amostras não calcinadas observa-se que quanto mais alta a temperatura de calcinação maior a diferença entre a morfologia dessas amostras. A análise cuidadosa das amostras permite identificar que a concentração de SbCl_3 também possui influência na morfologia das amostras calcinadas, mas que parâmetros como o pH, por exemplo, que possuía destaque na morfologia das amostras não calcinadas não é um fator decisivo após a calcinação.

Para analisar a interferência do processo de calcinação e concentração de reagente nas sínteses foi elaborada o Quadro 4.

Quadro 4 – Quadro resumo comparativo da morfologia das amostras calcinadas e não-calcinadas.

Amostra	Não-calcinada	Calцинаção
S1 pH=10 1 g de SbCl ₃	S1n - poliedros micrométricos aglomerados (secagem a 40°C)	S1c - poliedros micrométricos aglomerados (200 °C, 3h) S8c - estruturas porosas e aglomeradas de maneira irregular (500°C, 3h) S9c - bastões aglomerados no que podem ser estruturas do tipo flor com pequenas ramificações parecidas com pequenos fios ou agulhas e estruturas irregulares e porosas (600°C, 3h)
S2 pH=10 2 g de SbCl ₃	S2n - poliedros aglomerados com estruturas do tipo <i>flakes</i> (secagem a 40°C)	S2c - poliedros aglomerados com estruturas do tipo <i>flakes</i> (200 °C, 3h) S10c - estruturas sem morfologia definida (600°C, 3h)
S3 pH = 4,5 0,1g de SbCl ₃	S3n - pó manométrico aglomerado com estruturas que se parecem com esferas (secagem a 80°C)	S3c - maior aglomeração do pó manométrico em estruturas parecidas com esferas (200°C; 3h) S6c - placas retangulares dispersas e placas retangulares aglomeradas em uma estrutura parecidas com flores de girassol (<i>sun flower</i>) com o centro formado por uma estrutura porosa (300°C, 3h)
S4 pH = 5,1 1g de SbCl ₃	S4n - poliedros aglomerados com algumas estruturas parecidas com flores; <i>flower-like</i> (Secagem a 80°C)	S4c - poliedros aglomerados com algumas estruturas parecidas com flores (<i>flower-like</i>) com o aparecimento de hastes ramificadas (300°C, 3h)

S5 pH = 5,1 2g de SbCl ₃	S5n - micro poliedros e algumas estruturas parecidas com flores; <i>flower-like</i> (secagem a 80°C)	S5c - poliedros aglomerados algumas estruturas parecidas com flores (<i>flower-like</i>), placas hexagonais e aumento no número de hastes ramificadas (300°C, 3h)
S7 pH = 5,5 1g de SbCl ₃	S7n - pó nanométrico (secagem 40°C)	S7c - microesferas e nanobastões ramificados (400°C, 3h)
S12 pH = 5,5 1g de SbCl ₃		S12c - bastões porosos alguns se degradaram e surgem pequenas placas e poliedros além de um pó nanométrico (600°C, 1h)
S13 pH = 5,5 1g de SbCl ₃		S13c - estruturas sem morfologia definida (600°C, 2h)
S14 pH = 5,5 1g de SbCl ₃ Chá quente (60°C)	S14n - placas poligonais e pequenas placas com formato hexagonal	S14c - estruturas do tipo agulha (600°C, 3h)

Fonte: Elaborado pela autora

O processo de calcinação que também possui importância na morfologia das amostras foi estudado através das micrografias apresentadas na Figura 28 onde evidencia-se que a amostra S1c (Figura 28a) possui morfologia de poliedros micrométricos aglomerados semelhantes a morfologia da amostra S1n (Figura 21a) que não passou por processo de calcinação. Esse comportamento se repete para as amostras S2 que tanto calcinada (S2c, Figura 25b) quanto não calcinada (S2n, Figura 21b) apresentam morfologia de poliedros aglomerados com estruturas do tipo *flakes*. Dessa forma, pode-se afirmar que o processo de calcinação a temperatura de 200°C por um período de 3h não provocou alteração significativa na morfologia das amostras S1 e S2 que foram sintetizadas com 1g e 2g de SbCl₃, respectivamente e que ficaram na estufa a 40°C por um período em torno de 24h.

O processo de calcinação conduzido a temperatura de 300°C por 3h provocou alterações na amostra S4c (1g de SbCl_3 , Figura 28d) que apresenta uma morfologia de poliedros aglomerados com algumas estruturas parecidas com flores (*flower-like*) como os da amostra S4n (Figura 21d) no entanto, na amostra calcinada observa-se o aparecimento de hastes ramificadas. Em relação a amostra S5c (2g de SbCl_3 , Figura 28e) além de poliedros aglomerados algumas estruturas parecidas com flores (*flower-like*) idênticas as da amostra S5n (Figura 21e) estruturas com placas hexagonais e aumento no número de hastes ramificadas em relação a amostra S4c, dessa forma o aumento da concentração de SbCl_3 pode ser a causa do maior número de hastes e do aparecimento das estruturas hexagonais.

Conduzindo a análise através das micrografias obtidas para a amostra S7c (1g de SbCl_3) calcinada a 400°C por 3h percebe-se que nessa amostra há a predominância de microesferas e nanobastões ramificados (Figura 28g). As microesferas apresentam diâmetros entre 2,54 e 9,31 μm e os nanobastões ramificados possuem espessura de 170 a 755nm. Foi observado que as microesferas são porosas, há espaços vazios entre os nanobastões que as constituem, o que aumenta a área superficial das esferas, uma característica altamente desejável em diversas aplicações. Essa amostra apresentou alteração significativa da morfologia em relação à amostra não calcinada S7n (Figura 18f), onde observa-se apenas a presença de um pó nanométrico.

A porosidade também é uma característica observada na amostra S8c (Figura 28h) que foi obtida da amostra S1n, mas foi calcinada a 500°C por 3h. O aumento da temperatura de calcinação resultou na produção de estruturas porosas aglomeradas de maneira irregular. Nanoestruturas de ZnO com morfologia semelhante à observada para a amostra S8c (Figura 28h) foram sintetizadas por Palai et. al (2021) através de síntese verde assistida pelo método sol-gel utilizando extrato da fruta da *Acacia concinna* como surfactante [55].

A amostra S9c (1g de SbCl_3 , Figura 28i) foi obtida da amostra S1 e calcinada a 600°C por 3h, essa amostra possui em sua morfologia bastões aglomerados no que podem ser estruturas *flower-like* com pequenas ramificações parecidas com pequenos fios ou agulhas e estruturas irregulares e porosas. A calcinação da amostra S14c (1g de SbCl_3) foi conduzida da mesma forma que a da S9c, como pode-se perceber na Figura 28m, há uma predominância de estruturas parecidas com agulhas, essas estruturas parecem ter surgido a partir de um bastão rompido (canto inferior direito da figura), além das agulhas há algumas estruturas porosas aglomeradas. Embora S9c e S14c tenham passado por processo de calcinação semelhante a síntese da amostra S14 foi conduzida com o “chá” de aloe vera a uma

temperatura de 60°C, esse procedimento pode ter sido o responsável pela predominância das estruturas do tipo agulhas.

Dessa forma, a própria amostra pode ter atuado como substrato provocando um novo processo de nucleação que permitiu o crescimento de estruturas com morfologia diferente da inicial. Esse processo de ramificação de novas estruturas pode ser explicado como nucleação com crescimento incompatível que pode ocorrer devido a flutuações térmicas e a facilidade de transporte do material em regimes de supersaturação que fazem aparecer novas camadas de crescimento aleatório quando comparado a estrutura cristalográfica inicial [56]

De forma geral, o aumento da temperatura no processo de calcinação provoca uma aglomeração das partículas aumentando seu tamanho como observado por Thi *et. al* na síntese de nanopartículas de ZnO usando extrato de casca de laranja como agente redutor (síntese verde); as análises realizadas nesse trabalho indicam que quanto maior a temperatura de calcinação maior o tamanho das nanoestruturas obtidas [57].

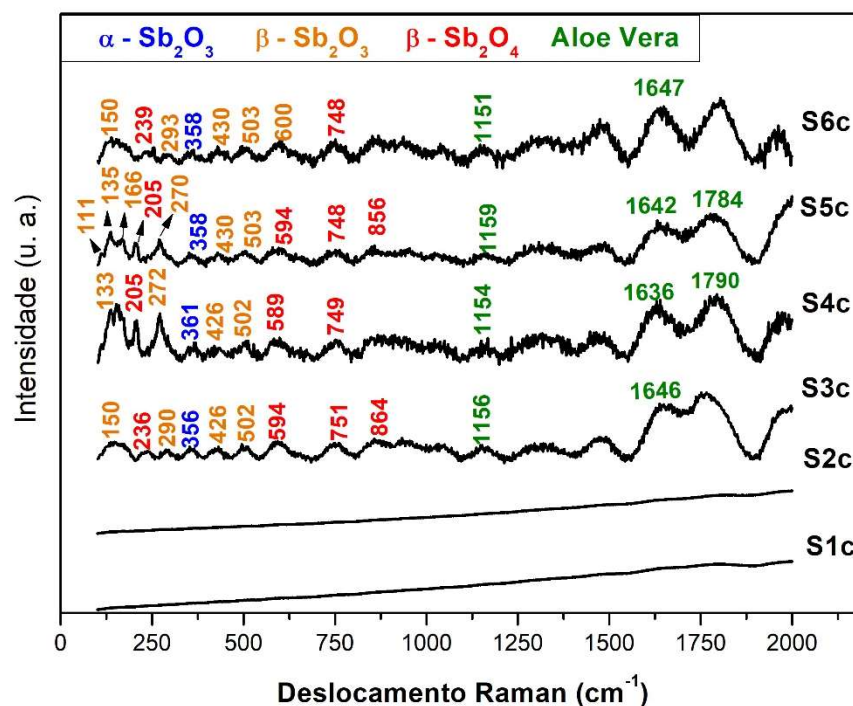
As amostras S9c (1g de SbCl_3) e S10c (2g de SbCl_3) mostradas respectivamente nas Figuras 28i e 28j evidenciam o papel da concentração de reagente na morfologia da amostra, ambas passaram por processo de calcinação a 600°C por 3h mas na amostra S9c, nota-se a presença de estrutura *flower-like* no centro da figura 28i e na amostra S10c apenas estruturas porosas sem morfologia definida.

Para a temperatura de 600°C a calcinação foi conduzida por 1h (S12c, figura 28k), por 2h (S13c, figura 28l) e por 3h (S9c, Figura 28i). A amostra S12c apresenta estruturas porosas parecidas com bastões, alguns desses bastões parecem ter degradado e dado origem a pequenas placas e poliedros além de um pó nanométrico, com o aumento do tempo de calcinação para 2h (amostra S13c) os bastões se degradaram totalmente dando origem a uma amostra de estruturas porosas sem morfologia definida, e finalmente na amostra S9c calcinada por três horas temos além dessas estruturas porosas, estruturas maiores parecidas com flores.

O processo de calcinação também se mostrou um fator importante para a morfologia das amostras com baixa concentração de SbCl_3 : a amostra S3c (Figura 28c) calcinada a 200°C mostra que o pó nanométrico tende a se aglomerar em estruturas esféricas [53]; com o aumento da temperatura de calcinação para 300°C, amostra S6c (Figura 28f) passa a ter uma morfologia de placas retangulares que se aglomeram para dar origem a uma estrutura que se assemelha a flores de girassol (*sun flower*) com o centro formado por uma estrutura porosa.

As amostras calcinadas também foram analisadas por espectroscopia Raman (Figura 29).

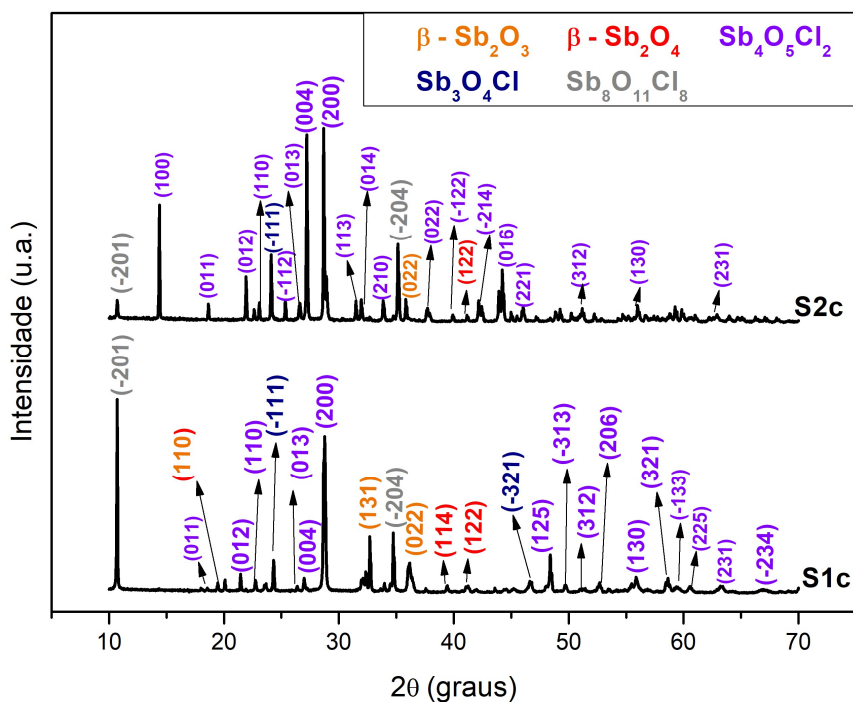
Figura 29 – Espectroscopia Raman das amostras calcinadas utilizadas no teste do efeito do processo de calcinação na composição das amostras. Amostras S1c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; S2c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; S3c – 0,1g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; S4c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 300°C por 3h; S5c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 300°C por 3h; S6c – 0,1g de SbCl_3 e calcinação 300°C por 3h.



Fonte: Elaborado pela autora

As calcinações conduzidas a 200°C não provocaram alterações perceptíveis no espectro com relação as amostras que não foram calcinadas: as amostras S1c e S2c (Figura 29) tal como as amostras S1n e S2n (Figura 21 a-b) apresentam um espectro com background elevado e sem picos definidos. Para determinar a origem do perfil observado para as amostras S1c e S2c, as amostras foram analisadas usando difratometria de Raios-X (Figura 30).

Figura 30 – DRX das amostras calcinadas utilizadas no teste do efeito do processo de calcinação na composição das amostras. Amostras S1c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h e S2c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h.



Fonte: Elaborado pela autora

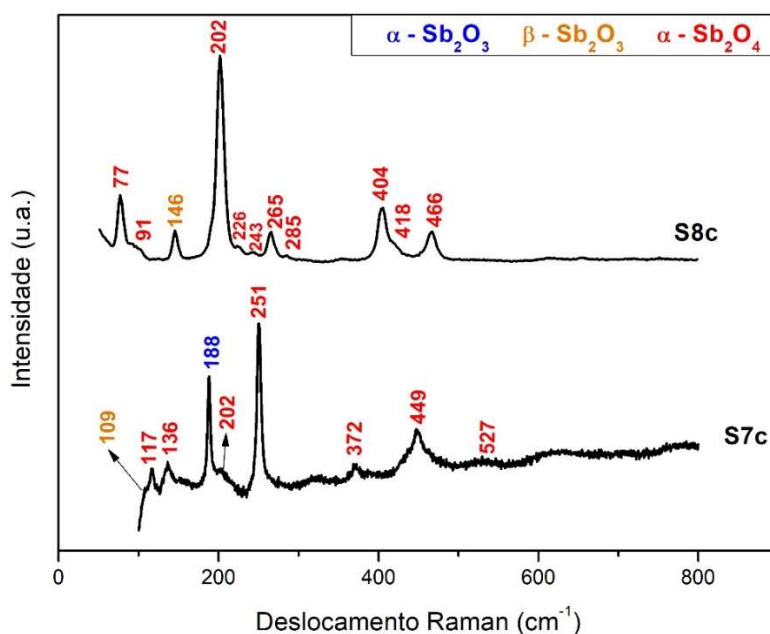
De acordo com o difratograma ambas as amostras são constituídas por fases distintas de oxiclreto de antimônio, com predominância de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (JCPDS 01-073-1534) e traços $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_8$ (JCPDS 01-077-1583) e $\text{Sb}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (JCPDS 01-089-1765) e, pequenas quantidades de $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (JCPDS 01-071-0383) e $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (JCPDS 01-071-0143). Como as imagens de MEV indicam que as amostras S1c e S2c são constituídas por estruturas microscópicas e o DRX indica que elas cristalinas, provavelmente, o padrão obtido para essas amostras nas medidas de espectroscopia Raman deve estar relacionado a efeitos de fluorescência, comum em amostras contendo compostos orgânicos [58].

Os efeitos da calcinação começam a aparecer a partir de 300°C , embora os picos das amostras S3c, S4c, S5c e S6c ainda apresentem base larga e haja superposições de picos no espectro, há uma melhora na qualidade cristalina da amostra com a eliminação dos oxiclretos de antimônio e uma predominância das fases cúbica e ortorrômbica de Sb_2O_3 com traços de Sb_2O_4 ortorrômbico. Além disso, as amostras calcinadas a 300°C apresentam espectros com perfis semelhantes o que evidencia que a concentração de reagente não

desempenhou papel importante na definição das fases dos óxidos de antimônio. Por outro lado, a presença de picos de *aloe vera* nos espectros mostram que a calcinação a 300°C não foi suficiente para remover completamente o material orgânico da amostra e estabilizar uma fase de óxido de antimônio.

A análise de espectroscopia Raman das amostras calcinadas em temperaturas mais altas (Figura 31), 400°C e 500°C, mostram a produção de amostras mais homogêneas. O aumento da temperatura de calcinação para 400°C possibilitou a remoção de todo material orgânico presente nas amostras já que nenhum pico foi assinalado para o *aloe vera*; os espectros se tornaram mais bem definidos e em ambas as amostras a maioria dos picos foi indexada para o Sb_2O_4 ortorrômbico evidenciando a predominância dessa fase nas amostras.

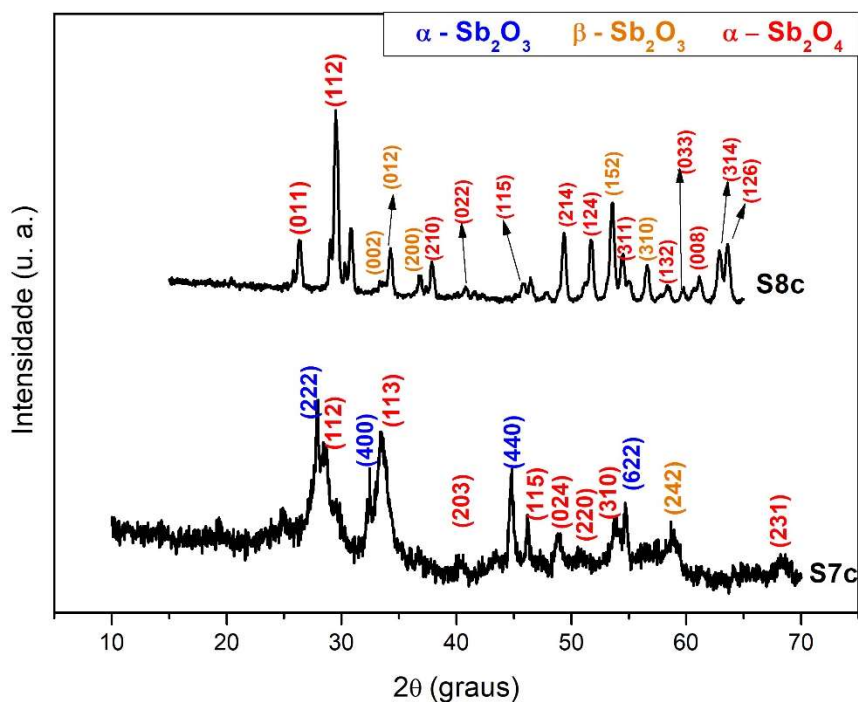
Figura 31 – Espectroscopia Raman das amostras calcinadas utilizadas para determinar os efeitos do processo de calcinação na morfologia. Amostras S7c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 400°C por 3h e S8c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 500°C por 3h.



Fonte: Elaborado pela autora

A difratometria de raios-x das amostras S7c (calcinação 400°C – 3h) e S8c (calcinação 500°C – 3h) mostradas na Figura 32 corrobora o que foi observado nos espectros Raman da Figura 31.

Figura 32 – DRX das amostras calcinadas utilizadas para determinar os efeitos do processo de calcinação na morfologia. Amostras S7c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 400°C por 3h e S8c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 500°C por 3h.

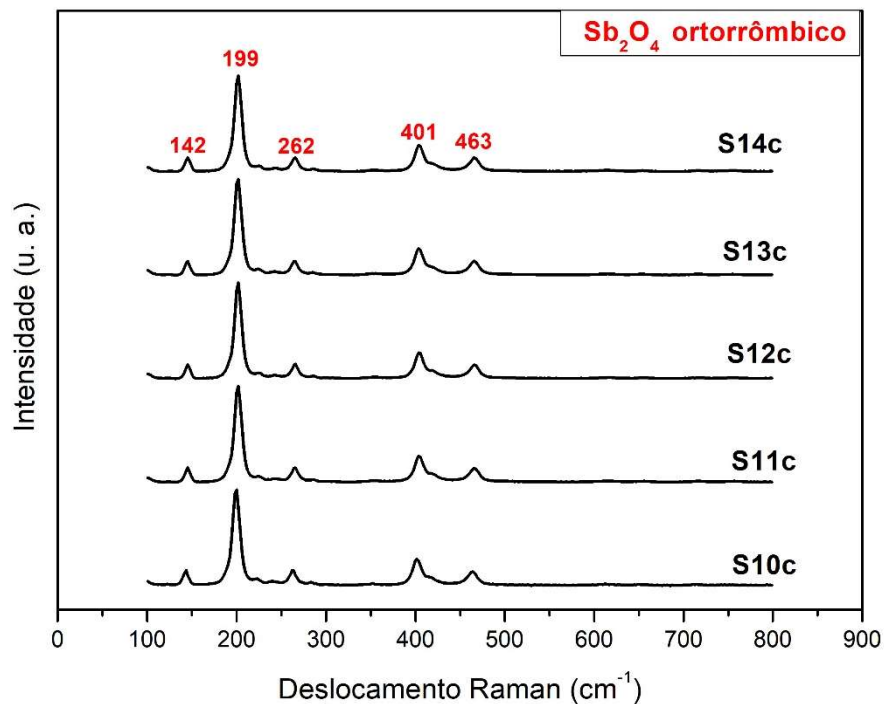


Fonte: Elaborado pela autora

Ambas as amostras, S7c e S8c, foram indexadas como uma mistura de óxidos de antimônio: Sb_2O_3 cúbico (JCPDS 01-072-1854), Sb_2O_3 ortorrômbico (JCPDS 01-071-0383) e Sb_2O_4 ortorrômbico (JCPDS 01-071-0564), com esta última sendo a fase dominante em ambos os difratogramas. De modo geral, os dois difratogramas apresentam picos bem definidos sem background ou bandas amorfas o que caracteriza amostras com boa qualidade cristalina. No entanto, os picos no difratograma da amostra S8c (Figura 32) são mais estreitos e definidos do que os da amostra S7c; esse estreitamento de picos pode estar relacionado a melhoria na qualidade cristalina da amostra [59].

Amostras homogêneas contendo apenas Sb_2O_4 ortorrômbico foram obtidas conduzindo o processo de calcinação 600°C por 3h como mostrado nos espectros Raman da Figura 33.

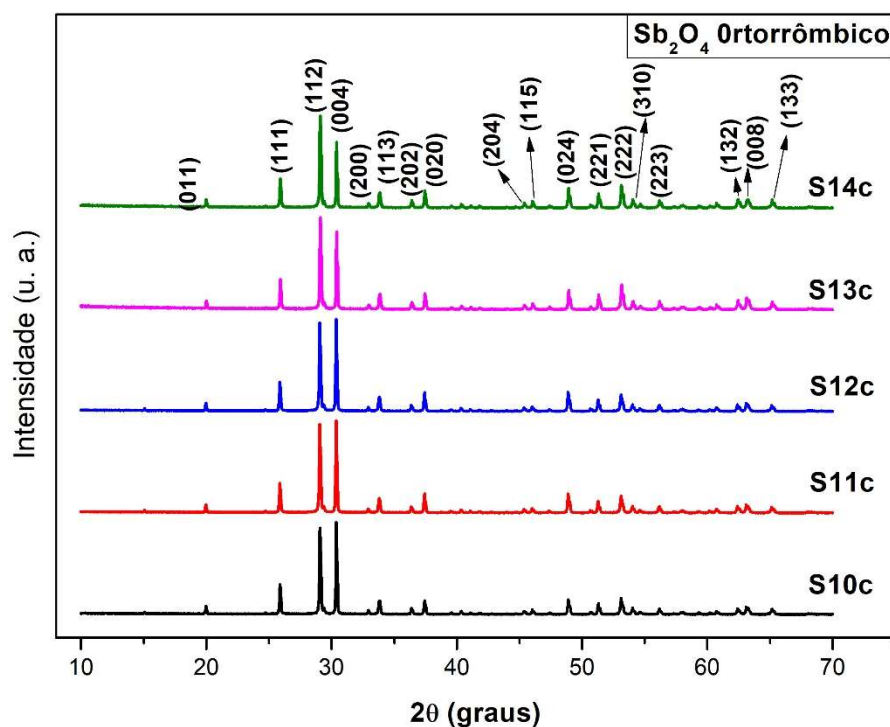
Figura 33 – Espectroscopia Raman das amostras Sb_2O_4 ortorrômbico, as amostras passaram por processo de calcinação a 600°C . Amostras S10c – 2g de SbCl_3 ; calcinação por 3h; S11c – 1g de SbCl_3 e calcinação 3h; S12c – 1g de SbCl_3 e calcinação por 1h; S13c – 1g de SbCl_3 e calcinação por 2h e S14c – 1g de SbCl_3 e calcinação por 3h (síntese com chá quente).



Fonte: Elaborado pela autora

Conforme indica a Figura 33, independente da concentração de reagente usada na síntese ou da temperatura da solução, com a calcinação a 600°C obtém-se uma amostra homogênea de Sb_2O_4 ortorrômbico puro de boa qualidade cristalina (picos pontiagudos e bem definidos) mesmo quando a tempo de calcinação é reduzido para 1 h. Isso indica que, embora, esses fatores possam ter influência sobre a morfologia das amostras (Figura 28), a temperatura de calcinação é o fator de maior influência sobre a fase da amostra. A fase e estrutura dessas amostras também foram avaliadas por análise de DRX (Figura 34).

Figura 34 – DRX das amostras de Sb_2O_4 ortorrômico, as amostras passaram por processo de calcinação a 600°C : S10c – 2g de SbCl_3 calcinação por 3h; S11c – 1g de SbCl_3 calcinação por 3h; S12c – 1g de SbCl_3 calcinação por 1h; S13c – 1g de SbCl_3 calcinação por 2h e S11c – 1g de SbCl_3 e S14c – 1g de SbCl_3 calcinação por 3h (síntese com chá quente).



Fonte: A Autora

Os difratogramas das amostras calcinadas a 600°C corroboram as informações dos espectros Raman. As amostras revelam a produção de amostras homogêneas constituídas unicamente de Sb_2O_4 ortorrômico com picos estreitos e bem definidos.

No intuito de visualizar melhor o efeito do processo de calcinação sobre a fase das amostras, a Tabela 4 foi construída, a partir da deconvolução dos espectros Raman obtidos para essas amostras.

Tabela 3 – Proporções dos óxidos de antimônio, oxiclreto de antimônio e aloe vera encontrados nas amostras: S1c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; S2c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; S3c – 0,1g de SbCl_3 e calcinação a 200°C por 3h; S4c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 300°C por 3h; S5c – 2g de SbCl_3 e calcinação a 300°C por 3h; S6c – 0,1g de SbCl_3 e calcinação 300°C por 3h; S7c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 400°C por 3h e S8c – 1g de SbCl_3 e calcinação a 500°C por 3h; S10c – 2g de SbCl_3 calcinação por 3h; S11c – 1g de SbCl_3 calcinação por 3h; S12c – 1g de SbCl_3 calcinação por 1h; S13c – 1g de SbCl_3 calcinação por 2h e S11c – 1g de SbCl_3 e S14c – 1g de SbCl_3 calcinação por 3h (síntese com chá quente)

Calcinação	200°C			300°C			400°C	500°C	600°C
Amostra	S1c 1g SbCl_3	S2c 2g SbCl_3	S3c 0,1g SbCl_3	S4c 1g SbCl_3	S5cn 2g SbCl_3	S6c 0,1g SbCl_3	S7c 1g SbCl_3	S8c 1g SbCl_3	S10c a S14c
α - Sb_2O_3	--	--	2%	1%	1%	1%	9%	--	--
β - Sb_2O_3	12%	2%	8%	13%	14%	14%	1%	3%	--
α - Sb_2O_4	3%	< 1%	13%	7%	11%	5%	61%	97%	100%
$\text{Sb}_3\text{O}_4\text{Cl}$	5%	5%	--	--	--	--	--	--	--
$\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$	51%	66%	--	--	--	--	--	--	--
$\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_8$	20%	9%	--	--	--	--	--	--	--
<i>Aloe vera</i>	--	--	20%	36%	38%	20%	--	--	--
Não identificados	9%	17%	57%	43%	36%	60%	29%	--	--
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Fonte: Elaborado pela autora

A partir da Tabela 4 é possível verificar que nas calcinações conduzidas a 200°C , a concentração de reagente desempenha um papel importante: em baixas concentrações de SbCl_3 , os oxiclretos de antimônio são eliminados, a proporção das fases alotrópicas dos óxidos de antimônio aumenta, embora ainda haja a presença de compostos orgânicos na superfície da amostra. Nas amostras em que a calcinação foi conduzida a 300°C percebe-se que a concentração de reagente não teve tanta importância na composição final da amostra,

para as três concentrações a proporção dos óxidos de antimônio ficaram entre 20% e 30% com maior proporção da amostra associada a material orgânico.

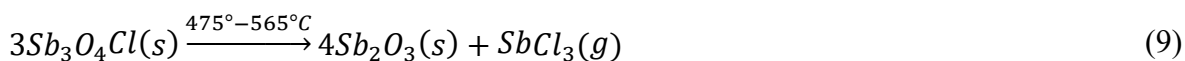
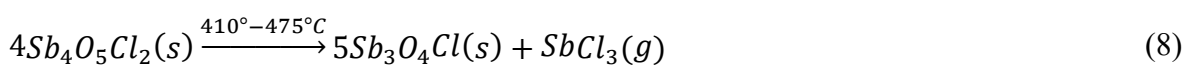
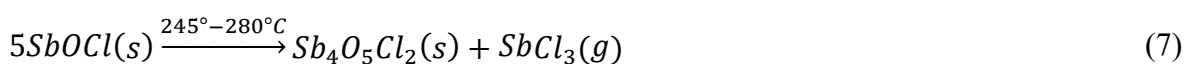
Com o aumento da temperatura de calcinação 400°C tem-se mais de 70% da amostra constituída de óxidos de antimônio e completa eliminação do material orgânico; à temperatura de 500°C tem-se uma amostra constituída de Sb₂O₄ ortorrômbico com traços de Sb₂O₃ ortorrômbico e, a 600°C obtém-se uma amostra homogênea de α-Sb₂O₄ com boa qualidade cristalina.

Considerando as análises realizadas, é provável que o oxicloreto SbOCl seja formado imediatamente após a adição de SbCl₃ em água:



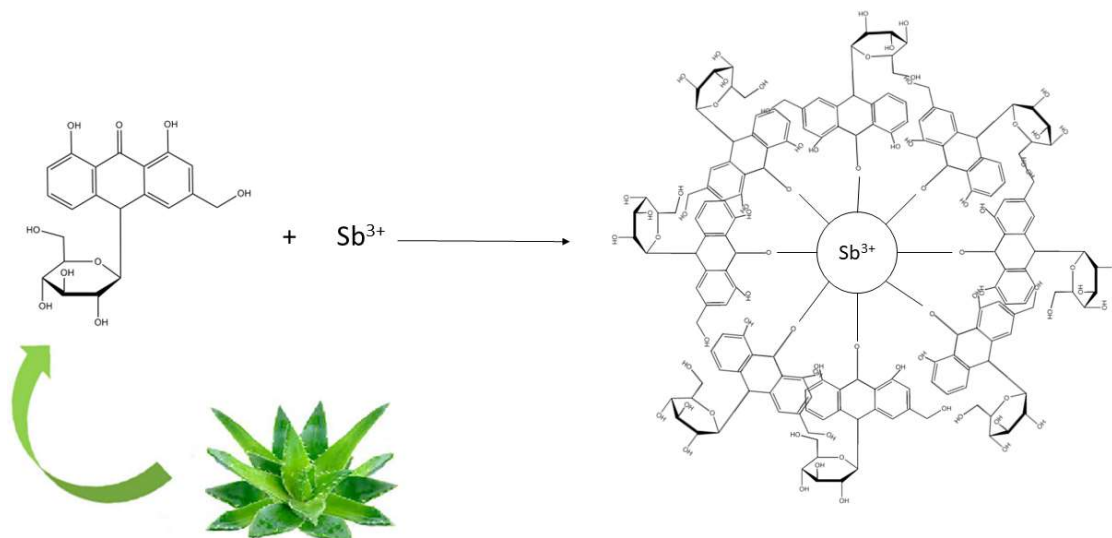
O HCl é removido rapidamente pois possui baixo ponto de ebulição e o sistema é oxigenado durante a agitação.

Durante a calcinação o SbOCl oxida e formam-se os oxicloretos Sb₃O₄Cl, Sb₄O₅Cl₂, e Sb₈O₁₁Cl₈, de maneira similar com a de um sistema retardante de chamas (equações 6 a 9 [60]). O ponto de ebulição do cloreto de antimônio é de 233°C, portanto, na calcinação a 200°C é possível que ainda haja frações desse material na superfície da amostra. Embora a oxidação do SbOCl no sistema retardante de chamas ocorra entre 245°C e 280°C (Equação 6) é possível que na mufla essa oxidação tenha iniciado em torno dos 200°C.



No sistema de retardamento de chamas a formação Sb₂O₃ a partir dos oxicloretos ocorre entre 475°C e 565°C (Equação 8), em nossas sínteses isso ocorre desde o início pois nas amostras não calcinadas (secagem a 40°C ou 80°C) mostradas na tabela 2 já existe a presença de Sb₂O₃ cúbico e ortorrômbico além de α-Sb₂O₄. Acredita-se que isso ocorre pois o radical orgânico, que pode ser a aloína, atua como agente protetor dos íons de antimônio na solução [61]. Sugere-se que isso ocorre como representado na Figura 35.

Figura 35 – Reação dos compostos orgânicos do chá de *aloe vera* com SbCl_3 .

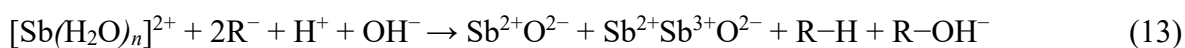
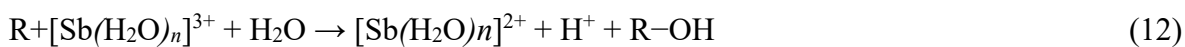


Fonte: Elaborado pela autora

Para entender a produção das diferentes espécies de óxido de antimônio, deve-se considerar os diferentes estados de oxidação do antimônio, $\text{Sb}^{2+}\text{Sb}^{3+}$. Sugere-se que o método de biorredução apresenta uma geração preferencial de antimônio como Sb^{2+} e que o processo de biossíntese é induzido de acordo com a Equação 10 [62]:



Os íons metálicos são reduzidos e os radicais orgânicos associados ao *aloe vera* atuam como agentes redutores como mostrado na equações 11 e 12 [62].



Este processo pode estar associado à competição de cargas e à geração de sítios seletivos, além das velocidades de reação (reguladas pela temperatura) e à concentração de íons metálicos [62].

Nas calcinações conduzidas a 500°C e 600°C o material amorfo foi removido da superfície da amostra e foi possível obter amostras homogêneas de Sb_2O_4 ortorrômbico. Dessa forma a partir de 500°C as fases cúbica e ortorrômbica de Sb_2O_3 transicionaram para a fase ortorrômbica de Sb_2O_4 , bem como houve a remoção do cloro dos oxicloretos que podem ter se transicionado rapidamente para as fases de Sb_2O_3 e depois para Sb_2O_4 .

Tanto quanto sabe-se não há estudos detalhados como os realizados neste trabalho na literatura, em que se faça estudos desde a solução com extrato de planta (*aloe vera*) e o sal metálico (SbCl_3) até os efeitos de calcinação, com propostas de reações desde a ação redox e de agente protetor exercida pelo extrato de planta sobre os íons metálicos até o aparecimento de oxicloretos e estabilização para a fase ortorrômbica do tetróxido de antimônio após a calcinação. Desta forma espera-se contribuir para a continuação dos estudos nas áreas de síntese verde ou biossíntese de nanopartículas de óxidos como o antimônio que é pouco explorado.

4.3 COMPARAÇÃO ENTRE A SÍNTESE POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA E A SÍNTESE VERDE

Nesta seção, será feita a análise das sínteses realizadas por redução carbotérmica e das sínteses realizadas pela metodologia verde utilizando chá de *aloe vera* procurando especificar os pontos positivos e indesejáveis relacionados a cada uma delas.

Na síntese por redução carbotérmica foi possível obter uma amostra com uma morfologia bem definida, de boa qualidade cristalina sem a presença de material amorfo e com fase bem definida. Além disso o processo apresenta excelente reprodutibilidade. No entanto, para obter essas estruturas é necessário um longo período até sua finalização (moagem por 60-80h), para a preparação da amostra é necessária uma temperatura de 700°C (3h) e utilização de atmosfera controlada com fluxo de nitrogênio durante a síntese. Além disso, pode ocorrer a liberação de vapores tóxicos na atmosfera, tais como o próprio Sb_2O_3 em fase de vapor. Por outro lado, a síntese por redução carbotérmica apresenta vantagem sobre outros mecanismos CVD principalmente em relação à temperatura e ao custo [2, 5].

Na síntese verde pelo método de precipitação, chá de *aloe vera* (preparação ~1h) e SbCl_3 foram utilizados como reagentes (custo menor que o C e o Sb_2O_3), o carbono tem origem nos compostos orgânicos presentes no *aloe vera*, não requer uma preparação elaborada dos precursores como na síntese por fase de vapor e não necessita de atmosfera controlada. Além disso, foi possível obter uma amostra de pura de Sb_2O_4 ortorrômbico conduzindo a calcinação a 600°C por 1 hora, reduzindo o gasto de energia e a geração de resíduos tóxicos ao ambiente. O tempo necessário para a preparação da amostra também é menor, de 3 a 4h, entre processo de produção do chá, agitação e centrifugação até ser submetida a processo de secagem ou calcinação (1h). Essa síntese também gera morfologias diversas ao variar os parâmetros estudados o que amplia a gama de aplicações para as micro- e nano- partículas assim obtidas.

Dessa forma, a síntese verde apresenta custo mais baixo em relação a síntese convencional por fase de vapor e possui reprodutibilidade assim como a por redução carbotérmica utilizando o mecanismo VS.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram sintetizadas micro- e nanoestruturas de óxidos de antimônios utilizando uma rota convencional por fase de vapor e uma rota inédita usando chá de *aloe vera*. A morfologia e a qualidade cristalina das amostras obtidas foram avaliadas por diferentes técnicas de caracterização. Além disso, foi feita uma comparação entre as amostras sintetizadas pelo método convencional e aquelas obtidas por síntese verde com o objetivo de determinar as vantagens de cada método de síntese.

Os resultados obtidos mostram que a síntese verde com chá de *aloe vera* é um caminho viável para a obtenção de micro- e nano estruturas de óxidos de antimônio. Ela oferece uma rota simples e de baixo custo em relação aos mecanismos que utilizam a fase vapor.

Através da síntese verde utilizando chá de aloe vera e cloreto de antimônio foi possível obter diferentes fases alotrópicas dos óxidos de antimônio, assim como morfologias diversas para as micro e nanopartículas. A análise detalhada de parâmetros empregados na síntese, tais como, temperatura do processo de calcinação, quantidade de precursor SbCl_3 e pH do chá de *aloe vera*, levou a proposta de reações químicas que ocorrem nas diferentes etapas do processo desde a preparação da síntese com a adição do SbCl_3 ao chá de aloe vera e processo de agitação até a calcinação conduzida a 600°C por uma hora que proporcional a obtenção de uma amostra homogênea de Sb_2O_4 ortorrômbico. Processo que até o momento não foi estudado tão amplamente.

As diferentes morfologias obtidas mostram que a síntese verde é um mecanismo desejável para a obtenção de micro- e nano- estruturas pois essa característica está relacionada as possíveis aplicações das micro- e nano- estruturas. Amostras com estruturas porosas aglomeradas foram utilizadas em eletrodos para dispositivos supercapacitores simétricos, amostras com morfologias parecidas como nano bastões foram utilizadas para a degradação de antibióticos como a ciproflaxina (CIP).

A síntese verde mostrou boa reprodutibilidade e dessa maneira é possível utilizar os dados obtidos aqui para reproduzir tanto morfologia quanto a determinação dos compostos presentes na amostra. A síntese verde é um caminho viável e promissor para no campo da química ou engenharia verde na síntese de micro- e nanopartículas.

REFERÊNCIAS

- [1] BERENGUE, O. M. **Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos**. Tese. (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/4925/3005.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 19 jun. 2021.
- [2] GONÇALVES, R. A. **Novas rotas para síntese de nanoestruturas óxidas dos sistemas Sb-O e Ce-O por fase de vapor e suas aplicações**. Tese. (Doutorado em Física) - Faculdade de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Guaratinguetá, 2020. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/192027>. Acesso em: 30 jun. 2021.
- [3] SURYANARAYANA, C. The structure and properties of nanocrystalline materials: issues and concerns. **Jom**, v. 54, n. 9, p. 24–27, 2002.
- [4] CHIN, H. S. *et al.* Review on oxides of antimony nanoparticles: Synthesis, properties, and applications. **Journal of Material Science**, Pelang, v. 45, n. 22, p. 5993–6008, 2010.
- [5] BARROS, H. E. da S. **Crescimento de cristais nanoestruturados baseados em óxidos de antimônio**. Dissertação. (Mestrado em Física) Faculdade de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Guaratinguetá, 2019. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/191326>. Acesso em: 23 jan. 2021.
- [6] AMORIM, C. A. **Propriedades de transporte em óxidos condutores transparentes (TCOs): In₂O₃, SnO₂, SnO₂:F**. Tese. (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/4974/5854.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 19 abr. 2021.
- [7] TIPPAYAWAT, P. N. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles in aloe vera plant extract prepared by a hydrothermal method and their synergistic antibacterial activity. **PeerJ**, London, v. 4, n. 10, p. e2589, 2016.
- [8] LOGARANJAN, K. *et al.* Shape- and size-controlled synthesis of silver nanoparticles using aloe vera plant extract and their antimicrobial activity. **Nanoscale Resum Letters**, Bangalore, v. 11, n. 1, 2016.
- [9] ALLEN, J. P. *et al.* Electronic structures of antimony oxides. **The Journal of Physical Chemistry**, Whashington, v. 117, n. 28, p. 14759–14769, 2013.
- [10] GILLIAM, S. J. *et al.* A theoretical and experimental study of Sb₄O₆: Vibrational analysis, infrared, and Raman spectra. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 1–2, p. 425–434, 2004.

- [11] ORMAN, R. G.; HOLLAND, D. Thermal phase transitions in antimony (III) oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 9, p. 2587–2596, 2007.
- [12] ORMAN, R. G. **Phase transitions in antimony oxides and related glasses**. Dissertação. (Mestrado em Ciências) - University of Warwick, 2005.
- [13] SVENSSON, C. Refinement of the crystal structure of cubic antimony trioxide. Sb_2O_3 . **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 30, n. 3, p. 707–713, 1973.
- [14] SVENSSON, C. **The crystal structure of orthorhombic antimony trioxide, Sb_2O_3** . **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 866–870, 1975.
- [15] ZHANG, J.; GAO, L. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles by a new hydrothermal method. **Materials chemistry and physics**, v. 87, n. 1, p. 10–13, 2004.
- [16] LIU, L. *et al.* A facile route to the fabrication of morphology-controlled Sb_2O_3 nanostructures. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 5, p. 882–886, 2010. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.037.
- [17] LIU, Y. *et al.* Preparation of nanocrystalline antimony oxide powders by use of γ -ray radiation-oxidization route. **Materials Science and Engineering: B**, v. 49, n. 1, p. 42–45, 1997.
- [18] JHA, A. K. *et al.* A green low-cost biosynthesis of Sb_2O_3 nanoparticles. **Biochemical engineering journal**, v. 43, n. 3, p. 303–306, 2009.
- [19] PADILLA, R. L. *et al.* Antimony production by carbothermic reduction of stibnite in the presence of lime. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 50, n. 1, p. 5–13, 2014.
- [20] RAMÍREZ, T. C. **Síntesis e Caracterización Estructural y propiedades físicas de micro y nano estructuras de óxidos de antio**. Tese. (Doutorado em Ciências Físicas) - Faculdade de Ciencias Físicas, Universidade Complutense de Madrid, Madrid, 2015.
- [21] DENG, Z. *et al.* Synthesis and purple-blue emission of antimony trioxide single-crystalline nanobelts with elliptical cross section. **Nano Research**, v. 2, n. 2, p. 151–160, 2009.
- [22] PRADEEP, N. *et al.* Antimony oxide nanobelts: Synthesis by chemical vapour deposition and its characterisation. **International Journal of Nanotechnology**, v. 14, n. 9–11, p. 752–761, 2017.
- [23] CENTERS, P. W. Sublimation-controlled oxidation of antimony trioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 72, n. 2, p. 303–308, 1988.
- [24] GALIP, H. Flame-retardant polyester. **Journal of applied polymer science**, v. 74, n. 12, p. 2906–2910, 1999.

- [25] LAACHACHI, A. *et al.* Influence of Sb_2O_3 particles as filler on the thermal stability and flammability properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA). **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, n. 1, p. 641–646, 2004.
- [26] CHAND, N.; VERMA, S. Surface and strength properties of PVC- Sb_2O_3 flame retardant. **Journal of fire sciences**, v. 9, p. 251–258, 1991.
- [27] GOLUNSKI, S. E.; JACKSON, D. Antimony oxides: a guide to phase changes during catalyst preparation. **Applied catalysis**, v. 48, n. 1, p. 123–135, 1989.
- [28] GAIGNEAUX, E. M. *et al.* Further on the mechanism of the synergy between MoO_3 and $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ in the selective oxidation of isobutene to methacrolein: reconstruction of MoO_3 via spillover oxygen. **Catalysis today**, v. 32, n. 1–4, p. 37–46, 1996.
- [29] HUANG, Y.; RUIZ, P. The nature of antimony-enriched surface layer of Fe-Sb mixed oxides. **Applied surface science**, v. 252, n. 22, p. 7849–7855, 2006.
- [30] NILSSON, J.; ANDERSSON, A. Catalysis and structure of the $\text{SbVO}_4/\text{Sb}_2\text{O}_4$ system for propane ammoxidation. **Catalysis today**, v. 33, p. 97–108, 1997.
- [31] SUMAN, P. H. **Caracterização de nanoestruturas de óxido de estanho como sensores de gás**. 20212. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho", Araraquara, 2012. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/99690>. Acesso em: 19 jun. 2021.
- [32] PUCRIO. 2005. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12257/12257_4.PDF2005. Acesso em: 6 jan. 2020.
- [33] WANG, N. *et al.* Growth of nanowires. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 60, n. 1–6, p. 1–51, 2008.
- [34] AGARWAL, H. *et al.* A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles: an eco-friendly approach. **Resource-Efficient Technologies**, v. 3, n. 4, p. 406–413, 2017.
- [35] SASIREKHA, C. Green synthesis of ZnO/carbon (ZnO/C) as an electrode material for symmetric supercapacitor devices. **Applied Surface Science**, v. 449, p. 521–527, 2018.
- [36] SINGH, J. *et al.* Green synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. **Journal of nanobiotechnology**, v. 16, n. 1, p. 1–24, 2018.
- [37] IASENKO, E. A. *et al.* **THz-Raman identification of labile products in the system phenol-semiquinone-quinone**. 2016.
- [38] SOUSA, E. T. *et al.* Fontes, formação, reatividade e determinação de quinonas na atmosfera. **Química Nova**, v. 39, n. 4, p. 486–495, 2016.

- [39] DOMÍNGUEZ-FERNÁNDEZ, R. N. *et al.* El gel de aloe vera: estructura, composición química, procesamiento, actividad biológica e importancia en la industria farmacéutica y alimentaria. **Revista mexicana de ingeniería química**, v. 11, n. 1, p. 23–44, 2012.
- [40] LI, Y. *et al.* Green synthesis of 3D tripyramid TiO₂ architectures with assistance of aloe extracts for highly efficient photocatalytic degradation of antibiotic ciprofloxacin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 260, p. 118149, 2020.
- [41] HARIHARAN, D. *et al.* Visible light active photocatalyst: hydrothermal green synthesized TiO₂ NPs for degradation of picric acid. **Materials Letters**, v. 222, p. 45–49, 2018.
- [42] FARDESADEGH, B.; JAFARIZADEH-MALMIRI, H. Aloe vera leaf extract mediated green synthesis of selenium nanoparticles and assessment of their in vitro antimicrobial activity against spoilage fungi and pathogenic bacteria strains. **Green Processing and Synthesis**, v. 8, n. 1, p. 399–407, 2019.
- [43] SILVA, A. L. **Caracterização mineralógica por difração de raios x e determinação de terras raras por icp-ms de rochas da região sul da bahia**. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Técnicas Nucleares) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Blo Horizonte, 2013. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-97XP2T/1/dissertacao_amanda.pdf. Acesso em: 22 dez. 2020.
- [44] CALLISTER, D. G. *et al.* **Materials science and engineering: an introduction**. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, inc. 2011.
- [45] DE FARIA, D. L. A. *et al.* Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319–323, 1997.
- [46] CEBRIANO, T. *et al.* Raman study of phase transitions induced by thermal annealing and laser irradiation in antimony oxide micro- and nanostructures. **CrystEngComm**, v. 18, n. 14, p. 2541–2545, 2016.
- [47] SKOOG, A. D. *et al.* **Principios de análisis instrumental**. 6th ed. v. 3. México: Cengage Learning. 2008.
- [48] VALAND, R. *et al.* A review of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy used in food adulteration and authenticity investigations. **Food Additives & Contaminants: Part A**. v. 37, n. 1, p. 19–38, 2020.
- [49] MUKHOPADHYAY, R. **Portable FTIR spectrometers get moving**. *Analysis. Chemistry*, v. 76, n. 19, p. 369A–372A, 2004. DOI: 10.1021/ac041652z
- [50] MESTL, G. P. *et al.* Sb₂O₃/Sb₂O₄ in reducing/oxidizing environments: An in situ Raman spectroscopy study. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 44, p. 11276–11282, 1994.

- [51] CODY, C. A. *et al.* Vibrational and thermal study of antimony oxides. **Inorganic Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 1572–1576, 1979.
- [52] Gupta, S. M.; Tripathi, M. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. **Open Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 279–294, 2012.
- [53] BALA, N. *et al.* Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using hibiscus subdariffa leaf extract: effect of temperature on synthesis, anti-bacterial activity and anti-diabetic activity. **RSC Advances**, v. 5, n. 7, p. 4993–5003, 2015.
- [54] ZHANG, H. *et al.* A novel green approach for fabricating visible, light sensitive nano-broccoli-like antimony trisulfide by marine Sb(V)-reducing bacteria: Revealing potential self-purification in coastal zones. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 136, p. 109514, 2020.
- [55] PALAI, P. *et al.* A facile green synthesis of ZnO nanoparticles and its adsorptive removal of Congo red dye from aqueous solution. **Materials Today: Proceedings**, v. 38, p. 2445–2451, 2020.
- [56] GONÇALVES, R. A. *et al.* **Synthesis of orthorhombic Sb₂O₃ branched rods by a vapor–solid approach.** **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 16, p. 127–133, 2018. DOI: 10.1016/j.nanoso.2018.05.008.
- [57] DOAN THI, T. U. *et al.* Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities. **RSC Advances**, v. 10, n. 40, p. 23899–23907, 2020.
- [58] SMITH, Z. J. *et al.* Rejection of fluorescence background in resonance and spontaneous Raman microspectroscopy. **JoVE (Journal of Visualized Experiments)**, n. 51, p. 1–5, 2011.
- [59] GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de Rietveld.** Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2003. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-09102003-112552/en.php>. Acesso em: 8 jul. 2007.
- [60] KATSUHISA KITANO, H. A.; HAMAGUCHI, S. **Flame retardant additive for polymers, free of halogens, antimony oxide and phosphorus containing substances.** U. S. Patent. n. 8,975,320. Depósito: 10 mar. 2015. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/3b/c9/82/c283c7b24afe69/US20100019677A1.pdf>. Acesso em: 28 jul. 2021.
- [61] SAIF, S. *et al.* Green synthesis of iron nanoparticles and their environmental applications and implications. **Nanomaterials**, v. 6, n. 11, p. 1–26, 2016,
- [62] HERRERA-BECERRA, R. Electron microscopy characterization of biosynthesized iron oxide nanoparticles. **Applied Physics A**, v. 91, n. 2, p. 241–246, 2008.