



Potencialidades do SrNb_2O_6 obtido por moagem de alta energia como material ativo em sensores eletroquímicos para detecção de metais pesados em solução aquosa

José Fábio de Lima Nascimento^{1*}(PQ), Isabelle Monteiro Uchôa²(IC), Juliane Vidal Soares³(IC), Silvia Cristina de Pádua Andrade⁴(PQ), Sandro Lino Moreira de Queiroga⁵(PQ), Savio Raider Matos Sarkis⁶(PQ), Nivaldo Pereira de Melo Neto⁷(PQ), Francisco Xavier Nobre⁸(PQ).

^{1,5,7}Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Campus Manaus Distrito Industrial, Av. Gov. Danilo de Matos Areosa, 1731-1975 - Distrito Industrial I, 69075-351, Manaus AM, Brasil.

^{2,3,6,8}Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Campus Manaus Centro, Av. Sete de Setembro, 1975 - Centro, 69020-120, Manaus - AM, Brasil.

⁴Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Campus Manaus Zona Leste, Av. Cosme Ferreira, 8045 - São José Operário, 69083-000, Manaus - AM, Brasil.

* fabio_lima@ifam.edu.br

Palavras-Chave: Perovskita, SrNb_2O_6 , Metais pesados.

Introdução

Embora os combustíveis fósseis ainda predominem na matriz energética global, fontes renováveis vêm sendo amplamente estudadas para reduzir impactos ambientais e promover a sustentabilidade [1]. Contudo, sua natureza intermitente exige sistemas de armazenamento mais eficientes. As baterias de íon-lítio se destacam por desempenho e ampla aplicação, representando cerca de 90% da capacidade instalada mundial [2], mas o uso de metais pesados e eletrólitos tóxicos gera riscos ambientais e à saúde. Efluentes ricos em Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} , especialmente da indústria de baterias, contaminam ecossistemas e se acumulam na cadeia alimentar, afetando sistemas nervoso e cardiovascular. Métodos tradicionais de detecção de metais pesados, como a espectroscopia, são precisos, porém caros e complexos, o que impulsiona o desenvolvimento de sensores eletroquímicos mais acessíveis, sensíveis e rápidos. Esses dispositivos empregam materiais avançados, como óxidos sólidos com estruturas LIPON, Granada, NASICON e Perovskita [3], [4], [5]. Entre eles, os niobatos de metais alcalinos terrosos com estrutura perovskita destacam-se pela estabilidade e excelentes propriedades eletroquímicas, embora seu uso em sensores ainda seja limitado. Estudos recentes apontam alta reversibilidade redox e eficiência na transferência de carga, com potencial em aplicações multifuncionais. Neste contexto, o presente trabalho propõe um sensor eletroquímico para detecção de íons Pb^{2+} em solução aquosa, utilizando SrNb_2O_6 sintetizado por moagem de alta energia, sem tratamento térmico, como material ativo do eletrodo de trabalho, associado a um eletrodo de referência Ag/AgCl (3 M KCl) e contra eletrodo de platina.

Material e Métodos

Para a síntese do SrNb_2O_6 pela técnica de moagem de alta energia, visando sua aplicação como material ativo no eletrodo de trabalho de sensores eletroquímicos, utilizaram-se como precursores o Nb_2O_5 e o SrCO_3 . A caracterização do composto SrNb_2O_6 envolveu análises estruturais e morfológicas por difração de raios X (DRX), refinamento de Rietveld e espectroscopia Raman. A síntese foi conduzida em um moinho de bolas de alta energia (modelo 8000 M Mixer Mill), utilizando um reator de aço inoxidável de 50 m, carregado com esferas de aço. Foram empregadas seis esferas de diâmetro 10 mm e oito esferas de diâmetro 5 mm,

resultando em uma razão massa de bolas/pó (BRP) de 11,91. As amostras foram preparadas e analisadas em diferentes tempos de moagem, 0,5, 1, 2, 3 e 4 horas, a fim de avaliar a formação completa da fase SrNb_2O_6 desejada. A avaliação eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada (VOQ), utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 204. Foi utilizada uma célula de três eletrodos, composta por fio de platina (contra eletrodo), Ag/AgCl (3 M KCl) (referência) e eletrodo de trabalho modificado com SrNb_2O_6 . O eletrodo de trabalho foi obtido pela mistura de SrNb_2O_6 , PVDF e carbono black (80:20:20), dispersa em N-metil-2-pirrolidona ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, pureza > 99,50%) e depositada sobre vidro FTO ($7 \Omega/\text{m}^2$; área ativa de 1 cm^2). As análises de VC foram conduzidas em solução aquosa contendo $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, em eletrólito suporte de KCl 0,1 mol/L. A VOQ foi realizada em solução de KCl 0,1 mol/L.

Resultados e Discussão

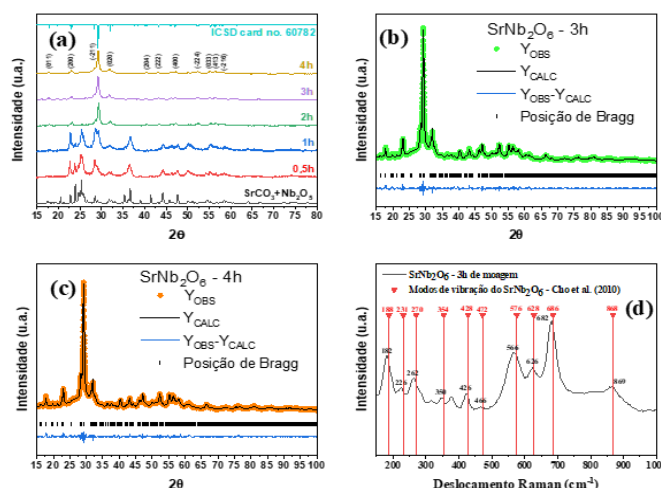


Figura 1. (a) DRX sob diferentes tempos de moagem, (b, c) Refinamento de Rietveld realizado para 3 e 4h, e (d) Espectro Raman do pó de SrNb_2O_6 sintetizado pela técnica hidrotermal [6] versus o SrNb_2O_6 obtido.

Os ajustes nos padrões de DRX para o pó de SrNb_2O_6 (Figura 1a), realizados com refinamento pelo método de Rietveld, indica a formação completa da fase. O refinamento estrutural das amostras com tempo de moagem de 3h (Figura

1b) e 4h (Figura 1c), foi conduzido utilizando o método de Rietveld, baseado nas informações cristalográficas obtidas no cartão ICSD n° 60782 e no processamento dos dados do DRX através do software Fullprof, versão de janeiro de 2023. Os resultados do DRX e Refinamento de Rietveld para a amostra de SrNb_2O_6 , demonstraram que a indexação dos planos cristalográficos dos materiais atingiu a estabilidade da fase cristalina no tempo de 3h, pois não há variações significativas na intensidade dos picos cristalográficos, na posição dos planos cristalográficos, na densidade cristalográfica, parâmetros de rede e volume da célula unitária, em comparação com a amostra obtida em 4h de moagem, portanto, neste trabalho as informações vibracionais das amostras de SrNb_2O_6 , foram estudadas por espectroscopia Raman com tempo de moagem de 3h.

A Figura 1d apresenta os espectros Raman da amostra de SrNb_2O_6 , cobrindo a faixa de 150 a 1000 cm^{-1} . É observado a presença de 10 (dez) modos vibracionais principais. É notável a correspondência satisfatória do espectro Raman com os modos vibracionais do pó de SrNb_2O_6 , sintetizado pela técnica hidrotermal [6].

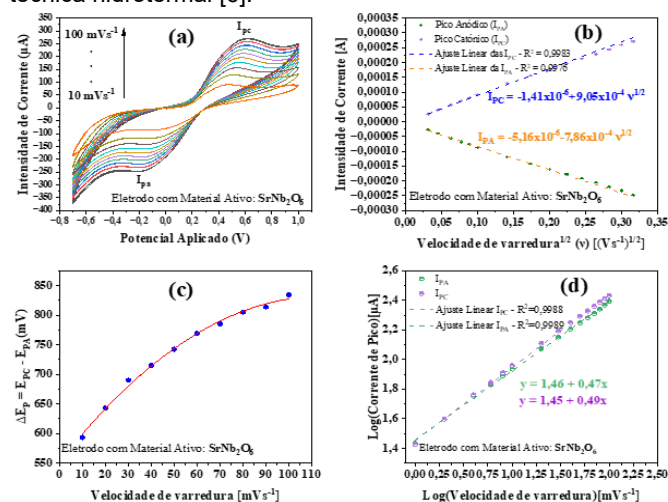


Figura 2. (a) VC do eletrodo, (b) Intensidade de corrente versus quadrado da taxa de varredura, (c) Variações da diferença de potencial entre os picos anódico e catódico em função da velocidade de varredura, e (d) Logaritmo da corrente de pico anódico (I_{PA}) ou catódico (I_{PC}) em função do logaritmo da velocidade de varredura.

A reversibilidade e a área ativa do eletrodo foram avaliadas por VC no intervalo de $-0,7$ a $1,0$ V, com velocidades de varredura entre 1 e 100 mV/s (Figura 2a). A relação entre as correntes de pico (I_{pa} e I_{pc}) e o quadrado da raiz da taxa de varredura ($v^{1/2}$) apresentou comportamento linear (Figura 2b), permitindo o cálculo da área eletroquimicamente ativa pelo modelo de Randles–Sevcik, resultando em $0,25 \text{ cm}^2$. Esse valor representa uma redução em relação à área geométrica do eletrodo FTO ($1,00 \text{ cm}^2$), indicando menor acessibilidade eletroativa. A diferença de potencial entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) aumentou com a velocidade de varredura (Figura 2c), evidenciando comportamento quase reversível do sistema [7]. Os valores do parâmetro b ($0,47$ – $0,49$) sugerem que o processo é predominantemente controlado por difusão (Figura 2d). Em seguida, foi avaliado o desempenho eletroquímico na detecção de Pb^{2+} ($0,5 \text{ mg/L}$) por VOQ. Após otimização dos parâmetros experimentais, construíram-se curvas analíticas pelo método de adição de padrões, na faixa de $0,25$ a $2,5 \text{ mg/L}$ (Figura 3), possibilitando a estimativa dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). Os valores obtidos e os parâmetros otimizados estão apresentados na Tabela 1.

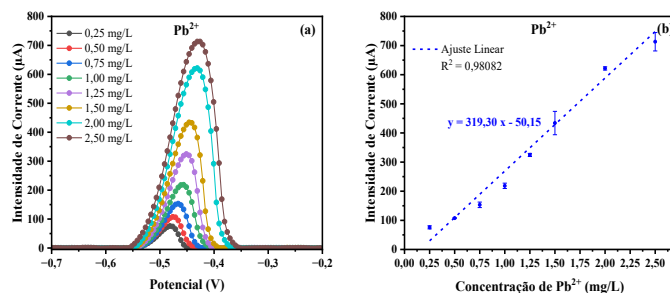


Figura 3. Curvas analíticas do processo de oxidação do íon Pb^{2+} na superfície do eletrodo modificado com SrNb_2O_6 , com condições experimentais otimizadas da técnica VOQ.

Tabela 1. Parâmetros otimizados para técnica de VOQ

Material Ativo	Pot. [V]	Temp. [s]	Freq. [Hz]	Amp. [mV]	pH	LD [mg/L]	LQ [mg/L]
SrNb_2O_6	$-0,8$	300	15	40	3,5	0,0353	0,1033

Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram que os eletrodos de trabalho modificados com SrNb_2O_6 , apresentaram desempenho promissor na detecção eletroquímica de íons de Pb^{2+} , em meio aquoso. Esse desempenho é atribuído às características estruturais e eletrônicas do SrNb_2O_6 . A otimização sistemática dos parâmetros da técnica VOQ, permitiu alcançar condições experimentais ideais para maximizar a sensibilidade e a estabilidade das respostas analíticas. A partir dessas condições, foi possível construir curvas analíticas lineares e estimar limites de detecção ($0,03 \text{ mg/L}$) e de quantificação ($0,10 \text{ mg/L}$) inferiores ao valor limite estabelecido pela Resolução CONAMA n° 430/2011.

Referências

- [1] S. J. Malode, K. K. Prabhu, R. J. Mascarenhas, N. P. Shetti, and T. M. Aminabhavi, "Recent advances and viability in biofuel production," *Energy Conversion and Management: X*, vol. 10, no. December 2020, p. 100070, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ecmx.2020.100070.
- [2] E. Fan *et al.*, "Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects," Jul. 22, 2020, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00535.
- [3] J. F. T. Martinez, F. Ambriz-Vargas, P. L. Rodríguez-Kessler, F. Morales Morales, A. M. Gámez, and C. Gomez-Yañez, "Open-circuit energy band diagram for a $\text{Ag/LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{ZnO}$ solid-state battery," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 35, no. 6, Feb. 2024, doi: 10.1007/s10854-024-12099-1.
- [4] Z. Zhao *et al.*, "Deep learning-driven evaluation and prediction of ion-doped NASICON materials for enhanced solid-state battery performance," *AAPPS Bulletin*, vol. 34, no. 1, Dec. 2024, doi: 10.1007/s43673-024-00131-9.
- [5] N. Basavaraju *et al.*, "Structural and optical properties of MgNb_2O_6 NPs: Its potential application in photocatalytic and pharmaceutical industries as sensor," *Environ Nanotechnol Monit Manag*, vol. 16, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.enmm.2021.100581.
- [6] I. S. Cho *et al.*, "SrNb₂O₆ nanotubes with enhanced photocatalytic activity," *J Mater Chem*, vol. 20, no. 19, pp. 3979–3983, 2010, doi: 10.1039/b926694a.
- [7] H. Yamada, K. Yoshii, M. Asahi, M. Chiku, and Y. Kitazumi, "Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals†," *Electrochemistry*, vol. 90, no. 10, 2022, doi: 10.5796/ELECTROCHEMISTRY.22-66082.