



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019020527-0 A2



(22) Data do Depósito: 30/09/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 20/04/2021

(54) **Título:** PROCESSO DE OBTENÇÃO, COMPOSIÇÃO, USO E ELETRODO DE NIÓBIO

(51) **Int. Cl.:** C01G 33/00; H01M 4/90; B82Y 40/00.

(52) **CPC:** C01G 33/00; C01P 2004/64; C01P 2004/16; H01M 4/9016; H01M 4/9075; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** MARTINA CADORIN; CÉLIA DE FRAGA MALFATTI; MARIA RITA ORTEGA VEGA; LELIZ TICONA ARENAS.

(57) **Resumo:** A presente invenção descreve uma composição de óxido de nióbio nanoestruturado, com chapas de nióbio puro como substrato de seu crescimento, sua obtenção e seu uso como eletrodo de nióbio para a medição de teores de oxigênio dissolvido em meio aquoso. Especificamente, a presente invenção compreende o processo de produção do óxido de nióbio nanoestruturado através da síntese hidrotermal em eletrólito aquoso de fluoreto de amônia em concentração entre 0,005 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em autoclave à temperatura entre 100°C e 200 °C durante um tempo entre 12 e 144 horas, empregando chapas de nióbio puro como substrato de crescimento do óxido. Além disso, a presente invenção revela o uso de tal óxido de nióbio estruturado como eletrodo como sensor eletroquímico para a detecção de quantidades mínimas, de até menos de 1 mg L<sup>-1</sup> de oxigênio dissolvido em soluções aquosas ao longo de toda a faixa de valores de pH, e de até mais de 30 mg L<sup>-1</sup>. A presente invenção se situa nos campos das Engenharias e da Química.



**Relatório Descritivo de Patente de Invenção****PROCESSO DE OBTENÇÃO, COMPOSIÇÃO, USO E ELETRODO DE  
NIÓBIO****Campo da Invenção**

**[0001]** A presente invenção compreende a composição de um eletrodo de óxido de nióbio na superfície de nióbio metálico como sensor eletroquímico de oxigênio dissolvido em meio aquoso. Além disso, a presente invenção compreende o uso de óxido de nióbio como eletrodo para a medição de teores de oxigênio dissolvido em meio aquoso. A presente invenção se situa nos campos das Engenharias e Química.

**Antecedente da Invenção**

**[0002]** Materiais contendo nióbio ganharam destaque nas últimas décadas devido ao seu papel especial nas indústrias de alta tecnologia, em aplicações que vão desde superligas metálicas até dispositivos eletrônicos, como capacitores.

**[0003]** Óxidos de nióbio têm se destacado por possuírem uma gama de propriedades interessantes devido aos vários estados de oxidação e formas alotrópicas, encontrando aplicação em vários campos da ciência e tecnologia.

**[0004]** Atualmente, há um grande interesse nas propriedades catalíticas e semicondutoras, mostrando ser um material promissor para aplicações em, por exemplo, sensores e eletrocatalisadores.

**[0005]** Tais óxidos podem possuir diferentes morfologias nanoestruturadas, segundo as rotas de obtenção e os materiais precursores, o que permite o desenvolvimento de novos dispositivos e a melhora do desempenho dos já existentes.

**[0006]** Dada a crescente importância do monitoramento, tanto de efluentes quanto da própria água, e considerando que a quantidade de oxigênio dissolvido em meio aquoso é um importante indicativo da qualidade dos mesmos, o estudo

de materiais aplicáveis a estas demandas se torna necessário.

**[0007]** Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

**[0008]** O documento WO 2018/141738 A1 releva o uso de sensores eletroquímicos de oxigênio dissolvido à base de carbono tipo diamante.

**[0009]** O documento US20170309460, intitulado “*DIAMOND BASED ELECTROCHEMICAL SENSORS*”, revela a obtenção de óxido de nióbio compacto sinterizado para dispositivos de ReRAM.

**[0010]** O documento US20170357135, intitulado “*COUNTER ELECTRODE FOR ELECTROCHROMIC DEVICES*”, revela a obtenção de óxidos mistos de Nb, Ni e W para dispositivos electrocrômicos.

**[0011]** O documento US20180062181, intitulado “*FUEL CELL OXIDATION REDUCTION REACTION CATALYST*”, revela o uso de óxido de nióbio como suporte para platina depositada por sputtering para uso em célula de combustível.

**[0012]** O documento US20180246426, intitulado “*ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTSENSITIVE MEMBER, PROCESS CARTRIDGE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC APPARATUS*”, revela nitróxidos de nióbio para uso em dispositivos eletrográficos fotossensíveis.

**[0013]** O documento US20180277835, intitulado “*ELECTRODE, SECONDARY BATTERY, BATTERY PACK, AND VEHICLE*”, revela óxidos mistos de nióbio e titânio para uso em baterias de íon-lítio.

**[0014]** O documento US20180320278, intitulado “*NON-NOBLE METAL BASED ELECTRO-CATALYST COMPOSITIONS FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE BASED WATER ELECTROLYSIS AND METHODS OF MAKING*”, revela a síntese de óxidos de metais não nobres para membranas de troca protônica para eletrólise de água.

**[0015]** Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e

atividade inventiva frente ao estado da técnica.

**[0016]** Em suma, constata-se o desenvolvimento de uma rota de obtenção do composto óxido de nióbio, apresentando diferentes morfologias, e o uso de sensores eletroquímicos de oxigênio. Entretanto, todos os inventos referenciados trazem composições, estequiometrias e rotas sintéticas de obtenção do óxido de nióbio diferentes da presente invenção. Além disso, o material utilizado nos sensores eletroquímicos de oxigênio citados difere da presente invenção, além da sua eficiência.

**[0017]** Dentre todos os inventos referenciados, não há relatos de obtenção e composição de um óxido de nióbio nanoestruturado, com chapas de nióbio puro como substrato de seu crescimento, de acordo com a rota sintética utilizada, assim como seu uso como eletrodo como sensor eletroquímico de oxigênio dissolvido em meio aquoso.

### **Sumário da Invenção**

**[0018]** Dessa forma, a presente invenção resolve os problemas do estado da técnica a partir do desenvolvimento de um eletrodo suscetível de ser empregado como sensor eletroquímico de oxigênio dissolvido, simples, de baixo custo e altamente sensível e específico. Essas propriedades são devidas à altíssima superfície específica e eletroativa das nanoestruturas de óxido de nióbio obtidas neste processo; além disso, não precisa de um coletor de corrente e pode ser obtido diretamente sobre o substrato condutor.

**[0019]** Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção de um óxido de nióbio nanoestruturado através da síntese hidrotermal em que a composição cresce sobre o substrato utilizado

**[0020]** Em um segundo objeto, a presente invenção revela uma composição de um óxido de nióbio nanoestruturado obtida de acordo com o processo definido no primeiro objeto da presente invenção.

**[0021]** Em um terceiro objeto, a presente invenção revela o uso do óxido de nióbio obtido, conforme definido no segundo objeto da presente invenção, como

capacitores de eletrólito sólido, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotocromáticos, resistores com memória, eletrocatalisadores, sensor eletroquímico.

**[0022]** Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta um eletrodo de nióbio compreendendo:

- mistura de óxido de nióbio, conforme definidas no segundo objeto da presente invenção; e
- substrato metálico.

**[0023]** Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

### **Breve Descrição das Figuras**

**[0024]** São apresentadas as seguintes figuras:

**[0025]** A figura 1 mostra duas amostras de nióbio contendo o óxido de nióbio nanoestruturado na sua superfície, obtido após a síntese hidrotermal.

**[0026]** A figura 2 mostra a MEV antes da amostra passar pela síntese hidrotermal.

**[0027]** A figura 3 mostra a MEV da amostra após passar pela síntese hidrotermal.

**[0028]** A figura 4 mostra a DRX do substrato (verde) e da amostra após passar pela síntese hidrotermal (vermelho).

**[0029]** A figura 5 mostra a Espectroscopia Raman da amostra após passar pela síntese hidrotermal.

**[0030]** A figura 6 mostra a voltametria cíclica da amostra antes do processo hidrotermal.

**[0031]** A figura 7 mostra voltametrias cíclicas realizadas em  $\text{LiClO}_4$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,5, e diferentes concentrações de oxigênio dissolvido.

**[0032]** A figura 8 mostra as voltametrias cíclicas realizadas em  $\text{LiClO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , em pH 3,65 (a), 7,12 (b) e 10,96 (c).

**[0033]** A figura 9 mostra a variação da corrente de pico com a concentração de oxigênio dissolvido para diferentes pHs.

### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[0034]** A presente invenção revela o processo de produção do óxido de nióbio nanoestruturado através da síntese hidrotermal em eletrólito aquoso de fluoreto de amônio em concentrações entre  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em autoclave à temperatura entre  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  durante um tempo entre 12 e 144 horas, empregando chapas de nióbio puro como substrato de crescimento do óxido. Além disso, a presente invenção revela o uso de tal óxido de nióbio nanoestruturado como eletrodo como sensor eletroquímico para a detecção de quantidades mínimas, de até menos de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , de oxigênio dissolvido em soluções aquosas ao longo de toda a faixa de valores de pH, até mais de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ .

**[0035]** Nas últimas décadas, a síntese de nanoestruturas de óxidos metálicos semicondutores têm avançado significativamente por causa do desenvolvimento de novas técnicas e metodologias de síntese e que permitem a engenharia de estruturas unidimensionais (1D) de óxidos de metais.

**[0036]** Nanoestruturas 1D, como nanobastões, são um bom sistema para a investigação da dependência da condução elétrica e eletrônica em relação à tamanha redução de escala da morfologia. Elas também têm um importante papel na fabricação de unidades funcionais que são partes de dispositivos eletrônicos, ópticos e eletroquímicos na escala nanométrica.

**[0037]** Nesse contexto, nanobastões formados a partir de óxidos de metais têm mostrado grande potencial na construção de novas tecnologias empregando semicondutores que possibilitam a melhora do desempenho e funcionalidade de dispositivos eletrônicos avançados.

**[0038]** Com o aprimoramento das interações que ocorrem na escala nanométrica, é previsto que sensores nanoestruturados possam oferecer vantagens significantes em comparação aos sensores convencionais. Essas vantagens podem vir em termos de sensibilidade, seletividade, baixo custo de produção, baixo consumo de energia, além de uma estabilidade superior.

**[0039]** Desta forma, a nanotecnologia tem permitido o desenvolvimento de sensores pequenos, baratos e altamente eficientes para emprego em uma vasta área de aplicações, assim como o aprimoramento de dispositivos já existentes.

**[0040]** Junções metal-óxido de metal que são formadas como nanobastões apresentam vantagens práticas em termos de design, propriedades eletrônicas e desempenho sensitivo.

**[0041]** Na confecção de nanobastões de óxidos de metais, especialmente para aplicações em sensores gasosos, escolher um material que compreende uma alta densidade de defeitos superficiais pode oferecer grandes vantagens devido às suas superfícies altamente reativas, uma razão entre área superficial e volume excepcionalmente grande, complementadas pela possibilidade de incorporação de numerosas adições de defeitos superficiais. A alta densidade de defeitos superficiais, que são estados de maior energia, é favorável para a aplicação em sensores gasosos, visto que os defeitos superficiais permitem caminhos locais para a transferência de carga entre o metal e a banda de condução do óxido de metal.

**[0042]** Dentre os óxidos que possuem tais propriedades, os óxidos de nióbio nanoestruturados constituem um grupo de materiais muito versátil, com grande potencial em aplicações tecnológicas como capacitores de eletrólito sólido, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotocromáticos, resistores com memória, eletrocatalisadores, entre outros. Isto é devido aos quatro possíveis estados de oxidação do átomo de nióbio (Nb: 0, 2+, 4+ e 5+) que possibilitam a existência de fases estequiométricas e não estequiométricas e com diferentes polimorfismos.

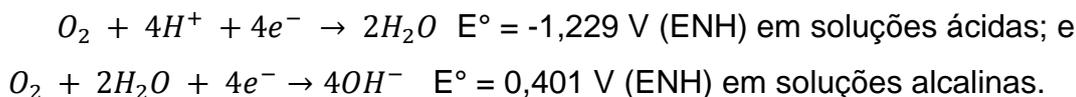
**[0043]** É conhecido que o óxido de nióbio possui propriedades eletroquímicas excepcionais e, quando ele é usado como sensor de gases, pelo geral, ele apresenta outras morfologias, por exemplo, como nanopartículas suportadas e obtidas por redução química de cloreto de nióbio. Já se tem relatos da obtenção de óxido de nióbio por anodização, sputtering, dentre outros.

**[0044]** A síntese de uma fase exclusiva é bastante difícil e, até hoje, só se

consegue a síntese de misturas de fases e estequiometrias; portanto, a rota sintética é de vital importância para a obtenção de estruturas tanto em nível estrutural quanto em morfológico.

**[0045]** A técnica hidrotermal tem se tornado uma das mais importantes ferramentas para o processamento de materiais avançados, devido principalmente às suas vantagens no processamento de materiais nanoestruturados. O processo hidrotermal pode ser definido como qualquer reação heterogênea na presença de solventes aquosos ou mineralizadores sob condições de alta pressão e temperatura para dissolver e recrystalizar materiais que são relativamente insolúveis em condições normais. A água a temperaturas elevadas desempenha um papel essencial nas transformações de um material precursor, uma vez que propriedades como a constante dielétrica, densidade e viscosidade, são alteradas em tais condições. É sabido que a água é, ambientalmente, o material mais seguro e barato dentre os solventes, e pode agir como um mineralizador ou um catalisador sob pressão e temperatura elevadas.

**[0046]** A quantidade de oxigênio dissolvido em água é uma indicação da qualidade da água, e uma concentração que decresce pode ser um indicativo da presença de resíduos orgânicos. A concentração de oxigênio dissolvido na água em equilíbrio com o ar é 9,2 ppm à 20 °C e pressão atmosférica de 101,325 kPa, porém a solubilidade do oxigênio em água diminui com o aumento da temperatura. Se a concentração de oxigênio dissolvido em meio aquoso cair abaixo de 2 mg L<sup>-1</sup> por algum período, a maioria das espécies de peixes não sobreviverá. É importante conhecer a reação do eletrodo de oxigênio visto que, essa mesma faz parte da quantificação eletroquímica de oxigênio dissolvido em meio aquoso. O eletrodo de oxigênio funciona em meio tanto alcalino quanto ácido, porém a velocidade da reação depende altamente do pH da solução. As reações relacionadas à reação de oxigênio e que serão empregadas para o cálculo da concentração do oxigênio dissolvido no meio aquoso, podem ser representadas como:



**[0047]** O potencial reversível para o sistema tem uma dependência com o pH de aproximadamente 59 mV por unidade de pH e uma dependência de aproximadamente 14,8 mV por dezena de variação na pressão de O<sub>2</sub>. Com a variação do pH o potencial de redução de oxigênio é alterado segundo a equação de Nerst:

$$E = E^\circ - 2,303 \frac{RT}{zF} \log \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

onde E° = potencial padrão de redução do oxigênio, T=298 K, R=8,314 J K<sup>-1</sup> mol, z é o número de elétrons envolvido na reação e F=96500 C mol<sup>-1</sup>, então tem-se:

$$E = E^\circ - 0,0592 \text{ pH}$$

**[0048]** Quando o pH for variado, é preciso aplicar um valor de potencial e a leitura do pico de corrente será proporcional à quantidade de oxigênio dissolvido, segundo a equação de Randles-Sevcik (a 25 °C):

$$i_p = 2.686 \times 10^5 z^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2}$$

onde i<sub>p</sub> é a corrente de pico em ampères, A é a área do eletrodo (cm<sup>2</sup>), z é o número de elétrons envolvidos na reação, D é o coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), c é a concentração em mol cm<sup>-3</sup> e v é a velocidade de varredura (V s<sup>-1</sup>).

**[0049]** Quando óxidos de nióbio são empregados como sensores de gases, o sinal monitorado é, normalmente, a mudança na condutividade elétrica do material de acordo com a pressão parcial do gás na atmosfera ou meio.

**[0050]** O óxido de nióbio nanoestruturado aqui proposto é obtido através de síntese hidrotermal em eletrólito aquoso de fluoreto de amônio com concentração entre 0,005 e 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em autoclave à temperatura entre 100° a 200 °C durante 12 a 144 horas, preferencialmente com 0,02 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F à temperatura de 150 °C durante 48 horas, empregando chapas de nióbio puro como substrato de crescimento do óxido. Após a retirada das amostras, procede-se à sua lavagem. Assim, é obtida uma mistura de óxidos de nióbio nanoestruturados, com morfologia de nanobastões (1D), suportada no substrato

de nióbio metálico. Dentre as vantagens do crescimento do óxido em uma placa do substrato metálico se encontram a eliminação do uso de um coletor de corrente. O óxido obtido é um ótimo catalisador da reação de redução de oxigênio.

**[0051]** O material obtido a partir da síntese hidrotermal pode ser empregado como cátodo para sensor de oxigênio dissolvido em meio aquoso, à base de óxido de nióbio obtido por processo hidrotermal, com chapas de nióbio puro como substrato de seu crescimento. A morfologia de nanobastões permite o aumento da área superficial, favorável para o desenvolvimento de processos eletroquímicos.

**[0052]** O óxido de nióbio nanoestruturado obtido sobre nióbio metálico catalisa a reação de redução de oxigênio, através da qual é possível a detecção de quantidades mínimas, de até menos de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , deste gás dissolvido em soluções aquosas ao longo de toda a faixa de valores de pH (0 até 14), até mais de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ .

**[0053]** Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção de um óxido de nióbio nanoestruturado através da síntese hidrotermal em que a composição cresce sobre o substrato utilizado.

**[0054]** Em uma concretização do processo, o substrato utilizado é uma chapa de nióbio metálico.

**[0055]** Em uma concretização da síntese hidrotermal, ela ocorre em eletrólito aquoso de fluoreto de amônia entre  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

**[0056]** Em uma concretização da síntese hidrotermal, ela ocorre em autoclave à temperatura entre  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  durante um tempo entre 12 e 144 horas, empregando chapas de nióbio puro como substrato de crescimento do óxido.

**[0057]** Em uma concretização da autoclave, ela emprega chapas de nióbio puro como substrato de crescimento do óxido de nióbio.

**[0058]** Em uma concretização da síntese hidrotermal, ela procede a lavagem das amostras, após a retirada das mesmas da autoclave. Assim, é obtida uma mistura de óxido de nióbio nanoestruturado, com morfologia de nanobastões

(1D), suportada no substrato de nióbio metálico.

**[0059]** Em uma concretização da síntese hidrotermal, o óxido obtido nela é um ótimo catalisador da reação de redução de oxigênio.

**[0060]** Em uma concretização da síntese hidrotermal, ela fornece um material que pode ser empregado como cátodo para sensor de oxigênio dissolvido em meio aquoso, à base de óxido de nióbio obtido por processo hidrotermal, com chapas de nióbio puro como substrato de seu crescimento.

**[0061]** Em uma concretização da síntese hidrotermal, ela fornece o óxido de nióbio com uma morfologia de nanobastões que permitem o aumento da área superficial, favorável para o desenvolvimento de processos eletroquímicos.

**[0062]** Em uma concretização da síntese hidrotermal, ela fornece o óxido de nióbio nanoestruturado obtido sobre nióbio metálico que catalisa a reação de redução de oxigênio, através da qual é possível a detecção de quantidades mínimas, de até menos de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , deste gás dissolvido em soluções aquosas ao longo de toda a faixa de valores de pH (0 até 14), até mais de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ .

**[0063]** Em um segundo objeto, a presente invenção revela uma composição de um óxido de nióbio nanoestruturado obtida de acordo com o processo definido no primeiro objeto da presente invenção.

**[0064]** Em uma concretização, a mistura de óxido de nióbio pode conter, mas não se restringir a,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NbO}_2$  e  $\text{NbO}$ .

**[0065]** Em uma concretização, a mistura de óxido de nióbio pode conter mas não restringir a:

- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ ;
- de 0 a 70% de  $\text{NbO}_2$ ; e
- de 0 a 60% de  $\text{NbO}$ .

**[0066]** Em uma concretização, a mistura de óxido de nióbio pode conter mas não restringir a:

- 0 a 100% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- de 0 a 100% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ ;

- de 0 a 70% de NbO<sub>2</sub>; e
- de 0 a 60% de NbO.

**[0067]** Em uma concretização, a mistura de óxido de nióbio pode conter mas não restringir a:

- 20 a 50% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- de 20 a 50% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O;
- de 30 a 70% de NbO<sub>2</sub>; e
- de 10 a 50% de NbO.

**[0068]** Em uma concretização, a composição de óxido de nióbio apresenta uma morfologia de nanobastões.

**[0069]** Em uma concretização da morfologia de nanobastões, ela permite o aumento da área superficial.

**[0070]** O aumento da área superficial foi avaliado qualitativamente mediante as imagens de microscopia eletrônica da superfície e por voltametria cíclica antes e após o processo hidrotermal.

**[0071]** Em um terceiro objeto, a presente invenção revela o uso do óxido de nióbio obtido, conforme definido no segundo objeto da presente invenção, como capacitores de eletrólito sólido, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotocromáticos, resistores com memória, eletrocatalisadores, sensor eletroquímico.

**[0072]** Em uma concretização do uso, a composição de óxido de nióbio obtido é utilizada como sensor eletroquímico de um eletrodo para a detecção oxigênio dissolvido em soluções aquosas.

**[0073]** Em uma concretização do uso do óxido de nióbio nanoestruturado, ele permite a detecção de teores mínimos, de até menos de 1 mg L<sup>-1</sup>, deste gás dissolvido em soluções aquosas.

**[0074]** Em uma concretização do uso do óxido de nióbio nanoestruturado, ele permite a detecção de teores de oxigênio dissolvido em soluções aquosas mínimo, de até menos que 1 mg L<sup>-1</sup>.

**[0075]** Em uma concretização do uso de óxido de nióbio nanoestruturado, ele

diminui sua sensibilidade quando há presença de altos teores de oxigênio, mais de 30 mg L<sup>-1</sup>.

**[0076]** Em uma concretização do uso do óxido de nióbio nanoestruturado, ele permite detectar teores de oxigênio dissolvido em soluções aquosas, com precisão, entre a faixa de 0 a 30 mg L<sup>-1</sup>.

**[0077]** Em uma concretização do uso do óxido de nióbio nanoestruturado, ele permite detectar teores de oxigênio dissolvido em soluções aquosas, com precisão, entre a faixa de 0,01 a 30 mg L<sup>-1</sup>.

**[0078]** Em uma concretização do uso do óxido de nióbio nanoestruturado, ele permite detectar teores de oxigênio dissolvido em soluções aquosas, com precisão, entre a faixa de 0 a 15 mg L<sup>-1</sup>.

**[0079]** Em uma concretização do uso de óxido de nióbio nanoestruturado, ele permite a detecção de oxigênio dissolvido em soluções aquosas ao longo de toda a faixa de valores de pH (0 até 14).

**[0080]** Em uma concretização do uso de óxido de nióbio nanoestruturado, ele possui exemplos não limitantes de aplicabilidade, como tratamento de águas e efluentes, monitoramento da qualidade da água em diferentes corpos de água e fornecimento de água potável, com alta precisão, sensibilidade, reprodutibilidade e confiabilidade.

**[0081]** Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta um eletrodo de nióbio compreendendo:

- mistura de óxido de nióbio, conforme definidas no segundo objeto da presente invenção; e
- substrato metálico.

**[0082]** Em uma concretização, a mistura de óxido de nióbio pode conter, mas não se restringir a, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O, NbO<sub>2</sub> e NbO.

**[0083]** Em uma concretização, a mistura de óxido de nióbio pode conter mas não restringir a:

- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O;

- de 0 a 70% de NbO<sub>2</sub>; e
- de 0 a 60% de NbO.

**[0084]** Em uma concretização, a mistura de óxido de nióbio pode conter mas não restringir a:

- 0 a 100 % de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- de 0 a 100 % de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O;
- de 0 a 70% de NbO<sub>2</sub>; e
- de 0 a 60% de NbO.

**[0085]** Em uma concretização, a mistura de óxido de nióbio pode conter mas não restringir a:

- 20 a 50% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- de 20 a 50% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O;
- de 30 a 70% de NbO<sub>2</sub>; e
- de 10 a 50% de NbO.

**[0086]** Em uma concretização do eletrodo, a composição de óxido de nióbio apresenta uma morfologia de nanobastões.

**[0087]** Em uma concretização do eletrodo, o substrato metálico utilizado é uma chapa de nióbio metálico.

**[0088]** A invenção tem possibilidade de ser usada para monitorar a alimentação de caldeiras industriais, visto que os valores de oxigênio dissolvido devem estar abaixo de um certo valor, para que não ocorram processos corrosivos no equipamento.

**[0089]** A invenção também tem possibilidade de ser usada como um instrumento em estações de tratamento de água e esgoto/efluente, pois, devido ao fato de ser uma variável dinâmica, o controle do oxigênio dissolvido torna-se imprescindível para uma operação eficiente do processo de tratamento. Como a bactéria decompõe os sólidos, se os níveis de oxigênio dissolvido forem muito baixos, as bactérias irão morrer e a decomposição não ocorrerá; se forem muito altos, haverá gasto de energia com aeração desnecessária da água.

**[0090]** A principal vantagem deste invento sustenta-se na possibilidade de ele

ser utilizado em repetidas ocasiões em diferentes meios aquosos sem alterar a sua sensibilidade nem precisão, além da eliminação de um coletor de corrente e o emprego de um dispositivo de tamanho pequeno.

### **Exemplos**

**[0091]** Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

#### **Exemplo 1**

**[0092]** A figura 3 mostra as imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra após passar pela síntese hidrotermal. Observa-se que o diâmetro das nanoestruturas é de aproximadamente 20 nm, o que caracteriza o material obtido como uma nanoestrutura 1D (unidimensional), visto que o comprimento dos bastões está acima de 100 nm (ou seja, apenas uma dimensão se encaixa na definição de materiais nanométricos). Essa morfologia é conhecida na literatura como nanobastões.

**[0093]** A figura 4 apresenta o resultado das análises de difração de raios-X (DRX) realizadas tanto para o substrato (nióbio metálico) quanto para a amostra que passou pela síntese hidrotermal, ou seja, com produtos da reação em sua superfície. No difratograma apresentado para o substrato, observam-se apenas picos referentes à estrutura cúbica do nióbio, caracterizada pelos planos (110), (200) e (210). Visto que a camada de óxido produzida é muito fina, o substrato ainda apresenta influência no difratograma da amostra sintetizada, ainda se observando, então, os picos característicos da estrutura do nióbio. Porém, há uma diminuição na intensidade desses picos e também há o surgimento de um outro pico, em aproximadamente  $2\theta = 22^\circ$ , que pode ser associado à estrutura ortorrômbica de um dos polimorfismos do pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Assim, confirma-se a síntese de um óxido de nióbio crescido diretamente sob o substrato metálico.

**[0094]** A espectroscopia Raman foi realizada para melhor caracterização

estrutural, visto que a DRX apresenta limitações. O espectro mostrado na figura 4 apresenta bandas em  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  que estão relacionadas às vibrações da estrutura octaédrica do  $\text{NbO}_6$ , o que é característico da fase amorfa do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Além disso, o espectro não apresenta picos bem definidos, sendo mais uma indicação da obtenção de uma estrutura amorfa.

### Exemplo 2

**[0095]** Usando uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o óxido de nióbio o eletrodo de trabalho, imersos em um eletrólito de  $\text{LiClO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , é possível fazer a medição de oxigênio dissolvido a partir de aplicação do potencial de redução do oxigênio naquele meio (que varia, principalmente, com o pH, a temperatura e a pressão atmosférica). Quando esse potencial é aplicado, uma corrente é desenvolvida, podendo ser associada à concentração de oxigênio dissolvido presente.

**[0096]** Voltametrias cíclicas foram realizadas em diferentes pHs e concentrações de oxigênio dissolvido a fim de avaliar a resposta do sensor.

**[0097]** A resposta do sensor, nesse caso, é a corrente desenvolvida devido à reação de redução do oxigênio, que é então relacionada à concentração de oxigênio dissolvido nesse meio.

**[0098]** O sensor apresentou uma relação linear positiva entre concentração de oxigênio e densidade de corrente. Na Figura 7, há um exemplo dos gráficos gerados por voltametria cíclica, onde se observa os picos de corrente, em aproximadamente  $-0,1 \text{ V vs. EPH}$ , que têm sua intensidade aumentada conforme aumenta a concentração de oxigênio dissolvido no eletrólito.

**[0099]** Todos os ensaios foram realizados utilizando a mesma amostra, comprovando, assim, a estabilidade e reprodutibilidade do sensor proposto. Na figura 6a observa-se o pico relativo à reação de redução do oxigênio em aproximadamente  $-0,2 \text{ V vs. EPH}$  (eletrodo padrão de hidrogênio), enquanto em pH mais neutro (figura 6b), o mesmo se desloca para  $\sim -0,6 \text{ V vs. EPH}$ , e em pH básico (figura 6c) o pico catódico vai para potenciais ainda mais negativos, ficando em  $\sim -0,75 \text{ V vs. EPH}$ . O pH do eletrólito influencia diretamente no

mecanismo da reação de redução do oxigênio e no seu potencial de redução, além de afetar a cinética da mesma. Isso pode ser observado na avaliação das densidades de corrente catódicas desenvolvidas nos diferentes meios. Em pH ácido observou-se uma menor densidade de corrente para similares concentrações de oxigênio dissolvido quando comparado com o meio neutro e básico. Apesar disso, o material testado respondeu linearmente aos incrementos na concentração de oxigênio dissolvido, demonstrando a possibilidade de ser usado em toda a faixa de pH.

**[0100]** A relação entre a corrente de pico e concentração de oxigênio dissolvido nos quatro pHs testados podem ser visualizados nas Figuras 8 e 9, ficando evidente a relação linear que existe entre o estímulo e a resposta do sensor.

**[0101]** Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

### Reivindicações

1. Processo de obtenção da composição óxido de nióbio nanoestruturado através da síntese hidrotermal, **caracterizado** pela composição crescer sobre o substrato utilizado.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** substrato ser uma chapa de nióbio metálico.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, **caracterizado pela** síntese hidrotermal ocorrer em eletrólito aquoso de fluoreto de amônia, na concentração entre  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

4. Processo de obtenção de óxido de nióbio, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pela** síntese hidrotermal compreender uma etapa de autoclave à temperatura entre 100 e 200 °C durante um tempo entre 12 e 144 horas, em que a autoclave emprega chapas de nióbio puro como substrato de crescimento do óxido de nióbio.

5. Processo de obtenção de óxido de nióbio, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado pela** síntese hidrotermal proceder a lavagem das amostras, após a retirada das mesmas da autoclave.

6. Composição, **caracterizada por** compreender uma mistura de óxido de nióbio nanoestruturado obtida pelo processo, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada pelo** óxido de nióbio compreender  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NbO}_2$  e  $\text{NbO}$ .

8. Composição, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, **caracterizado pelo** óxido de nióbio compreender:

- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;
- de 0 a 70% de  $\text{NbO}_2$ ; e
- de 0 a 60% de  $\text{NbO}$ .

9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8,

**caracterizada pela** composição de óxido de nióbio apresentar uma morfologia de nanobastões.

10. Uso do óxido de nióbio, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 6 a 9, **caracterizado por** ser utilizada como capacitores de eletrólito sólido, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotocromáticos, resistores com memória, eletrocatalisadores, sensor eletroquímico.

11. Uso do óxido de nióbio, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado por** ser utilizado como sensor eletroquímico de um eletrodo para a detecção oxigênio dissolvido em soluções aquosas.

12. Uso do óxido de nióbio, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado por** detectar teores de oxigênio dissolvido ao longo de toda a faixa de valores de pH.

13. Uso do óxido de nióbio estruturado, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, **caracterizado por** sua utilização em tratamento de águas e efluentes, monitoramento da qualidade da água em diferentes corpos de água e fornecimento de água potável.

14. Eletrodo de nióbio, **caracterizado por** compreender:

- mistura de óxido de nióbio, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 6 a 9; e
- substrato metálico.

**FIGURAS**



Figura 1

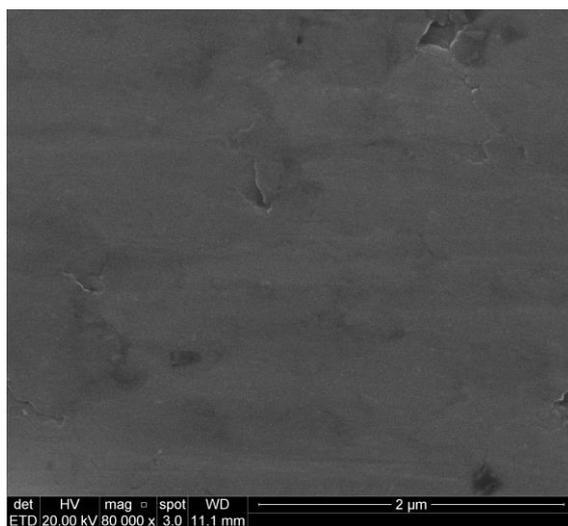


Figura 2

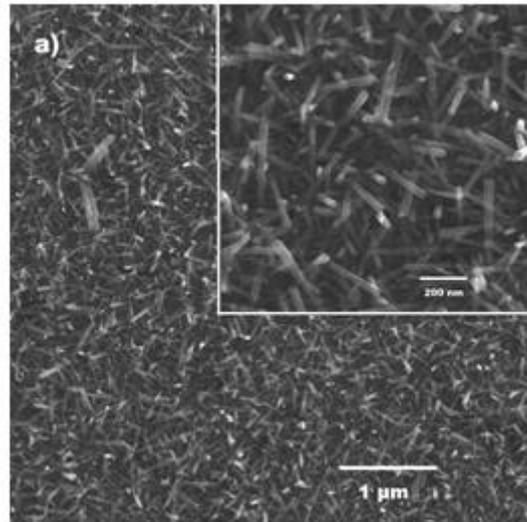


Figura 3

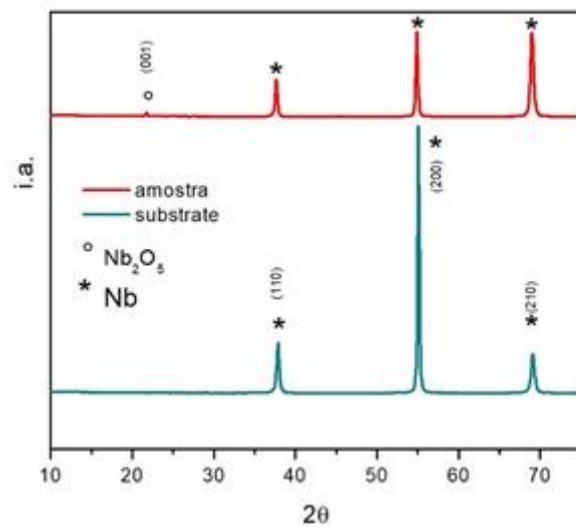


Figura 4

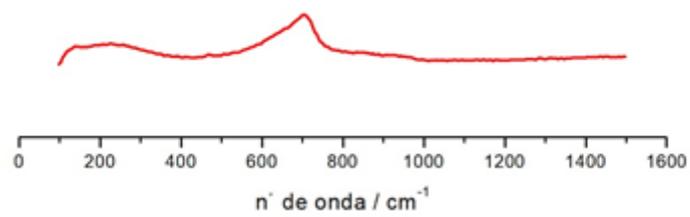


Figura 5

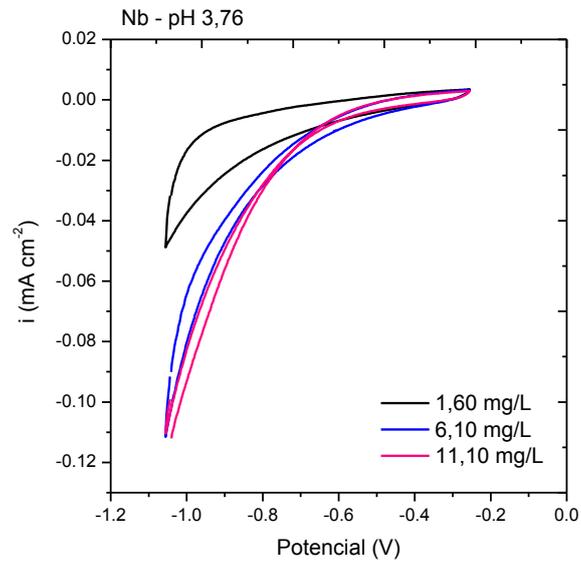


Figura 6

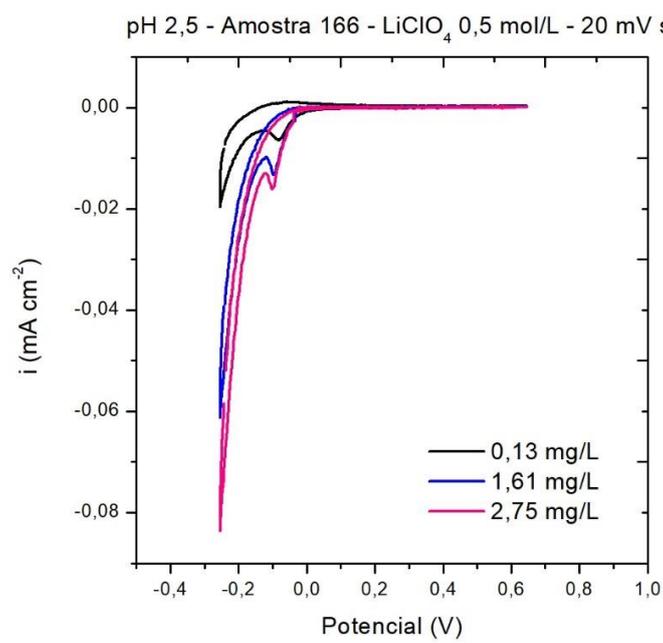


Figura 7

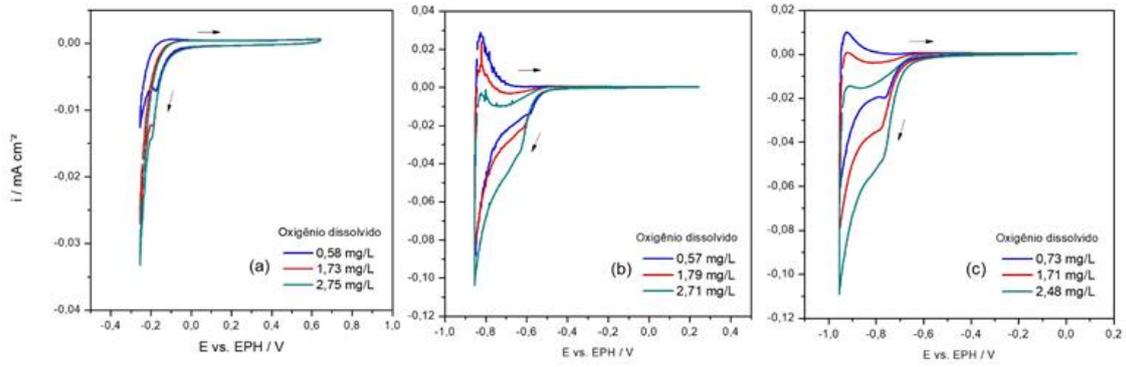


Figura 8

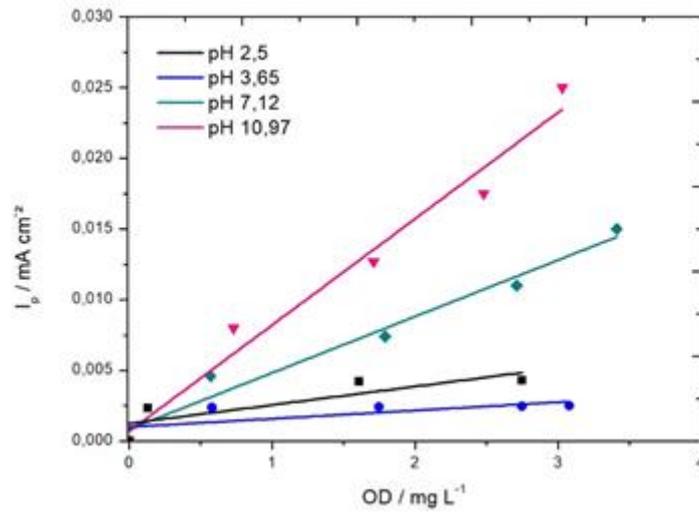


Figura 9

**Resumo****PROCESSO DE OBTENÇÃO, COMPOSIÇÃO, USO E ELETRODO DE NIÓBIO**

A presente invenção descreve uma composição de óxido de nióbio nanoestruturado, com chapas de nióbio puro como substrato de seu crescimento, sua obtenção e seu uso como eletrodo de nióbio para a medição de teores de oxigênio dissolvido em meio aquoso.

Especificamente, a presente invenção compreende o processo de produção do óxido de nióbio nanoestruturado através da síntese hidrotermal em eletrólito aquoso de fluoreto de amônia em concentração entre  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em autoclave à temperatura entre  $100^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$  durante um tempo entre 12 e 144 horas, empregando chapas de nióbio puro como substrato de crescimento do óxido. Além disso, a presente invenção revela o uso de tal óxido de nióbio estruturado como eletrodo como sensor eletroquímico para a detecção de quantidades mínimas, de até menos de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de oxigênio dissolvido em soluções aquosas ao longo de toda a faixa de valores de pH, e de até mais de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ .

A presente invenção se situa nos campos das Engenharias e da Química.