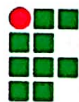


**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
GOIÁS
CÂMPUS ITUMBIARA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

GUSTAVO HENRIQUE SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS BINÁRIOS NO
SISTEMA $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$**

**ITUMBIARA-GO
2023**



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SISTEMA INTEGRADO DE BIBLIOTECAS

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| ☐ Tese | ☐ Artigo Científico |
| ☐ Dissertação | ☐ Capítulo de Livro |
| ☐ Monografia – Especialização | ☐ Livro |
| ☒ TCC - Graduação | ☐ Trabalho Apresentado em Evento |
| ☐ Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Gustavo Henrique Silva

Matrícula: 20192040030145

Título do Trabalho: Síntese e caracterização de compostos binários no sistema $\text{TiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$

Autorização - Marque uma das opções

1. (X) Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso aberto);
2. () Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG somente após a data ____/____/____ (Embargo);
3. () Não autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso restrito).

Ao indicar a opção **2 ou 3**, marque a justificativa:

- () O documento está sujeito a registro de patente.
() O documento pode vir a ser publicado como livro, capítulo de livro ou artigo.
() Outra justificativa: _____

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- i. o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- ii. obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- iii. cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Itumbiara-GO, 29 / 07 / 2023.

Gustavo Henrique Silva
Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

GUSTAVO HENRIQUE SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS BINÁRIOS NO
SISTEMA $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Itumbiara, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.

Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientador(a): Prof(a). Dra. Katiúscia Daiane Ferreira.

ITUMBIARA-GO

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586s Silva, Gustavo Henrique
 Síntese e caracterização de compostos binários no sistema
 TiO₂:Nb₂O₅./Gustavo Henrique Silva. -- Itumbiara, 2023.
 49 p. : il. color.

 Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) -
 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás,
 Câmpus Itumbiara, 2023.
 Orientadora: Profa. Dra. Katiúscia Daiane Ferreira.

 1. Química - Experiências. 2. Ciência dos materiais. 3.
 Reações químicas. I. Título. II. Ferreira, Katiúscia Daiane.
 III. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de
 Goiás.

CDD 541.39

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Biblioteca Maria Gabriela Pacheco Pardey / Câmpus Itumbiara
Bibliotecário: Eduardo Pereira Resende CRB1/3266

GUSTAVO HENRIQUE SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS BINÁRIOS NO SISTEMA
 $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$**

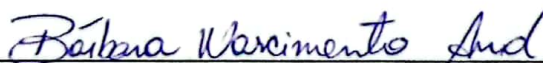
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Licenciatura em Química
do Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Goiás (IFG), Câmpus Itumbiara,
como parte dos requisitos para a conclusão do Curso
de Licenciatura em Química e obtenção do título de
licenciado em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em 28 de junho de 2023.



Prof(a). Dra. Katiúscia Daiane Ferreira
Orientadora
IFG – Câmpus Itumbiara



Prof(a). Dra. Bárbara Nascimento Aud
IFG – Câmpus Itumbiara



Prof(a). Dra. Tatjana Aparecida Rosa da Silva
IFG – Câmpus Itumbiara

Itumbiara - GO
2023

Dedico este trabalho a minha família e amigos, em especial, aos novos que fiz durante a caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter chegado até aqui, mais longe do que pensei.

A professora Dra. Katiúscia Daiane Ferreira pela orientação, pelo carinho e pela paciência desde a IC. Obrigado professora, por tudo.

A minha família, em especial, minha mãe Joelma e a minha tia Maria, por toda motivação até aqui.

Aos meus amigos que sempre estiveram comigo, me apoiando durante a caminhada.

Aos meus novos amigos, colegas de sala, que tornaram o caminho mais fácil e divertido.

Aos meus demais professores, que me ensinaram muito além do conteúdo.

Ao Grupo PET Química, pelos três anos de aprendizado, trabalho em equipe, esforço aprendizado e muitas risadas.

Ao Instituto Federal de Goiás (IFG), pelas oportunidades e pela formação de qualidade. Defenderei com unhas e dentes até o fim, meu querido IF.

"Se você não gosta do seu destino, não o aceite.
Em vez disso, tenha a coragem de mudá-lo do
jeito que você quer que seja."
UZUMAKI, Naruto.

RESUMO

A ciência dos materiais é um ramo da Química responsável por sintetizar, desenvolver e caracterizar materiais com propriedades químicas, elétricas, óticas, térmicas, mecânicas e microestruturais a fim de propiciar as mais variadas aplicações tecnológicas. Dentro dessa área, uma classe de compostos muito interessante é a dos óxidos. A partir deles, materiais podem ser sintetizados, pela composição binária ou ternária, com novas propriedades e/ou aprimoramento das já existentes. Neste trabalho foram estudados compostos usando Óxido de Níbio V e o Óxido de Titânio IV. Foram obtidas amostras de compostos binários no sistema $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$, com as seguintes estequiometrias: $1\text{TiO}_2\text{:1Nb}_2\text{O}_5$ (TiNb_2O_7), $2\text{TiO}_2\text{:5Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$) e $1\text{TiO}_2\text{:12Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$), utilizando a técnica de síntese por reação no estado sólido. Todas as amostras sintetizadas foram analisadas por difração de raios X para determinação da estrutura cristalina. Somente as amostras de relação estequiométrica $2\text{TiO}_2\text{:5Nb}_2\text{O}_5$ e $1\text{TiO}_2\text{:12Nb}_2\text{O}_5$ apresentaram-se monofásicas de composições $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, respectivamente. Ambas foram identificadas com fase ortorrômbica com parâmetros de rede igual a $a = 28.310 \text{ \AA}$, $b = 3.777 \text{ \AA}$, e $c = 20.345 \text{ \AA}$ para o $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e $a = 29.780 \text{ \AA}$, $b = 3.821 \text{ \AA}$ e $c = 21.120 \text{ \AA}$ para o $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$. Essas amostras foram analisadas pelas técnicas TGA/DSC que mostraram um evento térmico comum às composições, uma transição exotérmica que se inicia por volta de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ sem variação de massa, que possivelmente está associada a uma conformação da estrutura cristalina para uma posição de equilíbrio dos íons ou mesmo uma finalização de reação. Um segundo evento térmico, com processo exotérmico e ganho de massa, que ocorre somente na amostra $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, pode estar relacionado a oxidação dos íons Ti^{+4} e assimilação de oxigênio pela estrutura. As medidas de espectroscopia UV/Vis/NIR de refletância difusa determinaram *band gap* de 3,31 e 3,03 eV para as composições $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, respectivamente. Esses valores são interessantes para aplicações em fotocatalise, especialmente a segunda amostra, que possui um *band gap* menor, que pode otimizar o aproveitamento da luz visível do espectro solar.

Palavras-chave: TiO_2 . Nb_2O_5 . Síntese. Caracterização. Difração de Raio -X.

ABSTRACT

Materials science is an area of Chemistry responsible for synthesizing, developing and characterizing materials with chemical, electrical, optical, thermal, mechanical, and microstructural properties to provide the most varied technological applications. Within this area, one of the most interesting compounds is oxides, and the synthesis of binary or ternary compounds from them, can generate new properties or improve those already existing in isolated compounds. In this work, compounds were studied using Niobium Oxide V and Titanium Oxide IV. Samples of binary compounds in the $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ system were obtained, with the following stoichiometries: $1\text{TiO}_2\text{:1Nb}_2\text{O}_5$ (TiNb_2O_7), $2\text{TiO}_2\text{:5Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$) and $1\text{TiO}_2\text{:12Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$), using the synthesis technique by the solid-state reaction. All synthesized samples were analyzed by X-ray diffraction to determine the crystalline structure. Only samples of stoichiometric ratio $2\text{TiO}_2\text{:5Nb}_2\text{O}_5$ and $1\text{TiO}_2\text{:12Nb}_2\text{O}_5$ presented single-phase samples of $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ and $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ compositions respectively. Both samples were identified with orthorhombic phase with lattice parameters equal to $a = 28,310 \text{ \AA}$, $b = 3,777 \text{ \AA}$, and $c = 20,345 \text{ \AA}$ for $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ and $a = 29,780 \text{ \AA}$, $b = 3,821 \text{ \AA}$ and $c = 21,120 \text{ \AA}$ for $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$. These samples were analyzed by the TG/DSC technique, which showed a thermal event common to the compositions. An exothermic transition that starts around 500°C without mass change, is possibly associated with a confirmation of the crystalline structure to a position of equilibrium of the ions or even completion of the reaction. A second thermal event, with an exothermic process and mass gain, which only occurs in the $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ sample, may be related to the oxidation of Ti ions and oxygen assimilation by the structure. The diffuse reflectance UV/Vis spectroscopy measurements determined a band gap of 3.31 and 3.03 eV for the $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ and $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ compositions, respectively. These values are interesting for photocatalysis applications, especially the second sample with a smaller band gap, which can optimize the utilization of visible light from the solar spectrum.

Keywords: TiO_2 . Nb_2O_5 . Synthesis. Characterization. X-Ray Diffraction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 -	A produção de Raios X a nível atômico.....	17
Figura 02 -	Fenômeno de difração de raios X em um material cristalino.....	18
Figura 03 -	Espectroscopia UV/Vis/NIR Geral.....	19
Figura 04 -	Fluxograma de síntese e caracterização para as amostras $1\text{TiO}_2:1\text{Nb}_2\text{O}_5$ (TiNb_2O_7)	22
Figura 05 -	Fluxograma de síntese e caracterização para as amostras $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$)	22
Figura 06 -	Fluxograma de síntese e caracterização para a amostra $1\text{TiO}_2:12\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$)	23
Figura 07 -	Programa de temperatura usado para sínteses a 870°C	24
Figura 08 -	Programa de temperatura usado para sínteses a 940°C	24
Figura 09 -	Difratograma da amostra de $1\text{TiO}_2:1\text{Nb}_2\text{O}_5$ sintetizada a 870°C por 12h	27
Figura 10 -	Difratograma da amostra obtida após tratamento térmico a 940°C por 24 da amostra produzida na 1ª síntese de composição $\text{TiO}_2:1\text{Nb}_2\text{O}_5$	28
Figura 11 -	Difratograma da amostra obtida da composição $\text{TiO}_2:1\text{Nb}_2\text{O}_5$ sintetizada a 940°C por 24h.....	29
Figura 12 -	Difratograma com ampliação da região 2θ entre 10 e 30 da amostra com tratamento térmico a 940°C por 24h.....	30
Figura 13 -	Difratograma com ampliação da região 2θ entre 30 e 50 da amostra com tratamento térmico a 940°C por 24h.....	30
Figura 14 -	Difratograma com ampliação da região 2θ entre 50 e 70 da amostra com tratamento térmico a 940°C por 24h.....	31
Figura 15 -	Difratogramas comparativos das três amostras obtidas na proporção estequiométrica $\text{TiO}_2:1\text{Nb}_2\text{O}_5$ sintetizadas em programas de temperaturas diferentes.....	32
Figura 16 -	Difratograma da amostra obtida da composição $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ sintetizada a 870°C por 12h.....	33

Figura 17 -	Difratograma com ampliação da região 2θ entre 10 e 30 da amostra $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ a 870 °C por 12h.....	33
Figura 18 -	Difratograma com ampliação da região 2θ entre 30 e 50 da amostra $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ a 870 °C por 12h.....	34
Figura 19 -	Difratograma com ampliação da região 2θ entre 50 e 70 da amostra $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ a 870 °C por 12h.....	34
Figura 20 -	Difratograma da amostra $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ obtida a 940 °C por 24h.....	35
Figura 21 -	Difratogramas comparativos para as duas amostras da relação $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ sintetizadas em condições de temperaturas e tempos diferentes.....	36
Figura 22 -	Difratograma da amostra obtida a partir da relação estequiométrica $1\text{TiO}_2:12\text{Nb}_2\text{O}_5$ tratada a 870 °C por 24h.....	37
Figura 23 -	Curvas de TGA e DSC da amostra $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$	39
Figura 24 -	Curvas de TGA e DSC da amostra $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$	40
Figura 25 -	Espectro de refletância difusa na região UV/Vis/NIR para a composição $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$	41
Figura 26 -	Espectro de refletância difusa na região UV/Vis/NIR para a composição $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$	41
Figura 27 -	Gráfico de $(F(R) \times h\nu)^2$ versus energia do fóton para determinação do <i>band gap</i> direto da composição $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$)	42
Figura 28 -	Gráfico de $(F(R) \times h\nu)^2$ versus energia do fóton para determinação do <i>band gap</i> direto da composição $1\text{TiO}_2:12\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$)	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
1.1	Objetivos.....	11
1.2	Justificativa.....	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
2.1	Óxidos Individuais.....	13
2.1.1	Óxido de titânio IV.....	13
2.1.2	Óxido de nióbio V	14
2.2	Sistemas TiO₂:Nb₂O₅.....	14
2.3	Síntese por reação no estado sólido	16
2.4	Técnicas de caracterização.....	16
2.4.1	Difração de raios X.....	16
2.4.2	Espectroscopia UV/Vis/NIR de refletância difusa	18
2.4.3	Análise térmica.....	19
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	22
3.1	Síntese por reação no estado sólido.....	23
3.2	Caracterização	25
3.2.1	Difração de raios X.....	25
3.2.2	Espectroscopia UV/Vis/NIR de refletância difusa	25
3.2.3	Análise térmica.....	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1	Difração de raio – X.....	26
4.1.1	1TiO ₂ :1Nb ₂ O ₅ (TiNb ₂ O ₇)	26
4.1.2	2TiO ₂ :5Nb ₂ O ₅ (Ti ₂ Nb ₁₀ O ₂₉)	32
4.1.3	1TiO ₂ :12Nb ₂ O ₅ (TiNb ₂₄ O ₆₂)	36
4.2	Análise térmica TG/DSC	38
4.2.1	Ti ₂ Nb ₁₀ O ₂₉	38
4.2.2	TiNb ₂₄ O ₆₂	39
4.3	Espectroscopia UV/Vis/NIR de refletância difusa	40
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	44
	REFERÊNCIAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

Desde a pré-história os materiais têm sido utilizados pelo homem para as mais variadas funções e tarefas. A pedra lascada, por exemplo, foi utilizada como arma e ferramenta de corte. A evolução dos materiais ocorreu concomitantemente com a evolução do homem. Com o domínio do fogo, aprendeu-se a moldar cerâmicas e forjar metais, que garantiram um grande salto nas propriedades e otimização dos seus usos (PRADO; FARIAS, 2015). Nos dias atuais, o desenvolvimento e obtenção de um material para uma determinada aplicação, leva em consideração as suas propriedades elétricas, químicas, térmicas, mecânicas e inclusive as microestruturais, que lhes conferem características particulares.

Tendo em mãos o conhecimento químico e físico dos elementos e compostos a serem adicionados na síntese de materiais, se pode desenvolver materiais flexíveis, que suportam peso, que isolam ou conduzem calor ou eletricidade, que aceitam ou rejeitam um fluxo magnético, que transmitam ou refletem luz, ou que sejam estáveis em meios extremamente ácidos ou básicos (PRADO; FARIAS, 2015, p. 90/91).

Assim, através de pesquisas na área da ciência de materiais, é possível desenvolver materiais com propriedades melhoradas para as aplicações às quais eles se destinam. Para isso, os novos materiais devem ser caracterizados e testados em ambientes que verifiquem essas propriedades (PRADO; FARIAS, 2015).

Dentre os compostos investigados nesta área, um dos grupos relevantes é o dos óxidos. Eles, por definição, são formados por oxigênio e outro elemento, sendo o primeiro o mais eletronegativo (COUTINHO, 2003). Dentre os óxidos, o óxido de nióbio V (Nb_2O_5) e o óxido de titânio IV (TiO_2) apresentam diversas características que os tornam materiais de interesse. O primeiro, por exemplo, possui utilização na catálise heterogênea, tendo uma interessante relação metal-suporte e apresentando características fotocatalíticas (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017; CHAGAS, 2019). Já o TiO_2 pode ser usado na criação de nanotubos, possui biocompatibilidade e também apresenta características que o tornam amplamente empregado em fotocatalise, tais como *band gap* igual a 3,2 eV, na sua forma anatase (FERNANDES; MORELLI, 2017; LEITE, 2012; FANG *et al.*, 2008; ROCHA, 2017).

A síntese de novos materiais, usando a combinação binária ou ternária de compostos, é aplicada na intenção de que novas propriedades sejam alcançadas ou que propriedades já existentes, nos materiais isolados, sejam aprimoradas. Iervolino *et al.* (2021), por exemplo, desenvolveram

um composto binário de $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$, que apresentou uma atividade fotocatalítica melhor que os dois óxidos separadamente. O composto ternário $\text{Pt-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, estudado por Sacco *et al.* (2019), também apresentou uma ótima atividade fotocatalítica. Compostos nesses sistemas são estudados, por exemplo, na produção de pilhas de lítio, com possibilidade de maior durabilidade e eficiência, sendo ótimos substitutos para outros ânodos convencionais e também em células para produção de hidrogênio (IERVOLINO *et al.*, 2021; GRIFFITH; SENYSHYN; GREY, 2017; LIU *et al.*, 2017; TAKASHIMA *et al.*, 2015).

Na literatura científica, poucos foram os trabalhos encontrados referente a síntese e caracterização desses compostos, em especial os artigos de Takashima *et al.* (2015) e Griffith, Senyshyn e Grey (2017). Pesquisas direcionadas para esta área, como a dos autores citados, que explorem composições nesse sistema, são relevantes, especialmente para compreender suas propriedades para fins de aplicações em diferentes áreas como na fotocatalise.

1.1 Objetivos

Objetivo geral: Sintetizar e caracterizar óxidos binários no sistema $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ nas as proporções molares $1\text{TiO}_2\text{:1Nb}_2\text{O}_5$ (TiNb_2O_7), $2\text{TiO}_2\text{:5Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti}_{12}\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$) e $1\text{TiO}_2\text{:12Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$).

Objetivos específicos:

- Realizar a síntese por reação no estado sólido;
- Caracterizar os compostos $1\text{TiO}_2\text{:1Nb}_2\text{O}_5$ (TiNb_2O_7), $2\text{TiO}_2\text{:5Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti}_{12}\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$) e $1\text{TiO}_2\text{:12Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$) obtidos estruturalmente por difração de raios-X (DRX);
- Determinar o *band gap* por espectroscopia de refletância difusa dos compostos monofásicos obtidos;
- Analisar o comportamento térmico dos compostos monofásicos obtidos através das análises termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

1.2 Justificativa

Os óxidos de metais têm grande importância na área da química de materiais. Suas propriedades térmicas, ópticas, magnéticas e elétricas lhes conferem características que permitem aplicações em diversos segmentos. Na eletroquímica, por exemplo, são usados para construção de pilhas e baterias (LIU *et al.*, 2017, GRIFFITH; SENYSHYN; GREY, 2007). Suas propriedades fotocatalíticas permitem que sejam utilizados para produção de gás hidrogênio (IERVOLINO *et al.*, 2021) e na degradação de resíduos industriais (ZARRIN; HESHMATPOUR, 2018). Os óxidos fotoluminescentes são empregados na construção de laser e dispositivos ópticos. Os altos pontos de fusão, permitem o uso na construção de motores, fornos ou outros equipamentos que precisem suportar altas temperaturas (FERREIRA *et al.*, 2022).

O Nb_2O_5 pode participar na catálise heterogênea, melhorar a atividade catalítica e prologar a vida útil de outros catalisadores (STURT, 2019), aumentar a seletividade e a atividade desses catalisadores (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017), além de interagir com metais de transição e outros óxidos, podendo ser usado em processos de degradação de moléculas orgânicas em solução aquosa, e em reações de esterificação ou em oxidações (BRUZIQUESI, 2019). Já o TiO_2 e seus sistemas são os mais utilizados em fotocatalise desde sua descoberta (FUJISHIMA; HONDA, 1972) e dentre suas aplicações, podemos citar sua atuação em células solares (VITORETI *et al.*, 2017).

A síntese de compostos binários, com combinação de dois óxidos, em diferentes estequiometrias, pode alterar as características dos óxidos de partida ou mesmo gerar novas propriedades. Um exemplo é a composição TiNb_2O_7 , que demonstrou uma melhoria nas propriedades dos óxidos separados (FALK, 2017).

Nesse trabalho, se realizou a síntese e a caracterização de óxidos binários no sistema $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$, já que é de grande interesse tecnológico encontrar materiais estáveis de diferentes composições que possam propiciar futuras e potenciais aplicações tecnológicas, especialmente em fotocatalise.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2. 1 Óxidos individuais

2. 1. 1 Óxido de titânio IV

O Óxido de Titânio IV (TiO_2) apresenta diversas características que colocam este material em lugar de destaque. Dentre elas, podemos citar sua biocompatibilidade, resistência (FERNANDES; MORELLI, 2017), a possibilidade de criação de nanotubos 2D (LEITE, 2012) e a sua fotoluminescência (FANG *et al.*, 2008). Em altas temperaturas, o TiO_2 pode ser reduzido e gerar carbonidretos de titânio, compostos estáveis com alto ponto de fusão e que podem precipitar em sólidos. Isso ocorre, por exemplo, nos minérios de ferro no depósito da Serra do Sapo, em Conceição do Mato Dentro, MG, que apresenta maior quantidade de titânio se comparado a outros depósitos de ferro no Brasil (TURRER *et al.*, 2014).

Além dessas características, a alta atividade fotocatalítica do TiO_2 se destaca e é apresentada em vários trabalhos científicos, atraindo a atenção para aplicações ambientais, como a eliminação e degradação de poluentes orgânicos em água, de efluentes residenciais e industriais (ZARRIN; HESHMATPOUR, 2018). A combinação de óxido de grafeno reduzido (RGO) e Cu_2O ao TiO_2 , por exemplo, degrada 95% do azul de metileno, sob influência de luz solar, em meio aquoso (ALMEIDA *et al.*, 2015).

O TiO_2 pode ser encontrado em três formas cristalinas: anatase, rutilo e brookita. A estrutura mais estável é o rutilo, com um sistema tetragonal, dureza de 6 a 6,5 e densidade específica de 4,23 a 5,5 g/cm^3 (DEER *et al.*, 2013 *apud* MORAES; SEER, 2018). A anatase é uma fase metaestável, apresenta-se como um produto cinético de sínteses brandas, menos densa do que o rutilo, e apresenta estrutura tetragonal (LEITE, 2012). A brookita apresenta um sistema ortorrômbico, com dureza de 5,5 a 6 na escala de Mohs e uma densidade específica de 4,08 e 4,18 g/cm^3 , com uma cor que varia de amarelo a marrom, preto ou vermelho amarronzado (MORAES; SEER, 2018).

2. 1. 2 Óxido de Nióbio V

O elemento químico nióbio (Nb) apresenta grande importância econômica para o país, que detém as maiores reservas e comercializa 90% do elemento no mundo (BRANCO, 2016). Suas propriedades, tais como alta condutividade térmica e elétrica, supercondutividade (SILVA; MEI, 2006 *apud* CERNIAK, 2011), resistência a corrosão (QUELHAS, 2007) e ser um metal hipoalergênico, permitem que o mesmo seja utilizado nas mais diferenciadas áreas, tais como próteses ortopédicas na medicina (AGUIAR, 2021), na construção civil (IBRAM, 2020), na indústria automobilística (CBMM, 2017 *apud* SEER; MORAES, 2018) e na indústria aeroespacial (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

O óxido de nióbio V (Nb_2O_5) apresenta uma acidez e uma certa estabilidade química, propriedades interessantes para aplicações em catálise heterogênea. Ele pode ser usado em matrizes de outros catalisadores, aumentando a vida útil, sua atividade e seletividade (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017). A interação metal-suporte também é uma importante característica dos óxidos de nióbio, que o fazem bons catalisadores (GUERRERO-PEREZ; BANARES, 2008 *apud* CHAGAS, 2019). Essa interação metal-suporte é uma migração que acontece de espécies reduzidas para a superfície metálica.

O Nb_2O_5 apresenta também atividade fotocatalítica. Ele interage com metais de transição e com outros óxidos e podem ser usados em reações de oxidação e degradação de moléculas orgânicas em meio aquoso e em reações de esterificação (BRUZIQUESI *et al.*, 2019).

2.2 Sistemas $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$

Composições obtidas a partir de combinações no sistema $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ têm atraído a atenção de vários pesquisadores (FALK *et al.*, 2018), tais como Iervolino *et al.* (2021), Sacco *et al.* (2019) e Griffith, Senyshyn e Grey (2017). Compostos binários ou ternários contendo esses óxidos e inserções de outros compostos, podem resultar em materiais com propriedades otimizadas em relação aos óxidos de partida individuais. O composto $\text{Pt-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, por exemplo, foi avaliado com uma ótima atividade fotocatalítica para dois processos, a mineralização e a fotodegradação. A platina (Pt) atua como uma ponte que melhora a propriedade fotocatalítica, atuando diretamente na separação elétron-buraco (SACCO *et al.*, 2019).

Compostos que envolvem a combinação de $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ apresentam propriedades interessantes para fotodegradação, característica já presente em ambos separadamente, mas melhorada nas novas composições. Os estudos de Zarrin e Heshmatpour (2018), apontam por exemplo que, o $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{RGO}$ (óxido de grafeno reduzido) apresenta uma atividade fotocatalítica consideravelmente maior do que outros compostos, como $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PANI}$ (Polianilina), $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e TiO_2 puro.

Sistemas com estes dois óxidos também podem ser usados para a produção de hidrogênio. Iervolino *et al.* (2021), estudaram diversos compostos com razões estequiométricas diferentes entre Ti:Nb com redução fotoquímica de platina para produzir hidrogênio a partir de uma solução com glicerol em luz UV. Os autores apontam que a adição da platina (Pt), melhora as propriedades físico-químicas e a atividade fotocatalítica dos compostos para produção de metano e hidrogênio, quando comparados aos TiO_2 e Nb_2O_5 puros, na presença de radiação UV.

Existem também pesquisas que apontam o uso desses compostos como ânodos para baterias de lítio. Nanopartículas de TiO_2 foram incorporados ao Nb_2O_5 , em nanofolhas ultrafinas, que apresentaram elevadas taxas e capacidade reversíveis, em relação aos TiO_2 - carbonaceous (LIU *et al.*, 2017). Takashima *et al.* (2015) utilizaram o $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, uma proporção estequiométrica de $2\text{TiO}_2\text{:}5\text{Nb}_2\text{O}_5$, também em ânodos de baterias de lítio, sintetizado por meio de tratamento a alta temperatura no ar e a vácuo. Nos testes realizados, o processo a vácuo gerou um material com melhores resultados e com potencial para um novo material em bateria de lítio, com perspectiva para aplicação em grande escala.

Griffith, Senyshyn e Grey (2017) estudaram pilhas envolvendo a combinação dos dois óxidos. Foi analisada a estrutura e as capacidades elétricas de um composto sintetizado, a saber $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, numa proporção de $1\text{TiO}_2\text{:}12\text{Nb}_2\text{O}_5$. Células eletroquímicas desta composição com lítio foram construídas e se mostraram um excelente substituto para carbonatos em células de lítio, usados como ânodos. Falk *et al.* (2018) sintetizaram compostos binários por rotas sol-gel, passando por um processo de calcinação formando xerogéis calcinados para a obtenção da composição TiNb_2O_7 com fase monoclinica $1\text{TiO}_2\text{:}1\text{Nb}_2\text{O}_5$.

2.3 Síntese por reação em estado sólido

Esse método trata-se de uma síntese em que as substâncias reagem no estado sólido, sem a necessidade de um meio líquido ou solvente. A síntese por estado sólido é influenciada por três fatores importantes. O primeiro é a temperatura, responsável por alterar a energia de ativação para que se forme o novo composto, pois as duas são exponencialmente proporcionais. O segundo fator, que diferencia as reações por estado sólido de reações sólido-líquido e sólido-gás, está relacionado ao contato e a natureza das espécies na reação. Logo, a forma como as substâncias terão o contato inicial e a extensão dessa interação, influencia grandemente o processo. Como último fator pode-se citar o tamanho das partículas e sua distribuição nos compostos sólidos. Intuitivamente, em um grupo, partículas menores são consumidas com maior rapidez (CABRELON; ZAUBERAS; BOSCHI, 2007), ou seja:

a velocidade da reação por unidade de volume está diretamente ligada ao raio das partículas individuais e, do ponto de vista físico, está associada aos parâmetros: área e energia superficial das partículas; velocidade de dissolução, sublimação, dissociação e reação química com outras espécies; e espessura da camada de produto formado durante o processo de reação, que influencia a velocidade de difusão através delas (CABRELON; ZAUBERAS; BOSCHI, 2007, p. 84).

Assim, a síntese por estado sólido depende da homogeneização, que visa aumentar os pontos de contato e através de um aumento da temperatura, induzir a difusão e a ocorrência da reação. Então, para a síntese, os compostos de partida são pesados de forma estequiométrica, moídos se necessário para obter grãos menores e aumentar a superfície de contato, misturados e levadas a um forno com controle de temperaturas microprocessadas para serem tratadas a altas temperaturas, sem chegar ao ponto de fusão dos mesmos, como feito por Ferreira (2020).

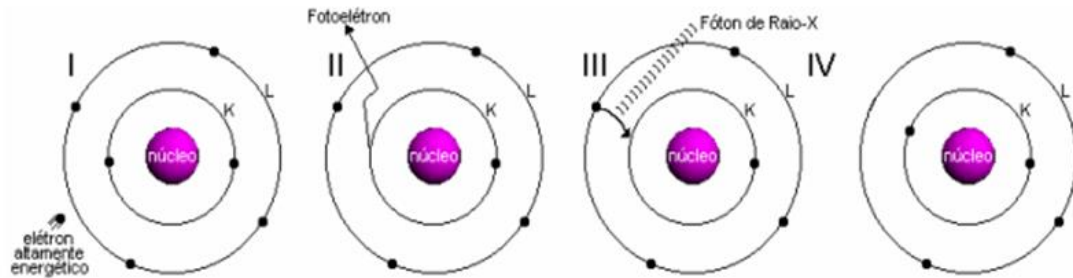
2.4 Técnicas de caracterização

2. 4. 1 Difração de raios X

Segundo Bleicher e Sasaki (2000), usando o fenômeno de difração de raios X (DRX), a estrutura de materiais, a nível atômico, é desvendada. Raios X são obtidos quando partículas com alta energia cinética são drasticamente desaceleradas. Um método muito utilizado, baseia-se em

fazer com que um elétron com alta energia, colida com um metal alvo, geralmente o cobre. A figura 01 mostra um esquema que pode contribuir para o entendimento do fenômeno a nível atômico.

Figura 01: A produção de Raios X a nível atômico.



Fonte: BLEICHER; SASAKI, p. 4, 2000.

A esquema na figura 01 mostra como são gerados os raios X, a partir da liberação de energia gerada pela colisão de elétrons. Quando:

esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de Raios X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas (BLEICHER; SASAKI, 2000, p. 4).

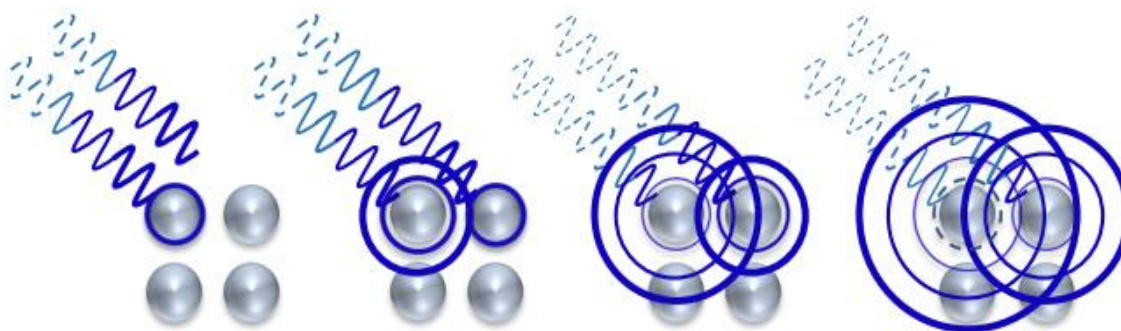
O espalhamento de raios X, causado por um elétron, e a difração gerada no composto cristalino analisado, dá uma ideia de como é a estrutura do material. Os cristais podem ser considerados arranjos atômicos, que apresentam uma estrutura dimensional que se repete, uma periodicidade tridimensional. Quando um feixe de raios X incide em um material cristalino, ele sofre difração, um espalhamento, como se fosse refletido por inúmeros planos imaginários que cortam o composto. A intensidade espalhada depende da distribuição dos átomos e de cada plano, e geram dados experimentais que mostram um padrão de difração (VENCATO, 1988).

A menor estrutura a se repetir dentro dessa estrutura tridimensional é chamada de célula unitária. Existem sete simetrias diferentes, que se diferenciam pelas posições das arestas e ângulo entre elas, a saber: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, hexagonal, triclínico e romboédrico (ÁVILA, 2019).

Os raios X são ondas eletromagnéticas que apresentam um comprimento de onda pequeno, entre 0,1 a 100 Å. Por sua vez, a difração “é um fenômeno que consiste no espalhamento coerente

resultante da interação entre as ondas de radiação eletromagnética (raios X) com os elétrons dos átomos de um determinado material (PEREIRA; SILVA, 2017, p. 10)” (figura 02). Quando aplicado em espécies cristalinas, este padrão de espalhamento dá importantes informações sobre a estrutura, permitindo determinar sua fase cristalina e seus parâmetros de rede (PEREIRA; SILVA, 2017).

Figura 02: Fenômeno de difração de raios X em um material cristalino.



Fonte: PEREIRA; DA SILVA, p. 9, 2017.

2.4.2 Espectroscopia UV/Vis/NIR de refletância difusa

A radiação eletromagnética que compreende a região ultravioleta (UV) é de 100-400 nm e, em seguida tem-se o visível (Vis), de 400-800 nm, e o NIR entre 800 e 2.400 nm. A absorção dessa radiação, que ocorre em íons, molécula e átomos, compreendem transições eletrônicas, onde os elétrons passam de um estado de baixa energia para outro de maior energia (MARTINHO, 1994).

A luz absorvida pelo meio depende do percurso óptico da radiação, da concentração e do próprio coeficiente de absorção molar da substância absorvente (SKOOG; WEST; HOLLER, 1992 *apud* MARTINHO, 1994). Tal medida experimental permite determinar e analisar diversos aspectos, sendo de grande importância para a química. Pode-se determinar sua pureza e também estudar a diferença de energia envolvida no momento dipolar da transição nos estados eletrônicos (MARTINHO, 1994).

De forma geral, a espectroscopia UV/Vis/NIR pode ser descrita pelo esquema ilustrado na figura 03. A fonte emite luz em determinados comprimentos de onda que, passando pelo monocromador, um dispositivo dispersante, seleciona um certo comprimento. Quando o feixe com

comprimento selecionado passa pela amostra, ocorre sua absorção e a fração não absorvida, é transmitida e medida no detector. Determina-se a concentração através de padrões estabelecidos (TERRA, 2020).

Figura 03: Espectroscopia UV/Vis/NIR Geral.



Fonte: TERRA, p. 17, 2020.

Quando a luz incide sobre o material, outros fenômenos ópticos podem acontecer e são complementares à absorção, como a dispersão, o espalhamento, a transmissão e em especial a reflexão. Esse último trata-se de um fenômeno em que, a luz, ao incidir em uma superfície polida, em um ângulo com a normal, retorna, de maneira que forme um ângulo igual. Em materiais finamente divididos e opacos, como os materiais policristalinos, existe uma interação da radiação com as partículas, antes da reflexão, que ocorre em várias direções. Os feixes dispersos em várias direções são detectados por uma esfera integradora na técnica denominada de espectroscopia de refletância difusa (SKOOG, 2002; SPRINGSTEEN, 1998 *apud* SOARES, 2008).

Utilizando os resultados obtidos na análise de refletância difusa, podemos calcular o *band gap* óptico do material, através dos métodos de Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK, 1931), usando o procedimento detalhado por Morales *et al.* (2007). O *band gap*, em tradução, intervalo de banda, acima da banda de valência e abaixo da banda de condução, é caracterizando como um buraco de energia (RABELO, 2008). Assim, o valor de *band gap* de um composto indica a energia que o elétron do material deve absorver para passar para a banda de condução.

2.4.3 Análise térmica

As análises térmicas foram definidas pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria, ICTAC, e por Mackenzie em 1979, como um grupo de técnicas que identificam uma propriedade física de uma amostra ou ainda de seus produtos enquanto a mesma é submetida a um programa de temperatura (MACKENZIE, 1979 *apud* DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Assim, a entendemos como um conjunto de técnicas, que visam observar uma propriedade específica, através da temperatura. A tabela 01 lista algumas dessas técnicas, bem como as propriedades medidas.

Tabela 01: Propriedades físicas medidas e técnicas relacionadas a Análises Térmicas.

Tecnica	Abreviatura	Propriedade	Usos
Análise Termogravimétrica	TGA	Massa	Decomposição
Termogravimetria Derivada	DTG	Massa	Desidratação Oxidação
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de Fases Reações
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Entalpia	Capacidade de calor Mudança de fase Reações Calorimetria
Análise Termomecânica	TMA	Deformação	Mudanças mecânicas Expansão
Análise Dinâmico-Mecânica	DMA	Propriedades mecânicas	Mudança de Fase Cura de polímero
Análise de Gás Envolvido	EGA	Gases	Decomposição Catalise e Reação de superfície
Termoptometria	-	Ótica	Mudança de fase Reação de superfície Mudança de coloração

Fonte: Adaptado de DENARI; CAVALHEIRO, 2012, p. 4.

Nesse trabalho para caracterização das amostras sintetizadas utilizou-se a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC). A TGA é uma técnica termoanalítica que, em função da temperatura, analisa a variação da massa de uma amostra. O equipamento responsável por essa técnica é formado principalmente pela termobalança, que permite a pesagem contínua da amostra ao se alterar a temperatura. Existem alguns fatores a serem levados em conta ao realizar a análise, pois esses podem interferir nos resultados, como a sensibilidade da balança, a razão de aquecimento do forno (fatores instrumentais), a quantidade e o seu empacotamento (fatores da amostra) (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

A DSC é uma técnica termoanalítica que monitora as variações da entalpia de uma amostra, tomando um material termicamente inerte como referência, sendo que ambas são submetidas em uma programação controlada de temperatura. Ela é muito confundida com a análise térmica diferencial (DTA), uma técnica que analisa constantemente duas amostras, determinando a diferença entre as suas temperaturas, enquanto ambas são aquecidas no forno, sendo uma delas a amostra de interesse e a outra uma amostra inerte. A principal diferença entre as duas são os dados obtidos no final. Enquanto a DSC mede as diferenças de energia, a DTA mede as diferenças na temperatura (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Foram sintetizadas nessa pesquisa, amostras de compostos binários no sistema $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ com as seguintes estequiometrias: $1\text{TiO}_2\text{:1Nb}_2\text{O}_5$ (TiNb_2O_7), $2\text{TiO}_2\text{:5Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$) e $1\text{TiO}_2\text{:12Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$), utilizando a técnica de síntese por reação no estado sólido. Todas as amostras sintetizadas foram analisadas por difração de raios X para determinação da estrutura cristalina. Nas amostras de composições $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, que apresentaram fase única, foram realizadas medidas de espectroscopia UV/Vis/NIR de refletância difusa e análise térmica TGA/DSC.

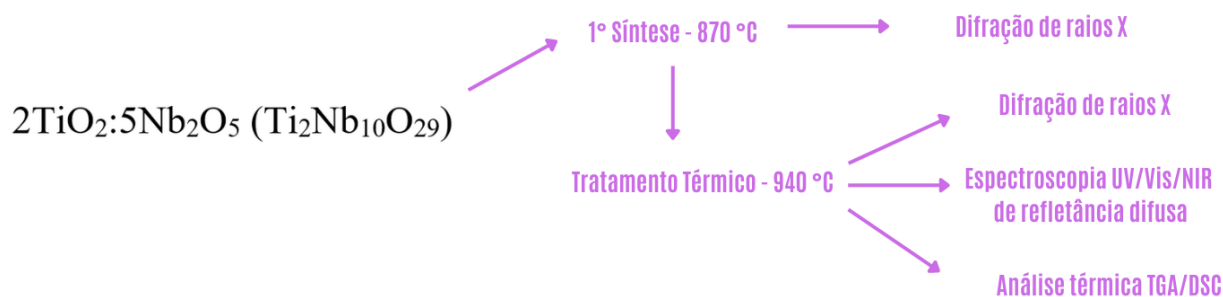
Par melhor entendimento, os esquemas nas Figuras 04, 05 e 06 resumem e mostram a sequência de síntese e análises realizadas para cada composição.

Figura 04: Fluxograma de síntese e caracterização para as amostras $1\text{TiO}_2\text{:1Nb}_2\text{O}_5$ (TiNb_2O_7).



Fonte: Autoria própria.

Figura 05: Fluxograma de síntese e caracterização para as amostras $2\text{TiO}_2\text{:5Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$).



Fonte: Autoria própria.

Figura 06: Fluxograma de síntese e caracterização para a amostra $1\text{TiO}_2:12\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$).



Fonte: Autoria própria.

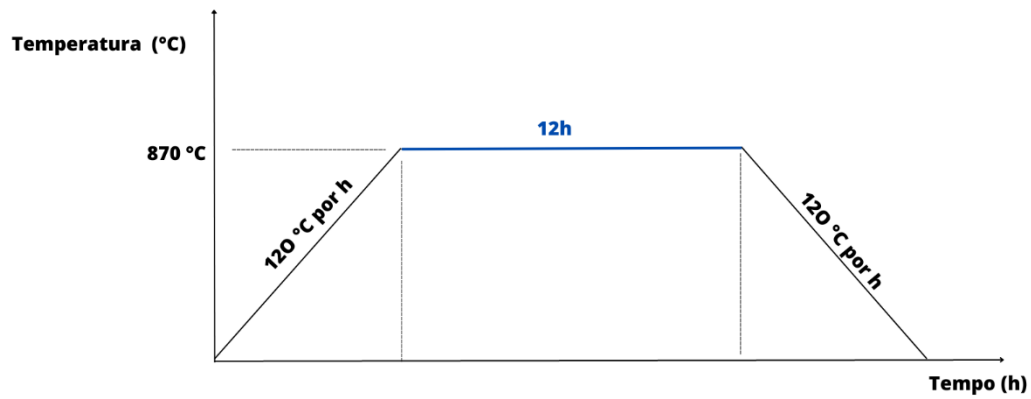
3.1. Síntese por reação no estado sólido

Para cada proporção estequiométrica, os óxidos foram pesados, moídos com ajuda de álcool isopropílico em almofariz de alumina e as misturas resultantes, dentro de um cadinho de platina, foram levadas a um forno com controle de temperaturas microprocessadas para serem tratadas a altas temperaturas (FERREIRA, 2020).

A síntese da composição $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ do trabalho de Takashima *et al* (2015) foi realizada a uma temperatura igual a 1100 °C durante 24h. No entanto, os laboratórios disponíveis na instituição onde o trabalho foi realizado, contam com um forno que suporta de forma segura uma temperatura de até 1000 °C . Diante disso e de acordo com o trabalho Ferreira *et al.* (2022), que sintetizou sistemas de óxidos em temperaturas mais baixas de forma eficiente, mesmos com temperaturas mais altas sendo encontradas na literatura, optou-se por usar temperaturas de 870 °C por 12h e posteriormente, 940 °C por 24h.

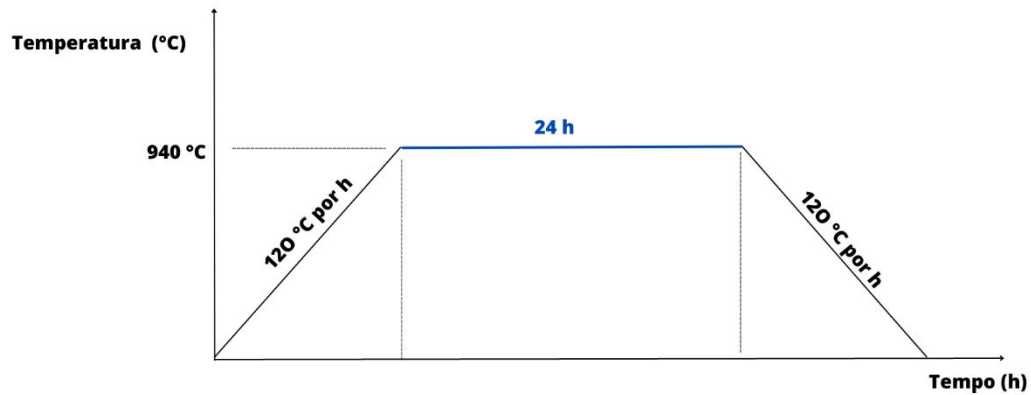
A composição $1\text{TiO}_2:1\text{Nb}_2\text{O}_5$ (TiNb_2O_7) foi sintetizada inicialmente a uma temperatura de 870 °C por 12h, seguindo o programa de temperatura esquematizado na figura 07. Em uma segunda síntese, um tratamento térmico na amostra resultante foi realizado a 940 °C por 24h, como mostrado na figura 08. A última amostra desta composição foi sintetizada, a partir dos óxidos de partida em uma temperatura de 940 °C durante 24h, como mostrado também na figura 08.

Figura 07: Programa de temperatura usado para sínteses a 870 °C.



Fonte: Autoria própria.

Figura 08: Programa de temperatura usado para sínteses a 940 °C.



Fonte: Autoria própria.

Uma primeira amostra de composição $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$) foi sintetizada a temperatura de 870 °C por 12h, seguindo esquema térmico da figura 07. Em um segundo momento a amostra resultante deste experimento passou por um tratamento térmico a uma temperatura de 940 °C durante 24h (figura 08). A composição $1\text{TiO}_2:12\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$), foi sintetizada uma única vez a temperatura de 870 °C por 12h seguindo o programa de temperatura apresentado na figura 07.

3.2. Caracterização

3.2.1 Difração de raios X

Todas as amostras sintetizadas neste trabalho foram submetidas a análise por difração de raios X para determinação da estrutura cristalina. Elas foram realizadas no Centro Regional Para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, CRTI. As medidas foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Discover, utilizando-se radiação monocromática de um tubo com ânodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, detector unidimensional Lynxeye, intervalo de 2θ de 10° a 70° , com passo angular de $0,02^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida. Os picos dos difratogramas resultantes foram indexados usando o Programa Powder-X (DONG, 1999).

3.2.2 Espectroscopia UV/Vis/NIR de refletância difusa

As amostras de composições $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ e $TiNb_{24}O_{62}$, que apresentaram fase única, foram analisadas por espectroscopia UV/Vis/NIR de refletância difusa. Tais medidas foram realizadas usando um Espectrofotômetro UV-VIS da marca Perkin Elmer, modelo Lambda WB1050, do Grupo de Física de Materiais do Instituto de Física, da Universidade Federal de Goiás. As amostras moídas foram analisadas sem preparo de pastilhas no intervalo de 1500 a 250nm. O sulfato de bário foi usado com referência.

3.2.3 Análises Térmicas

As propriedades térmicas das amostras de fase única de composição $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ e $TiNb_{24}O_{62}$ foram analisadas por TGA/DSC, no equipamento Shimadzu DTG-60H do CRTI. Utilizou-se razão de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, fluxo de gás oxigênio de $100\text{mL}/\text{min}$ como gás de reação e intervalos de temperatura de 25°C a 1200°C . A atmosfera oxidante, com a presença de oxigênio, foi utilizada para observar como os compostos iriam reagir, tal como possíveis reações exotérmicas que incluem oxidação no ar ou na presença de oxigênio (IONASHIRO, 2004).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

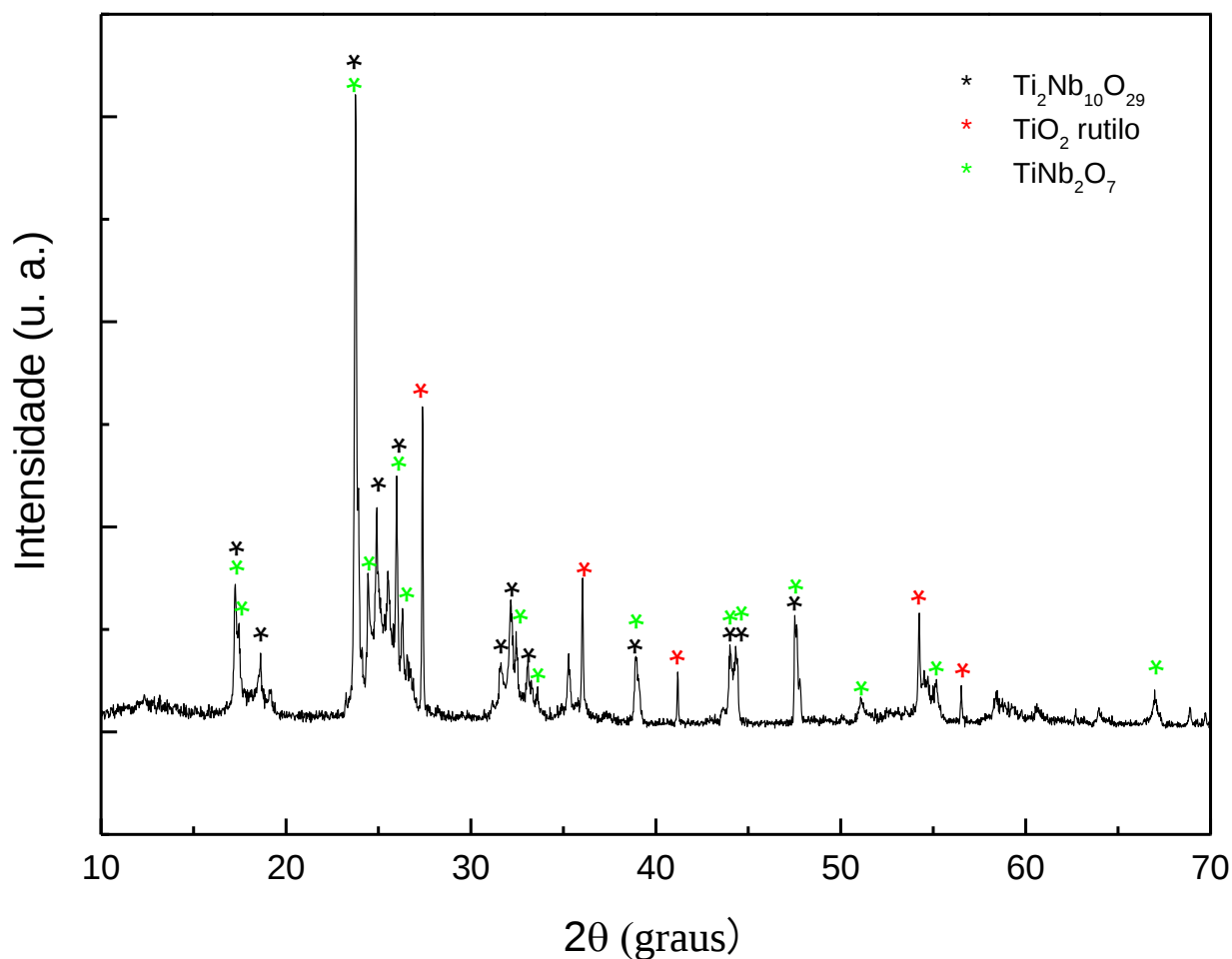
4.1 Difração de Raios X

As amostras obtidas das sínteses por reação no estado sólido com proporções estequiométricas $1\text{TiO}_2:1\text{Nb}_2\text{O}_5$, $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $1\text{TiO}_2:12\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram caracterizadas por difração de raios X pelo método do pó e os resultados destas medidas seguem apresentados a seguir.

4.1.1 $1\text{TiO}_2:1\text{Nb}_2\text{O}_5$ (TiNb_2O_7)

As medidas de DRX para a amostra obtida da proporção estequiométrica $1\text{TiO}_2:1\text{Nb}_2\text{O}_5$, sintetizada a uma temperatura de 870°C por 12 horas, apresentou o difratograma mostrado na figura 09. Os resultados evidenciam que a amostra não apresenta fase pura, mas sim, misturas de fases constituídas pela composição desejada, TiNb_2O_7 (ficha PDF 77-1374), com outras duas fases, o $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (ficha PDF 72-159) e TiO_2 Rutilo (ficha PDF 71-650). Essas conclusões foram obtidas a partir da comparação dos difratogramas de fase existentes nas fichas apresentadas, observando os picos existentes e que são característicos de cada composição. Asteriscos de cores diferentes, indicam as variadas fases presentes.

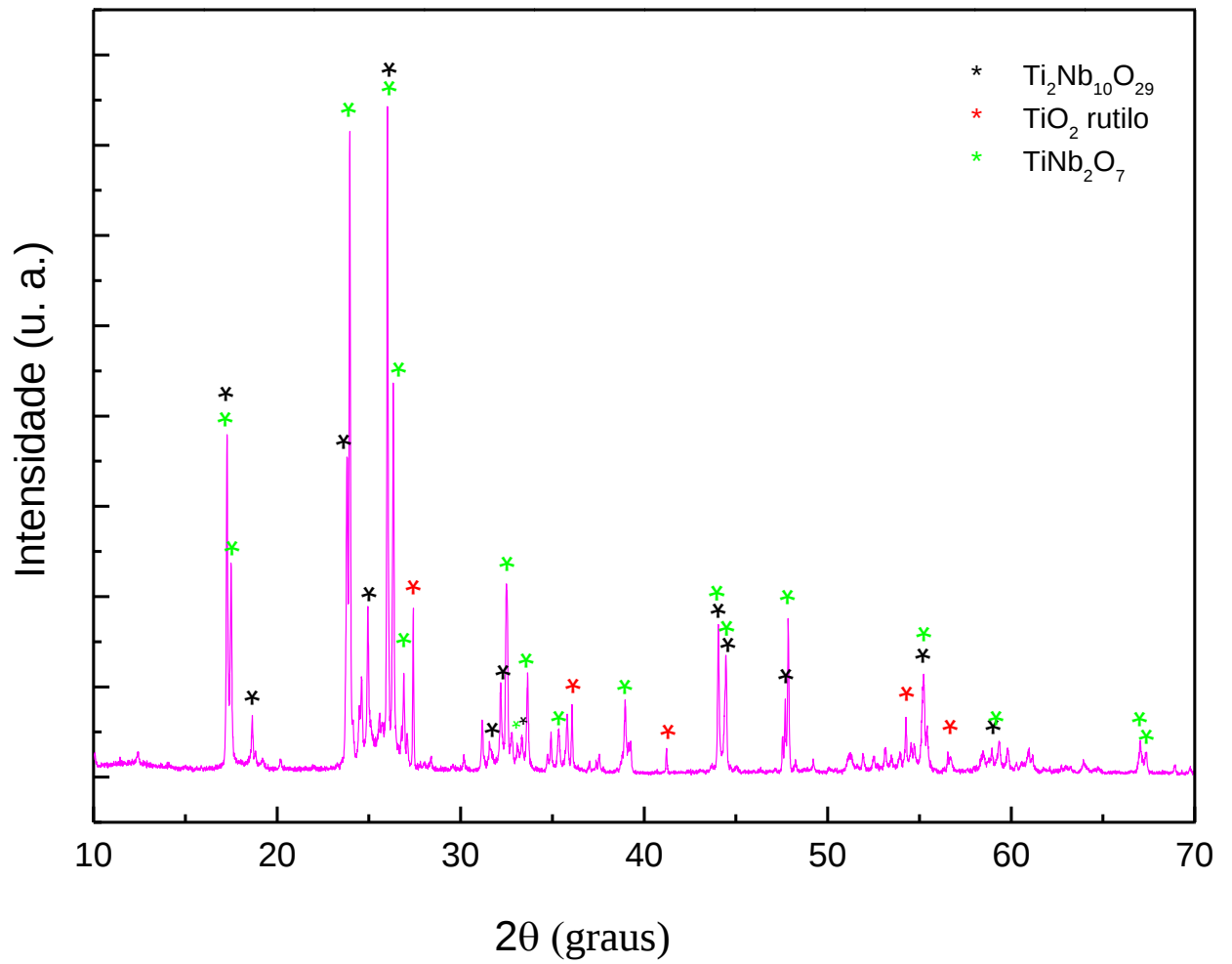
Figura 09: Difratoograma da amostra de $1\text{TiO}_2:1\text{Nb}_2\text{O}_5$ sintetizada a 870°C por 12h.



Fonte: Autoria própria.

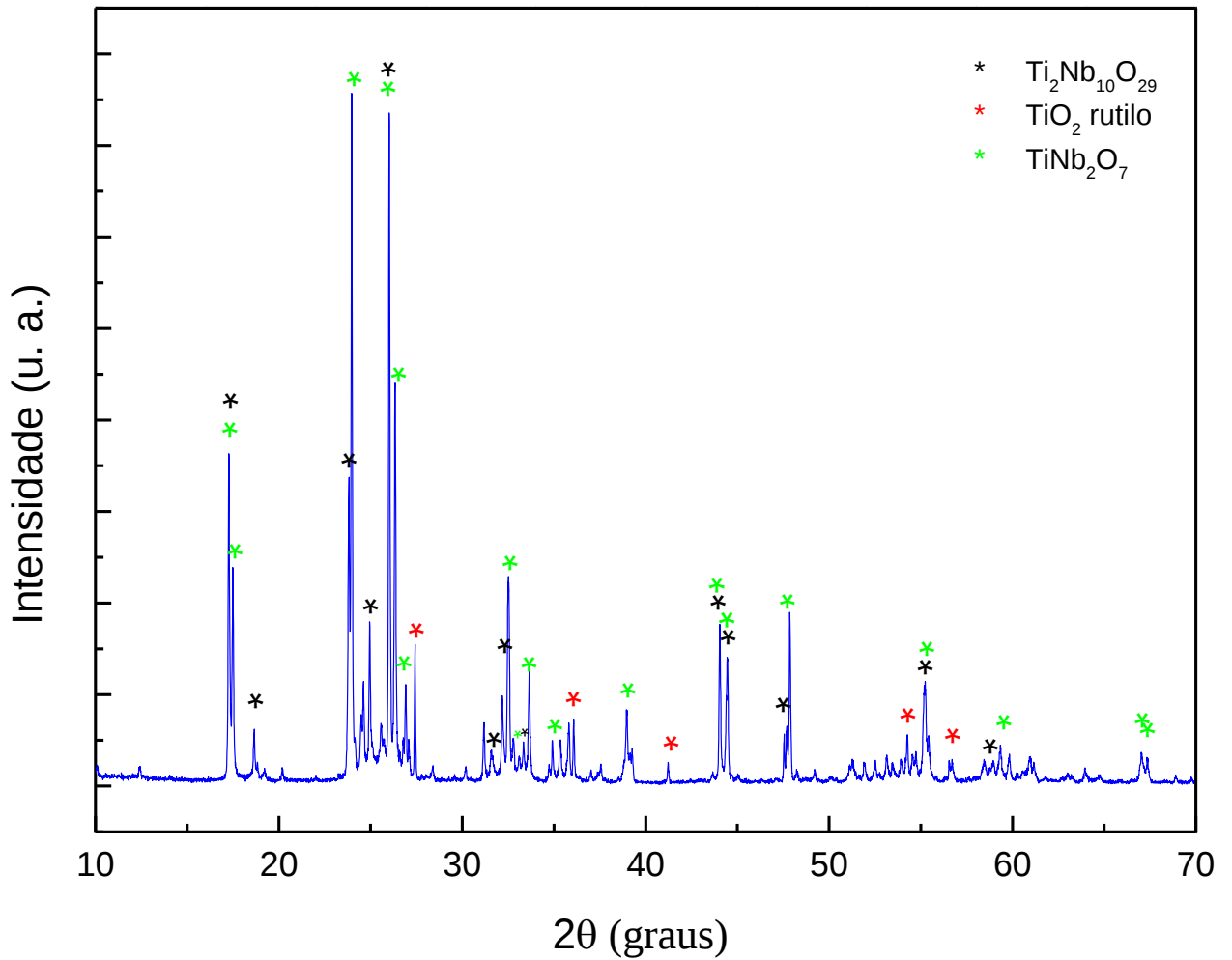
Em uma tentativa de eliminar as fases extras e completar a síntese, uma porção da amostra anterior foi tratada a 940°C por 24h e uma outra síntese foi iniciada dos óxidos de partida, nestas mesmas condições de temperatura. As figuras 10 e 11 apresentam os difratogramas das amostras resultantes destas duas sínteses, que mesmo diante do aumento da temperatura, apresentam a mesma mistura das fases obtida na tentativa de síntese a 870°C .

Figura 10: Difratoograma da amostra obtida após tratamento térmico a 940 °C por 24 da amostra produzida na 1ª síntese de composição $\text{TiO}_2\text{:1Nb}_2\text{O}_5$.



Fonte: Autoria própria.

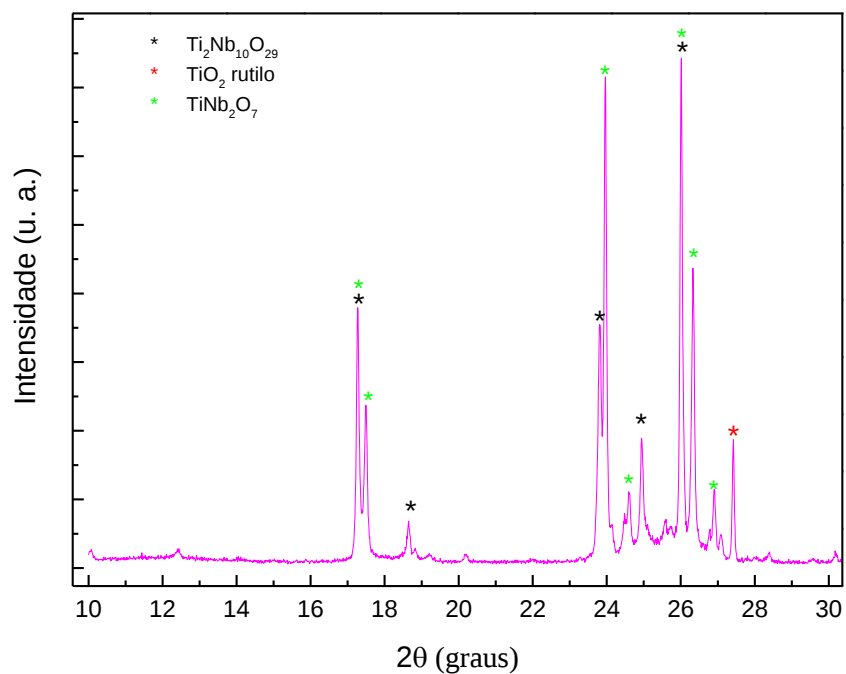
Figura 11: Difratoograma da amostra obtida da composição $\text{TiO}_2\text{:1Nb}_2\text{O}_5$ sintetizada a 940 °C por 24h.



Fonte: Autoria própria.

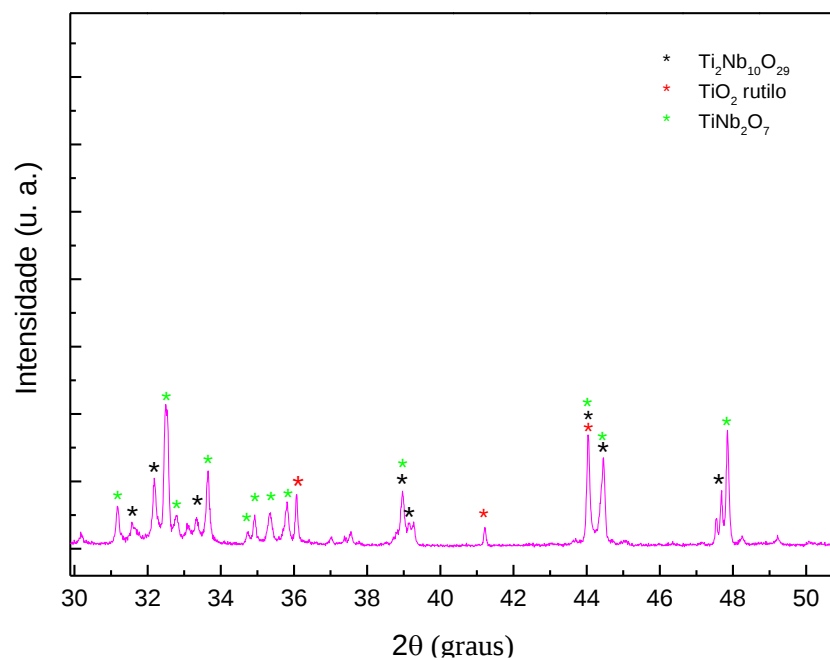
Para melhor visualização das fases presentes, na amostra submetida a tratamento térmico a 940 °C por 24h, realizou-se a ampliação em diferentes regiões 2θ , conforme mostrado nas figuras 12, 13 e 14.

Figura 12: Difratograma com ampliação da região 2θ entre 10 e 30 da amostra com tratamento térmico a 940 °C por 24h.



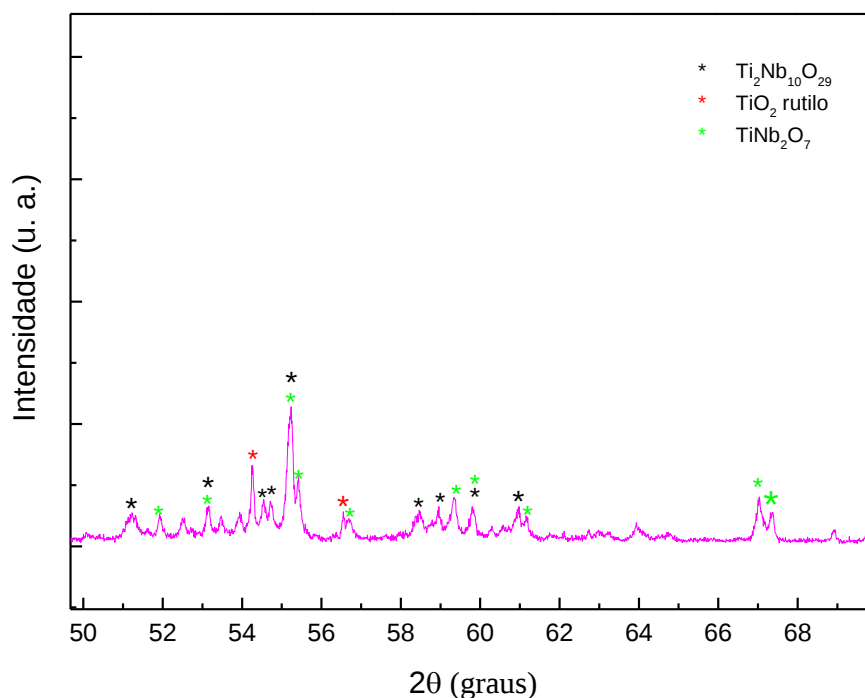
Fonte: Autoria própria.

Figura 13: Difratograma com ampliação da região 2θ entre 30 e 50 da amostra com tratamento térmico a 940 °C por 24h.



Fonte: Autoria própria.

Figura 14: Difratoograma com ampliação da região 2θ entre 50 e 70 da amostra com tratamento térmico a 940 °C por 24h.

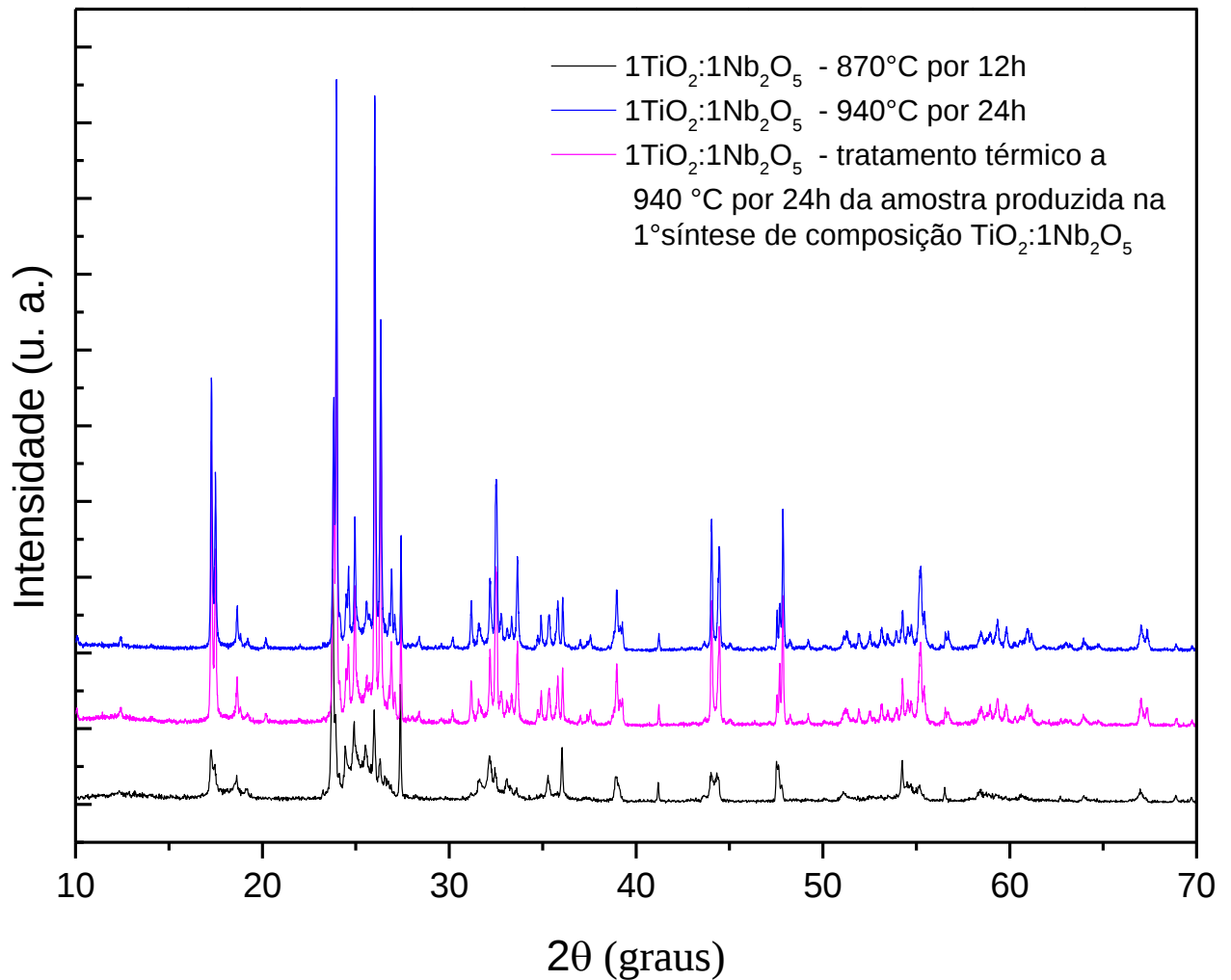


Fonte: Autoria própria.

A figura 15 mostra os difratogramas das três amostras obtidas das composições $\text{TiO}_2\text{:}1\text{Nb}_2\text{O}_5$ juntos, para fins de comparação. É possível observar que os picos nas posições 2θ coincidem para as três amostras sintetizadas, evidenciando que, mesmo usando programas de temperatura diferentes, as amostras resultantes apresentam misturas de fases.

Apesar das amostras tratadas a 940 °C possuírem picos mais estreitos e bem definidos nas posições 2θ , o que pode indicar maior cristalinidade, devido a maior temperatura de síntese utilizada, percebe-se que a temperatura não foi suficiente para finalizar a síntese e obter a fase única desejada, ao contrário, as amostras apresentam-se polifásicas, evidenciando as composições TiNb_2O_7 (ficha PDF 77-1374), $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (ficha PDF 72-159) e TiO_2 Rutilo (ficha PDF 71-650).

Figura 15: Difratogramas comparativos das três amostras obtidas na proporção estequiométrica $\text{TiO}_2\text{:1Nb}_2\text{O}_5$ sintetizadas em programas de temperaturas diferentes.



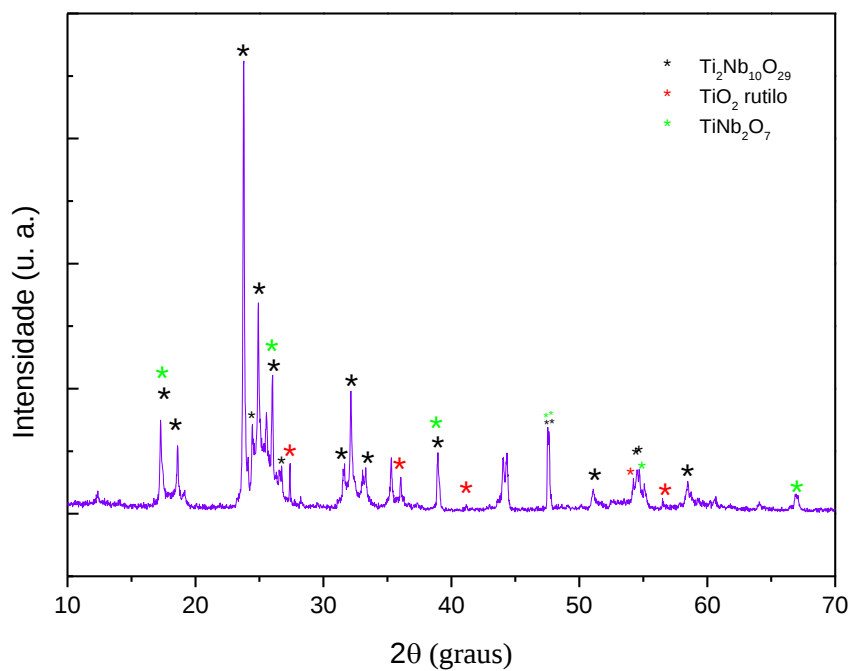
Fonte: Autoria própria.

4.1.2 $2\text{TiO}_2\text{:5Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$)

A figura 16 apresenta os resultados das medidas de difração de raios X para a síntese da relação estequiométrica $2\text{TiO}_2\text{:5Nb}_2\text{O}_5$, realizada a uma temperatura de 870 °C por 12h. A análise do difratograma mostra que essa síntese resultou em uma mistura de fases constituída pelas fases TiNb_2O_7 e o TiO_2 além da desejada. As figuras 17, 18 e 19 mostram uma ampliação do difratograma em regiões 2θ diferentes, para facilitar a visualização dos picos de TiNb_2O_7 , indicados por

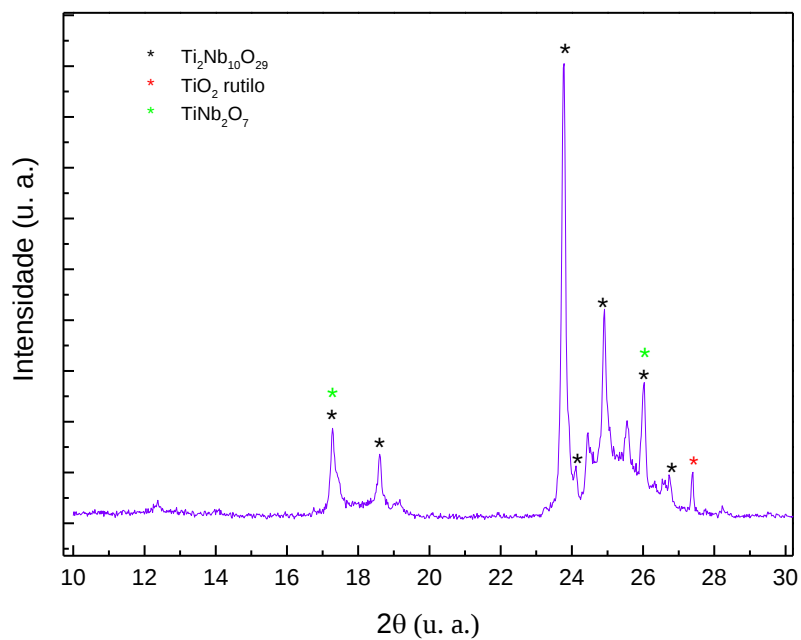
asteriscos verdes, TiO_2 indicados por asteriscos vermelhos e $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, indicados por asteriscos pretos.

Figura 16: Difratoograma da amostra obtida da composição $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ sintetizada a 870°C por 12h.



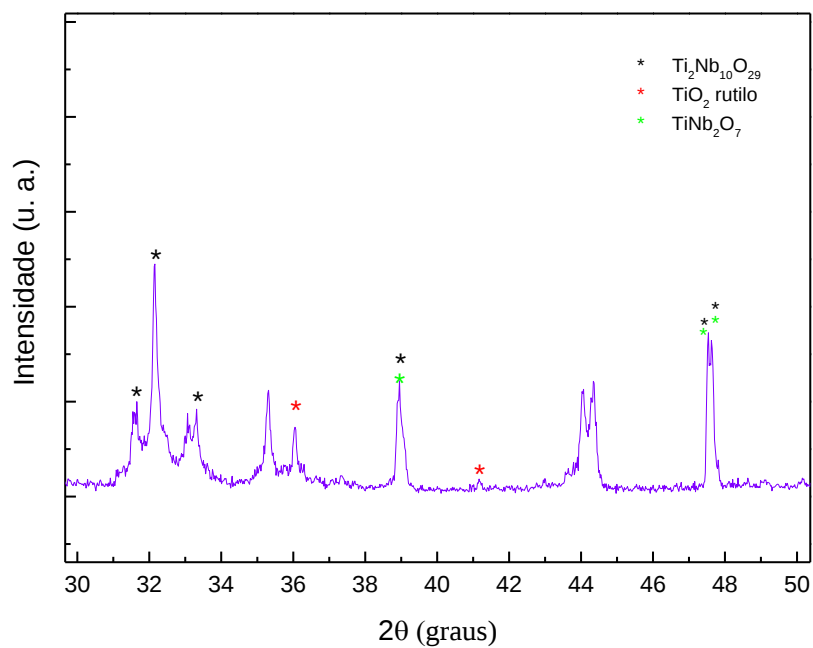
Fonte: Autoria própria.

Figura 17: Difratoograma com ampliação da região 2θ entre 10 e 30 da amostra $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ a 870°C por 12h.



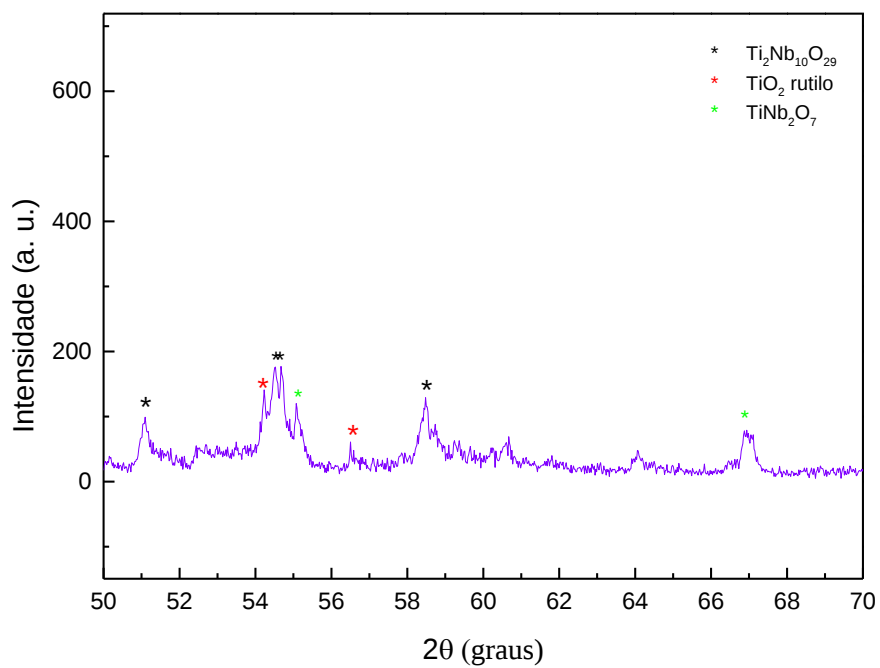
Fonte: Autoria própria.

Figura 18: Difratograma com ampliação da região 2θ entre 30 e 50 da amostra $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ a 870°C por 12h.



Fonte: Autoria própria.

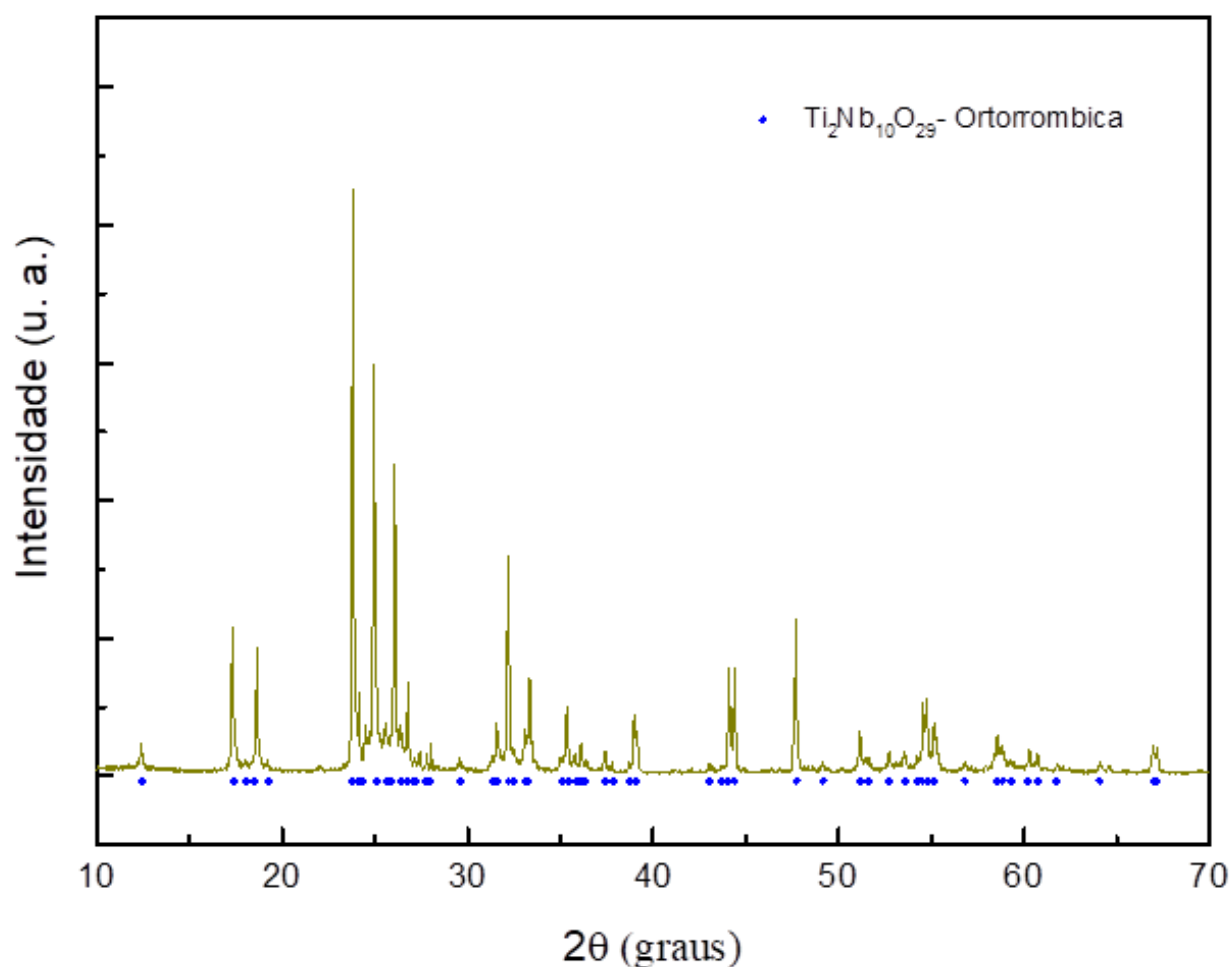
Figura 19: Difratograma com ampliação da região 2θ entre 50 e 70 da amostra $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ a 870°C por 12h.



Fonte: Autoria própria.

Na tentativa de completar a síntese para formação da fase desejada, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, uma porção da amostra sintetizada anteriormente foi levada para um tratamento térmico a 940°C por 24h. O difratograma da amostra resultante segue apresentado na figura 20. Observa-se que, diferentemente dos resultados obtidos para as amostras resultantes da síntese utilizando a proporção estequiométrica 1:1, o tratamento térmico realizado a uma maior temperatura se mostrou efetivo para finalizar a síntese quando se utiliza a relação estequiométrica 2:5, já que o difratograma indica a ocorrência de uma amostra monofásica de composição $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$. Essa fase foi indexada usando o Programa Powder X, como uma fase ortorrômbica com parâmetros de rede $a_0 = 28,310 \text{ \AA}$, $b_0 = 3,777 \text{ \AA}$, e $c_0 = 20,345 \text{ \AA}$ e os picos estão indicados em azul no difratograma da Figura 20.

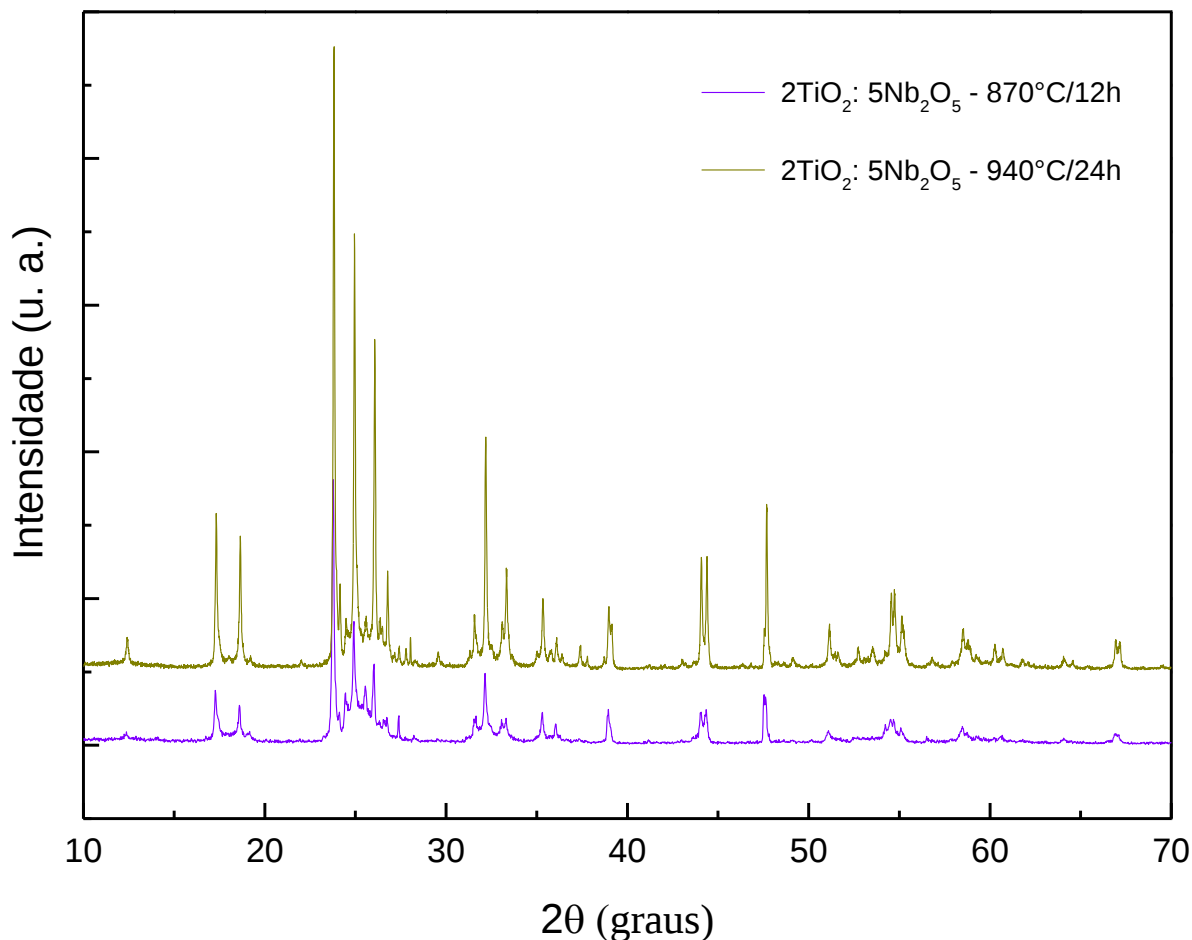
Figura 20: Difratograma da amostra $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ obtida a 940°C por 24h.



Fonte: Autoria própria.

A figura 21 mostra os difratogramas para as duas amostras da relação $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$, sintetizadas a 870°C e 940°C , para melhor visualização da evolução da síntese e completa formação da fase $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ no tratamento a altas temperaturas.

Figura 21: Difratogramas comparativos para as duas amostras da relação $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ sintetizadas em condições de temperaturas e tempos diferentes.



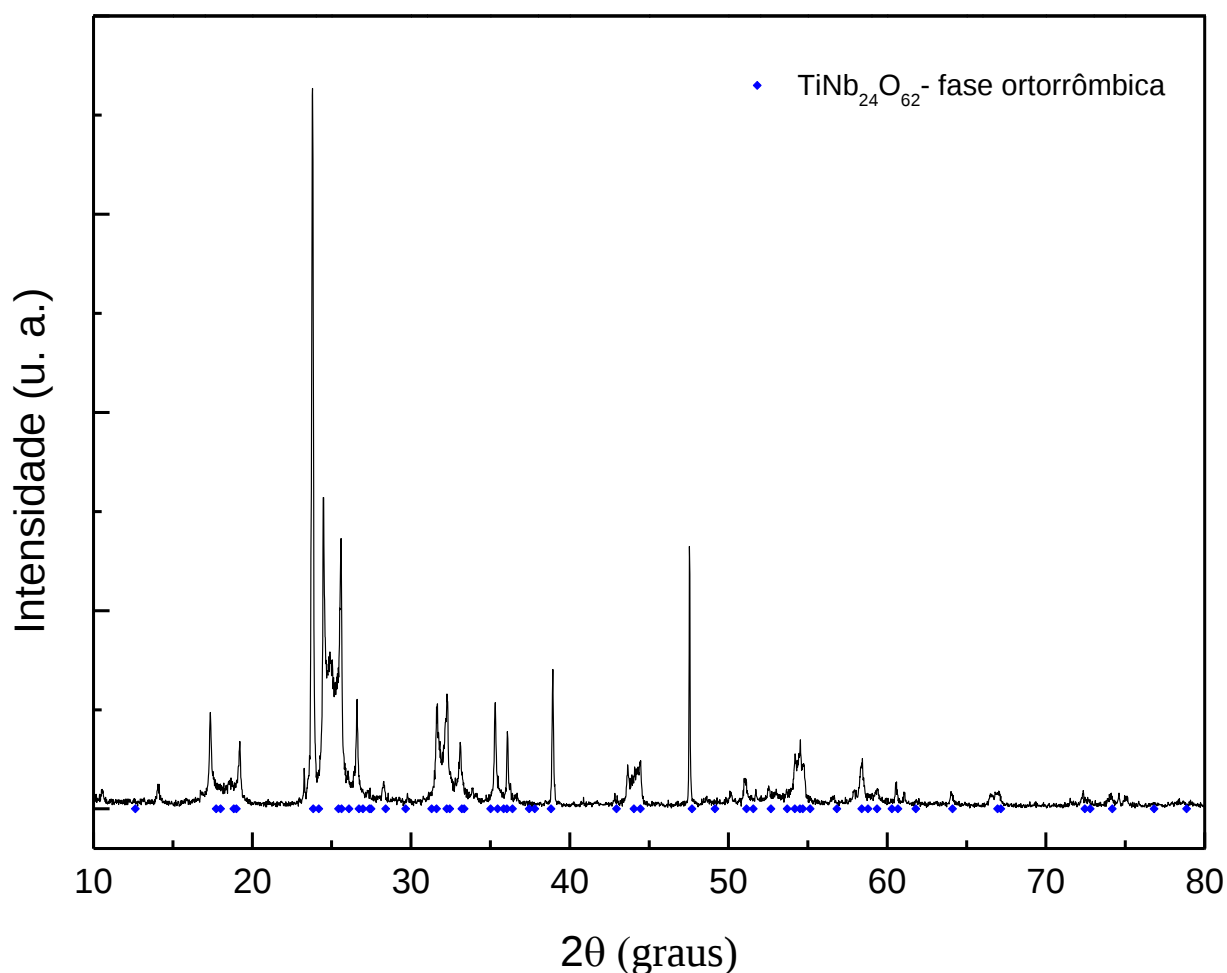
Fonte: Autoria própria.

4.1.3 $1\text{TiO}_2:12\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$)

A figura 22 mostra o difratograma da amostra obtida a partir da relação estequiométrica $1\text{TiO}_2:12\text{Nb}_2\text{O}_5$, sintetizada a 870°C por 12h. O resultado é uma monofase de composição $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, de estrutura ortorrômbica, com parâmetros de rede $a_0 = 29,780 \text{ \AA}$, $b_0 = 3,821 \text{ \AA}$, e $c_0 =$

21,120 Å, valores indexados pelo Programa Powder-X, representados pelos pontos azuis. Este resultado evidencia que, mesmo usando uma temperatura mais baixa (870 °C), síntese foi completada e a fase desejada, $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, foi obtida. Isso demonstra que composições com maior composição de Nb_2O_5 se sintetizaram mais facilmente, resultando na composição desejada com a temperatura mais baixa.

Figura 22: Difratograma da amostra obtida a partir da relação estequiométrica $1\text{TiO}_2:12\text{Nb}_2\text{O}_5$ tratada a 870 °C por 24h.



Fonte: Autoria própria.

Diante os resultados apresentados, verifica-se que, quanto maior a proporção do Nb_2O_5 na composição, com maior facilidade se obtém a fase desejada. Isso pode ser observado na impossibilidade de obtenção de uma monofase na proporção estequiométrica $1\text{TiO}_2:1\text{Nb}_2\text{O}_5$,

mesmo usando temperatura e tempo maiores para síntese, na obtenção da monofase $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, utilizando a proporção $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$, somente quando se adotou uma temperatura de 940°C por 24h e no sucesso de síntese da composição $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, utilizando a relação $1\text{TiO}_2:12\text{Nb}_2\text{O}_5$, mesmo empregando a temperatura e tempo menores de síntese, 870°C por 12h. Essa tendencia é corroborada pelo trabalho de Choi *et al.* (2017).

Medidas de espectroscopia UV/Vis/NIR de refletância difusa e análise térmica foram realizadas para as composições $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, uma vez que, somente essas fases puras foram obtidas.

4.2 Análise térmica TGA/DSC

O comportamento térmico das amostras monofásicas $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, foram analisadas por meio da análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) em uma faixa de temperatura de 0°C a 1200°C , e os resultados seguem apresentados abaixo.

4.2.1 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$

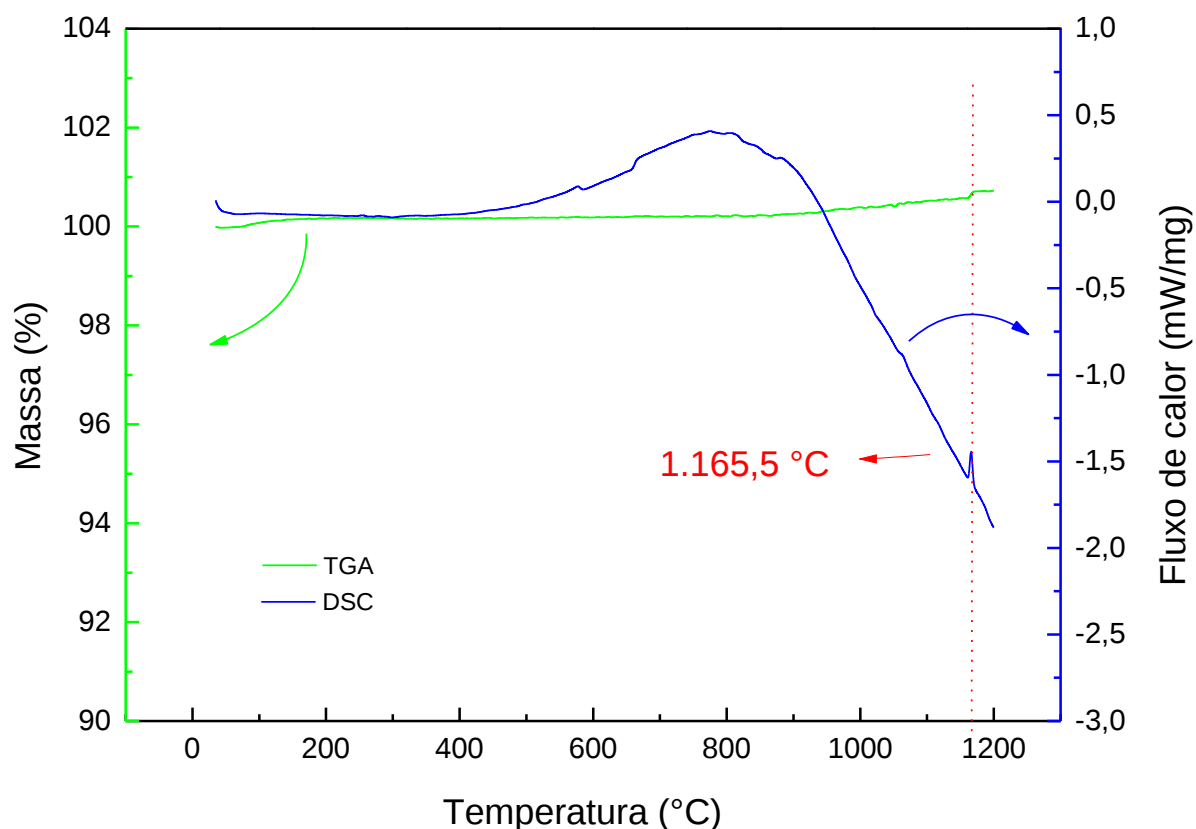
A figura 23 mostra os resultados TGA/DSC obtidos para a amostra $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$. Observa-se dois eventos térmicos nos termogramas DSC. Um primeiro, de comportamento complexo, corresponde a um processo exotérmico que ocorre sem perda de massa, conforme observado na curva termogravimétrica, com início em temperatura de aproximadamente 500°C . O segundo deles, também exotérmico, representado por um pico bem definido, em aproximadamente $1.165,5^\circ\text{C}$, acompanhado de um pequeno aumento de massa.

O primeiro evento térmico, pode estar relacionado a uma conformação e estabelecimento de uma posição de equilíbrio dos íons na estrutura cristalina ortorrômbica, que poderia estar tensionada devido aos métodos de obtenção da amostra a partir de altas temperaturas. O aumento gradual de temperatura geraria energia suficiente para reorganização das espécies dentro da estrutura ou, até mesmo a finalização de uma reação, de uma pequena parte da amostra ainda não sintetizada.

No segundo evento térmico exotérmico, em temperatura de $1.165,5^\circ\text{C}$ o pequeno aumento de massa pode indicar assimilação de oxigênio do meio. Uma possibilidade está relacionada a

reações de oxirredução dos metais Nb^{5+} e Ti^{4+} a altas temperaturas, como relatado no trabalho de Takashima *et al.* (2015).

Figura 23: Curvas de TGA e DSC da amostra $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$



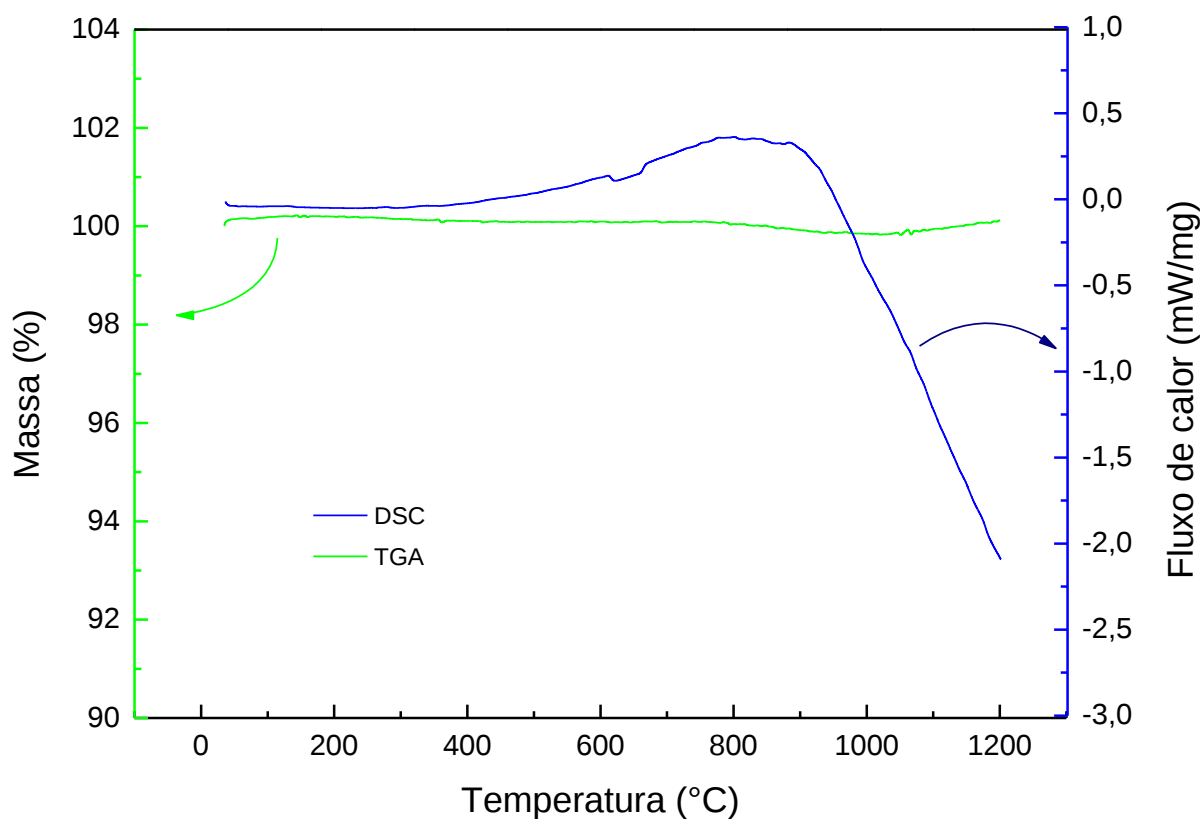
Fonte: Autoria própria.

4.2.2 $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$

Como pode ser observado na figura 24, as curvas TGA/DSC obtidas para a amostra $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ se assemelham bastante com as obtidas para a amostra $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, com exceção da ausência de um segundo pico exotérmico. Esse evento térmico em comum, pode ser explicado da mesma forma, estando muito provavelmente relacionado a um alcance das posições de equilíbrio dos íons na estrutura cristalina. A ausência do segundo pico pode indicar que os íons Nb, em maior concentração nesta composição, possuem maior resistência às reações de oxirredução, como apontado por Quelhas (2007), e mais ainda, que o segundo pico da amostra de composição

$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ pode ter relação exclusiva com reações de oxidação dos íons Ti com consequente assimilação de oxigênio.

Figura 24: Curvas de TGA e DSC da amostra $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$.

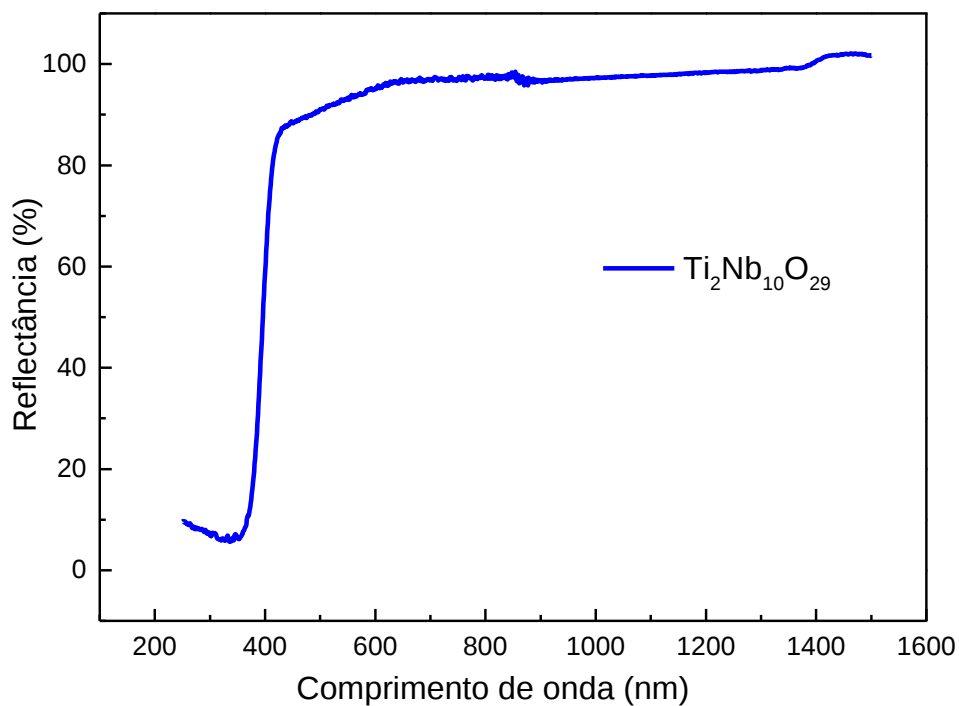


Fonte: Autoria própria.

4.3 Espectroscopia UV/Vis/NIR de refletância difusa.

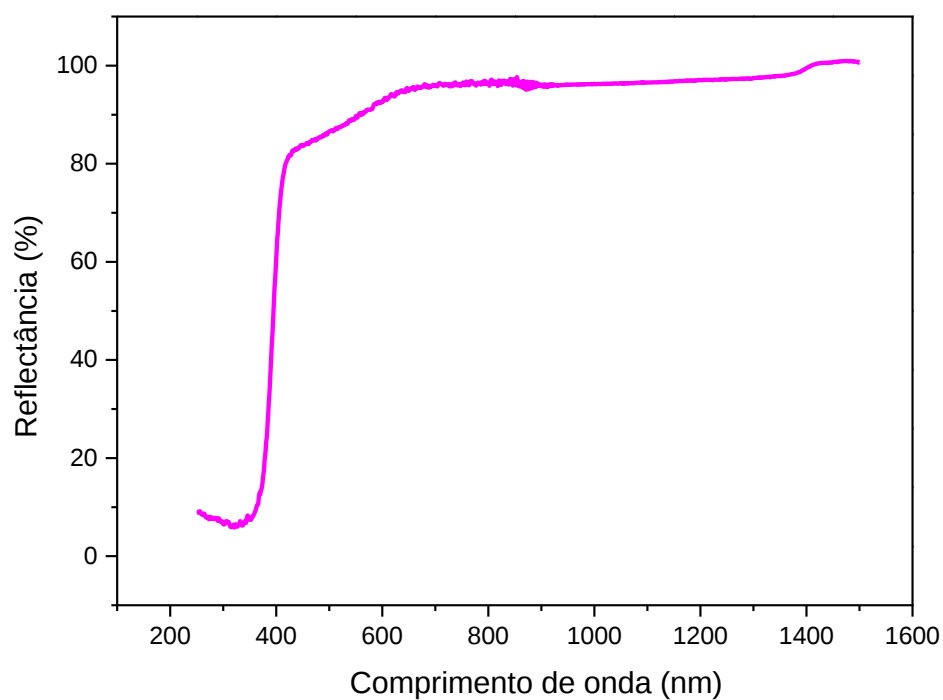
Os espectros de refletância difusa das amostras $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ estão apresentados nas figuras 25 e 26, respectivamente. Observa-se uma alta refletância, acima de 80%, nas regiões UV/Vis para ambas as amostras.

Figura 25: Espectro de refletância difusa na região UV/Vis/NIR para a composição $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$.



Fonte: Autoria própria.

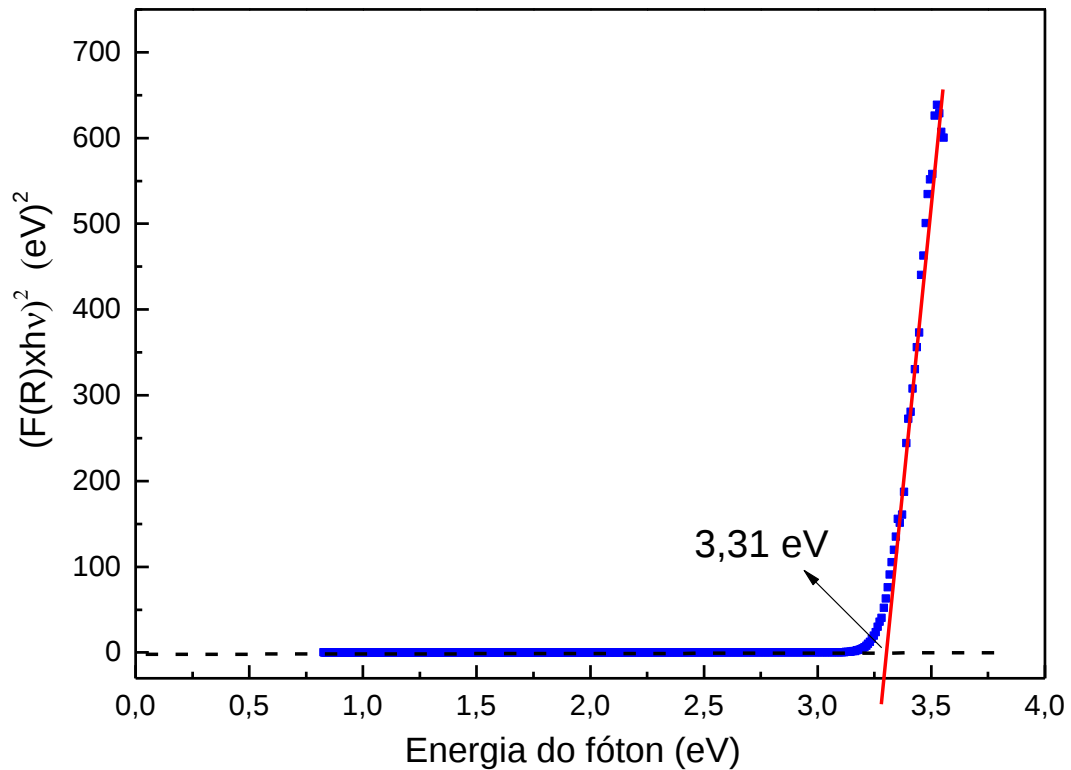
Figura 26: Espectro de refletância difusa na região UV/Vis/NIR para a composição $\text{Tib}_{24}\text{O}_{62}$.



Fonte: Autoria própria.

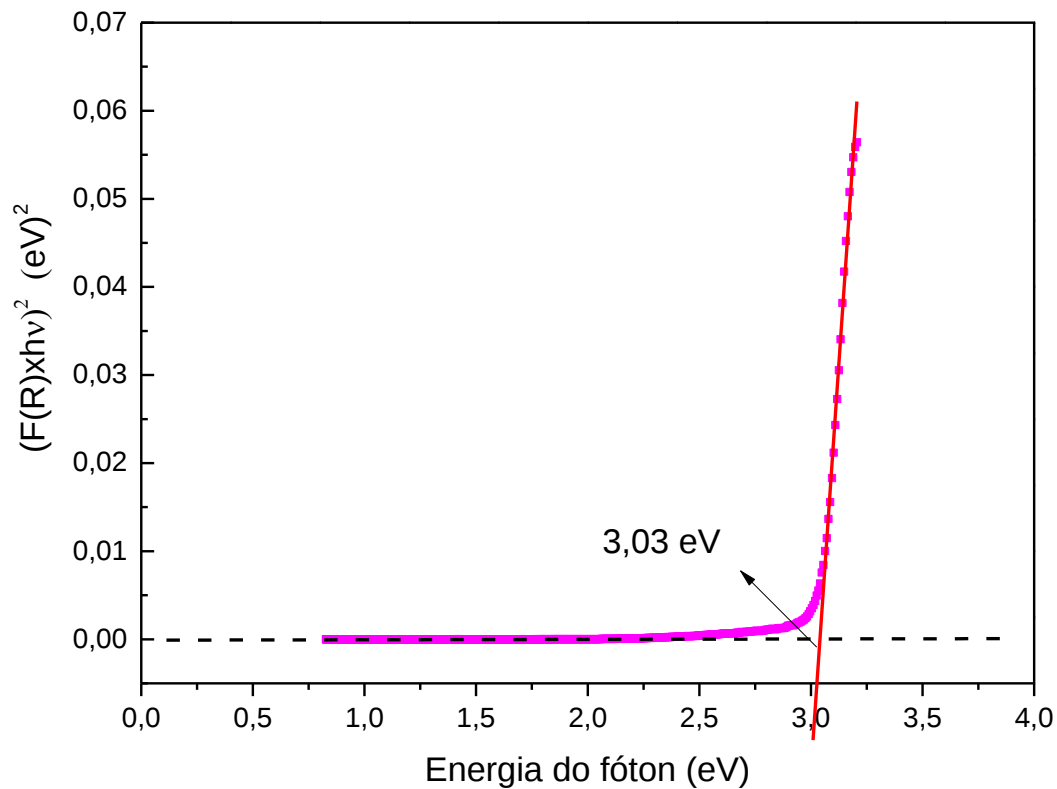
Os resultados obtidos nas medidas de refletância difusa foram utilizados para determinação do *band gap* óptico através dos métodos de Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK, 1931), usando o procedimento detalhado por Morales *et al.* (2007). O modelo para transição direta foi o que melhor ajustou a curva. Os valores de *band gap* de 3,31 e 3,03 eV, para as composições $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, respectivamente, foram estimados através da extrapolação da curva exponencial até o eixo x, como pode ser visto nos gráficos das figuras 27 e 28.

Figura 27: Gráfico de $(F(R) \times hv)^2$ versus energia do fóton para determinação do *band gap* direto da composição $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$).



Fonte: Autoria própria.

Figura 28: Gráfico de $(F(R) \times h\nu)^2$ versus energia do fóton para determinação do *band gap* direto da composição $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$.



Fonte: Autoria própria.

O valor para a composição $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ se mostra interessante, para aplicação em fotocatálise, especialmente quando comparado ao valor do *band gap* do TiO_2 anatase, de 3,2 eV, largamente utilizado como fotocatalisador (ROCHA, 2017). O menor valor possibilita a ativação do semicondutor por fótons de energia menor, aproveitando melhor o espectro solar.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de síntese por reação no estado sólido se mostrou efetivo para obtenção de duas, das três composições investigadas. Uma fase única foi obtida para as composições $2\text{TiO}_2:5\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti}_{12}\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$) e $1\text{TiO}_2:12\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$). A segunda composição foi sintetizada a uma temperatura de 870 °C durante 12 horas, enquanto a primeira precisou de um tratamento a uma temperatura maior a 940 °C durante 24 horas. Ambas as amostras foram identificadas com fase ortorrômbica com parâmetros de rede iguais a $a = 28,310 \text{ \AA}$, $b = 3,777 \text{ \AA}$ e $c = 20,345 \text{ \AA}$ para o $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e $a = 29,780 \text{ \AA}$, $b = 3,821 \text{ \AA}$ e $c = 21,120 \text{ \AA}$ para o $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$. A composição pura relativa à proporção estequiométrica $1\text{TiO}_2:1\text{Nb}_2\text{O}_5$ (TiNb_2O_7) não foi sintetizada de forma monofásica, em nenhuma das temperaturas estudadas. Pode-se notar uma tendência de maior facilidade na síntese das amostras que apresentam uma maior proporção de Nb_2O_5 na estequiometria molar, como também é apontado por Choi *et al.* (2017).

Os resultados das medidas de análise térmica TGA/DSG na faixa de 0 °C a 1200 °C, apontaram dois eventos térmicos exotérmicos para a amostra $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e somente uma para $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$. O evento em comum às duas composições, ocorreu sem variação de massa, e está muito possivelmente relacionado à relaxação da rede cristalina que estava tensionada devido aos métodos de obtenção das amostras a altas temperaturas. O segundo evento térmico, observado somente para a amostra $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, pode estar relacionado a oxidação dos íons titânio com decorrente assimilação de oxigênio pela estrutura cristalina.

De acordo com a pesquisa bibliográfica realizada pelo autor, os valores de *band gap* para essas composições não tinham sido relatados em trabalhos anteriores. As medidas de espectroscopia UV/VIS por reflectância difusa realizadas neste trabalho indicaram valores de *band gap* de 3,31 e 3,03 eV para as amostras $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ respectivamente. Estes resultados apontam que os materiais apresentam potencial para aplicações em fotocatalise, especialmente a segunda composição que apresentou valor mais baixo, otimizando a sua ativação por fótons de menor energia, com possibilidade de melhor aproveitamento do espectro solar.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, J. Nióbio na saúde: entenda como esse elemento é importante para salvar vidas. **Click Petróleo e Gás**. 2021. Disponível em: <https://clickpetroleoegas.com.br/niobio-na-saude-entenda-como-esse-elemento-e-importante-para-salvar-vidas/>. Acesso em 24 de novembro de 2021.

ALMEIDA, B. M.; MELO JR, M. A.; BETTINI, J.; BENEDETTI, J. E.; NOGUEIRA, A. F. A novel nanocomposite based on $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ /reduced graphene oxide with enhanced solar-light-driven photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 419-431, 2015.

ÁVILA, N. V. de. **Ciência dos materiais**. Volume único / Nadja Valéria Vasconcellos de Ávila. Rio de Janeiro: Fundação Cecierj, 268f. 2019.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios-x em cristais. **Universidade Federal do Ceará**, p. 1-20, 2000. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>. Acesso em 06 de julho de 2023.

BRANCO, P. M. Nióbio brasileiro. SGB Serviço Geológico do Brasil CPRM. 2016. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/CPRM-Divulga/Canal-Escola/Niobio-Brasileiro-2616.html>. Acesso em 06 de março de 2022.

BRUZIQUESI, C. G. O.; BALENA, J. G.; PEREIRA, M. C.; SILVA, A. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil. **Química Nova**. v. 42, No. 10, 1184 - 1188, 2019.

CABRELON, M. D.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO_4 via reação em estado sólido. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 83-88, 2007.

CERNIAK, S. N. **Estudo e desenvolvimento de um capacitor eletrolítico de nióbio**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

CHAGAS, P. **Versatilidade de compostos a base de nióbio: aplicação em oxidação de glicerina residual, em terapia fotodinâmica e formação de nanogéis**. 138f. 2019. Tese (Doutorado em Ciência) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

CHOI, S. H.; ALI, B.; CHOI, K. S.; HYUN, S. K.; SIM, J. J.; CHOI, W. J.; JOO, W.; LIM, J. H.; LEE, T. H.; KIM, T. S.; PARK, K. T. **Reaction Kinetics and Morphological Study of TiNb_2O_7 Synthesized by Solid-State Reaction**. Arch. Metall. Mater. 62, 2B, 1051-1056, 2017.

COUTINHO, É. **Óxidos**. Caderno de aulas de química aos educandos. Química Inorgânica, IF Sul – Campus Pelotas. 2003. Disponível em <http://www2.pelotas.ifsul.edu.br/quimica/oxides.pdf>. Acesso em 04 de julho de 2023.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. **São Carlos: IQSC**, 40 p., 2012.

DONG, C. PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction dataprocessing. **Journal applied crystallography**, v.32, p.838, 1999.

FALK, G. S. **Síntese e processamento de pentóxido de nióbio e óxidos mistos de nióbio e titânio nanoparticulados e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. 2017. Tese (Doutorado) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

FALK, G. S.; BORLAF, M.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; RODRIGUES NETO, J. B.; MORENO, R. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiNb_2O_7 obtained by a colloidal sol-gel route. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 7122-7127, 2018.

FANG, D.; HUANG, K.; LIU, S.; HUANG, J. Fabrication and photoluminiscent properties of titanium oxide nanotube arrays. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 1059-1064, 2008.

FERNANDES, M. C. S.; MORELLI, M. R. Desenvolvimento de arcabouços de óxido de titânio e Biosilicato® para regeneração óssea. **Cerâmica**, v. 63, n. 366, p. 263-270, 2017.

FERREIRA, K. D.; MAIA, L. J. Q.; GASPAROTTO, G.; CARVALHO, J. F. Synthesis and optical properties of the crystalline phase Tb_2TeO_6 . *Solid State Sciences* 134, 107054, .2022

FERREIRA, K. D. **Estudo de Fases Cristalinas Com Composições Tb_2TeO_6 , $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13+\delta}$ ($\delta = 0$ ou 2), $\text{Bi}_{6-x}\text{Tb}_x\text{Te}_2\text{O}_{13+\delta}$ e $\text{Bi}_6\text{Te}_{2-y}\text{R}_y\text{O}_{13+\delta}$ ($\text{R} = \text{Ti}^{+4}$, Ce^{+4} e Si^{+4})**. 97F. 2020. Tese (Doutorado) Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2020.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37, 1972.

GRIFFITH, K. J.; SENYSHYN, A.; GREY, C. P. Structural stability from crystallographic shear in $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ phases: Cation ordering and lithiation behavior of $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$. **Inorganic chemistry**, v. 56, n. 7, p. 4002-4010, 2017.

IBRAM. As curiosidades sobre o nióbio. **Instituto Brasileiro de Mineração**. 2020. Disponível em: <https://ibram.org.br/noticia/as-curiosidades-sobre-o-niobio/>. Acesso em 24 de março de 2020.

IERVOLINO, G.; VAIANO, V.; MURCIA, J. J.; LARA, A. E.HERNÁNDEZ, J. S.; ROJAS, H.; NAVÍO, J. A.; HIDALGO, M. C. Photocatalytic production of hydrogen and methane from glycerol reforming over $\text{Pt/TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 78, p. 38678-38691, 2021.

IONASHIRO, M. Giolito. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. Giz Editorial. Araraquara, 2004. Disponível em: https://www.academia.edu/38090089/Livro_Giolito. Acesso em 05 de julho de 2023.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. Zeitschrift für Technische Physik. V. 12, p. 593-601, 1931.

LEITE, M. M. **Síntese e caracterização de diferentes óxidos de titânio por meio de rotas verdes**. 2012. 164 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

LIU, Y.; LIN, L.; ZHANG, W.; WEI, M. Heterogeneous TiO_2 - Nb_2O_5 composite as a high-performance anode for lithium-ion batteries. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-9, 2017.

MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de absorção no Ultravioleta e Visível. **Bol. da Soc. Port. Química**, v. 52, n. 3, p. 44-46, 1994.

MORAES, L. C.; SEER, H. J. Titânio. Recursos Minerais de Minas Gerais – RMMG. Recursos Minerais de Minas Gerais *On Line*: **Síntese do conhecimento sobre as riquezas minerais, história geológica, e meio ambiente e mineração de Minas Gerais**. PEDROSA-SOARES, A. C.; VOLL, E.; CUNHA, E. C. (coordenadores). Belo Horizonte, Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE) - 2018.

MORALES, A.E., MORA, E. S., PAL, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanstructures, *Revista Mexicana de Física*. V. S53, p. 8-22 2007.

OLIVEIRA, A. C. de; DE OLIVEIRA, M. F. G.; DA SILVA, D. A.; OLIVEIRA, R. M.; RIVA, R. Cordões de solda de nióbio tratados termicamente via implantação iônica por imersão em plasma. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 14, n. 1, p. 61-68, São Paulo, 2017. Disponível em: <https://tecnologiammm.com.br/article/10.4322/2176-1523.1057/pdf/tmm-14-1-61.pdf>. Acesso em 18 de novembro de 2021.

PEREIRA, L. G. G.; SILVA, L. B. S. da. Difração de Raios X. Física Experimental IV. **USP edisciplinas**. 2017. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/course/view.php?id=53848>.

PRADO, A.; FARIAS, R. F. Introdução à Química de Materiais dos Compostos Inorgânicos. **Química dos Materiais**, v. 5, n. 1 e 2, Ensino em Materiais 01, págs. 89-108.

QUELHAS, K. A. S. **Estudo da corrosão do nióbio em meio metanólico**. 105f. 2007. Tese (Doutorado) Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

RABELO, A. C. **Filmes finos de Compostos Semicondutores: Preparação de CdS e da Junção Cu_{2-x}Se /MEH-PPV**. 89f. 2008. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química. Uberlândia, 2008.

ROCHA, I. C. L. **Síntese solvotérmica de TiO₂ e análise da atividade fotocatalítica**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química. Porto Alegre, 2017.

SACCO, O.; MURCIA, J. J.; LARA, A. E.; HERNÁNDEZ-LAVERDE, M.; ROJAS, H.; NAVÍO, J. A.; HIDALGO, M. C.; VAIANO, V. Pt–TiO₂–Nb₂O₅ heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 107, p. 104839, 2020.

SEER, H. J.; DE MORAES, L. C. Nióbio. **Recursos Minerais de Minas Gerais**. 2018. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/niobio/>. Acesso em 21 de novembro de 2021.

SOARES, A. R. **Extração em fase sólida de níquel em amostras aquosas e determinação por espectroscopia de refletância difusa**. 2008. Dissertação (*Magister Scientiae*) - Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 2008.

STURT, R. M. **Catalisadores baseados em óxido de nióbio e suas aplicações em reações da cadeia de combustíveis**. 2019. 117f. Tese (Doutorado) - Ciências - Química, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2019.

TAKASHIMA, T.; TOJO, T.; INADA, R.; SAKURAI, Y. Characterization of mixed titanium–niobium oxide Ti₂Nb₁₀O₂₉ annealed in vacuum as anode material for lithium-ion battery. **Journal of Power Sources**, v. 276, p. 113-119, 2015.

TERRA, L. A. **UV-Vis e Fluorescência: teoria e aplicações**. 28 out. 2020. Apresentação do Power Point. Disponível em: https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/516/o/UFCAT-UV-Vis_e_Fluoresc%C3%A2ncia__teoria_e_aplica%C3%A7%C3%B5es.pdf. Acesso em 05 de julho de 2023.

TURRER, H. D. G.; MENEZES, K. B.; MAGALHÃES, C. R.; GONZAGA, F. H. P.; SILVA, J. C.; ALMEIDA, J. A.; NASCIMENTO, C. M. Comportamento e efeito do titânio durante o processamento de um minério de ferro/TiO₂ Behaviour and effect in the iron ore processing. **HOLOS**, v. 30, n. 3, p. 203 - 211, 2014.

VENCATO, I. Estruturas cristalinas por difração de Raios X. Departamento de Física – UFSC. Cad. Cat. Ens. Fís., v. 5, n. 3. Florianópolis, 1988.

VITORETI, A. B. F.; VAZ, R.; PENA, A. L.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares. *Revista Virtual de Química*, 2017, 9 (4), 1481-1510.

ZARRIN, S.; HESHMATPOUR, F. Photocatalytic activity of TiO₂/Nb₂O₅/PANI and TiO₂/Nb₂O₅/RGO as new nanocomposites for degradation of organic pollutants. **Journal of hazardous materials**, v. 351, p. 147-159, 2018.

ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I.; The role of niobium component in heterogeneous catalysts.
Catalysis Today. V. 285, 211, 2017.