



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

FACULDADE DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INFLUÊNCIA DO PH NA SÍNTESE DE TITANATOS DE SÓDIO OBTIDOS VIA
SÍNTESE SONOQUÍMICA**

ELTON RIBEIRO DA SILVA

Mestrando

Manaus – AM

Março/2024

ELTON RIBEIRO DA SILVA

Mestrando

**INFLUÊNCIA DO PH NA SÍNTESE DE TITANATOS DE SÓDIO OBTIDOS VIA
SÍNTESE SONOQUÍMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. YURIMILER LEYET RUIZ

Orientador

Manaus – AM

Março/2024

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586i Silva, Elton Ribeiro da
 Influência do ph na síntese de titanatos de sódio obtidos via síntese
 sonoquímica / Elton Ribeiro da Silva. - 2024.
 77 f. : il., color. ; 31 cm.

 Orientador(a): Yurimiler Leyet Ruiz.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa
 de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Manaus, 2024.

 1. Titanatos. 2. sonoquímica. 3. variação do ph. 4. impedância complexa.
 I. Ruiz, Yurimiler Leyet. II. Universidade Federal do Amazonas. Programa
 de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título

PARECER DE BANCA EXAMINADORA DE DEFESA

Nós, da Banca Examinadora do Exame de Defesa Pública de Mestrado do:

Aluno: **ELTON RIBEIRO DA SILVA**

Curso: **Ciência e Engenharia de Materiais**

Orientador (a): **Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz**

Título do Projeto: **“INFLUÊNCIA DO PH NA SÍNTESE DE TITANATOS DE SÓDIO
OBTIDOS VIA SÍNTESE SONOQUÍMICA”**

Em sessão pública realizada no dia 28 de março de 2024, às 15h, na modalidade remota, consideramos o candidato:

APROVADO (A)

(X)

NÃO APROVADO (A)

()

Considerações:

Efetuar as alterações e recomendações da banca.

Documento assinado digitalmente



YURIMILER LEYET RUIZ
Data: 04/04/2024 23:35:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz



Prof. Dr. David Mario Comedi

Documento assinado digitalmente



DAVID VIEIRA SAMPAIO
Data: 04/04/2024 20:20:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. David Vieira Sampaio

Ciente do Aluno: _____



ELTON RIBEIRO DA SILVA

Manaus (AM), 28 de março de 2024.

AGRADECIMENTOS

Ao criador de todas as coisas. O Deus de Abraão, Isaque e Jacó. Soberano sobre todas as coisas. Até aqui o Senhor me ajudou

De todo o coração, agradeço aos meus pais, Raimundo Queiroz e Almerinda Ribeiro, que acreditaram em mim desde sempre, fornecendo o amor, ambiente familiar, educação, cuidado e recursos básicos para o meu crescimento. Eu devo muito a vocês. Obrigado por tudo.

À minha esposa, Hanna Soares, que esteve comigo o tempo inteiro, me ajudando a suportar as adversidades e por passar tranquilidade e perseverança durante os dias difíceis.

Ao meu orientador, Professor Yurimiler Leyet Ruiz. Fico feliz em ter a sua pessoa como orientador acadêmico desde o começo. O senhor é um líder nato e consegue extrair o melhor de todos. Obrigado pelo apoio, suporte acadêmico, ensinamentos e investimento feito na minha pessoa.

Ao professor Francisco Xavier Nobre. Sou grato pela paciência e todo ensinamento compartilhado. Mesmo muito atarefado e com inúmeros artigos para escrever, não se negava a ajudar a todos. Obrigado pelos puxões de orelha e constante cobrança, me ensinando a ter compromisso e dedicação com trabalhos propostos.

A toda equipe do LPMAT, pelo companheirismo, momentos de lazer, cooperação e ajuda nos trabalhos. Em especial aos colegas de grupo: Augusto Dias, Bruna Bandeira, Juliana Pereira, Rodrigo Muniz, Ana Paula, Matheus Oliveira, Letícia Alves, Carlos Yago, Rodrigo Lavareda, Eliezer Silva e aos muitos outros que lá passaram.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pelo suporte administrativo e pela infraestrutura prestada.

Expresso meus agradecimentos à CAPES e à FAPEAM pelo suporte concedido, essencial para o desenvolvimento desta pesquisa.

“O Brasil espera que cada um cumpra o seu dever”

Manoel Barroso, 1865.

RESUMO

O rápido avanço das tecnologias de armazenamento de energia para atender às crescentes demandas da indústria, energias renováveis e setor domiciliar impulsiona pesquisadores a buscar materiais mais avançados e acessíveis para novos dispositivos. Embora as baterias de íon de lítio sejam predominantes, seu custo elevado e a escassez desse material na crosta terrestre motivam a exploração de alternativas, como as baterias de íons de sódio. Essas baterias mostram potencial semelhante em densidade de energia e potência, promovendo pesquisas sobre métodos de síntese inovadores e modificações químicas para otimizar sua produção. Dessa forma, o presente trabalho versa sobre a obtenção de titanatos de sódio obtidos pelo método sonoquímico sob temperatura ambiente de 25°C, durante o intervalo de tempo de 15 minutos, alterando o pH de síntese em diversas condições: pH~02, pH~04, pH~06, pH~08, pH~10, pH~12 e pH~14. Os resultados obtidos por difração de raios x (DRX) e refinamento estrutural pelo método Rietveld confirmaram a presença da fase principal $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ em todas as amostras, com exceção da amostra pH~14. A fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ foi obtida como fase secundária nas amostras obtidas em meio básico: pH~08, pH~10, pH~12 e pH~14. Para as amostras obtidas em meio ácido, pH~02, pH~04 e pH~06 foi encontrada, além da fase principal $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, a presença das fases secundárias: TiO_2 e NaCl . A espectroscopia vibracional realizada na região do infravermelho confirmou a presença dos modos ativos referentes as fases encontradas na análise por DRX. A caracterização por UV-Vís por refletância difusa tornou possível calcular a energia (E_{gap}) das amostras sintetizadas, obtendo o menor valor para a amostra pH~08 ($E_{\text{gap}} = 3,41 \text{ eV}$); as amostras pH~02, pH~04 e pH~06 apresentaram duas regiões de E_{gap} , ocasionadas pela presença da fase NaCl . As imagens obtidas por MEV revelaram que a morfologia dos materiais obtidos se apresenta em forma de bastões em escala micrométrica. As propriedades elétricas das amostras foram investigadas por espectroscopia de impedância complexa (EIC); a amostra pH~10 apresentou o maior valor de condutividade, em comparação com as demais amostras, com $\sigma_{\text{dc}} = 9,52 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$; já para a amostra obtida com pH~02, foi identificado o menor valor de condutividade, com $\sigma_{\text{dc}} = 9,85 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. O estabelecimento do pH na síntese das amostras apresentou um caminho alternativo para obtenção dos materiais deste trabalho, obtendo valores de condutividade elétrica entre 10^{-4} a $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, os colocando como materiais alternativos para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

Palavras-chave: Titanatos, sonoquímica, variação do pH, impedância complexa.

ABSTRACT

The rapid advancement of energy storage technologies to meet the growing demands of the industry, renewable energy, and the household sector drives researchers to seek more advanced and cost-effective materials for new devices. While lithium-ion batteries are predominant, their high cost and scarcity of lithium in the Earth's crust motivate exploration of alternatives, such as sodium-ion batteries. These batteries show similar potential in energy density and power, prompting research into innovative synthesis methods and chemical modifications to optimize their production. This study focuses on obtaining sodium titanates through the sonochemical method at room temperature of 25°C, over a time interval of 15 minutes, altering the synthesis pH under various conditions: pH~02, pH~04, pH~06, pH~08, pH~10, pH~12, and pH~14. X-ray diffraction (XRD) results and structural refinement using the Rietveld method confirmed the presence of the main phase Na₂Ti₆O₁₃ in all samples, except for the pH~14 sample. The Na₂Ti₃O₇ phase was obtained as a secondary phase in samples obtained in a basic environment: pH08, pH~10, pH~12, and pH~14. For samples obtained in an acidic environment, pH~02, pH~04, and pH~06, in addition to the main phase Na₂Ti₆O₁₃, the presence of secondary phases TiO₂ and NaCl was found. Infrared vibrational spectroscopy confirmed the presence of active modes related to the phases found in the XRD analysis. Characterization by diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy made it possible to calculate the energy gap (E_{gap}) of the synthesized samples, with the lowest value for the pH~08 sample ($E_{\text{gap}} = 3.41 \text{ eV}$); pH~02, pH~04, and pH~06 samples exhibited two E_{gap} regions, caused by the presence of the NaCl phase. Scanning electron microscopy (SEM) images revealed that the morphology of the obtained materials presented in the form of micrometer-scale rods. The electrical properties of the samples were investigated by complex impedance spectroscopy (EIS); the pH~10 sample exhibited the highest conductivity value compared to the other samples, with $\sigma_{\text{dc}} = 9.52 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$; whereas, for the pH~02 sample, the lowest conductivity value was identified, with $\sigma_{\text{dc}} = 9.85 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. The establishment of pH in the synthesis of the samples provided an alternative route to obtain materials in this study, achieving electrical conductivity values between 10^{-4} to $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, positioning them as alternative materials for energy storage device applications.

Keywords: Titanates, sonochemistry, pH variation, complex impedance

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01. PRINCIPAIS CAMPOS DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO PARA GLOBALIZAÇÃO DE VEÍCULOS. FONTE: ADAPTADO DE WEI LIU E COLABORADORES, 2022.	1
FIGURA 02. LEVANTAMENTO DO ESTADO ATUAL E VISÃO MACRO DE TRABALHO DE MATERIAIS PARA BATERIAS. FONTE: AUTOR, 2024.	3
FIGURA 03. PROJEÇÃO DA DEMANDA GLOBAL DE BATERIAS ATÉ 2030. FONTE: ADAPTADO DE SHIQI OU E COLABORADORES, 2021.	5
FIGURA 04. COMPARATIVO ENTRE A PROJEÇÃO DE VEÍCULOS ELÉTRICOS E REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE CO ₂ . FONTE: ADAPTADO DE DOLGANOVA E COLABORADORES, 2020.	6
FIGURA 05. OPORTUNIDADES DA CADEIA DE VALOR DA BATERIA DE US\$ 300 BILHÕES EM 2030. FONTE: ADAPTADO DE SHIQI OU E COLABORADORES, 2021.	7
FIGURA 06. AMPLIAÇÃO DA OPORTUNIDADE DE PRODUÇÃO DE BATERIAS PARA CADA ETAPA DA CADEIA DE VALOR. FONTE: ADAPTADO DE SHIQI OU E COLABORADORES, 2021.	8
FIGURA 07. DIAGRAMA DE REPRESENTAÇÃO DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO (LIB). FONTE: NZEREOGU E COLABORADORES, 2022.	9
FIGURA 08. FORMAÇÃO DA CAMADA SEI. FONTE: ADAPTADO DE GANESH E COLABORADORES, 2012.	10
FIGURA 09. PROJEÇÃO DE INVESTIMENTOS EM NIB'S. FONTE: ADAPTADO DE AMERI RESEARCH INC, 2016)	11
FIGURA 10. COMPARATIVO ENTRE AS PROPRIEDADES DAS BATERIAS DE SÓDIO E LÍTIO. FONTE: ADAPTADO DE PETERS E COLABORADORES, 2019.	12
FIGURA 11. PRINCIPAIS MECANISMOS DE ARMAZENAMENTO DE ÍONS DE SÓDIO DE MATERIAIS INORGÂNICOS. FONTE: ADAPTADO DE SHENGYANG DONG E COLABORADORES, 2022.....	15
FIGURA 12. (A) ESTRUTURA CRISTALINA DO TRITITANATO DE SÓDIO (Na ₂ Ti ₃ O ₇), AS LAMELAS SÃO FORMADAS POR OCTAEDROS DE TiO ₆ INTERCONECTADOS COM ÍONS DE SÓDIO NO ESPAÇO INTERLAMELAR; (B) ESTRUTURA CRISTALINA DO HEXATITANATO DE SÓDIO (Na ₂ Ti ₆ O ₁₃). FONTE: AUTOR, 2023.....	17
FIGURA 13. DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Na ₂ O-TiO ₂ . FONTE: ADAPTADO DE MENG E COLABORADORES, 2016.....	18
FIGURA 14. ESTRUTURA DA FASE Na ₂ Ti ₃ O ₇ . FONTE: AUTOR, 2023.....	18
FIGURA 15. ESTRUTURA DA FASE Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ . FONTE: AUTOR, 2023.	20

FIGURA 16. REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ E $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. GRANDES ESFERAS AZUIS E PEQUENAS ESFERAS VERMELHAS REPRESENTAM O Na^+ E Li^+ ADICIONADOS, RESPECTIVAMENTE. FONTE: FUKUZUMI E COLABORADORES; 2016.	21
FIGURA 17. EVOLUÇÃO DAS FASES DA ESTRUTURA HÍBRIDA $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ DURANTE O CICLO DE CARGA E DESCARGA. FONTE: CHUNJIN WU E COLABORADORES, 2018.	22
FIGURA 18. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA EM CAMADAS E TÚNEIS DURANTE O PROCESSO DE INSERÇÃO/EXTRAÇÃO DE ÍONS DE SÓDIO. A) ESTRUTURA $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; C) ESTRUTURA $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; OS CAMINHOS DE MIGRAÇÃO DOS ÍONS NA SÃO SIMULADOS; B) TÚNEL $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; D) CAMADA DA FASE $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. FONTE: CHUNJIN WU E COLABORADORES, 2018.	23
FIGURA 19. DIAGRAMA COLE-COLE PARA AS DIFERENTES AMOSTRAS APONTADAS NO ESTUDO. FONTE: ADAPTADO DE MELO E COLABORADORES, 2023.	25
FIGURA 20. COMPORTAMENTO DA CONDUTIVIDADE PARA AS AMOSTRAS APONTADAS NO ESTUDO. FONTE: ADAPTADO DE MELO E COLABORADORES, 2023.	26
FIGURA 21. PROCESSO DE FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS VIA SONOQUÍMICA. FONTE: ADAPTADO DE ASHOKKUMAR E COLABORADORES, 2011.	27
FIGURA 22. ARTIGOS PUBLICADOS NA BASE DE DADOS SCIENCE DIRECT NO PERÍODO DE 2000 A 2023, BASE DE DADOS MUNDIAL WEB OF SCIENCE. FONTE: AUTOR, 2024.	28
FIGURA 23. REPRESENTAÇÃO DO CICLO DE COMPRESSÃO E RAREFAÇÃO DAS ONDAS ACÚSTICAS. FONTE: ADAPTADO DE ASHOKKUMAR E COLABORADORES, 2016.	29
FIGURA 24. PROCESSO DE CRESCIMENTO DO RAIOS DA BOLHA EM FUNÇÃO DO TEMPO. FONTE: ADAPTADO DE ASHOKKUMAR, 2016.	30
FIGURA 25. MECANISMO HOT SPOT. FONTE: ADAPTADO DE ASHOKKUMAR, 2016.	30
FIGURA 26. ESQUEMA DE UM REATOR ULTRASSÔNICO DO TIPO BANHEIRA. FONTE: ADAPTADO DE ASGHARZADEHAHMADI, 2016.	32
FIGURA 27. ILUSTRAÇÃO DE UM GERADOR ULTRASSÔNICO DE PONTEIRA. FONTE: AUTOR, 2024.	33
FIGURA 28. FLUXO OPERACIONAL ADOTADO PARA SÍNTESE DAS AMOSTRAS. FONTE: AUTOR, 2023.	36
FIGURA 29. PADRÕES DE DRX DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH (APÓS TRATAMENTO TÉRMICO). FONTE: AUTOR, 2023.	39
FIGURA 30. REFINAMENTO ESTRUTURAL RIETVELD CALCULADO PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS EM DIFERENTES VALORES DE pH. FONTE: AUTOR, 2023.	45

FIGURA 31. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH (APÓS TRATAMENTO TÉRMICO). FONTE: AUTOR, 2023.	48
FIGURA 32. ESPECTROS DE UV-VIS POR REFLECTÂNCIA DIFUSA DAS AMOSTRAS pH~02 (A), pH~04 (B) E pH~06 (C), APÓS TRATAMENTO TÉRMICO. FONTE: AUTOR, 2023.	51
FIGURA 33. ESPECTROS DE UV-VIS POR REFLECTÂNCIA DIFUSA DAS AMOSTRAS pH~08 (A), pH~10 (B) pH~12 (C) E pH~14 (D), APÓS TRATAMENTO TÉRMICO. FONTE: AUTOR, 2023.	54
FIGURA 34. MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS: pH~02 (A-B); pH~04 (C-D); pH~06 (E-F); pH~08 (G-H); pH~10 (I-J); pH~12 (K-L) E pH~14 (M-N), PANORÂMICA E AMPLIADA. FONTE: AUTOR, 2024.....	58
FIGURA 35. HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DO TAMANHO DOS MICROCRISTAIS PARA AS AMOSTRAS: pH~02 (A-B); pH~04 (C-D); pH~06 (E-F); pH~08 (G-H); pH~10 (I-J); pH~12 (K-L) E pH~14 (M-N), COMPRIMENTO E LARGURA, RESPECTIVAMENTE. FONTE: AUTOR, 2024.	62
FIGURA 36. IMPEDÂNCIA COMPLEXA VS. REAL DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH (APÓS TRATAMENTO TÉRMICO). FONTE: AUTOR, 2023.	64
FIGURA 37. DEPENDÊNCIA DA CONDUTIVIDADE REAL DOS MATERIAIS SINTETIZADOS EM FUNÇÃO DO LOGARITMO DA FREQUÊNCIA E pH DE SÍNTESE (APÓS TRATAMENTO TÉRMICO). FONTE: AUTOR, 2024.	66
FIGURA 38. CONDUTIVIDADE (A) E RESISTIVIDADE (B) DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH: 02, 04, 06, 08, 10, 12 E 14. FONTE: AUTOR, 2024.	67
FIGURA 39. ESTRUTURA $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (A) E $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (B) ENCONTRADA NAS AMOSTRAS SINTETIZADAS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH. FONTE: AUTOR, 2024.....	68

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. ENERGIA E DENSIDADES DE ENERGIA ESPECÍFICAS DAS BATERIAS COMERCIAIS DE ÍON DE LÍTIO. Fonte: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2020.	13
TABELA 2. COORDENADAS ATÔMICAS (x,y,z), OCUPAÇÃO E PARÂMETROS DE DESLOCAMENTO ATÔMICO DO $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ A 300K. A ESTRUTURA CRISTALINA É MONOCLÍNICA (P21/m; Z = 3). Fonte: ADAPTADO DE FUKUZUMI E COLABORADORES, 2016.	19
TABELA 3. COORDENADAS ATÔMICAS (x,y,z), OCUPAÇÃO E PARÂMETROS DE DESLOCAMENTO ATÔMICO DO $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ A 300K. A ESTRUTURA CRISTALINA É MONOCLÍNICA (C2/m; Z = 3). Fonte: ADAPTADO DE FUKUZUMI E COLABORADORES, 2016.	20
TABELA 4. REAGENTES DE PARTIDA UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DA SÍNTESE. Fonte: AUTOR, 2023.....	34
TABELA 5. NOMENCLATURA ADOTADA PARA AS AMOSTRAS SINTETIZADAS. Fonte: AUTOR, 2023.....	35
TABELA 6. FRAÇÕES PERCENTUAIS MÁSSICAS OBTIDAS A PARTIR DOS CÁLCULOS DO REFINAMENTO ESTRUTURAL RIETVELD. Fonte: AUTOR, 2023.....	46
TABELA 7. COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS DE VALORES DE E_{GAP} DAS AMOSTRAS pH~02, pH~04 E pH~06 FRENTE A TRABALHOS PUBLICADOS NA LITERATURA.	52
TABELA 8. COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS DE VALORES DE E_{GAP} DAS AMOSTRAS pH~08, pH~10, pH~12 E pH~14 FRENTE A TRABALHOS PUBLICADOS NA LITERATURA.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BEVs - veículos elétricos a bateria

ESS - Sistemas de armazenamento de energia

FCEVs - veículos elétricos a célula de combustível

GEE – gases do efeito estufa

GtCO₂ - bilhões de toneladas de dióxido de carbono.

GWh - Demanda Global

HEVs – veículos elétricos híbridos

ICE - veículos com motor de combustão interna

KPI's - nos indicadores chave de desempenho

LIBs - baterias de íons de lítio

LMBs - Lítio-metal baterias

MA - material ativo

PHEVs - veículos elétricos híbridos plug-in

SEI - interface de eletrólito sólido

SIBs - baterias de íons de sódio

SSBs - baterias de estado sólido

SSE - eletrólito de estado sólido.

VEs - veículos elétricos

W kg⁻¹ - potência específica

W L⁻¹ - densidade de potência

Wh kg⁻¹- energia específica

Wh L⁻¹ - densidade de energia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Geral.....	4
2.2. Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Baterias: Cenário e demanda global.....	5
3.2. Baterias de Íons de Lítio	9
3.3. Baterias De Íons De Sódio	10
3.4. Materiais Para Armazenamento De Íons De Sódio.....	14
3.4.1. Titanato de sódio	16
3.4.2. Sonoquímica.....	26
3.4.3. Mecanismo Ultrassônico	28
3.4.4. Reatores sonoquímicos.....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6. CONCLUSÃO	69
7. REFERÊNCIAS	71

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento expressivo das energias renováveis, como solar e eólica, o armazenamento de energia torna-se vital globalmente. Fontes intermitentes dessas energias podem resultar em momentos de alta demanda sem produção adequada. Assim, o armazenamento de energia é essencial para garantir a segurança do sistema, sendo crucial para a expansão das fontes renováveis. A demanda por dispositivos de armazenamento cresce anualmente, impulsionada por setores como automobilístico e eletrônico, além de fatores ambientais e políticas públicas (Haoran, 2015).

A Figura 01 ilustra a cadeia de valor industrial das baterias recarregáveis para a mobilidade dos veículos elétricos, que é composta por seis etapas: (i) processamento de materiais e produção de componentes, (ii) produção de células, (iii) produção de módulos, (iv) montagem de pacotes, (v) integração veicular e (vi) reciclagem. As baterias de segunda vida podem ser submetidas a quatro processos adicionais para melhorar sua sustentabilidade: (i) reciclagem, (ii) reutilização, (iii) refabricação e (iv) revenda. (Hossain, 2019. Wei Liu, 2022).

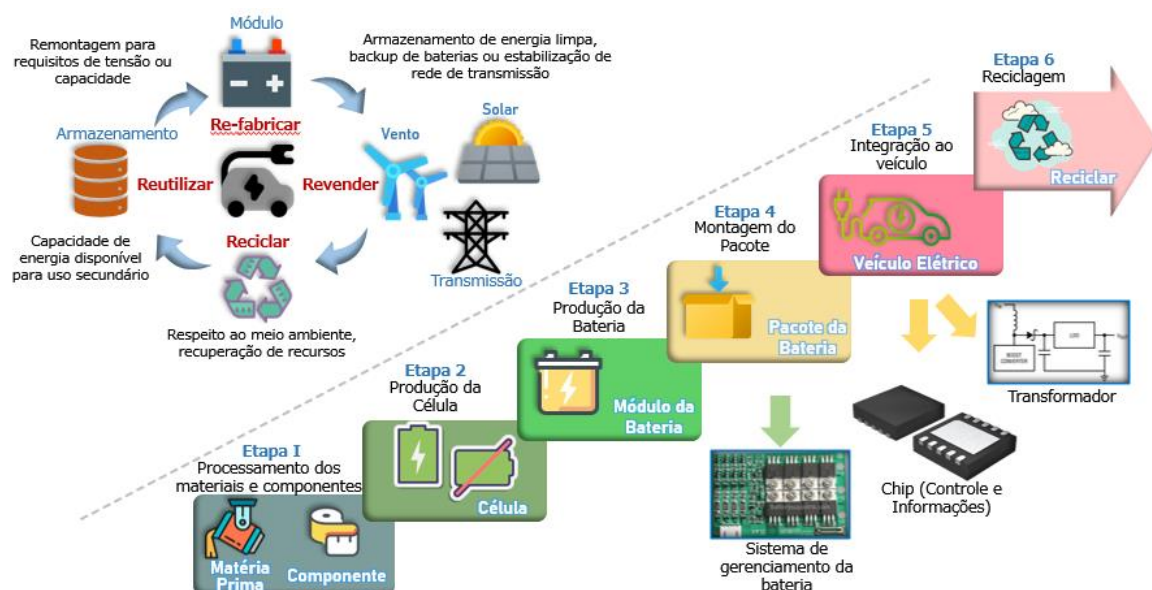


Figura 01. Principais campos de pesquisa e desenvolvimento para globalização de veículos. **Fonte:** Adaptado de Wei Liu e Colaboradores, 2022.

No contexto comercial, as baterias de íons de lítio não apenas lideram o segmento de eletrônicos portáteis, mas também desfrutam de uma posição proeminente no mercado em crescimento de armazenamento de energia automotiva e estacionária, graças à sua notável capacidade, densidade de energia e outras características superiores em comparação com alternativas como chumbo-ácido, níquel-cádmio e baterias à base de níquel. No entanto, o

estabelecimento abrangente das baterias de lítio na sociedade contemporânea enfrenta desafios significativos. O custo elevado de produção, atribuído à necessidade de materiais raros e processos complexos, restringe sua adoção em larga escala. Apesar dos avanços, a segurança ainda suscita preocupações devido ao risco de incêndios e explosões associados ao uso dessas baterias. Outro fator limitante reside no custo elevado do beneficiamento do metal e na escassez na crosta terrestre, o que adiciona obstáculos substanciais ao pleno desenvolvimento e integração das baterias de íons de lítio na infraestrutura moderna.

A busca por maior densidade energética se torna crucial para aumentar a autonomia de dispositivos e reduzir o tempo de recarga; além disso, a sustentabilidade da produção de baterias exige atenção constante, buscando alternativas que minimizem o impacto ambiental. Diante desses desafios, a comunidade científica se mobiliza em busca de materiais alternativos para as baterias de lítio. Diante desse contexto, as baterias de íons de sódio surgem como um candidato promissor, trazendo consigo questões como eficiência, segurança, baixo custo e sustentabilidade. Substituindo lítio por sódio, um material abundante e de baixo custo, as baterias de sódio podem oferecer um futuro mais equitativo e verde.

Entre os materiais à base de sódio, os titanatos ganharam destaque na comunidade científica por apresentarem condutividade atrativa para sua aplicação como materiais de baterias, além de permitir rápida inserção dos íons de sódio na matriz do material em função das estruturas cristalinas formadas. Dessa forma, diversos artigos (Yong Choi, 2021; Hwang, 2017; Basílio, 2021) classificam estes materiais como meios alternativos para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia. Apesar das promessas de novos materiais no campo da ciência de materiais, há uma lacuna significativa no conhecimento sobre a síntese deles, limitando seu desenvolvimento em larga escala. O controle preciso da estrutura é crucial para obter propriedades desejáveis em materiais à base de sódio, mas os métodos de síntese atuais enfrentam desafios, resultando em materiais inconsistentes e desempenho abaixo do esperado. Além disso, a busca por métodos de síntese mais sustentáveis é fundamental para garantir a viabilidade ambiental e social na produção desses materiais.

A exploração de novas rotas de síntese, como métodos de química verde, é essencial para superar os desafios atuais. Diante desse contexto, a síntese sonoquímica emerge como uma ferramenta na comunidade científica, oferecendo uma alternativa verde e ecologicamente sustentável aos métodos tradicionais de síntese química. Em contraste com as metodologias clássicas, que frequentemente exigem solventes nocivos, temperaturas elevadas e longos tempos de reação, a síntese sonoquímica se destaca por sua simplicidade e eficiência. A

energia sonora promove a ativação de reagentes e catalisadores, intensificando as reações e reduzindo drasticamente o tempo necessário para a obtenção dos produtos desejados (Guan, 2023).

O pH, ou potencial hidrogeniônico, também é um parâmetro crucial que influencia diversos aspectos da síntese de materiais à base de sódio. O pH pode influenciar diretamente a solubilidade dos precursores utilizados na síntese, impactando a formação e o crescimento dos cristais. Em valores de pH específicos, a precipitação dos precursores pode ser controlada, permitindo a obtenção de materiais com morfologias e propriedades desejadas. O pH também pode influenciar a velocidade de crescimento das diferentes faces dos cristais, permitindo o controle da morfologia final dos materiais (Labanni, 2023). Dessa forma, este parâmetro pode afetar completamente as propriedades do material, podendo ser crucial para aplicações em materiais e dispositivos.

Dessa forma, o presente trabalho versa sobre a síntese de titanatos de sódio via rota sonoquímica avaliando o efeito do pH frente aos parâmetros estruturais e propriedades elétricas, buscando rotas alternativas para aprimoramentos e destes materiais. A Figura 02 resume, com base nos fatos mencionados, a proposta de trabalho para utilização de rotas de síntese alternativas.

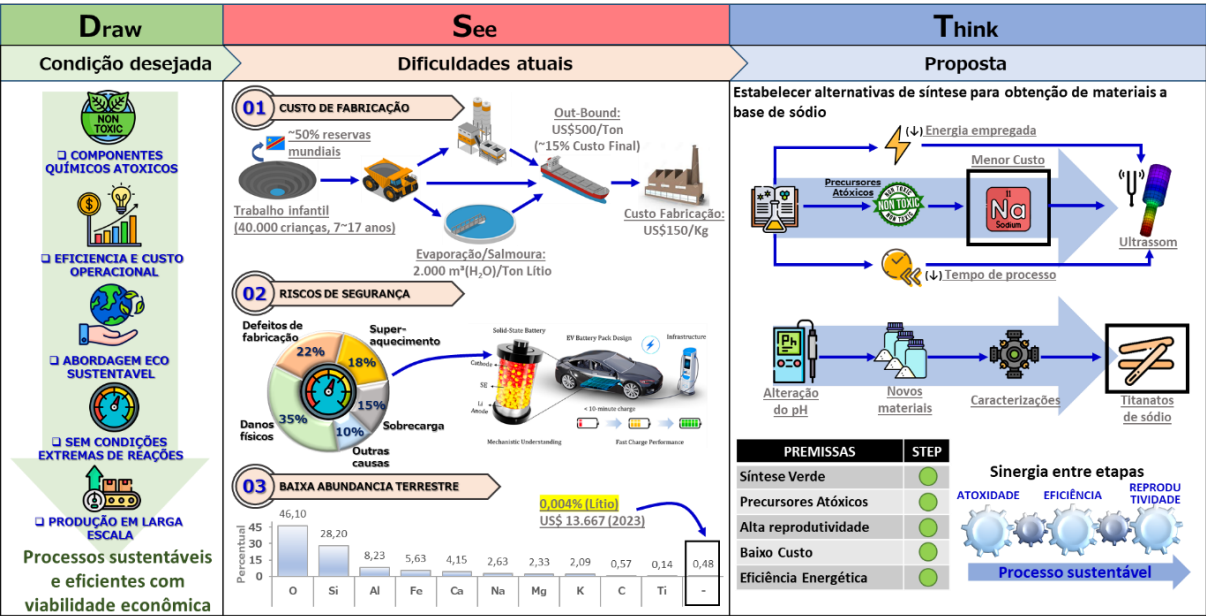


Figura 02. Levantamento do estado atual e visão macro de trabalho de materiais para baterias. **Fonte:** Autor, 2024.

2. OBJETIVOS

2.1.Geral

Estabelecer a influência do pH sobre as propriedades estruturais e elétricas das amostras de titanatos de sódio, variando o pH obtido pelo método de síntese sonoquímico mantendo tempo e potência de sonificação fixos (15 minutos e 65 W).

2.2.Específicos

- Sintetizar titanatos de sódio usando o método de sínteses sonoquímica mantendo fixos a potência (65W) e tempo (15 minutos) de sonificação, e variando o pH do meio das amostras nos valores de: 02, 04, 06, 08, 10, 12 e 14;
- Caracterizar estruturalmente por difração de raios x e refinamento de Rietveld as amostras sintetizadas;
- Identificar os modos vibracionais ativos obtidos por espectroscopia no infravermelho (FTIR);
- Avaliar o comportamento óptico e a morfologia dos compostos através da espectroscopia de reflectância difusa (UV-vís) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar a caracterização elétrica das amostras por espectroscopia de impedância complexa (EIC).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Baterias: Cenário e demanda global

Entre 2010 e 2018, a demanda por baterias cresceu 30% ao ano e atingiu um volume de 180 GWh em 2018. Conforme a Figura 03, o mercado deverá continuar crescendo, a uma taxa estimada de 25% ao ano, para atingir um volume de 2.600 GWh em 2030. Os principais impulsionadores do crescimento da demanda são a eletrificação do transporte e a implantação de baterias nas redes elétricas. Em 2030, os carros de passeio serão responsáveis por 60% da demanda global de baterias, seguidos pelo segmento de veículos comerciais com 23%. Geograficamente, a China é o maior mercado com 43%. Os eletrônicos de consumo, que representam mais de 20% do mercado hoje, representarão apenas uma parcela marginal do mercado global de baterias em 2030 (Shiqi Ou, 2021).

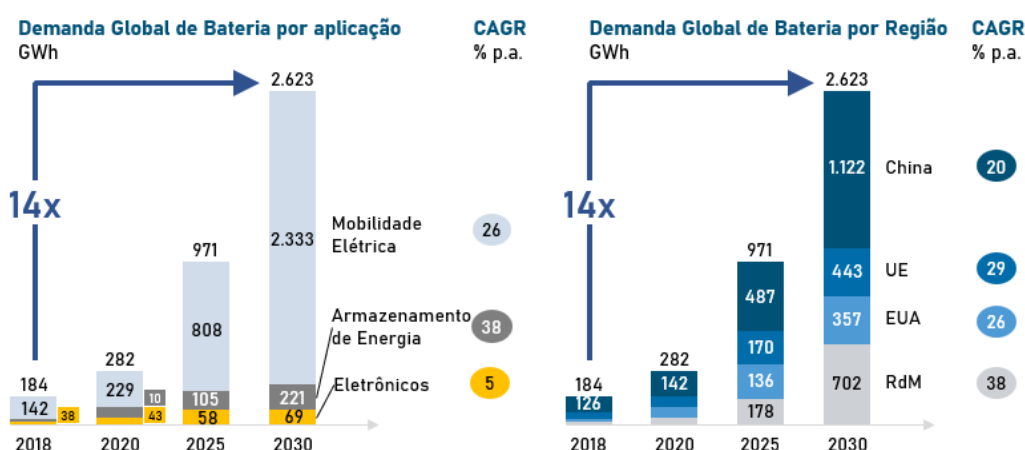


Figura 03. Projeção da demanda global de baterias até 2030. **Fonte:** Adaptado de Shiqi Ou e colaboradores, 2021.

As baterias também permitem a descarbonização do transporte rodoviário. As emissões do transporte rodoviário representam 5,8 GtCO₂ e por ano – quase 75% de todas as emissões de gases do efeito estufa (GEE) dos transportes e 11% das emissões globais de GEE. Dentro do transporte rodoviário, o transporte rodoviário de passageiros é o maior emissor com 4,0 GtCO₂, seguido do transporte rodoviário comercial com 1,8 GtCO₂. A eletrificação é a principal alavanca de descarbonização do transporte rodoviário. Em uso, os VE's atualmente emitem 30 - 60% menos emissões do que os motores de combustão, dependendo da combinação de energia. Sem ação, as emissões globais do transporte rodoviário continuariam a crescer como resultado do aumento das necessidades de transporte supridas por

combustíveis fósseis. No entanto, a eletrificação ajuda a dissociar o crescimento e as emissões de CO₂ (Dolganova, 2020).

No entanto, a eletrificação também está experimentando um forte impulso nos veículos comerciais. A eletrificação de ônibus (e-bus) urbanos, por exemplo, está crescendo significativamente mais rápido do que a de carros de passeio e caminhões. Para 2030, espera-se uma quota de mercado de e-buses de 75% na Europa. No entanto, o maior mercado de e-bus do mundo é a China. Cerca de 380.000 e-buses operam na China, em comparação com apenas 1.500 na Europa. Embora as vendas de unidades de veículos comerciais por ano estejam 15 vezes abaixo dos carros de passeio, sua participação nas emissões no transporte rodoviário é de aproximadamente 30%. Uma eletrificação de veículos comerciais, portanto, tem um efeito superproporcional na prevenção de emissões de CO₂ no transporte rodoviário (Dolganova, 2020).

Espera-se que o transporte de automóveis de passageiros se eletrifique em ritmo acelerado, como mostra a Figura 04. Cerca de 215 milhões de veículos elétricos de passageiros (incluindo híbridos, PHEVs e veículos totalmente elétricos) estarão na estrada até 2030. Isso implica um crescimento de 23% nas novas vendas de veículos elétricos de passageiros todos os anos de 2018 a 2030. Os principais fatores por trás desse crescimento da demanda são: as regulamentações favoráveis e o aumento da demanda do consumidor (Dolganova, 2020).

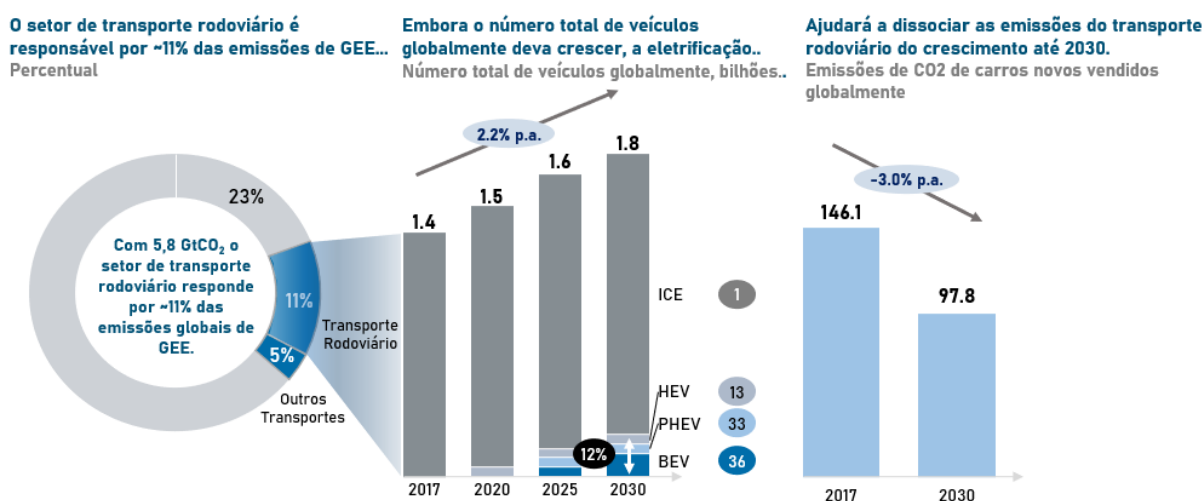


Figura 04. Comparativo entre a projeção de veículos elétricos e redução das emissões de CO₂. **Fonte:** Adaptado de Dolganova e colaboradores, 2020.

Dimensionar a produção de baterias em um fator de 14 a 2.600 GWh em 2030 neste cenário é uma grande oportunidade para cada etapa da cadeia de valor. Para atender à demanda de 2.600 GWh em 2030, a capacidade de fornecimento e produção precisam aumentar em todas as etapas da cadeia de valor, desde a mineração até a produção de células e reciclagem. Essa expansão da cadeia de valor tem o potencial de criar receitas anuais de US\$ 300 bilhões ao longo da cadeia de valor em 2030, um fator de 8 a mais do que hoje, conforme ilustrado na Figura 05. A maior parte da receita (45%) está na fabricação de células, seguido por operações de refino que respondem por 24% da receita global; as receitas das operações de reciclagem e reaproveitamento representarão apenas 4% das receitas globais, mas devem crescer exponencialmente além disso (Shiqi Ou, 2021).

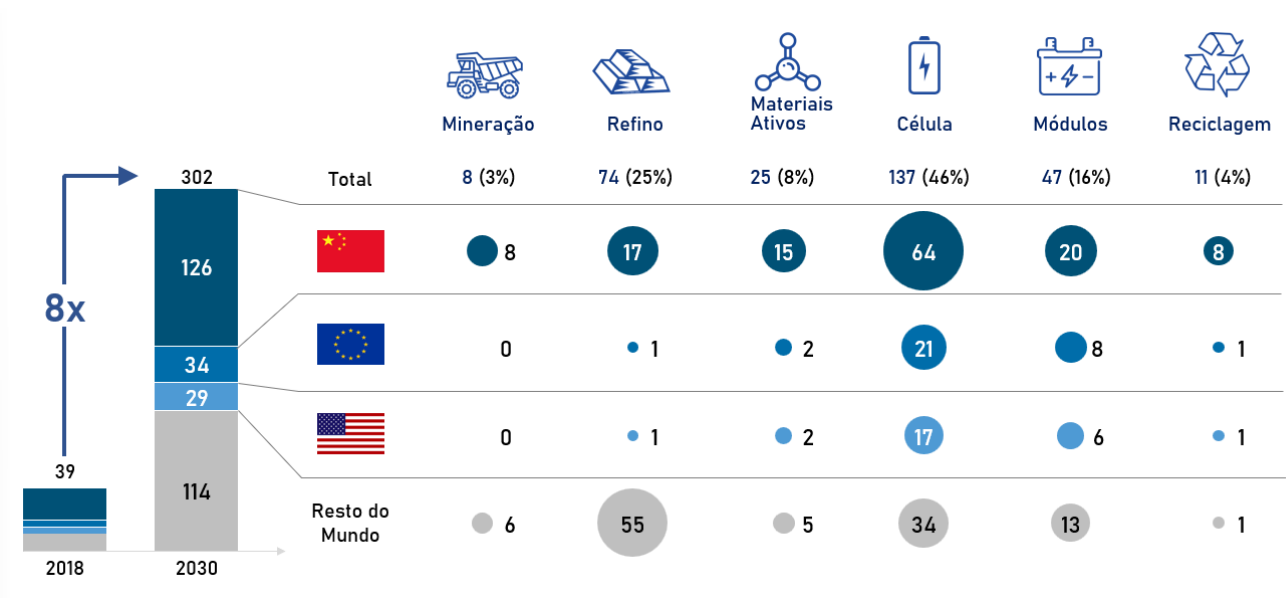


Figura 05. Oportunidades da cadeia de valor da bateria de US\$ 300 bilhões em 2030. **Fonte:** Adaptado de Shiqi Ou e colaboradores, 2021.

O aumento da oferta de matéria-prima traz grande potencial para economias ricas em minerais de bateria; no entanto, apresenta desafios significativos, uma vez que o aumento da oferta de minerais pode ser acompanhado por impactos sociais, ambientais e de integridade negativos em diferentes geografias. Os desafios em relação às baterias são duplos e envolvem tanto a aceleração da sua implantação quanto a sua produção sustentável.

Para acelerar a implantação, é necessário atrair mais investimentos ao longo de toda a cadeia de valor. Além disso, as baterias precisam se tornar mais acessíveis por meio de custos de produção mais baixos, maior utilização e melhores casos de negócios para os usuários finais. Produzir essas baterias de forma sustentável significa reduzir as emissões, eliminar as

violações dos direitos humanos, garantir condições de trabalho seguras em toda a cadeia de valor e melhorar o reaproveitamento e a reciclagem. Conforme a Figura 06, a cadeia de valor da bateria se expande 19 vezes em relação aos níveis atuais, exigindo uma expansão significativa da mineração à produção e reciclagem de células (Shiqi Ou, 2021).

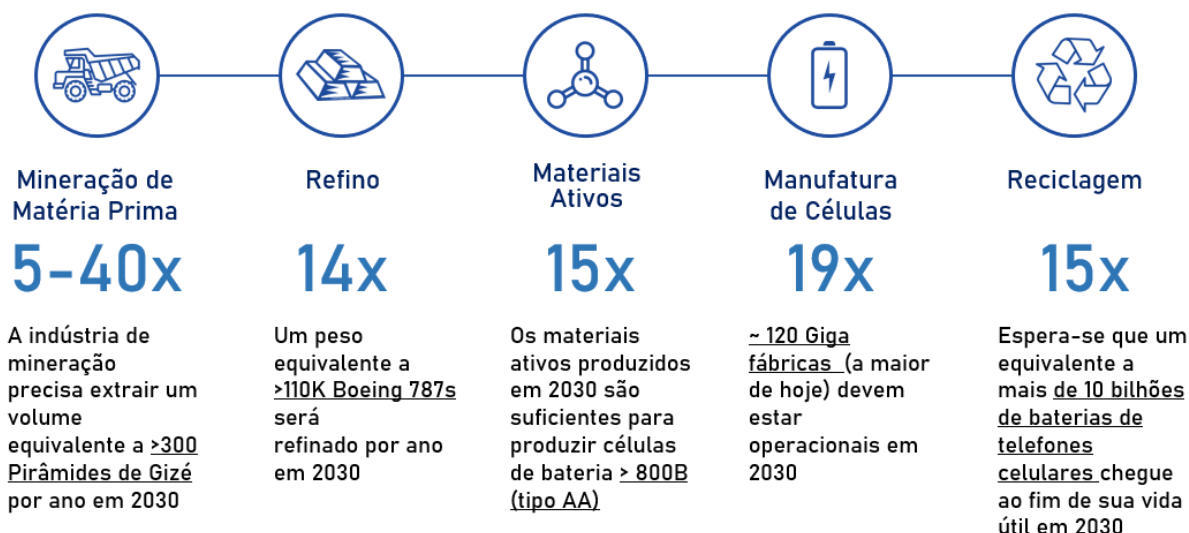


Figura 06. Ampliação da oportunidade de produção de baterias para cada etapa da cadeia de valor. **Fonte:** Adaptado de Shiqi Ou e colaboradores, 2021.

Ainda que se tenha no mercado diversos tipos de químicas de baterias tais como NiMH (Níquel-hidreto metálico), Zebra (*Zeolite Battery Research Africa Project*) e versões avançadas das tradicionais baterias de chumbo-ácido como PbA-EFB (*Enhanced Flooded Battery*) e PbA-VRLA (*Valve Regulated Lead Acid Batteries*), são as LIB's que estão obtendo melhor aceitação e uma liderança importante no contexto da eletromobilidade. Essas apresentam maior densidade energética, maior nível de potência e menor massa em comparação com as baterias chumbo-ácido e níquel-cadmio (Zaman, 2022).

Apesar de sua promessa tecnológica, as baterias de íons de lítio ainda apresentam várias deficiências, principalmente no que diz respeito à segurança. As baterias de íons de lítio tendem a superaquecer e podem ser danificadas em altas tensões. As baterias de íons de lítio requerem mecanismos de segurança para limitar a tensão e as pressões internas, o que pode aumentar o peso e limitar o desempenho em alguns casos (Mageto, 2022). Essas baterias também estão sujeitas ao envelhecimento, o que significa que podem perder capacidade e frequentemente falhar após alguns anos. Outro fator que limita sua ampla adoção é o custo, que é cerca de 40% maior que o Ni-Cd. Abordar essas questões é um componente-chave para a pesquisa atual sobre a tecnologia (Bairav S, 2021).

3.2. Baterias de Íons de Lítio

Uma bateria de íons de lítio é um tipo de bateria que pode ser recarregada e armazena energia por meio da movimentação de íons de lítio entre dois eletrodos chamados cátodo e ânodo. Conforme ilustrado na Figura 07, esses íons se movem do ânodo, que é carregado negativamente, para o cátodo, que é carregado positivamente, através de um eletrólito. Durante a descarga de energia, os íons de lítio são liberados do ânodo para o eletrólito e posteriormente transportados para o cátodo, onde são absorvidos. Já no processo de carregamento, ocorre o inverso, onde os íons de lítio migram do cátodo para o ânodo através do eletrólito. É importante ressaltar que o processo de carregamento é o oposto do processo de descarga (Nzereog, 2022).

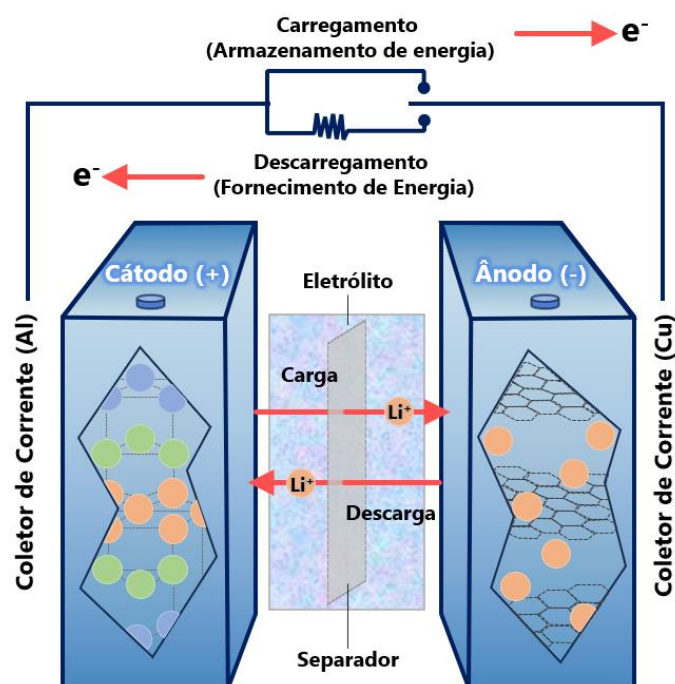


Figura 07. Diagrama de representação de uma bateria de íons de lítio (LIB). **Fonte:** Nzereogu e colaboradores, 2022.

Em estudos anteriores, pensava-se que as excelentes características recarregáveis dos LIBs eram devido ao ciclo reversível de íons de lítio, mas, na verdade, inúmeras perdas ocorrem inevitavelmente no ciclo real de intercalação/desintercalação. Uma das maiores perdas ocorre em decorrência da criação de uma camada denominada Solid Electrolyte Interface (SEI). Isso ocorre durante a primeira fase de carga-descarga e é o resultado da reação entre o eletrólito e o material do eletrodo. A SEI, por um lado, não é totalmente

adverso à operação dos LIBs, pois ajuda a garantir a liberdade de movimento dos íons de lítio enquanto restringe a incorporação do solvente no eletrodo. Por outro lado, como a formação SEI leva ao esgotamento de vários íons de lítio do sistema e a camada SEI, inevitavelmente, gera uma perda irreversível de capacidade nas baterias, medidas radicais devem ser empregadas para pelo menos limitar ou amenizar a perda de capacidade reversível em LIBs (Naoki, 2015; Bruce, 2012).

Essa camada ajuda a reter os átomos de lítio nos microcristais de grafeno, reduzindo a taxa de autodescarga em cerca de 1 a 2% ao mês, o que pode ser atribuído à sua baixa condutividade de elétrons. Conforme ilustrado na Figura 08 abaixo, a camada SEI, durante seu crescimento, consome átomos de lítio que por sua vez, reagem com moléculas de solvente (reagentes) que são transformadas em produtos. O consumo de átomos de lítio no processo (denominado perda irreversível de capacidade) leva à diminuição da capacidade potencial da célula na faixa de 18% até 40%. Essas perdas podem afetar significativamente os parâmetros gravimétricos e volumétricos da célula de íons de lítio (Sudeshna, 2012).

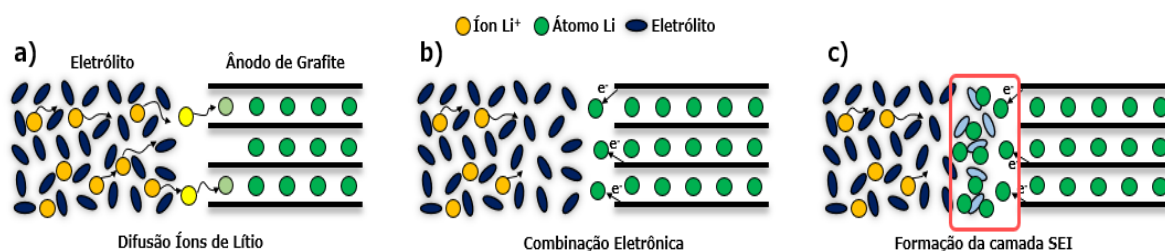


Figura 08. Formação da camada SEI. **Fonte:** Adaptado de Ganesh e colaboradores, 2012.

As perdas irreversíveis de capacidade estão fisicamente conectadas com a área da superfície do eletrodo. A área de superfície específica do eletrodo é um parâmetro de grafite muito importante que interfere nas características de ciclabilidade e capacidade de taxa. Muitos estudos mostraram que o tamanho da partícula, a área de superfície da partícula, as taxas de difusão no estado sólido e na fase líquida dos átomos intercalados, a espessura e a porosidade do eletrodo podem ter uma influência significativa nas taxas de carga-descarga e na utilização dos eletrodos de intercalação. O desempenho e a segurança da bateria são altamente dependentes da qualidade da camada SEI (Sudeshna, 2012).

3.3. Baterias De Íons De Sódio

As baterias de íon de sódio (NIBs) usam íons de sódio como portadores de carga e são uma alternativa promissora às baterias de íon de lítio (LIBs), devido ao custo mais baixo e à

abundância do sódio. As NIBs receberam atenção significativa de pesquisadores em todo o mundo nos últimos anos. No entanto, devido ao sucesso rápido e às aplicações práticas das LIBs, as NIBs foram inicialmente rejeitadas (Wang, 2023). A Figura 09 mostra a demanda de investimentos geral por NIBs em várias áreas e a previsão de para 2024 em todo o mundo.

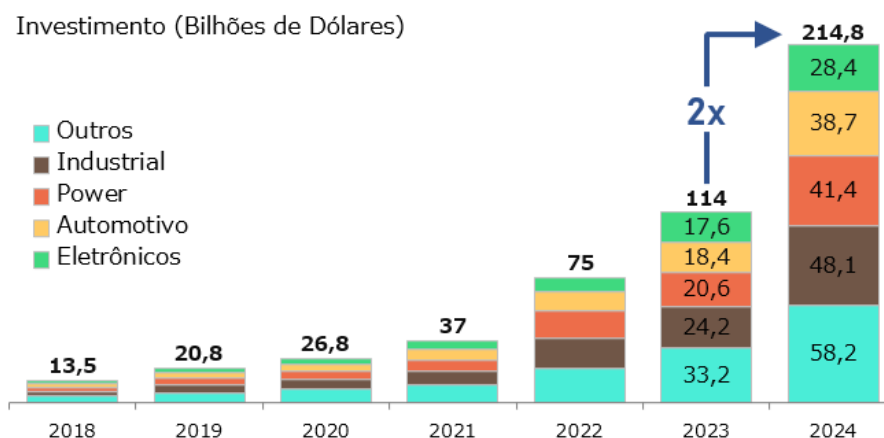


Figura 09. Projeção de investimentos em NIB's. **Fonte:** Adaptado de Ameri Research Inc, 2016)

As NIB's funcionam de maneira semelhante às LIB's, exceto pelos portadores de íons. Ambas trabalham com reações químicas reversíveis no cátodo e no ânodo para fornecer energia elétrica. A capacidade específica ou densidade de energia de qualquer bateria recarregável depende de vários fatores, incluindo o volume da estrutura cristalina disponível para hospedar cátions e a estabilidade do eletrólito (sólido/líquido) e dos materiais do cátodo/ânodo sob a tensão aplicada e temperatura elevada (Jang-Yeon, 2017).

A bateria de íon de sódio possui uma tecnologia que pode substituir em grande parte a bateria de íon de lítio. A principal desvantagem da bateria de íons de Li é sua disponibilidade limitada na terra. A extrema abundância de matérias primas de fonte de sódio tem grande capacidade de substituir os íons de lítio, o que as tornam ainda mais atraente (Peters, 2019). Uma comparação entre baterias de íon de sódio sobre as de íons de lítio é apresentada na Figura 10.

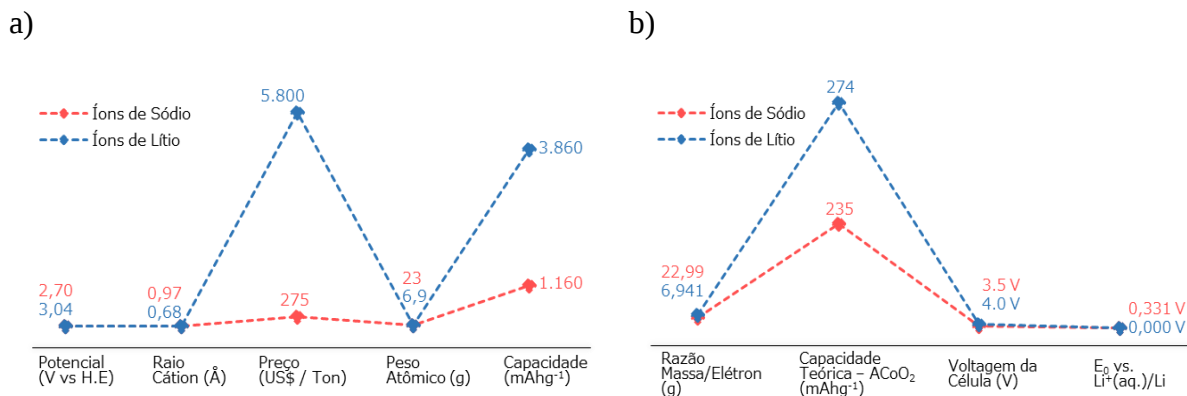


Figura 10. Comparativo entre as propriedades das baterias de sódio e lítio. **Fonte:** Adaptado de Peters e colaboradores, 2019.

Diversos materiais a base de sódio veem sendo desenvolvidos pela comunidade científica para aplicações comerciais em baterias, comparando com baterias de íons de lítio em termos de densidade de energia, custo e aplicação.

Cailloce e colaboradores, 2015, relataram uma célula de tamanho 18650, o primeiro produto comercial de bateria de íons de sódio. O número 18650 vem das dimensões de uma célula cilíndrica em um recipiente de metal com 18 mm de diâmetro e 65 mm altura. A célula de íons de Sódio da pesquisa reportou uma energia específica de 90 Wh kg⁻¹ e foi ciclada mais de mil vezes. Para a célula em questão, os autores também reportaram uma capacidade de 1,38 Ah.

Junhua Song e colaboradores 2020, reportaram uma célula de íon de sódio utilizando como catodo a fase O₃-NaNi_{0,68}Mn_{0,22}Co_{0,10}O₂, e carbono duro como material de ânodo. A célula forneceu uma capacidade de 184 mAh g⁻¹ com base no ânodo de carbono duro e 141 mAh g⁻¹ com base no cátodo de óxido de metal. A célula ainda exibiu uma energia específica de 290 Wh kg⁻¹ com base nos materiais ativos que os autores extrapolam para uma energia específica prática de 156 Wh/kg. Este valor estimado da bateria de íons-sódio do autor em questão é muito maior do que o que foi reportado na célula de Cailloce e colaboradores, 2015 acima mencionada. Deve-se notar que 156 Wh kg⁻¹ é um valor extrapolado da energia específica de 290 Wh kg⁻¹ determinada para eletrodos, utilizando um fator de conversão de 55%, levando em consideração as massas do eletrólito, eletrodos coletores de corrente, separador, metal recipiente e outros materiais inertes, como encontrados em células comerciais de íons de lítio 18650.

Mariyappan e colaboradores, 2019 reportaram outra célula de íons de sódio, fabricada a partir do cátodo $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ empregando um ânodo de grafite. A célula apresentou energia específica é de 295 Wh kg^{-1} com base nos materiais do eletrodo. Com 50% de eficiência de conversão de célula de laboratório para célula comercial, uma célula prática dessa química exibiria cerca de 150 Wh kg^{-1} , semelhante ao valor estimado para a célula de Junhua Song e colaboradores 2020.

Considerando as capacidades e tensões reversíveis dos materiais catódicos examinados e a capacidade específica de ânodo de carbono dado de cerca de 250 mAh g^{-1} , uma energia específica de 100 a 150 wh kg^{-1} parece o melhor que se pode esperar para uma bateria de íons de sódio totalmente desenvolvida. Assim, pode-se esperar que as baterias de íon de sódio forneçam boa capacidade de taxa comparável à das baterias de íons de lítio.

Para efeito de comparação, as células de tamanho 18650 altamente projetadas são as mais apropriadas para analisar as baterias de íons de sódio, frente a baterias de íons de lítio. Energias específicas de baterias de íons de lítio comercial de 18650 com ânodo de grafite ($\sim 350 \text{ mAh g}^{-1}$ de capacidade) e diferentes tipos de catodos são apresentados na Tabela 01.

Tabela 1. Energia e densidades de energia específicas das baterias comerciais de íon de lítio.

Fonte: American Chemical Society, 2020.

Célula (18650)	Vtagem (V)	Energia específica das células 18650 de íons de Lítio (Wh Kg^{-1})	Densidade de energia das células 18650 de íons de Lítio (Wh L^{-1})
Grafite (C)/ LiCoO_2 – (Íon Lítio)	3.7	206	530
C/ $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ – (Íon Lítio)	3.6	210	530
C/ $\text{LiN}_{0.8}\text{C}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ – (Íon Lítio)	3.6	285	785
C/ LiFePO_4 – (Íon Lítio)	3.4	126	325
C/ LiMn_2O_4 – (Íon Lítio)	3.8	132	340
Cailloce, 2015		90	250

Junhua Song,2020	2.7	150	375
Mariyappan, 2019	3.5	75	

As células com cátodos LiFePO_4 e LiMN_2O_4 têm energias específicas mais baixas de cerca de 130 WH kg^{-1} e densidades de energia volumétrica de cerca de 330 WH L^{-1} . Considerando as capacidades reversíveis dos vários materiais reportados anteriormente, podemos projetar que células de íons de Sódio de dimensão 18650 utilizando esses cátodos e ânodos de grafite, terão energias específicas em torno de 150 Wh kg^{-1} , na melhor das hipóteses, mais próximas das células de íon de lítio com cátodo LiFePO_4 . O que isso diz é que as baterias de íons de sódio, quando totalmente desenvolvidas, seriam adequadas para aplicações semelhantes às de onde as baterias LiFePO_4 estão atualmente implantadas.

Estes incluem veículos elétricos de curto alcance, sistemas de armazenamento de energia (ESS) para instalações solares, eólicas e outras instalações alternativas de conversão de energia; backup de energia em serviços públicos elétricos e muitas outras aplicações em que a densidade de energia exigida da bateria é menos exigente do que a oferecida por suas baterias de íon de lítio, mas substancialmente mais alta que as densidades de energia das baterias recarregáveis tradicionais: Chumbo-ácido, Ni/Cd e Ni/MH (Jang Mee Lee, 2020; Xianguang, 2020). As baterias de íon sódio apresentam como vantagem principal a abundância natural e o menor custo do sódio em relação ao lítio. Isso ocorre porque a crosta terrestre apresenta uma concentração de sódio de 236.000 partes por milhão (ppm), enquanto a concentração de lítio é de apenas 20 ppm. Além disso, o custo geral de extração e purificação de sódio é menor do que o de lítio (Mingzhe, 2020).

3.4. Materiais Para Armazenamento De Íons De Sódio

Um aspecto crucial na construção de uma célula completa de íons de sódio é a escolha apropriada de um ânodo capaz de receber íons de sódio. De acordo com o mecanismo de armazenamento de sódio, conforme mostrado na Figura 11, os materiais anódicos inorgânicos podem ser divididos em três categorias, que incluem materiais do tipo inserção, materiais do tipo liga e materiais do tipo conversão (Huang Zhang, 2018).

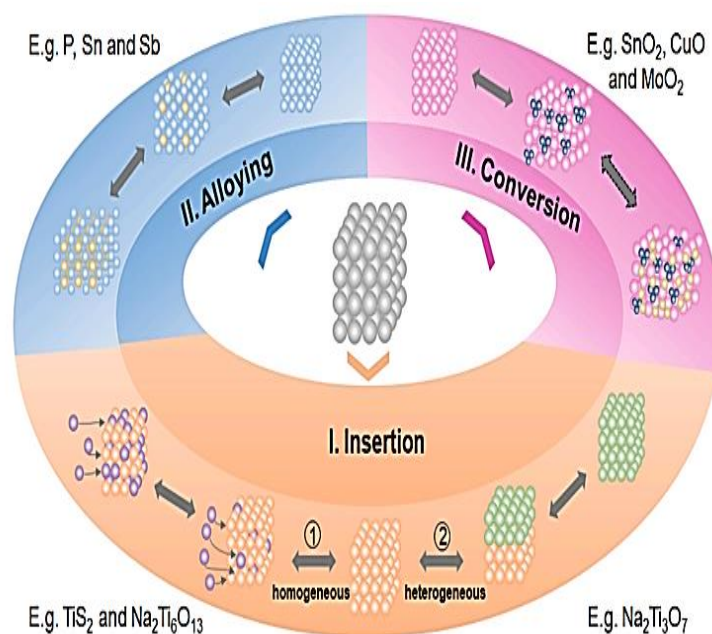


Figura 11. Principais mecanismos de armazenamento de íons de sódio de materiais inorgânicos. **Fonte:** Adaptado de Shengyang Dong e Colaboradores, 2022.

Materiais do tipo inserção envolvem um processo no qual os íons (por exemplo, lítio, sódio, potássio) são incorporados ou removidos de um material sólido de eletrodo durante o carregamento e descarregamento da bateria sem grandes mudanças estruturais. Em alguns materiais do tipo inserção, a intercalação/desintercalação é homogênea, o que implica reação em solução sólida (ou seja, mecanismo de armazenamento de fase única). O armazenamento de íons de sódio em TiS_2 e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ são amostras representativas. Por outro lado, algumas reações de inserção são heterogêneas, que envolvem transição de fase, por exemplo, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. (Lichuan Wang, 2019)

Materiais do tipo liga, alguns elementos metálicos ou semimetálicos, como P, Sn, Sb e assim por diante, possuem a capacidade de formar ligas com o sódio. Ânodos de liga de sódio geralmente apresentam grandes capacidades teóricas. No entanto, eles sempre sofrem grandes mudanças de volume durante os processos de sodiação e desodiação, o que limita o desempenho da taxa e o potencial de ciclagem. Por exemplo, P tem um estado totalmente sodiado de Na_3P , que corresponde à capacidade teórica de 2.596 mAh g^{-1} . Infelizmente, a enorme expansão de volume de 308% leva ao baixo desempenho cíclico (Lichuan Wang, 2019).

Materiais do tipo conversão normalmente envolvem as reações eletroquímicas de compostos de metais de transição, MT_x (M é metal de transição, como Sn, Cu, Mo, etc.; T é

O, S, N, etc.). Esses metais de transição são geralmente reduzidos a ligas de sódio embutidas na matriz de Na₂T durante a sodiação. Isso ocorre porque a estrutura atômica desses materiais é modificada para permitir o armazenamento de íons durante o processo de carga e sua liberação durante a descarga. No entanto, esses materiais também apresentam alguns desafios, como a sua instabilidade estrutural durante o processo de carga e descarga, o que pode levar a problemas como a degradação da bateria ao longo do tempo (Lichuan Wang, 2019).

Entre os três tipos de materiais de ânodo acima, os materiais do tipo inserção geralmente possuem transporte de íons de sódio relativamente rápido dentro de materiais eletroativos e exibem baixa distorção de rede durante a inserção de íons de sódio e processos de desinserção, levando assim a uma potência relativamente alta e longos ciclos de estabilidade. Mas ainda há grandes desafios para preparar os ânodos eficientes dos NIB's com maior eficiência energética, melhor estabilidade cíclica e difusão de Na⁺ mais rápida (Lichuan Wang, 2019; Huang Zhang, 2018). Atualmente, os materiais de titanatos de sódio relatados como os eletrodos para ânodos de NIB's têm atraído grande interesse devido à sua eficiente atividade de armazenamento de íons de sódio, alta estabilidade cíclica, platôs de baixa voltagem e custo e não toxicidade.

3.4.1. Titanato de sódio

Os titanatos metálicos $A_2Ti_nO_{2n+1}$ (onde $n=3$ a 8 , e $A=Na, K, Li$) se cristalizam numa estrutura monoclínica com parâmetros b da cela unitária muito semelhantes entre si. Na Figura 12 (a) é ilustrado a estrutura de titanatos com $n=3$ e 6 que são formados por camadas (lamelas) de $[Ti_3O_7]^{-2}$ (representadas pelo octaedro na cor cinza) e que se mantêm juntas pelos íons metálicos (Na^+), representados na cor azul. Quando a quantidade dos íons metálicos diminui, n aumenta ($n=6$ a 8), os titanatos se cristalizam numa estrutura do tipo túnel, vide figura 12 (b), (Sauvet, 2004).

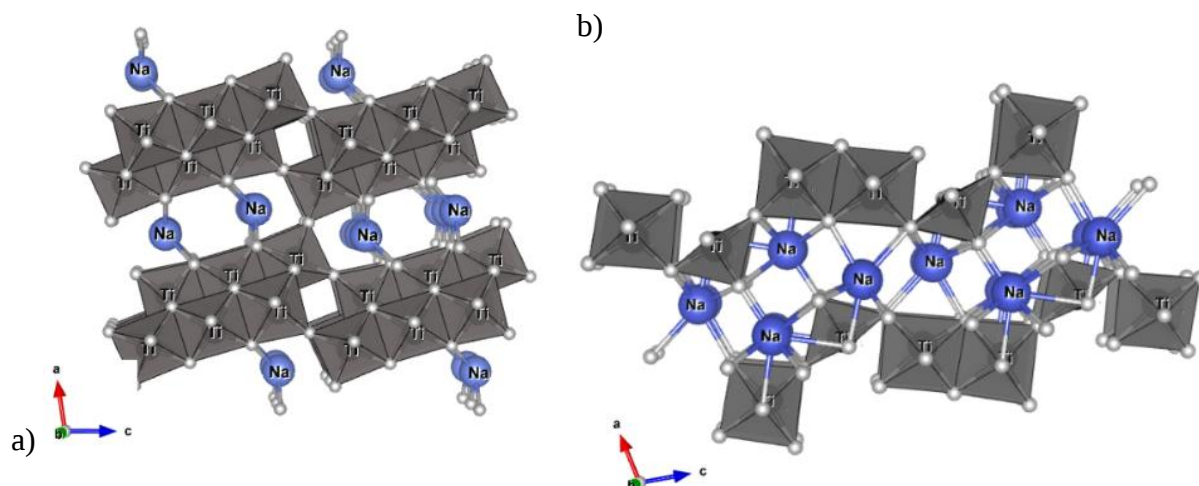


Figura 12. (a) Estrutura cristalina do trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), as lamelas são formadas por octaedros de TiO_6 interconectados com íons de sódio no espaço interlamelar; (b) Estrutura cristalina do hexatitanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$). **Fonte:** Autor, 2023.

Uma grande quantidade de fases estruturais existentes é representada como titanatos de sódio e é demonstrado que algumas das propriedades físicas e aplicações dos materiais são dependentes da sua forma cristalina, morfologia, tamanho de partícula etc. Portanto a identificação da fase estrutural é de extrema importância para identificação de suas potenciais aplicações. A Figura 13 reporta o diagrama de fases do sistema TiO_2 - Na_2O , representando as diferentes fases que podem ocorrer na mistura desses dois compostos em função da temperatura e da composição. O diagrama de fases é dividido em regiões que representam diferentes fases cristalinas. Uma das regiões mais importantes do diagrama de fases é a região de interesse para a síntese dos titanatos de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$). Essa região é representada por uma linha que delimita a região onde ocorre a formação do titanato de sódio a partir da mistura de Na_2O e TiO_2 . O $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ podem ser sintetizados, respectivamente, a partir da proporção de massa de 75%~80% e 85%~90% de TiO_2 empregando uma temperatura de calcinação a partir de 800°C (Meng, 2016).

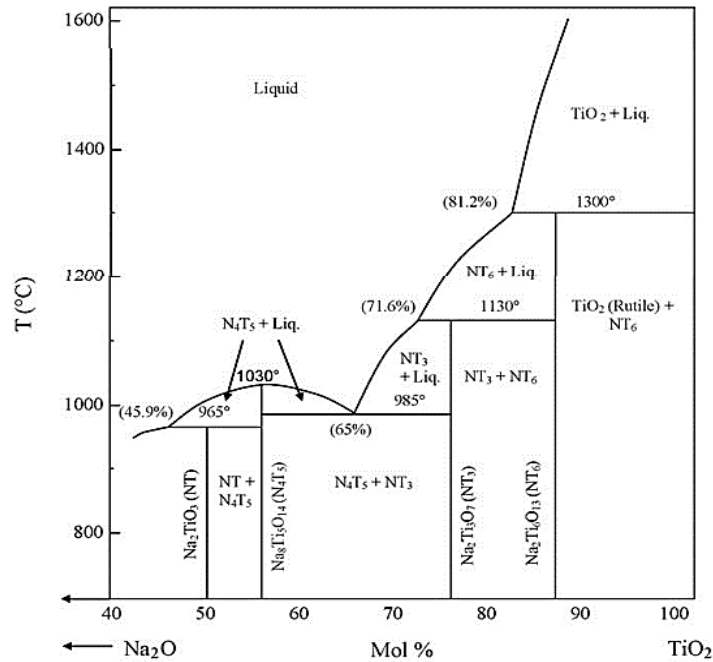


Figura 13. Diagrama de fases do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$. **Fonte:** Adaptado de Meng e Colaboradores, 2016.

A estrutura em camadas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ é composta por uma camada do tipo zig-zague formada pela ligação e empilhamento de uma fita octaédrica de (TiO_6) . A estrutura do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de sódio em massa consiste em camadas de (TiO_6) que são mantidas juntas por íons de sódio que ocorrem em dois sítios cristalográficos diferentes. Os três átomos de titânio (Ti) independentes têm seis átomos de sódio (Na) em sua vizinhança mais próxima, formando octaedros fortemente distorcidos, compartilhando suas arestas, gerando a estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Sauvet, 2004). Essa organização da estrutura gera lamelas estendidas ao longo do eixo c (figura 14).

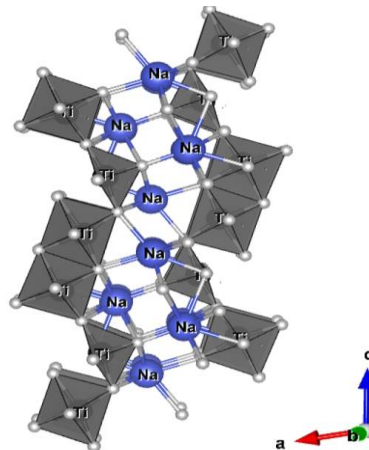


Figura 14. Estrutura da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. **Fonte:** Autor, 2023.

O $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ em lamelas é atribuído ao grupo espacial P21/m formando um sistema monoclinico sendo seus parâmetros de rede foram $a = 9,133 \text{ \AA}$, $b = 3,806 \text{ \AA}$, $c = 8,566 \text{ \AA}$, $V = 291,7056 \text{ \AA}^3$ e $\beta = 101,57^\circ$. O Na ocupa os sítios Na1 e Na2 entre as camadas. Materiais à base de titânio, como $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, possuem as propriedades de baixa deformação de rede, permitindo maior estabilidade e uma voltagem de inserção de íons de sódio apropriada, fornecendo densidade de energia e segurança, tornando-os materiais promissores para projetos e aplicações (Fukuzumi, 2017). Os parâmetros estruturais do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ estão listados na tabela 2.

Tabela 2. Coordenadas atômicas (x,y,z), ocupação e parâmetros de deslocamento atômico do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a 300K. A estrutura cristalina é monoclinica (P21/m; $Z = 3$). **Fonte:** Adaptado de Fukuzumi e colaboradores, 2017.

Átomo	Sítio	Ocupação	X	Y	Z	B ($\text{\AA}^3$)
Ti1	2e	1	0.9852	1/4	0.1468	0.32
Ti2	2e	1	0.6753	1/4	0.2486	0.32
Ti3	2e	1	0.2804	1/4	0.0286	0.32
Na1	2e	0,977	0.5945	1/4	0.6814	1.69
Na2	2e	0,996	0.1546	1/4	0.4989	1.19
O1	2e	1	0.1864	1/4	0.2191	0.26
O2	2e	1	0.4610	1/4	0.1470	0.26
O3	2e	1	0.6508	1/4	0.4413	0.26
O4	2e	1	0.9063	1/4	0.3290	0.26
O5	2e	1	0.7525	1/4	0.0174	0.26
O6	2e	1	0.3203	1/4	0.8006	0.26
O7	2e	1	0.0436	1/4	0.9171	0.26

Já a estrutura em camadas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ é composta por uma camada do tipo zigzag formada pela ligação e empilhamento de lamelas de octaedros de TiO_6 , ilustrado na Figura 15. As lamelas, no entanto, são conectadas tridimensionalmente por meio de vértices e formam uma estrutura em túnel. A estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ é composta por cadeias de poliedros de titânio octaédricos que estão ligados por átomos de oxigênio. Essas cadeias estão alinhadas paralelamente ao eixo c, formando canais hexagonais vazios no centro

da estrutura, onde os íons de sódio são acomodados, estabilizando a estrutura (Fukuzumi, 2017).

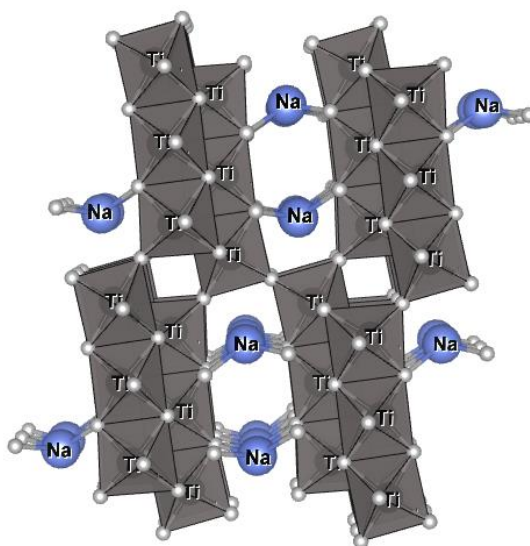


Figura 15. Estrutura da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. **Fonte:** Autor, 2023.

O cristal de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mostra uma célula monoclinica com grupo espacial de $C2/m$ e seus parâmetros de rede são $a = 15.1310 \text{ \AA}$, $b = 3.7450 \text{ \AA}$, $c = 8,566 \text{ \AA}$, $V = 9.1590 \text{ \AA}^3$ e $\beta = 99.30^\circ$. O Na ocupa o sítio Na1 entre as lamelas octaédricas de TiO_6 . Os parâmetros estruturais do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ estão listados na tabela 3.

Tabela 3. Coordenadas atômicas (x,y,z), ocupação e parâmetros de deslocamento atômico do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a 300K. A estrutura cristalina é monoclinica ($C2/m$; $Z = 3$). **Fonte:** Adaptado de Fukuzumi e colaboradores, 2017.

Átomo	Sítio	Ocupação	X	Y	Z	B ($\text{\AA}^3$)
Ti1	4i	1	0.1143	0	0.0972	0.31
Ti2	4i	1	0.1667	0	0.4367	0.31
Ti3	4i	1	0.2273	0	0.7710	0.31
Na1	4i	0,969	0.4610	0	0.2654	2.21
O1	2a	1	0	0	0	0.24
O2	4i	1	0.2387	0	0.2444	0.24
O3	4i	1	0.0685	0	0.2938	0.24
O4	4i	1	0.29873	0	0.5729	0.24
O5	4i	1	0.1284	0	0.6125	0.24
O6	4i	1	0.3575	0	0.8833	0.24

O7 4i 1 0.1643 0 0.9128 0.24

Fukuzumi e colaboradores, 2016, avaliaram a dinâmica de difusão iônica do Na^+ e Li^+ nas estruturas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ em função da temperatura. A dependência iônica da dinâmica de difusão na fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ é discutida com a estrutura escalonada em camadas. A Figura 16 mostra a estrutura esquemática de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Os resultados mostraram que os íons Na^+ e o Li^+ adicionados ocupam o mesmo sítio 4f entre as camadas. O sítio 4f é ensanduichado pelos sítios Na1 e Na2, formando um canal de difusão unidimensional. O tamanho dos íons Na^+ e Li^+ são 1,18 Å e 0,92 Å, respectivamente. Os autores verificaram que a estrutura de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ permaneceu inalterada durante os ensaios, podendo o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ser considerado como uma estrutura rígida para as inserções de Na^+ e Li^+ .

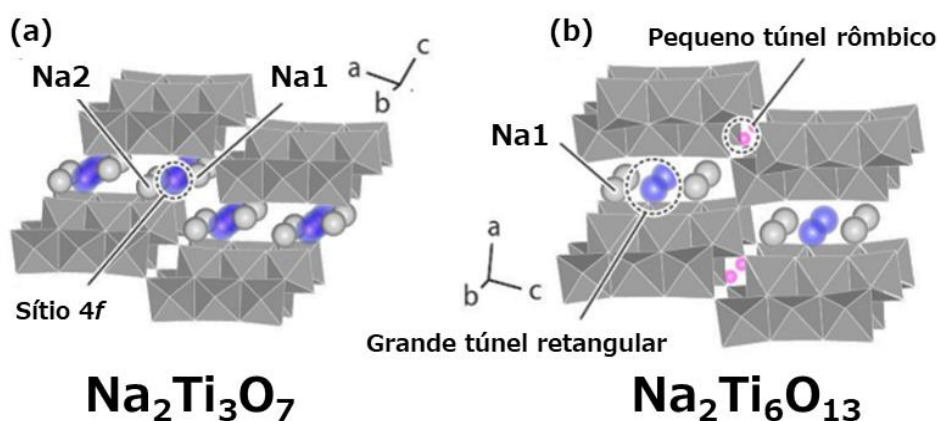


Figura 16. Representação estrutural do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Grandes esferas azuis e pequenas esferas vermelhas representam o Na^+ e Li^+ adicionados, respectivamente. **Fonte:** Fukuzumi e colaboradores; 2016.

Além disso, foram avaliados os coeficientes de difusão dos íons Na^+ e Li^+ na matriz $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Foi descoberto que o coeficiente de difusão do Lítio (D_{Li^+}) é comparável ao sódio (D_{Na^+}). No range de temperatura de 323 K à 324 K, D_{Li} ($2,07 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) é quase o mesmo que D_{Na} ($2,07 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Além disso, a energia de ativação, E_{Li} (0,22 eV) é ligeiramente inferior a E_{Na} (0,34 eV). Esse resultado é interessante comparando o tamanho dos íons de Na^+/Li^+ , no qual um íon maior sempre sofre um impedimento estérico mais severo da estrutura do material (hospedeiro). No entanto, existe interação eletrostática entre os íons Na^+/Li^+ e o oxigênio da estrutura hospedeira. O Li^+ menor tende a se aproximar do oxigênio (O^{2-}) para reduzir a energia eletrostática e/ou fortalecer a hibridação entre os orbitais Li 2s e O 2p. Dessa forma, o tamanho iônico maior de Na^+ , E_{Na} (0,34 eV) permanece ligeiramente maior que E_{Li} (0,22 eV).

As análises mostraram que o Na^+ e o Li^+ adicionados ocupam túneis diferentes na matriz $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. O íon Na^+ ocupa o grande túnel quase retangular, enquanto o íon Li^+ ocupa um pequeno túnel rômboico. Foi descoberto que D_{Na} é muito menor que D_{Li} . Por exemplo, D_{Na} ($0,16 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) é cerca de quatro vezes menor que D_{Li} ($0,64 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) a 298 K. Além disso, E_{Na} (0,56 eV) é duas vezes maior que E_{Li} (0,28 eV). As diferentes dinâmicas de difusão entre Na^+ e Li^+ na mesma estrutura hospedeira $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ foram atribuídas à diferença no canal de difusão e no tamanho do íon.

Chunjin Wu e colaboradores, 2018, avaliaram a desempenho de uma estrutura híbrida de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ em camadas e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ em túnel, sintetizada via rota hidrotermal, avaliando como a estrutura híbrida pode compensar mutuamente os defeitos da estrutura única e melhorar o comportamento de armazenamento de íons de sódio Na^+ . Para investigar a evolução da estrutura híbrida durante o processo de inserção/extração de íons de sódio, foram realizadas medições de DRX in/ex situ conforme ilustrado na Figura 17. Foi observado que a evolução estrutural foi totalmente reversível devido à mudança reversível dos picos de Bragg. Conforme mostrado na Figura 17, as fases compostas por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (NTO-1) foram convertidas nas fases mistas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{NaTi}_{1.25}\text{O}_3$ (NTO-2), depois desenvolvidas no composto de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (NTO-3) no processo de descarga. Os autores evidenciaram que a transição de fase ocorreu na fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ lamelar quando a 1ª tensão de descarga atingiu 0,11 V. Antes da transição de fase, havia coexistência de duas fases por um curto período de tempo em torno desse potencial, o que implica que a transição de fase seja um processo relativamente rápido. Durante o primeiro estágio de carga, a nova fase gerada ($\text{NaTi}_{1.25}\text{O}_3$) foi rápida e reversivelmente transformada novamente na fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

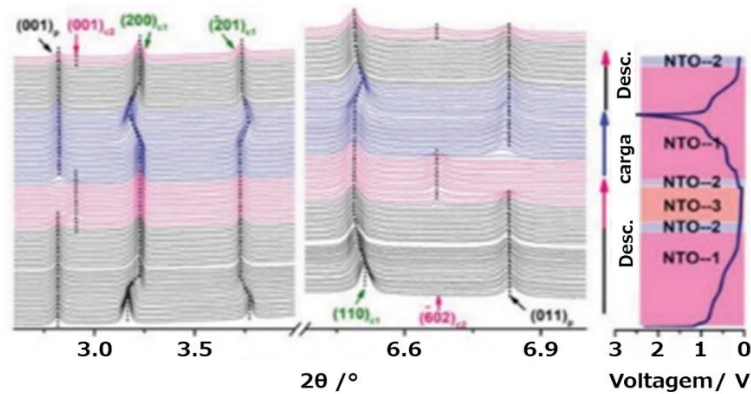


Figura 17. Evolução das fases da estrutura híbrida $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ durante o ciclo de carga e descarga. **Fonte:** Chunjin Wu e colaboradores, 2018.

Com base no refinamento estrutural realizado pelos autores, a nova fase ($\text{NaTi}_{1.25}\text{O}_3$) pode facilmente ser detectada com o volume de íons Na^+ que são inseridos na estrutura híbrida. Ainda com as análises, descobriu-se que o volume da célula expandiu em torno de 130% a partir da transição de fase, o que pode ser responsável pela diminuição da capacidade, por uma grande margem, usando o ânodo de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. A nova fase formada desapareceu com a extração de Na^+ , o que indicou que a estrutura era totalmente reversível entre as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ em camadas e $\text{NaTi}_{1.25}\text{O}_3$ em túnel.

A Figura 18 também mostra o desenvolvimento da estrutura cristalina da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ tunelar sem variação estrutural significativa para inserção/extração de Na^+ . Com o desenvolvimento da inserção de íons de sódio, o Na^+ pode primeiro se inserir em sítios 2d, então ocupando os sítios 4i e alcançando posteriormente as posições 2c. Os autores também avaliaram a variação do comprimento das ligações Na – O da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ durante o 1º processo de descarga e carga. A distância média de Na – O diminuiu gradualmente de 2,69 Å para 2,66 Å após a inserção de Na^+ . Com a inserção adicional de Na^+ , o comprimento da ligação Na – O aumentou ligeiramente para 2,66 Å. Isso pode ser resultado do aumento da força repulsiva de Coulomb entre o Na^+ . Com a extração de Na^+ , a distância média de Na – O cresceu gradativamente. Isso significa que o Na^+ pode se acomodar na posição intersticial, o que é vantajoso para a estabilidade da estrutura do túnel.

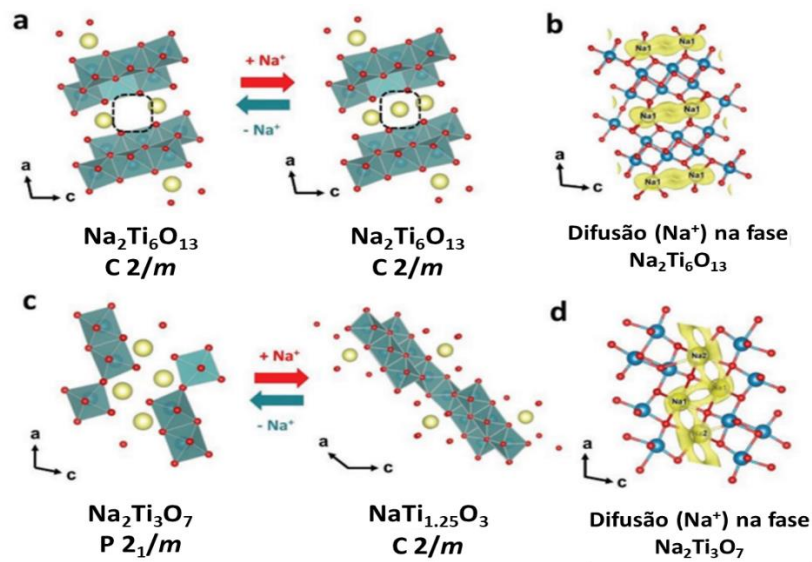


Figura 18. Diagrama esquemático da evolução da estrutura em camadas e túneis durante o processo de inserção/extração de íons de sódio. **a)** Estrutura $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; **c)** Estrutura $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; Os caminhos de migração dos íons Na são simulados; **b)** túnel $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; **d)** camada da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. **Fonte:** Chunjin Wu e colaboradores, 2018.

A Figura 18-c também apresenta a evolução estrutural do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ em camadas durante o processo descarga-carga. o caminho de migração de Na^+ no túnel e na estrutura em camadas pode facilmente ser visualizado. O resultado indica que é relativamente mais fácil para a difusão dos íons Na^+ na estrutura do túnel do que na estrutura em camadas pois a difusão de íons padrão na estrutura de dente de serra em camadas produz uma maior resistência a difusão de íons. Com o prosseguimento da inserção de sódio, o Na^+ se transfere para inserir na estrutura em camadas. Para o estágio de carga, é um caminho oposto devido à evolução estrutural totalmente reversível. A forma alternada de inserção/deserção significa um notável efeito sinérgico. A dinâmica de difusão mais rápida da estrutura do túnel pode compensar a lenta migração iônica da estrutura em camadas e a fraca variação estrutural efetivamente alivia o enorme efeito de volume da transição de fase.

Melo e Colaboradores, 2023, obtiveram via síntese hidrotermal estruturas híbridas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ dopadas com Lítio em três composições diferentes ($x = 0,0\%$, $0,1\%$ e $0,5\%$), A fim de avaliar as propriedades elétricas das amostras obtidas. As amostras foram denominadas como sendo NLT0, NLT1 e NLT5. A análise quantitativa para a amostra NLT0 mostrou a existência de uma fase majoritária (85,81%) que corresponde a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. No entanto, uma fase secundária, que corresponde a $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (14,19%) também foi identificada.

Para a amostra NLT1, existem dois polimorfos em sua composição, A fração majoritária (66,03%) foi alcançada para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, indicando que a adição/inserção de 0,1% de íons Li^+ favorece o aumento (33,97%) do conteúdo da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Para a amostra NLT5, uma terceira fase foi encontrada que corresponde à estrutura ortorrômbica de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$. Para NTL5 a fase majoritária continua sendo $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, porém esta fase foi 14% maior que a obtida para NLT1 e 6% a menos que a porcentagem de fase obtida para NLT0.

A fim de avaliar a resposta elétrica das amostras, foi gerado um diagrama de Cole-Cole traçando a impedância complexa das amostras em função da frequência da corrente elétrica aplicada. A impedância complexa é uma medida da resistência e reatância de um material, que é a capacidade de armazenar e dissipar energia elétrica. A Figura 19 mostra os semicírculos de Cole-Cole para as três amostras em estudo

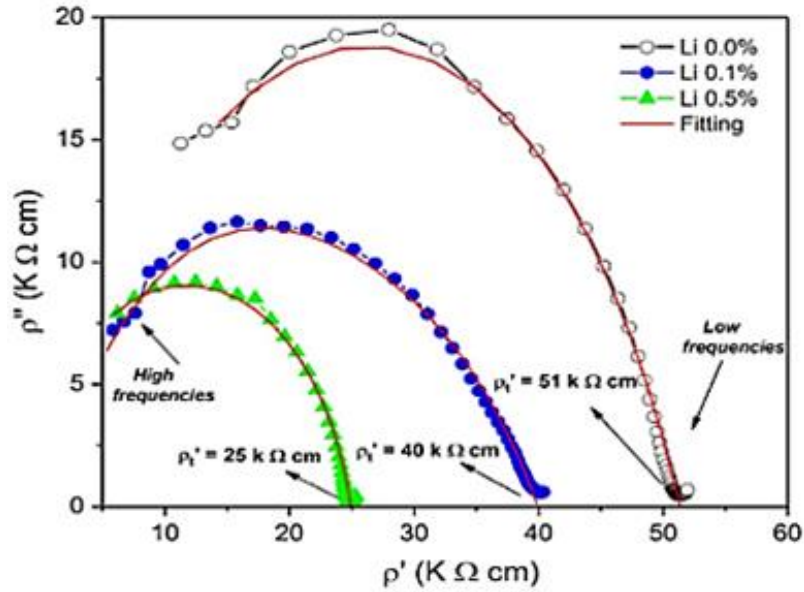


Figura 19. Diagrama Cole-Cole para as diferentes amostras apontadas no estudo. **Fonte:** adaptado de Melo e colaboradores, 2023.

Foi claramente observado que, com o aumento do conteúdo de lítio, o diâmetro do semicírculo de resistividade diminui. Cabe ressaltar que o diâmetro deste semicírculo está associado à resistividade total das amostras, e neste caso, os valores foram indicados dentro do gráfico. Os valores de resistividade total obtidos para cada amostra foram 51 $\text{K } \Omega \text{ cm}$, 40 $\text{K } \Omega \text{ cm}$ e 25 $\text{K } \Omega \text{ cm}$ para as amostras NLT0, NLT1 e NLT5, com 0,0, 0,1 e 0,5% de lítio, respectivamente.

É possível notar que o NLT5 apresentou o menor valor de resistividade em relação às demais amostras. Este fato provavelmente está relacionado com a menor presença de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. O menor teor de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ é parcialmente compensado pela obtenção da fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, que aumenta a mobilidade iônica. A condutividade das amostras também foi avaliada conforme ilustrado na Figura 20.

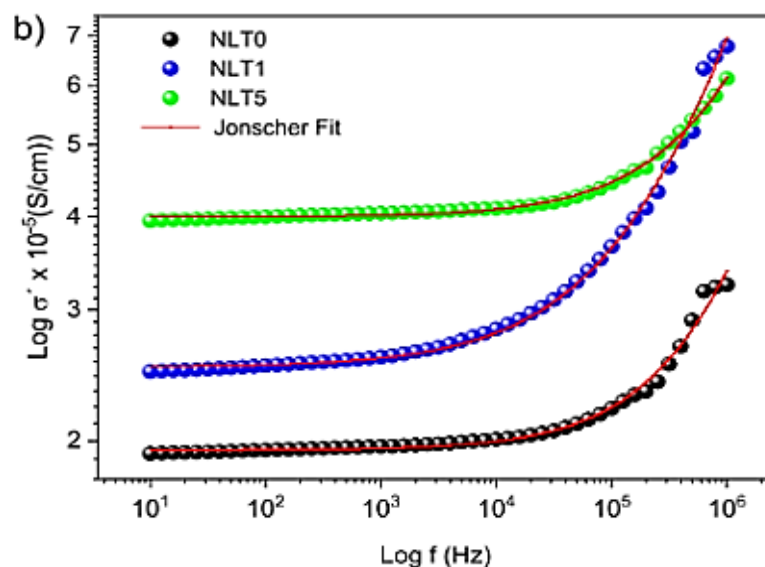


Figura 20. Comportamento da condutividade para as amostras apontadas no estudo. **Fonte:** adaptado de Melo e colaboradores, 2023.

Nesta figura, pode-se observar que as três amostras apresentam comportamento semelhante, porém com valores diferentes. Os valores de condutividade foram determinados para cada amostra. Como esperado, o maior valor de condutividade correspondeu à amostra com maior concentração de íons de lítio, ou seja, NLT5 ($4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$). A amostra NLT1 correspondeu a um valor de $2,51 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Já a amostra pura NLT0 apresentou o menor valor de condutividade DC, que foi de $1,94 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$.

3.4.2. Sonoquímica

Sonoquímica foi uma das primeiras técnicas usadas para preparar nanomateriais, sendo este o ramo de pesquisa na qual as moléculas sofrem reações químicas devido à aplicação de uma forte radiação ultrassônica (20 kHz – 10 MHz). A sonoquímica é a parte da ciência que está baseada no aproveitamento da energia sonora para realizar alterações em um meio material explorando a aplicação do ultrassom para intensificar a transferência de massa e as reações químicas. Esse fenômeno físico responsável pelo processo sonoquímico é a chamada cavitação acústica (Lixin Bai, 2020).

Durante o fenômeno de cavitação, um raio de aproximadamente 200 nanômetros é capaz de sustentar uma elevada temperatura em torno de 5000°C , embora não atinja as altas temperaturas presentes no núcleo do colapso da bolha. Nesse cenário, pequenas porções de núcleos, com dimensões na escala nanométrica, emergem após a implosão da bolha, resultando na criação de materiais com diversos tipos de morfologias, conforme ilustrado na

Figura 21. O colapso transcorre em menos de 1 nanossegundo, não apenas propiciando a organização e cristalização, mas também prevenindo a interação entre as partículas durante esse processo. Além disso, tal fenômeno impede a ocorrência de agregações entre as partículas na solução (Ashokkumar, 2011).

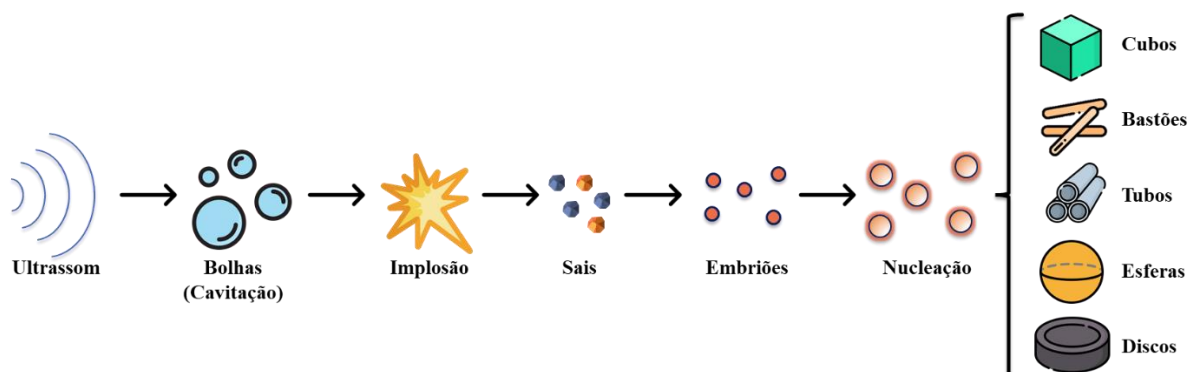


Figura 21. Processo de formação de nanopartículas via sonoquímica. **Fonte:** adaptado de Ashokkumar e colaboradores, 2011.

Numerosos trabalhos vêm sendo reportados mostrando a vantagem da técnica sonoquímica em relação a outros métodos de síntese, como: maior uniformização na distribuição de tamanho de partículas, alta área superficial, possibilidade de obtenção de novas morfologias como nanoesferas, nanobastões, nanodiscos, nanofios etc. (Ashokkumar, 2011; Hwa-Min, 2015; Kamazani, 2017; García, 2021). Essas vantagens são resultado das condições únicas alcançadas durante processo de cavitação acústica.

Nas duas últimas décadas, essa técnica vem anualmente ampliando o interesse na obtenção de novos materiais ou melhorar os existentes para aplicações industriais e ambientais. Para exemplificar, a Figura 22 mostra a evolução de publicações de artigos científicos nos últimos 23 anos, obtida da base de dados da Science Direct (<http://www.sciencedirect.com/>), utilizando a palavra-chave *Sonochemistry*.

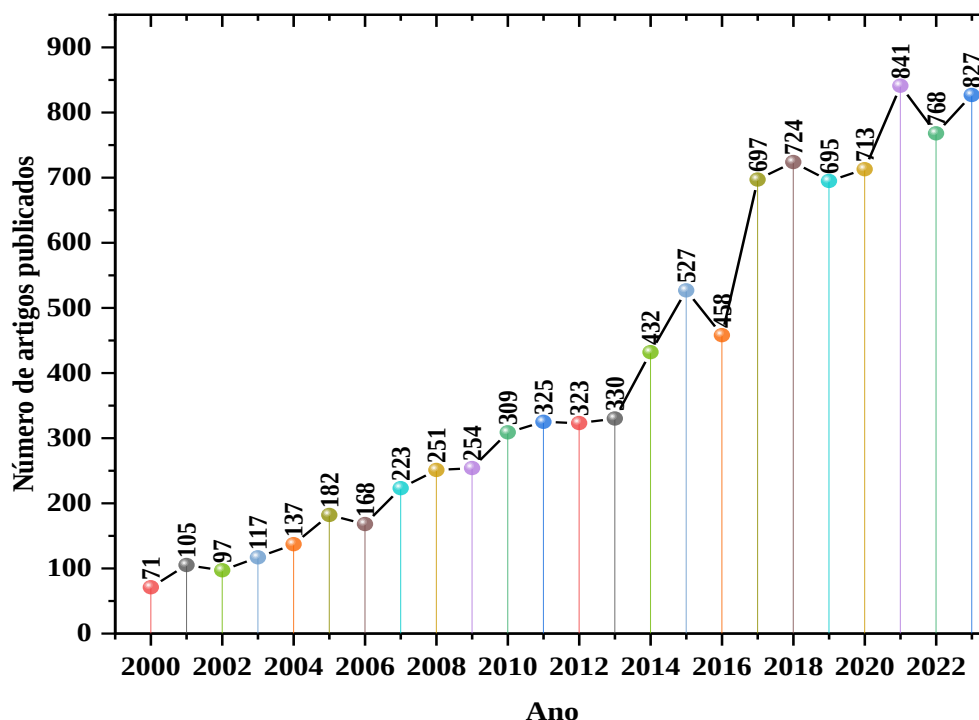


Figura 22. Artigos publicados na base de dados Science Direct no período de 2000 a 2023, base de dados mundial Web of Science. **Fonte:** Autor, 2024.

3.4.3. Mecanismo Ultrassônico

Quando o ultrassom é transmitido através de um líquido, eventos de alta energia são produzidos por cavitação acústica, isto é, geração, crescimento e implosão de vacúolos (bolhas) em solução. O som é uma fonte de energia que se propaga em ondas e a sonoquímica é uma parte da ciência que está baseada no aproveitamento da energia sonora para realizar alterações em um meio material (Resendiz, 2018). E como todas as ondas sonoras, as ultrassônicas também se alternam entre fases de extensão e compressão do meio no qual se propagam. Conforme ilustrado na figura 23, as fases de compressão exercem uma pressão positiva sobre o líquido que provoca a aproximação entre as moléculas deste. E as fases de expansão/rarefação exercem uma pressão negativa que tende a distanciar as moléculas umas das outras (Suslick, 2014).

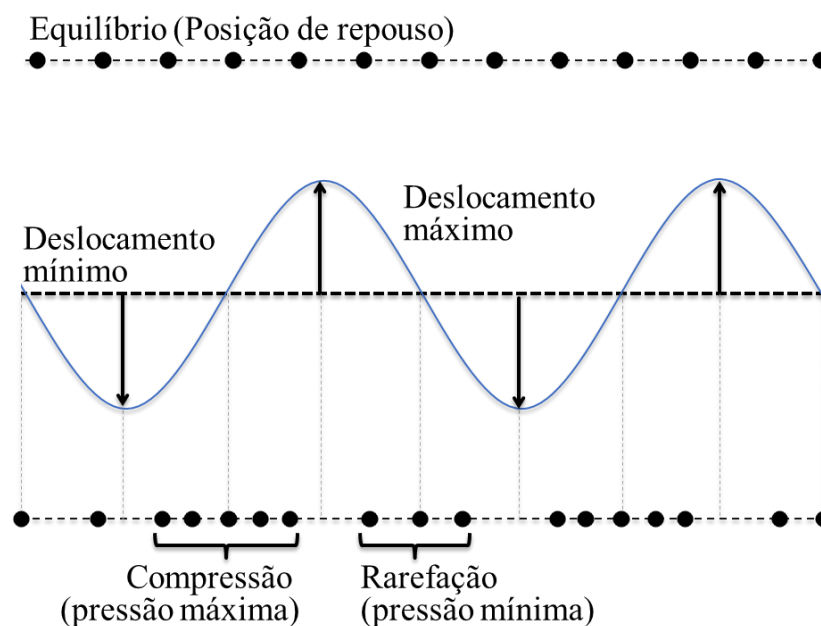


Figura 23. Representação do ciclo de compressão e rarefação das ondas acústicas. **Fonte:** Adaptado de Ashokkumar e colaboradores, 2016.

Quando o meio de propagação das ondas ultrassônicas é um líquido, o fenômeno da cavitação acústica se faz presente. Isso porque com este movimento de compressão e rarefação transmitido ao meio, pela passagem da onda ultrassônica, levará a pressão negativa do ciclo de rarefação e será suficientemente alta para exceder as forças de atração das moléculas do líquido, expandindo-as até um ponto crítico onde se separarão, formando um vazio. Esse vazio ou cavidade na estrutura irá concentrar uma pequena quantidade de vapor e gases normalmente dissolvidos no líquido, que acabarão por se expandirem, formando bolhas da ordem de dezenas de microns (Reisse, 1996). Algumas bolhas poderão se manter relativamente estáveis durante todo o processo, mas a maioria delas cresce em volume, durante os sucessivos ciclos, até encontrar-se em condições tais em que sua energia interna não consegue mais contrabalançar-se à pressão externa do meio (líquido circundante), resultando na implosão ou colapso da bolha (vide Figura 24) (XU, 2013).

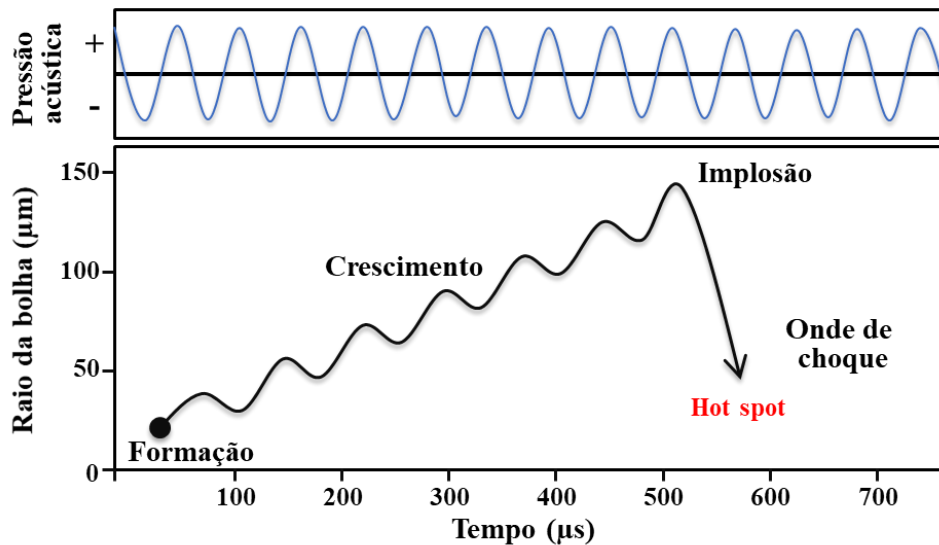


Figura 24. Processo de crescimento do raio da bolha em função do tempo. **Fonte:** adaptado de Ashokkumar, 2016.

A implosão produz ondas de transmissão de elevada intensidade que propagam na direção da superfície sólida que está no líquido, comumente designadas “ondas de choque” (Figura 25). É o feito dessa implosão (o alto gradiente de cisalhamento formado em torno das microbolhas colapsadas) que gera as tensões necessárias para quebrar as ligações químicas (Gedanken, 2004). Durante a implosão, energia térmica também é liberada, podendo atingir temperaturas de cerca de 5000°C e pressões da ordem de 2000 atm neste momento, e contribuindo para a elevação da temperatura total do sistema líquido-partícula. Dessa forma, os efeitos físico-químicos do ultrassom surgem não da interação direta entre as espécies químicas e as ondas de som, e sim da do fenômeno físico de cavitação acústica (Ashokkumar, 2016).

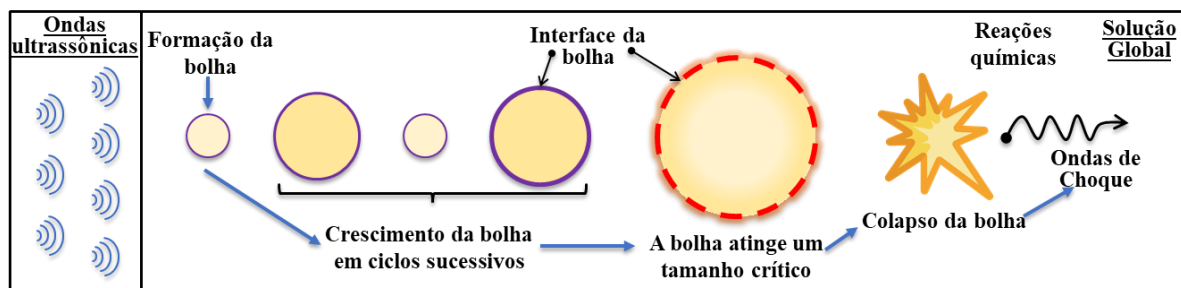


Figura 25. Mecanismo Hot Spot. **Fonte:** adaptado de Ashokkumar, 2016.

3.4.4. Reatores sonoquímicos

Reatores sonoquímico, baseado no ultrassom como uma fonte de energia, são usados para várias aplicações devido suas características especiais. O conhecimento acerca das características dos reatores ultrassônicos leva a um projeto apropriado e à obtenção de parâmetros operacionais ideais, desempenhando um papel crucial na eficiência do processo com base em aplicações específicas (Grieser, 2016). A escolha do tipo de transdutor adequado com uma faixa de frequência e intensidade de potência adequada, o número de transdutores e suas posições no reator podem ser extremamente eficazes para otimizar a atividade cavitacional, o fluxo acústico e o aprimoramento da eficiência do reator sonoquímico (Gedanken, 2004).

Existem basicamente dois tipos de configurações experimentais para a geração de cavitação acústica na qual são usualmente aplicados em escala laboratorial (Asgharzadehahmadi, 2016). O primeiro é o uso de uma ponteira ultrassônica imersa em um líquido. O segundo é o uso de um banho ultrassônico geralmente empregado em limpeza ultrassônica.

3.4.5. Reator do tipo banho

O banho ultrassônico é o reator mais comumente conhecido de dispositivo ultrassom. Geralmente, consiste em um tanque de aço inoxidável com um ou mais transdutores ultrassônicos. Banhos ultrassônicos geralmente operam a uma frequência de cerca de 40 kHz e podem ser equipados com controle de temperatura (Resendiz, 2018). Eles são baratos e facilmente encontrados, podendo processar muitas amostras simultaneamente. Atualmente é usado não apenas em nível laboratorial, mas também em escala industrial.

Na Figura 26, uma configuração experimental típica de um reator ultrassônico do tipo banheira é mostrada. Um sinal elétrico com onda senoidal de uma frequência ultrassônica escolhida é gerado por um gerador de funções. O sinal é amplificado por um amplificador de potência. Então é fornecido para o transdutor ultrassônico através de um circuito de impedância apropriado. Um circuito de impedância apropriado reduz a reflexão da potência elétrica para o transdutor (Gedanken, 2004).

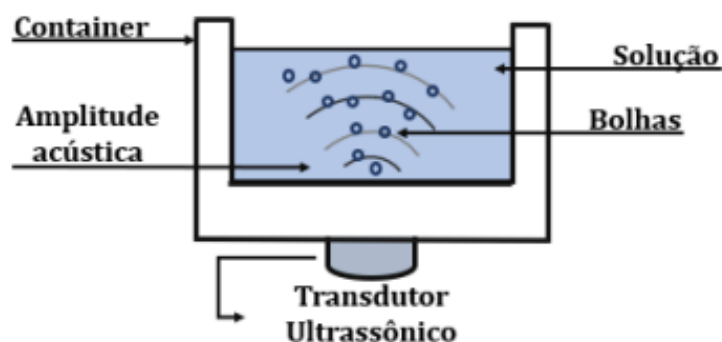


Figura 26. Esquema de um reator ultrassônico do tipo banheira. **Fonte:** adaptado de Asgharzadehahmadi, 2016.

No entanto, em comparação com o reator ultrassônico de ponteira, a baixa reprodutibilidade e baixa potência de ultrassom entregues diretamente à amostra são grandes inconvenientes. De fato, a intensidade liberada é altamente atenuada pela água contida no banho e no material de vidro (béquero) usado para o experimento (Asgharzadehahmadi, 2016).

Esta montagem experimental apresenta como desvantagens a utilização de frequências e potências fixas de trabalho, a baixa potência transmitida e a falta de reprodutibilidade anteriormente mencionada, devido ao fato de os resultados dependerem fortemente da posição do béquer dentro do banho ultrassônico.

3.4.6. Reator de Ponteira (Ultrasonic Horn)

O Sonificador de ponteira é o reator mais comumente utilizado na qual é aplicado em muitos estudos experimentais tais como: micro mixagem, transesterificação de biodiesel, sacarificação, microfiltração etc. (Reisse, 1996). Uma representação esquemática de um reator ultrassônico de ponteira é ilustrado na Figura 27. A ponteira ultrassônica envolve uma sonda cilíndrica na qual é submersa em um líquido e transmite a onda ao meio diretamente. O diâmetro dessa sonda é aproximadamente 5 mm e 1,5 cm e é usualmente feita de metais de transição tais como titânio (Asgharzadehahmadi e colab., 2016). A ponteira ultrassônica pode gerar uma alta magnitude de intensidade próxima a sonda podendo ser benéfico para a agitação em operações de pequena escala.



Figura 27. Ilustração de um gerador ultrassônico de ponteira. **Fonte:** Autor, 2024.

Apesar das aplicações comuns de ponteiras ultrassônicas em escala laboratorial, eles não são poderosos o suficiente para as perspectivas de aumento de escala porque a sua capacidade de transição de energia acústica para tanques de grandes volumes é demasiadamente lenta (Ashokkumar, 2016). Todavia, essa configuração tem sido amplamente utilizada em escala de laboratório, pois apresenta mais vantagens (permite que as ondas ultrassônicas sejam direcionadas na solução de trabalho e fornece um controle de energia muito mais eficiente) do que as desvantagens (produção em larga escala) (Asgharzadehahmadi, 2016).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese do Titanato de Sódio

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho são de alto grau de pureza, e não foram submetidos a nenhum tratamento prévio. A Tabela 4 apresenta os reagentes de partida utilizados na síntese, o grau de pureza e a procedência. Os valores mostrados na Tabela 4 conduziram os cálculos da estequiometria no preparo dos titanatos, sintetizados pelo método sonoquímico, numa relação de 3 mols de isopropóxido de titânio para 2 mols de Hidróxido de sódio, ocorrendo então a precipitação do cátion metálico na formação do titanato. A razão estequiométrica 2:3 desencadeou a reação apresentada na Equação 01.



Tabela 4. Reagentes de partida utilizados na preparação da síntese. **Fonte:** Autor, 2023.

Reagentes	Fórmula Química	Peso Molecular	Pureza	Procedência
Hidróxido de Sódio	NaOH	39,997 g/mol	99,5%	Synth
Isopropóxido de Titânio	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284,22 g/mol	97,0%	Sigma Aldrich
Álcool Isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,10 g/mol	99,8%	Dinâmica
Ácido Clorídrico	HCl	36,458 g/mol	36,50%	Synth

Inicialmente foi adicionado em um béquer de borosilicato de 50 mL uma solução de isopropóxido de titânio com álcool isopropílico. O álcool isopropílico ajuda a estabilizar a solução de isopropóxido de titânio, prevenindo a precipitação ou a separação de componentes. Isso ocorre pelo fato do álcool isopropílico ser um solvente polar, o que significa que é capaz de dissolver a maioria das substâncias polarizadas, incluindo o isopropóxido de titânio. Subsequentemente, a solução de NaOH, 10 mol L^{-1} , foi pipetada gradualmente com o auxílio de uma pipeta graduada de 10 mL à solução de isopropóxido, mantendo então a mistura sob agitação constante a temperatura ambiente visando garantir a homogeneidade da solução. Em seguida, os precursores foram acondicionados no reator sonoquímico de ponteira

(ECOSONICS, QR850) empregando 65% da potência do equipamento (552 Watts), durante o intervalo de tempo de 15 minutos.

A mistura foi lavada 3 vezes com água destilada, com o objetivo de remover o material sobrenadante, centrifugando a solução com o auxílio de uma centrífuga digital (Kasvi, 4000 rpm). A fim de alterar o pH das misturas de titanato de sódio obtidas, durante o processo de lavagem, foi acrescentado, via gotejamento, a solução de Ácido Clorídrico 5 mol L⁻¹ ao meio, controlando os valores de pH durante a lavagem por meio de um phmetro digital de bancada (Gehaka, Modelo: PG2000). Dessa forma, o processo de síntese acima descrito, foi repetido 7 vezes visando obter 7 amostras com os seguintes valores de pH: 02, 04, 06, 08, 10, 12 e 14. Os materiais obtidos foram secos em estufa sob temperatura de 80°C durante o tempo de 24 horas, e macerados em um almofariz natural de ágata. As amostras obtidas apresentaram coloração branca. As amostras foram nomeadas conforme suas condições de síntese descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Nomenclatura adotada para as amostras sintetizadas. **Fonte:** Autor, 2023.

Tipo de Síntese	Potência	Tempo de Síntese	pH	Denominação adotada
Sonoquímica	552 Watts	15 min	2	pH~02
Sonoquímica	552 Watts	15 min	4	pH~04
Sonoquímica	552 Watts	15 min	6	pH~06
Sonoquímica	552 Watts	15 min	8	pH~08
Sonoquímica	552 Watts	15 min	10	pH~10
Sonoquímica	552 Watts	15 min	12	pH~12
Sonoquímica	552 Watts	15 min	14	pH~14

Os materiais obtidos foram, ainda, submetidos a um tratamento térmico em uma Mufla (EDG 3000) a fim de realizar o recozimento do material, sob o patamar de temperatura de 900°C durante o intervalo de tempo de 1 hora. A metodologia adotada para a sínteses deste material está esquematizada na Figura 28, representando o fluxograma da síntese e obtenção dos titanatos.

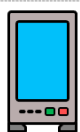
1 Preparação Precursores  ☐ Álcool Isopropílico; ☐ Isopropóxido de Titânio;	2 Preparação Precursores  ☐ Hidróxido de Sódio;	3 Agitação Magnética  ☐ Agitador Magnético (500 rpm; 10 minutos);	4 Sonificação  ☐ Sonificador de Ponteira (552 W; 15 minutos);	5 Pré Lavagem Preparação dos materiais  ☐ Becker Borosilicato (50 mL); ☐ Tubo Falcon (15 mL);
10 Pré Tratamento Térmico Preparação dos materiais  ☐ Cadinho de Fusão em Porcelana;	9 Trituração  ☐ Almofariz de Ágata	8 Secagem  ☐ Estufa de Bancada (80°C);	7 Controle do pH  ☐ pHmetro de bancada; ☐ Ácido Clorídrico 5 Molar;	6 Lavagem  ☐ Centrífuga (4.000 rpm); ☐ Água Destilada;
11 Tratamento Térmico  ☐ Mufia (900°C; 1 Hora);	12 Trituração  ☐ Almofariz de Ágata;	13 Separação das Amostras e Identificação  ☐ Almofariz de Ágata ☐ Ependorf's	14 Caracterizações  ☐ DRX; FTIR; UV vis; MEV; EIC;	

Figura 28. Fluxo operacional adotado para síntese das amostras. **Fonte:** Autor, 2023.

4.2.Caracterização

4.2.1. Difração de raios X

A técnica de difração de raios x se destaca como uma abordagem eficaz para a identificação das fases cristalinas presentes nos materiais, permitindo rastrear a evolução dessas fases e facilitando a determinação da estrutura cristalina do material em questão. As medidas de raios x foram conduzidas utilizando um difratômetro do modelo BRUKER D2 PHASER, operando com parâmetros de 40 kV e 150 mA. A radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) foi empregada nas medições, com uma taxa de varredura de $0,02^\circ/\text{min}$ no intervalo de 2θ de 10 a 80° . Os difratogramas obtidos foram minuciosamente comparados com os padrões presentes no arquivo ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) referentes ao material em análise.

4.2.2. Refinamento Rietveld

Para determinar os parâmetros dos titanatos obtidos foi utilizado o programa FullProf de domínio público, versão 2023. Com base no método dos mínimos quadrados, este programa permite estimar os parâmetros de rede, volume da célula unitária a partir dos dados oriundos da difração de raios x, bem como o tipo de simetria da estrutura, posição dos picos de difração em 2θ e os valores de planos de hkl. O refinamento foi avaliado verificando a concordância dos resultados obtidos pelos parâmetros R de correlação expected R factor (R_{exp}), weighted profile R-factor (R_{wp}) e qui-quadrado (χ^2).

4.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

A técnica de absorção no infravermelho é empregada para discernir os arranjos moleculares de um material, com base nas frequências vibracionais das moléculas. Os modos de vibração registrados originam-se da absorção de radiação eletromagnética pelo material, resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos na estrutura atômica. A coleta dos espectros foi realizada mediante o método da pastilha de KBr, no qual uma quantidade da amostra em análise foi misturada em uma proporção de 1:100 (m/m) com KBr, sendo então prensada em uma pastilha translúcida (disco). O espectrofotômetro utilizado para a aquisição dos espectros é da marca Bruker, modelo Vertex FTIR 70 V, com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , empregando 32 varreduras e uma resolução de 2 cm^{-1} .

4.2.4. Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (UV-vis)

A avaliação da espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV-vis) nas amostras adquiridas foi conduzida utilizando um equipamento da marca Varian Cary, modelo 5G, abrangendo a faixa de 200 a 800 nm e configurado para o modo de reflectância difusa. O óxido de magnésio (MgO) foi adotado como material de referência. A partir dos resultados derivados dos espectros de reflectância difusa, foi possível estimar o valor de energia do "band gap" óptico desses materiais (E_{gap}).

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia dos materiais sintetizados foi conduzida por meio da caracterização utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram capturadas através de um microscópio da marca Carl Zeiss, modelo LEO435VP, operando sob um sistema de resfriamento a nitrogênio líquido (N_2). As amostras em forma de pó foram dispersas em uma fita de carbono e revestidas com uma fina camada de ouro. Subsequentemente, foram submetidas a varreduras com uma potência de feixe de 20,00 kV e um zoom de 16000X.

4.2.6. Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)

O experimento foi realizado em um equipamento ModuLab ECS da marca Solartron Analytical, sob os parâmetros: voltagem de 0,5V; faixa de frequência variando de 10 Hz a 1 MHz, temperatura fixa (25 °C). As amostras foram compactadas em pastilhas com 12 mm de diâmetro e 3 mm de espessura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises dos padrões de DRX

Com os padrões de difração de raios x das amostras, foi possível analisar a formação das fases cristalinas dos materiais, de acordo com as condições de pH de síntese estipuladas: 02, 04, 06, 08, 10, 12 e 14. Analisando a Figura 29 é possível notar a evolução estrutural para cada condição de síntese. Partindo da amostra pH~02 nota-se que foi obtido um polimorfo constituído por três fases: dióxido de titânio, TiO_2 ; cloreto de sódio, NaCl ; e a fase hexatitanato de sódio, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. É possível observar também que as amostras pH~04 e pH~06 lograram as mesmas fases citadas anteriormente para a amostra pH~02. Conforme esperado, o pH da solução precursora pode influenciar significativamente a estrutura do titanato de sódio durante a síntese, visto que a estrutura cristalina desse material é dependente das condições de síntese, incluindo o pH. Acredita-se que pH ácidos, aumenta a concentração de íons Cl^- da solução precursora, levando estes a reagirem com os íons Na^+ da rede cristalina de titanato de sódio, produzindo NaCl e TiO_2 como subprodutos de reação. Para essas condições, ácidas, a síntese favoreceu a formação de hexatitanato de sódio, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. A energia reticular do sódio na estrutura do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ é relativamente baixa, o que indica que a ligação iônica entre os íons de sódio e de titanato não é forte (Lilian Yang, 2021). Isso ocorre porque os íons de sódio são polarizáveis, o que significa que eles podem ser facilmente deslocados de sua posição na estrutura cristalina, causando uma redução na energia reticular. Logo, acredita-se que a baixa energia reticular do sódio da estrutura do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pode favorecer a reação com íons Cl^- da solução precursora, levando a formação dos subprodutos mencionados anteriormente.

Por outro lado, as amostras obtidas nas condições de pH 08, 10 e 12, apresentaram, de forma predominante, uma mistura das fases de hexatitanato de sódio, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Acredita-se que em sínteses com altos valores de pH, o ácido clorídrico não reage os íons de sódio do titanato de sódio tão facilmente quanto em soluções ácidas devido às condições alcalinas. Em soluções com pH mais elevado, os íons hidroxila (OH^-) são predominantes, o que pode reagir com o ácido clorídrico para formar água e cloreto, reduzindo a quantidade de íons cloreto (Cl^-) disponíveis para reagir com os íons de sódio no titanato de sódio. No entanto, a força da ligação iônica no titanato de sódio também pode ser afetada por mudanças no pH. Em soluções alcalinas, a formação de íons hidroxila pode levar à formação de diferentes fases de titanato de sódio, afetando a estabilidade da estrutura cristalina do material, levando a formação de fases intermediárias de titanato de sódio (Lucia

Amy, 2022). Esse fenômeno pode ser facilmente evidenciado pela análise dos padrões de drx das amostras (pH 08, 10 e 12) em questão, no qual lograram apenas a presença das fases de hexatitanato de sódio, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, comprovando que em condições básicas de síntese, a concentração de íons Cl^- não é suficiente para reagir com os íons Na^+ da estrutura cristalina das fases de titanato de sódio obtidas.

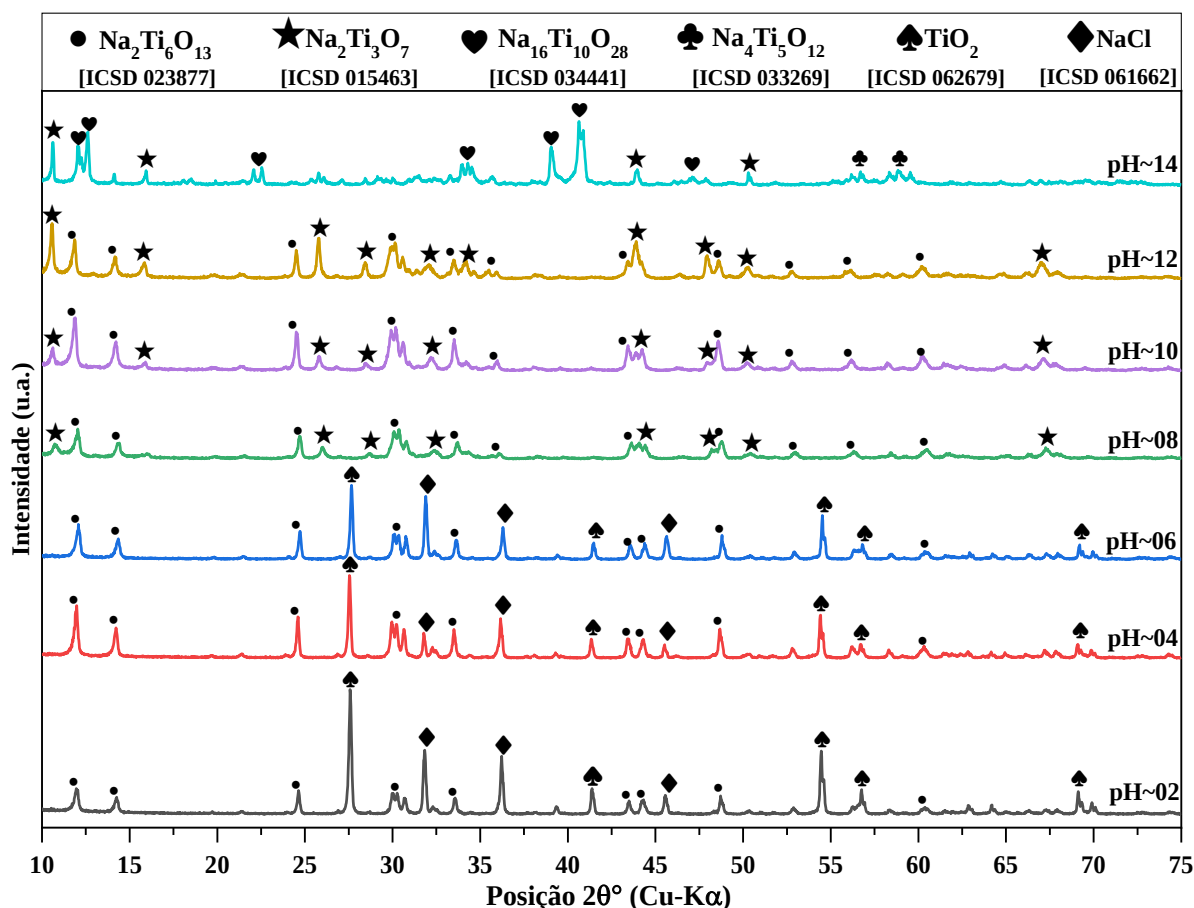


Figura 29. Padrões de DRX das amostras sintetizadas em diferentes condições de pH (após tratamento térmico). **Fonte:** Autor, 2023.

A última condição de síntese, pH~14, apresentou, por sua vez, a formação de um polimorfo contendo as fases $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. A formação de diferentes fases de titanato de sódio em soluções com diferentes valores de pH é resultado de um equilíbrio dinâmico entre as espécies químicas presentes na solução e as espécies presentes no sólido formado. Nessa condição de síntese extremamente alcalina, a concentração de íons hidróxido (OH^-) é maior, o que favorece a formação da fase $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$. Essa fase possui uma estrutura cristalina tridimensional composta por grupos de oxigênio com carga negativa que interagem fortemente com os íons sódio. A presença de íons hidróxido pode ajudar a estabilizar as espécies iônicas na solução, favorecendo a formação da fase $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$. Além

disso, em soluções alcalinas, a reação é favorecida porque a concentração de íons hidróxido diminui a acidez do meio, reduzindo a possibilidade de hidrólise dos reagentes e aumentando a solubilidade dos sais (Nakajima, 2010). A formação da fase $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ também é favorecida em valores de pH alto. Sob essas condições, a concentração de íons hidróxido (OH^-) é maior, o que aumenta a probabilidade de interações entre os íons sódio e os grupos de oxigênio com carga negativa na estrutura do precursor de titanato de sódio (Yan PENG, 2017). A obtenção da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ também é favorecida em soluções alcalinas, onde a concentração de íons hidróxido (OH^-) é maior, o que favorece a hidrólise e condensação do precursor de titanato de sódio, ajudando a estabilizar as espécies iônicas na solução. O precursor de titanato de sódio, o isopropóxido de titânio, utilizado na síntese, é hidrolisado em uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH), ocorrendo a formação de íons hidroxila (OH^-) na solução. Os íons hidroxila reagem com o isopropóxido de titânio para formar hidróxido de titânio. O hidróxido de titânio formado pode reagir com os íons de sódio presentes na solução para formar diferentes fases de titanato de sódio, dependendo do pH da solução. Nessa condição, $\text{pH} \sim 14$, a concentração de íons hidroxila (OH^-) é alta, o que favorece a formação da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Isso ocorre porque o hidróxido de titânio reage com os íons de sódio e os grupos de oxigênio com carga negativa na estrutura cristalina para formar a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

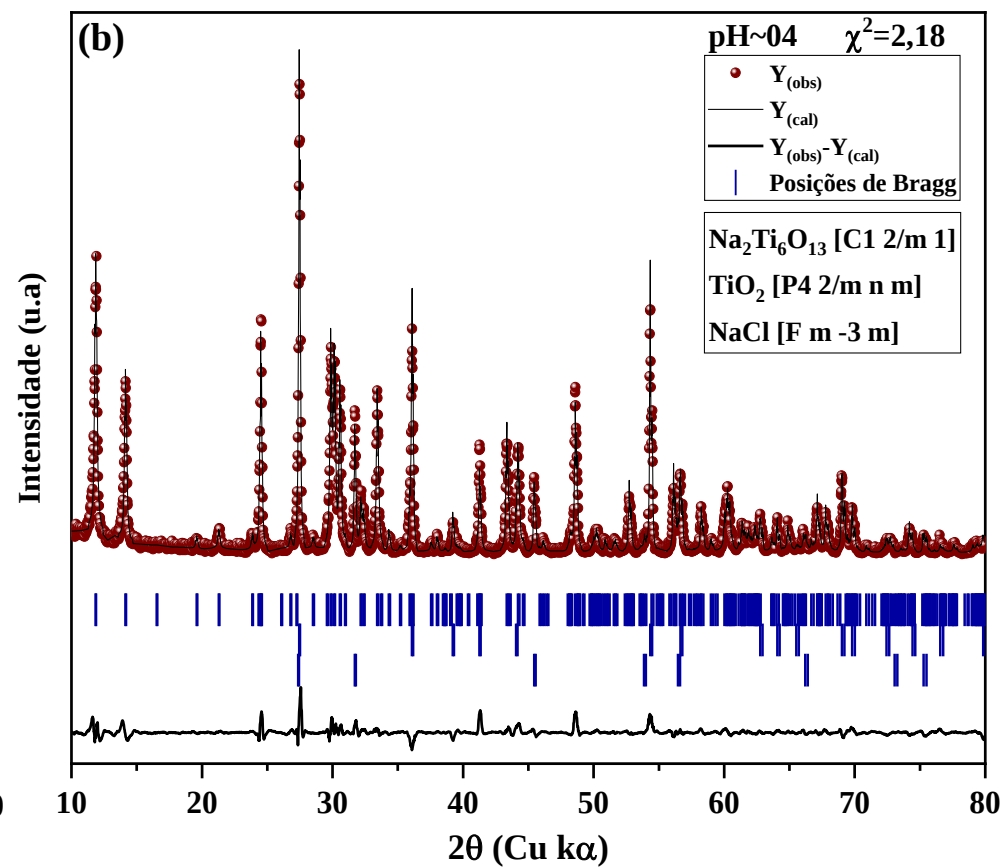
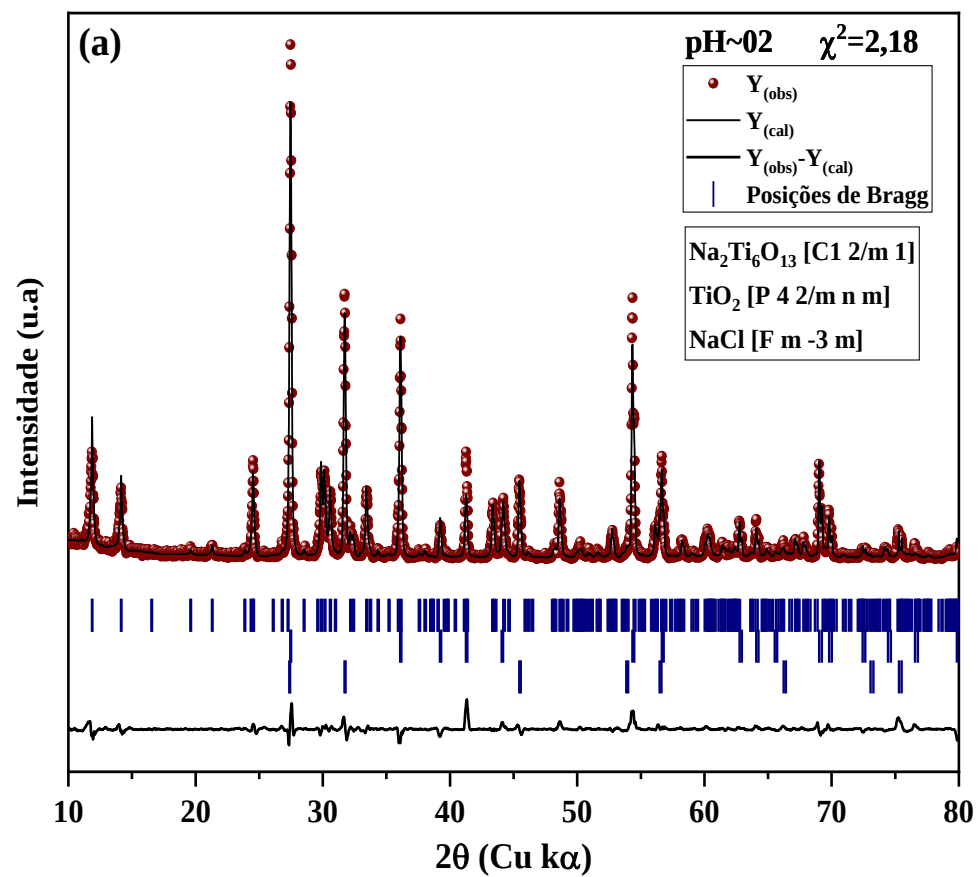
A fim de avaliar os parâmetros estruturais obtidos, composição das fases e os desvios entre os padrões de raios x obtidos sob as diferentes condições de síntese empregadas, foi realizado um estudo do refinamento estrutural Rietveld, avaliando a convergência entre os valores teóricos de difração e os valores experimentais.

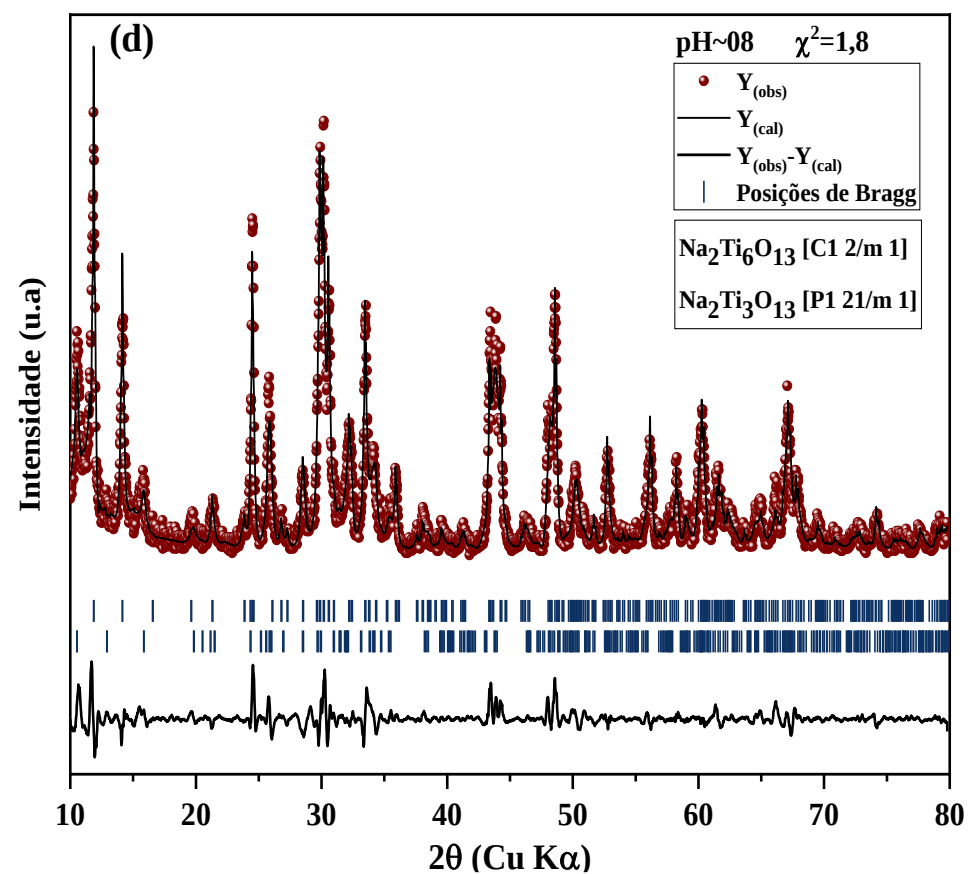
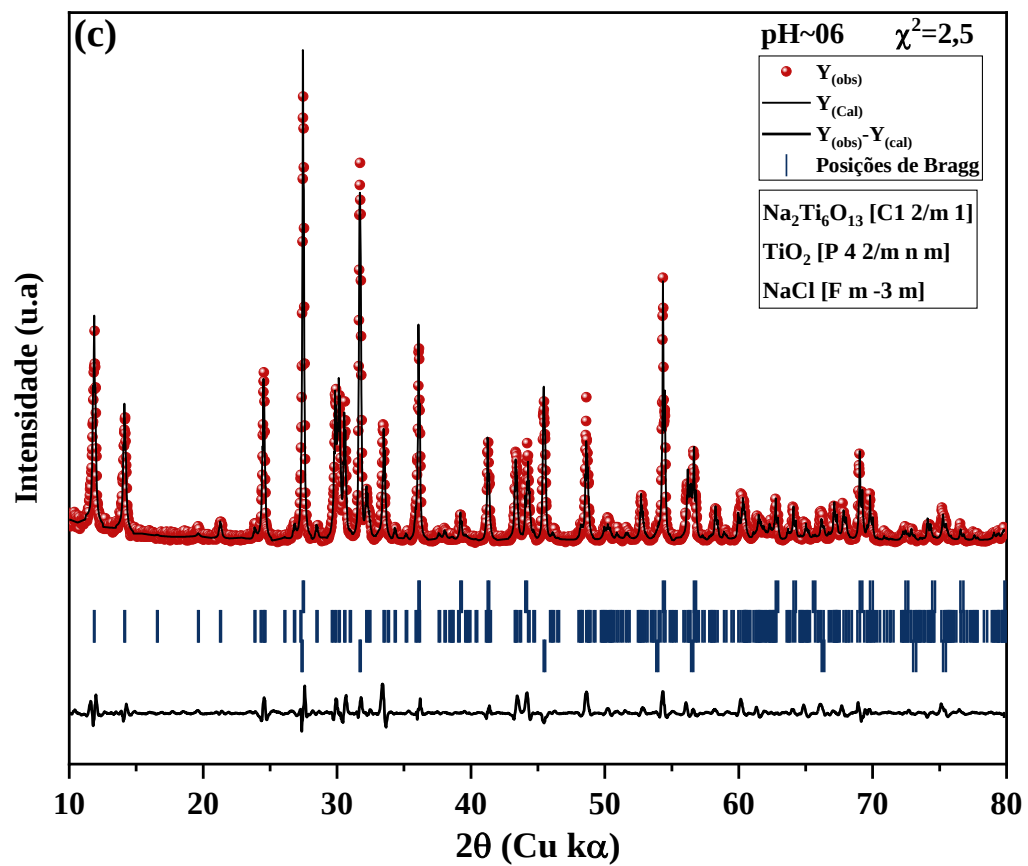
A Figura 30 (a-g) reporta os refinamentos estruturais para as fases de titanato de sódio obtidas pelo método sonoquímico, sob diferentes condições de pH de síntese: 02, 04, 06, 08, 10, 12 e 14. Os padrões de DRX experimentais das amostras obtidas foram refinadas sob perfis teóricos, extraídos de um cartão denominado CIF. Os refinamentos foram realizados utilizando-se o programa Full-Proff empregando a função Pseudo-Voight como parâmetro de ajuste empírico de forma de pico.

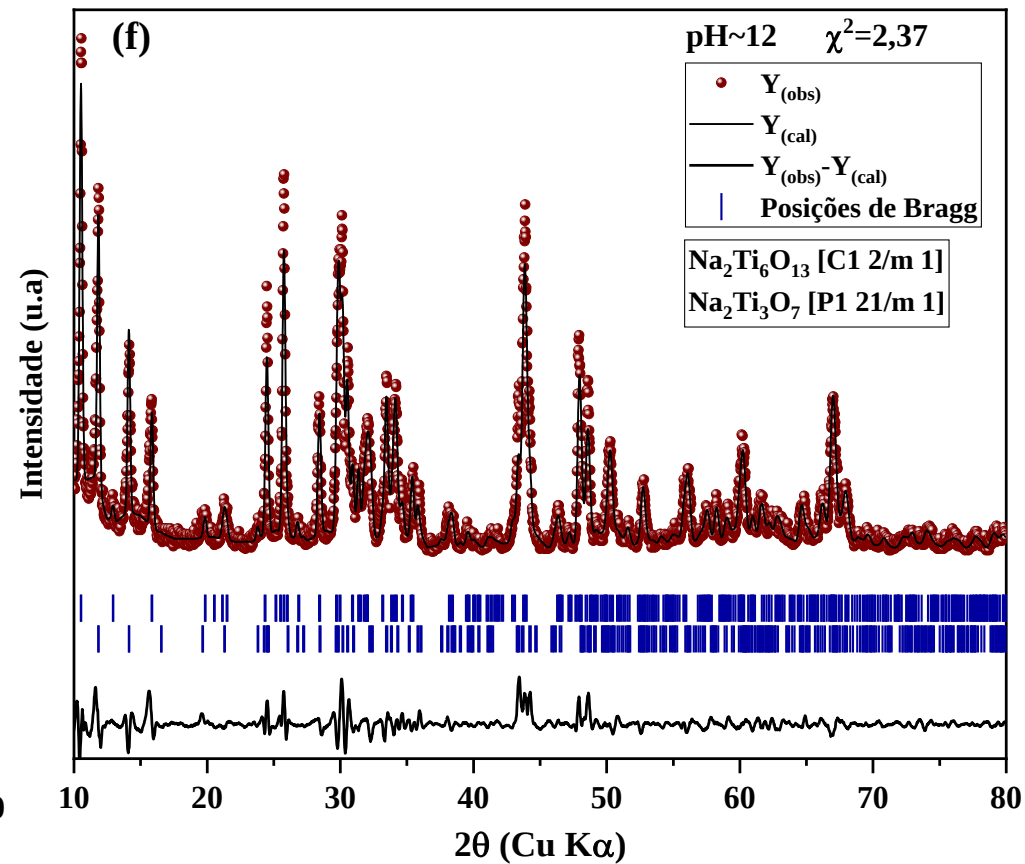
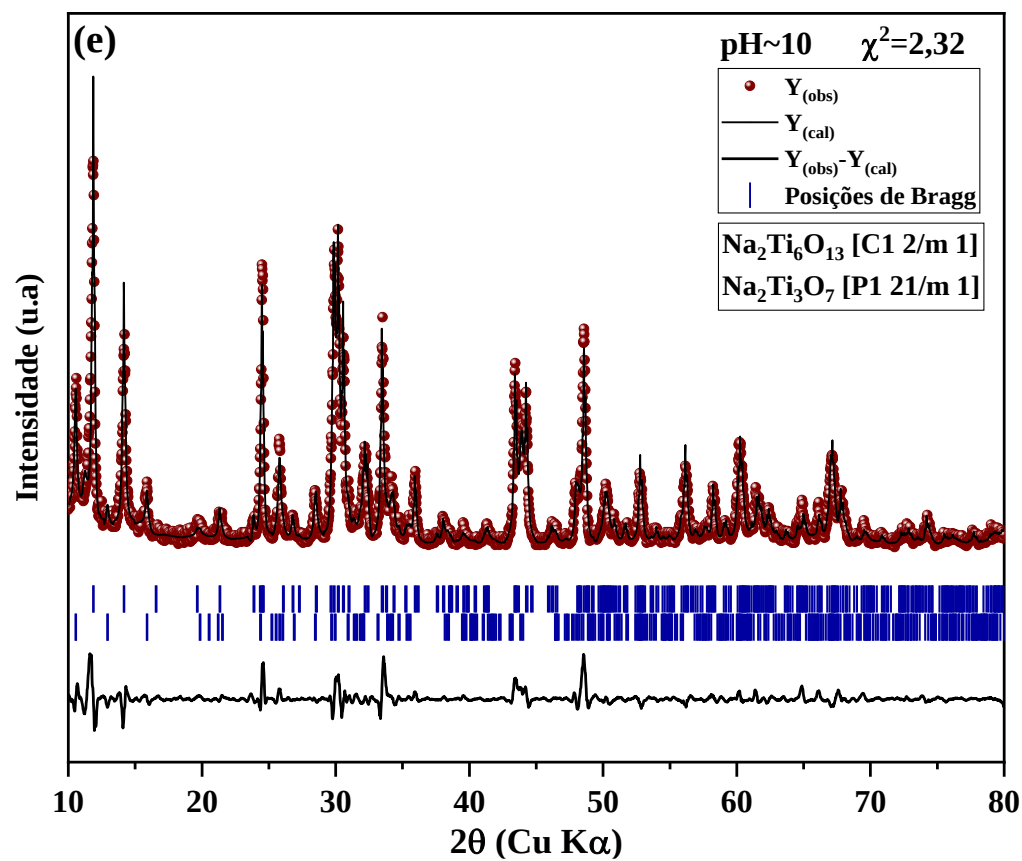
Pela análise das Figuras 30 dos refinamentos realizados, verifica-se que os perfis de difração estão em ótima concordância com os valores refinados, sendo vistos a partir dos dados experimentais (Y_{obs}) com relação aos dados teóricos (Y_{cal}) sendo analisados pelo ruído da linha residual ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$). O ruído da linha residual, também conhecido como erro residual ou resíduo, é a diferença entre os valores observados (Y_{obs}) e os valores previstos teoricamente (Y_{calc}). Esse ruído é uma medida da discrepância entre os dados experimentais e

a curva teórica ajustada aos dados. Podemos notar a partir dos refinamentos realizados, um baixo nível de ruído ($Y_{obs}-Y_{calc}$), implicando que o modelo teórico escolhido é adequado para descrever os dados experimentais. No entanto, os ruídos apresentados nos gráficos, implicam que pode haver algum fator adicional que esteja afetando os resultados e introduzindo algum nível de ruído ou incerteza na análise.

Acredita-se que largo range de pH empregado como condição de síntese das amostras possa provocar a criação de defeitos cristalinos no bulk do material. Os defeitos de rede podem influenciar no ruído da linha residual do refinamento. Defeitos de rede são imperfeições na estrutura cristalina, como lacunas, interstícios, discordâncias ou substituições de átomos, que afetam a ordem atômica em uma rede cristalina perfeita. Esses defeitos podem afetar a posição, a ocupação ou a temperatura dos átomos na estrutura cristalina e, portanto, podem afetar as intensidades dos picos de difração observados e, consequentemente, os dados experimentais.







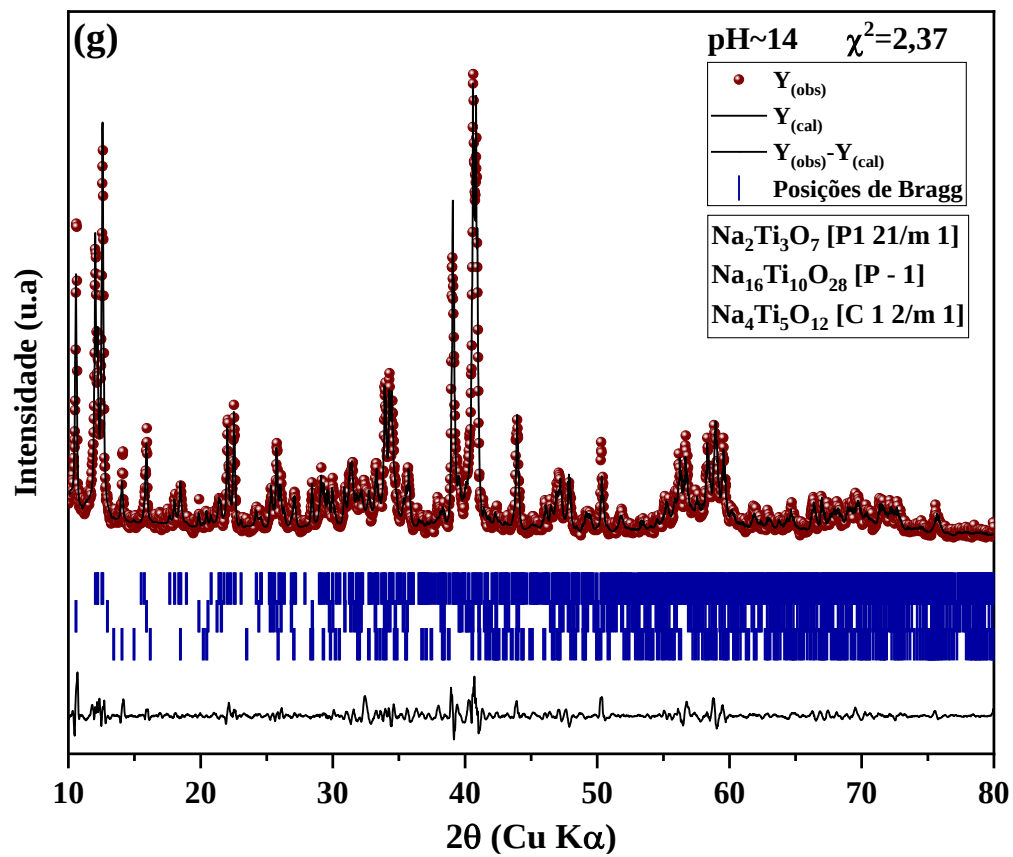


Figura 30. Refinamento estrutural Rietveld calculado para as amostras obtidas em diferentes valores de pH. **Fonte:** Autor, 2023.

Além da análise da linha residual feita visualmente, a qualidade do refinamento também pode ser medida por meio do coeficiente chi-quadrado (χ^2). O teste de (χ^2) é uma ferramenta estatística utilizada para testar a hipótese nula de que não há diferença significativa entre as frequências observadas em uma amostra e as frequências esperadas sob uma distribuição teórica específica. Quando o valor do teste de χ^2 é menor que 4, isso geralmente significa que as frequências observadas na amostra não diferem significativamente das frequências esperadas sob a distribuição teórica (David L. Bish, 1993). Nesse caso, podemos concluir que a hipótese nula não foi rejeitada, o que significa que os dados se encaixam bem na distribuição teórica.

Conforme observado pelos refinamentos realizados, os valores de χ^2 refinados para todos as amostras, se apresentaram abaixo de 4. Em geral, valores de chi-quadrado abaixo de 4 são frequentemente considerados aceitáveis em muitas aplicações estatísticas. Isso significa que as frequências observadas em uma amostra não diferem significativamente das frequências esperadas, o que significa que os dados experimentais se encaixam bem na distribuição teórica.

A Tabela 6 apresenta, de modo qualitativo e quantitativo, as estruturas formadas em cada condição de síntese. Os resultados foram obtidos a partir dos resultados do refinamento de cada amostra. Destaca-se as estruturas formadas nas sínteses com pH 08, 10 e 12. Somente para essas condições foi possível obter, de forma isolada, as fases trititanato de sódio, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, e hexatitanato de sódio, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Tabela 6. Frações percentuais mássicas obtidas a partir dos cálculos do refinamento estrutural Rietveld. **Fonte:** Autor, 2023.

Fases	Na ₂ Ti ₃ O ₇	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	TiO ₂	NaCl	Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈	Na ₄ Ti ₅ O ₁₂	
Grupo Espacial	P 1 21/m 1	C 1 2/m 1	P 42/m n m	F m -3 m	P -1	C 1 2/m 1	
Amostra	pH~02	-	29,17	37,2	33,63	-	-
	pH~04	-	68,8	25,52	5,68	-	-
	pH~06	-	54,73	22,24	23,04	-	-
	pH~08	39,09	60,91	-	-	-	-
	pH~10	32,55	67,45	-	-	-	-
	pH~12	57,77	42,23	-	-	-	-
	pH~14	15,15	-	-	-	79,14	5,71

A partir dessa tabela, pode ser visto que com o aumento da faixa de pH, há uma tendência a formação da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Por outro lado, conforme há a redução da faixa de pH,

o conteúdo de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ desaparece, formando majoritariamente a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, gerando como subprodutos as fases TiO_2 e NaCl . Isso ocorre devido à solubilidade eletroquímica dos compostos, que é influenciada pelo pH do meio. Em pH mais ácido, o íon Ti^{4+} pode reagir com o íon H^+ para formar o TiO_2 , enquanto o íon Na^+ pode reagir com o íon Cl^- para formar o NaCl , o que leva a uma diminuição da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e um aumento da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

5.2.ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A Figura 31 ilustra o espectro de infravermelho para os pós de Titanato de Sódio obtidos pelos métodos de sonoquímica em diferentes valores de pH (02, 04, 06, 08, 10, 12 e 14), distribuídos entre a faixa de número de onda de 2500 a 400 cm^{-1} .

Durante a análise de amostras obtidas com os pHs 02, 04 e 06, foi possível identificar a presença de quatro modos de vibração, revelando informações importantes sobre a composição e estrutura dos compostos analisados. Um dos modos mais intensos de vibração, localizado na posição 478 cm^{-1} , está relacionado ao modo de vibração de torção de clusters TiO_6 associados à fase TiO_2 presentes nas três amostras em questão (Gow Weng, 1995). Essa informação é relevante porque permite identificar a presença dessa fase em todas as amostras, além de sugerir a presença de TiO_6 em sua estrutura.

Outro modo vibracional identificado na posição 853 cm^{-1} está relacionado ao estiramento da ligação Na-Cl da rede cristalina. Essa vibração é uma característica importante da estrutura cristalina do NaCl , e sua identificação confirma a presença desse composto nas amostras analisadas. A banda de estiramento fundamental do NaCl , como é conhecida, é uma região muito estreita na qual o NaCl pode absorver energia na região do infravermelho.

Outro modo identificado na posição 712 cm^{-1} do espectro pode ser atribuído à vibração de estiramento da ligação Ti - O presente no composto $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Lacerda, 2017). Esse modo vibracional é uma importante característica da estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, e sua identificação é uma confirmação adicional da presença desse composto nas amostras analisadas.

Por fim, o último modo de vibração identificado nas amostras em questão está localizado na posição 966 cm^{-1} do espectro. Esse pico intenso no espectro está associado ao modo de vibração de estiramento de ligação O - Ti - O nos octaedros TiO_6 da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Essa informação é relevante pois confirma a presença de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nas amostras analisadas e sugere a presença de octaedros TiO_6 em sua estrutura. Todos os modos de vibração

identificados para as amostras obtidas com pH 02,04 e 06 estão corroborando com as mesmas fases identificadas na análise por DRX feita anteriormente: NaCl, TiO₂ e Na₂Ti₆O₁₃.

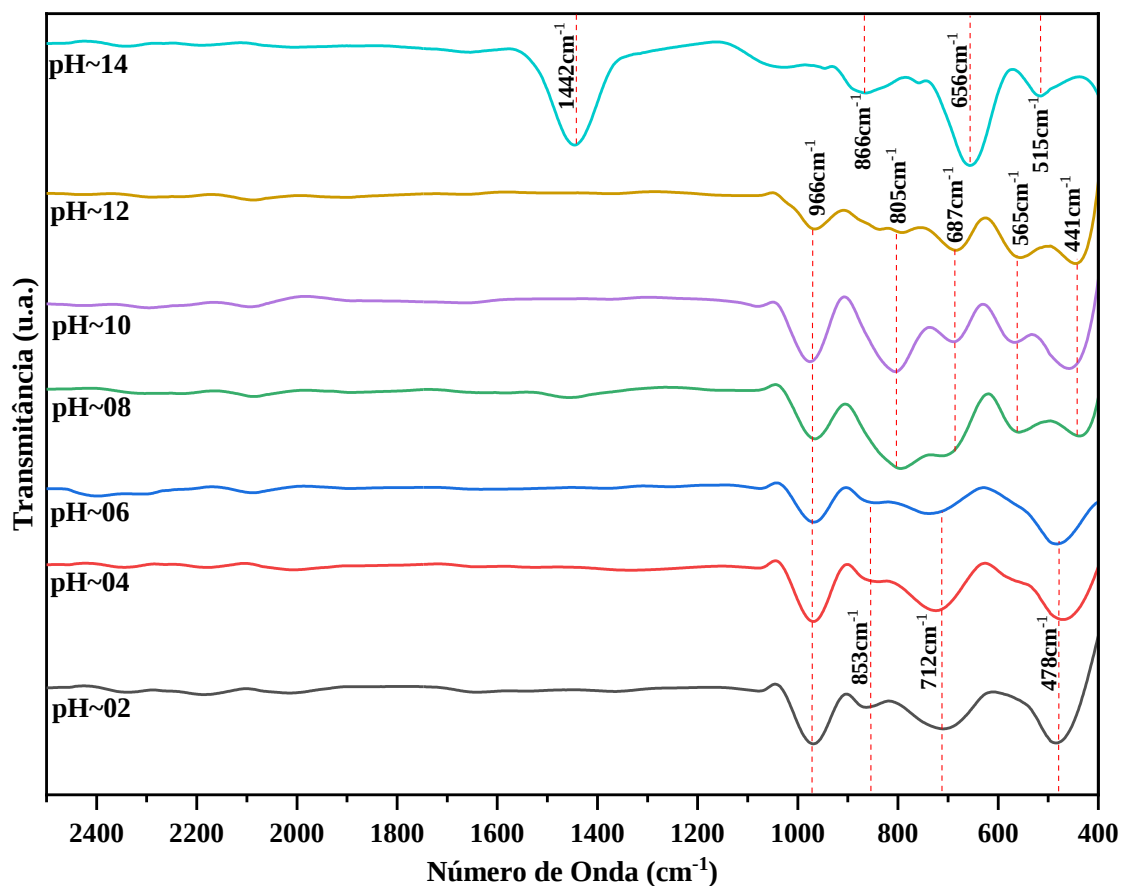


Figura 31. Espectros de Infravermelho das amostras sintetizadas em diferentes condições de pH (após tratamento térmico). **Fonte:** Autor, 2023.

Durante a análise das amostras obtidas em diferentes pHs (08, 10 e 12), foram identificados cinco modos de vibração, indicativos das fases presentes nos materiais. Um modo intenso, observado em todas as amostras, foi localizado na posição 441 cm⁻¹ e está relacionado ao movimento de dobramento das ligações O – Ti - O nos clusters TiO₆, pertencentes à fase Na₂Ti₃O₇. Um segundo modo fraco, identificado nas três amostras na posição 565 cm⁻¹, é relacionado ao modo de alongamento das ligações Ti – O, presentes na fase Na₂Ti₃O₇. Além disso, um terceiro modo de vibração fraco, presente na posição 687 cm⁻¹, está relacionado aos modos de vibração de estiramento das ligações Ti – O - Ti nos octaedros TiO₆, correspondentes à fase Na₂Ti₆O₁₃ (Lacerda, 2017).

Um quarto modo vibracional foi identificado nas três amostras em questão na posição 805 cm^{-1} . Esse modo de vibração está associado com a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, sendo este atribuído ao modo de alongamento das ligações O – Ti - O na rede do material. Por fim, o quinto modo localizado na posição 966 cm^{-1} foi identificado em todas as amostras analisadas, independentemente do pH utilizado na síntese. Esse modo está relacionado à vibração de estiramento da ligação O – Ti - O nos octaedros TiO_6 , pertencentes à fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. É importante notar que todas as bandas identificadas nas amostras estão em concordância com os resultados obtidos anteriormente na análise por DRX, onde foram identificadas as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ para as amostras obtidas nas condições de síntese dos pHs 08, 10 e 12.

Na análise da amostra com pH em torno de 14, foram identificados quatro modos distintos de vibração em seu espectro vibracional. Tais resultados se mostraram consistentes com os achados reportados por Yan Peng e colaboradores em 2017, os quais confirmaram a presença das fases cristalinas $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ e $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Dentre os modos observados, destacou-se um intenso pico vibracional localizado na posição de número de onda de 1442 cm^{-1} , o qual foi atribuído ao estiramento da ligação química Ti - O. Por sua vez, os demais modos vibracionais identificados nas posições de número de onda de 866, 656 e 515 também foram associados à presença das fases cristalinas $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ e $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Com isso, os resultados obtidos neste estudo corroboram com as análises prévias realizadas por meio de difração de raios x, ratificando a presença das fases cristalinas $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ e $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ na amostra em questão.

5.3. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-vis) POR REFLECTANCIA DIFUSA

Quando um fóton, cuja energia atinge ou excede o limiar que separa as bandas de valência (BV) e a banda de condução (BC), denominado gap de banda (E_{gap}), incide sobre um material, ocorre a ativação ou recombinação de elétrons localizados na BV, resultando na geração de buracos h^+ . Em semicondutores, é comum observar intervalos de E_{gap} situados entre 0 e 4,0 eV. Esses valores são sensíveis a diversos parâmetros, como dimensões das partículas, estrutura cristalina predominante, presença de dopantes, e até mesmo a existência de defeitos e lacunas de oxigênio na matriz cristalina.

A Figura 32 (a-c) e a figura 33 (d-g) exibem os espectros de absorbância uv-visível das amostras obtidas através da síntese SQ, sob variações de pH durante um período de 15 minutos. Essas representações gráficas fornecem informações sobre as propriedades ópticas das amostras, revelando a influência do pH nos níveis de absorção em diferentes comprimentos de onda. A energia do band gap óptico foi determinada utilizando o método proposto por Wood e Tauc, 1972. Segundo a literatura consultada, o band gap óptico está relacionado com a absorbância e a energia do fóton, conforme descrito na equação 02. A partir do cálculo é possível obter informações sobre a diferença de energia entre os níveis eletrônicos em um material e sua capacidade de absorver luz em diferentes comprimentos de onda.

$$h \nu \alpha \propto (h \nu - E_{gap})^n \quad \text{Eq.02.}$$

Na expressão apresentada, o símbolo α denota a absorbância, h representa a constante de Planck, ν refere-se à frequência, E_{gap} indica o band gap óptico, e n é uma constante associada a distintos tipos de transições eletrônicas. Para transições diretas permitidas, indiretas permitidas, diretas proibidas e indiretas proibidas, os valores de n são, respectivamente, 1/2, 2, 3/2 e 3. Essa formulação estabelece a relação entre a absorbância de um material, a frequência da luz incidente, a constante de Planck e o band gap óptico, proporcionando uma análise quantitativa das transições eletrônicas e propriedades ópticas dos materiais. Nesse contexto, a presente pesquisa empregou a equação 02, considerando transições do tipo permitidas diretas para as amostras adquiridas, extrapolando a reta tangente à curva parabólica dos espectros derivados da equação 02 em função da energia do band gap.

Os gráficos UV-vis de reflectância difusa para as amostras ácidas (pH~02, pH~04 e pH~06) estão representados nas Figura 32 (a-c). Nestas amostras, nota-se a presença de duas curvas parabólicas consecutivas ao extrapolar a reta no eixo horizontal. Na amostra com pH~02, se observa um E_{gap1} de 2,75 eV, seguido por um E_{gap2} de 3,07 eV. Similarmente, para as amostras pH~04 e pH~06, foi identificado esse mesmo padrão: $E_{gap1} = 2,62$ eV, $E_{gap2} = 3,25$ eV para a amostra pH~04, e $E_{gap1} = 3,79$ eV, $E_{gap2} = 3,30$ eV para a amostra pH~06.

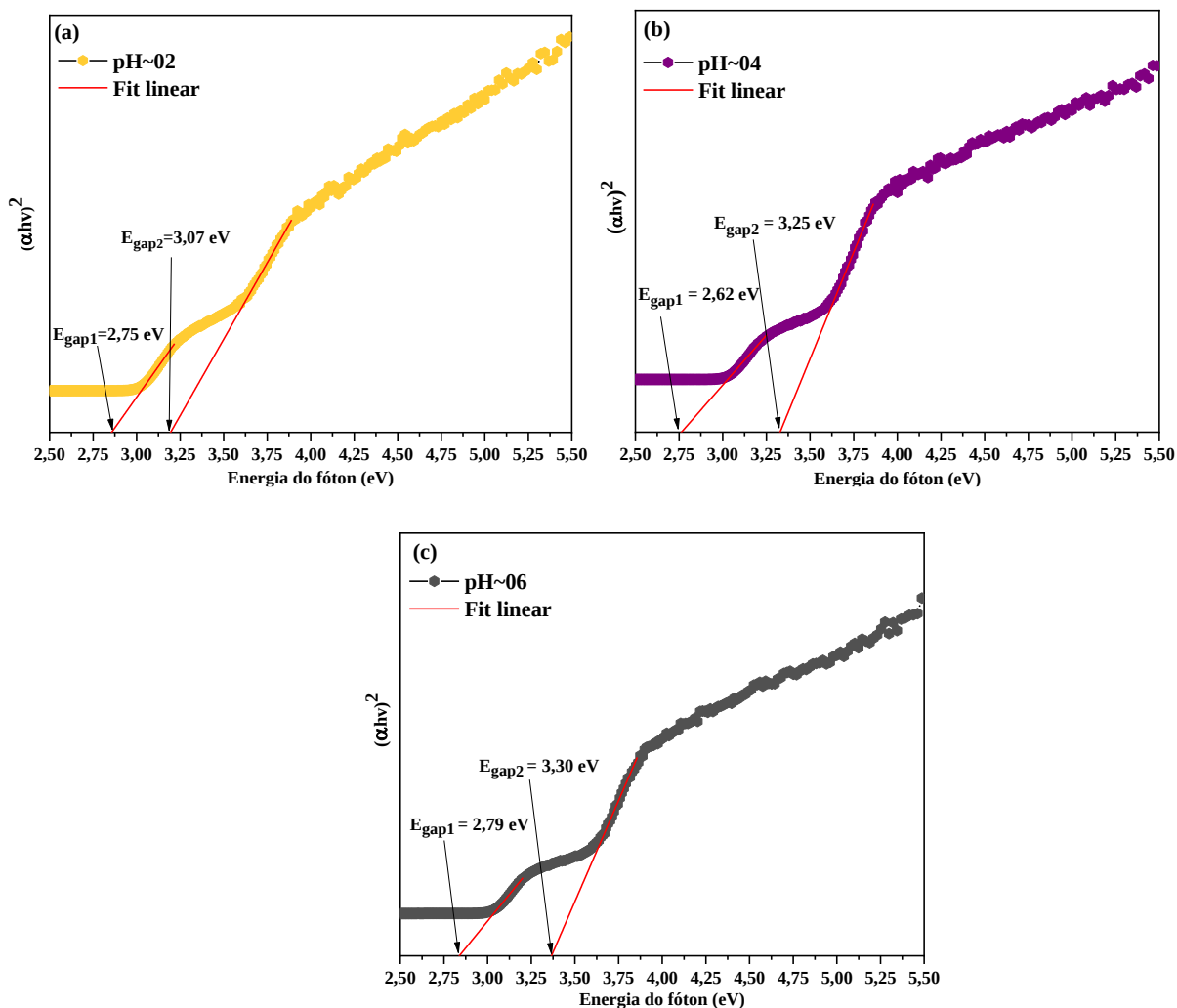


Figura 32. Espectros de uv-vis por reflectância difusa das amostras pH~02 (a), pH~04 (b) e pH~06 (c), após tratamento térmico. **Fonte:** Autor, 2023.

Os dois valores de E_{gap} distintos que foram encontrados nos espectros de reflectância difusa das amostras com ph ácidos ocorrem devido a presença das três diferentes fases encontradas no refinamento Rietveld: NaCl, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e TiO_2 (vide Tabela 06). O NaCl é um composto iônico, enquanto o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e o TiO_2 são compostos covalentes. Na fase NaCl, os elétrons estão distribuídos de forma uniforme entre os íons Na^+ e Cl^- . Isso cria uma lacuna de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Para as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e TiO_2 , os elétrons estão distribuídos de forma mais desigual. Isso ocorre porque os átomos de titânio e de oxigênio têm diferentes eletronegatividades. Os átomos de titânio são mais eletronegativos do que os átomos de oxigênio, então eles atraem os elétrons mais fortemente. Isso cria uma lacuna de energia mais ampla entre a banda de valência e a banda de condução, em comparação com o NaCl.

O $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e o TiO_2 compartilham a mesma banda de energia (E_{gap}) devido à afinidade em suas estruturas cristalinas e composição química. Ambos apresentam arranjos de octaedros de oxigênio em torno dos átomos de titânio, gerando uma congruência na distribuição eletrônica. Essa homologia na configuração cristalina resulta em similaridades nas lacunas de energia entre os materiais, permitindo a associação à mesma banda de energia (E_{gap}).

A determinação do valor de E_{gap} é também influenciada pela sobreposição dos orbitais moleculares das fases. No caso do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e do TiO_2 , essa sobreposição contribui para um aumento no valor de E_{gap} em comparação com o NaCl. A intensa interconexão entre átomos, decorrente da sobreposição dos orbitais moleculares, demanda uma maior energia para ruptura, resultando no incremento do valor de E_{gap} . Na relação específica entre $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e TiO_2 , os orbitais moleculares que se sobrepõem apresentam características energéticas análogas. Isso culmina em conformidades nas configurações, orientações e energias dos orbitais moleculares em ambas as fases.

Os valores de E_{gap} dos materiais estimados pela extrapolação linear da curva obtida experimentalmente são listados na Tabela 07, conjuntamente com os valores de E_{gap} descritos nas literaturas consultadas para as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, TiO_2 e NaCl, obtidos sob diferentes rotas de síntese. Como observado na Tabela 07, os resultados obtidos de E_{gap} das amostras obtidas estão de acordo com o trabalho publicado por Garay-Rodríguez e colaboradores, 2019, a qual reportou o estudo experimental e fotocatalítico de TiO_2 e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ obtidos por rota Sol-Gel (SG), sob diferentes condições de pH. As diferenças de valores de E_{gap} podem estar relacionadas a outros aspectos experimentais, incluindo método de preparação do material, morfologia e condições experimentais (temperatura, pressão e tempo de processamento).

Tabela 7. Comparação entre resultados de valores de E_{gap} das amostras pH~02, pH~04 e pH~06 frente a trabalhos publicados na literatura.

Material	Método	Temperatura (°C)	Tempo (min)	pH	E_{gap} (eV)	Referência
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (78,04%) Anatase (0,64%) Rutilo (21,32%)	SG	800°C	12h	07	3,56 eV	1
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (86,31%) Anatase (1,45%)	SG	800°C	12h	09	3,60 eV	1

Rutilo (12,24%)						
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ (75,65%)						
Anatase (15,08%)	SG	800°C	12h	03	3,50 eV	❶
Rutilo (12,24%)						
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ (29,17%)						
Anatase (37,20%)	SQ	-	15 min	02	E _{gap1} =2,75eV E _{gap1} =3,07eV	NT
NaCl (33,63%)						
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ (68,8%)						
Anatase (25,52%)	SQ	-	15 min	04	E _{gap1} =2,62eV E _{gap1} =3,25eV	NT
NaCl (5,68%)						
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ (54,73%)						
Anatase (22,24%)	SQ	-	15 min	06	E _{gap1} =2,79eV E _{gap1} =3,30eV	NT
NaCl (23,04%)						

Método de síntese: SG=Sol-Gel. SQ=Sonoquímico. NT=Neste trabalho

❶ = Garay-Rodríguez e colaboradores, 2019. Photocatalytic CO₂ reduction over A₂Ti₆O₁₃ (A=Na and K) titanates synthesized by different pH-catalyzed sol-gel.

Ainda, nota-se uma diferença de aproximadamente 9,8% entre os valores de E_{gap} dos materiais obtidos neste trabalho em comparação aos obtidos na literatura consultada (Garay, 2019). Essa diminuição de E_{gap} pode ser conferida a níveis eletrônicos localizados dentro do band gap que passam a existir em consequência de defeitos estruturais, tais como distorções nas ligações, ângulos, defeitos superficiais ou interfaciais etc. (Bueno, 2019).

Os espectros de UV-vis por reflectância difusa das amostras pH~08, pH~10, pH~12 e pH~14 estão ilustrados na Figura 33, juntamente com os valores de E_{gap} calculados através da extrapolação da seção linear da curva parabólica do espectro. Os resultados obtidos para as amostras pH~08, pH~10, pH~12 e pH~14 foram de E_{gap} = 3,41; 3,45; 3,44 e 3,78 eV, respectivamente, excedendo os valores observados nas amostras pH~02, pH~04 e pH~06. Com base no refinamento estrutural Rietveld, detalhado na Tabela 06, as amostras pH~08, pH~10 e pH~12 exibem coexistência das fases Na₂Ti₆O₁₃ e Na₂Ti₃O₇ em diferentes proporções molares. Essas fases compartilham similaridade na estrutura cristalina, resultando em equivalência na distribuição eletrônica e, consequentemente, em uma lacuna de energia similar. Tal fenômeno é atribuído à sobreposição dos orbitais moleculares das fases, facilitada pela similaridade energética dos orbitais moleculares do Na₂Ti₆O₁₃ e do Na₂Ti₃O₇, impulsionada pela estrutura

cristalina comum e composição química idêntica. O mesmo fenômeno se manifesta na amostra pH~14, onde coexistem as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ e $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (vide Tabela 06).

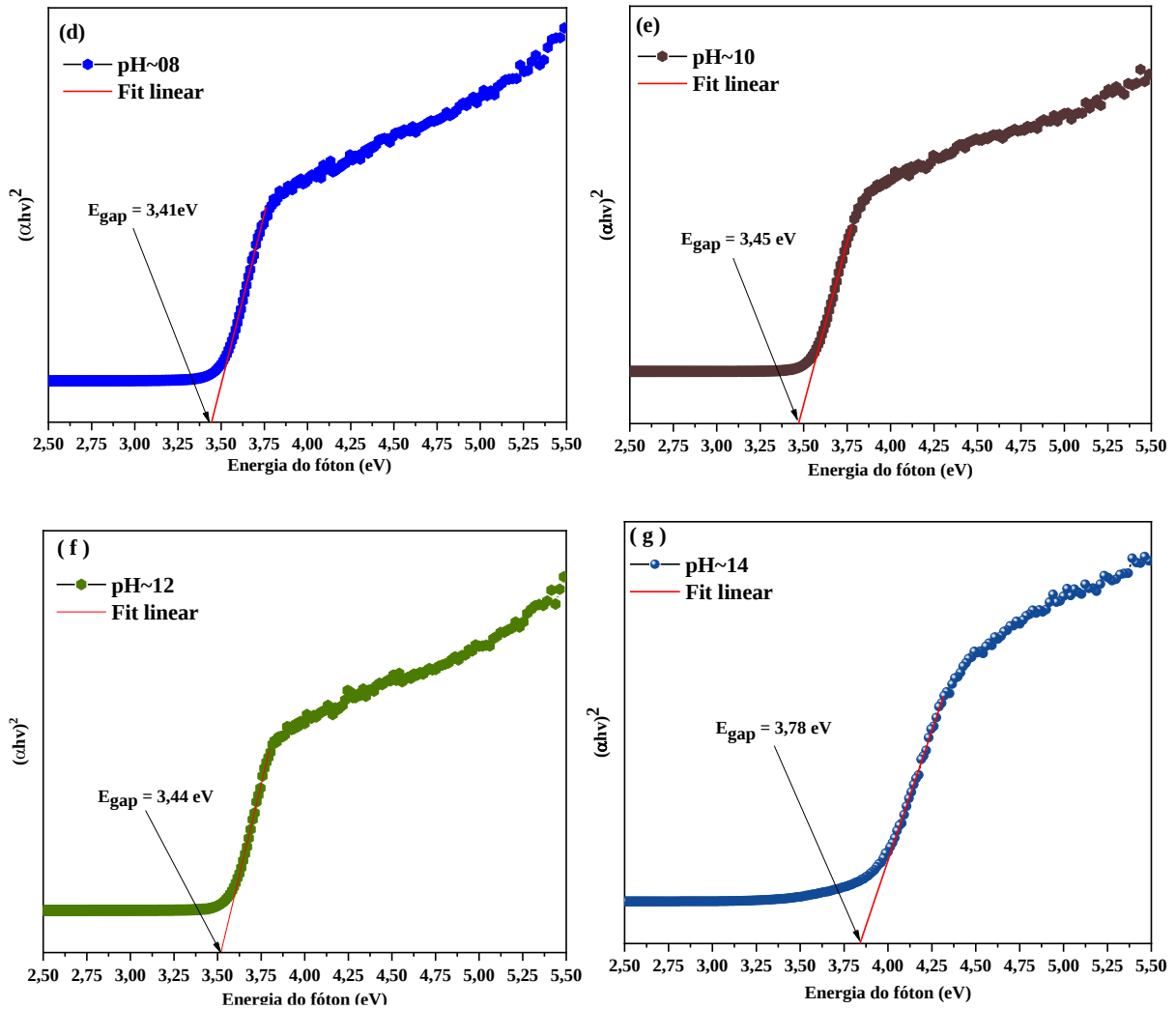


Figura 33. Espectros de Uv-vis por reflectância difusa das amostras pH~08 (a), pH~10 (b) pH~12 (c) e pH~14 (d), após tratamento térmico. **Fonte:** Autor, 2023.

Os valores de E_{gap} dos materiais estimados pela extrapolação linear da curva obtida experimentalmente são listados na Tabela 08 conjuntamente com os valores de E_{gap} descritos na literatura para as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, obtidos por diferentes rotas de síntese. Não foram encontrados dados na literatura referentes aos valores de E_{gap} para as fases $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ e $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Tabela 8. Comparação entre resultados de valores de E_{gap} das amostras pH~08, pH~10, pH~12 e pH~14 frente a trabalhos publicados na literatura.

Material	Método	Temperatura (°C)	Tempo (min)	pH	E _{gap} (eV)	Referência
Na ₂ Ti ₃ O ₇	--	-	-	-	3,88 eV	②
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	--	-	-	-	3,55 eV	②
Na ₂ Ti ₃ O ₇	ES	1073 K	20 h	-	3,51 eV	③
Na ₂ Ti ₃ O ₇ (39,09%) Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ (60,91%)	SQ	-	15 min	08	E _{gap1} =3,41eV	NT
Na ₂ Ti ₃ O ₇ (32,55%) Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ (67,45%)	SQ	-	15 min	10	E _{gap1} =3,45eV	NT
Na ₂ Ti ₃ O ₇ (57,77%) Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ (42,23%)	SQ	-	15 min	12	E _{gap1} =3,44eV	NT
Na ₂ Ti ₃ O ₇ (15,15%) Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ (79,14%) Na ₄ Ti ₅ O ₁₂ (5,71%)	SQ	-	15 min	14	E _{gap1} =3,78eV	NT

Método de síntese: ES= Reação de Estado Sólido. SQ=Sonoquímico. NT=Neste trabalho.

② = Yong-Seok e colaboradores, 2022. Intrinsic Defects and Their Role in the Phase Transition of Na-Ion Anode Na₂Ti₃O₇.

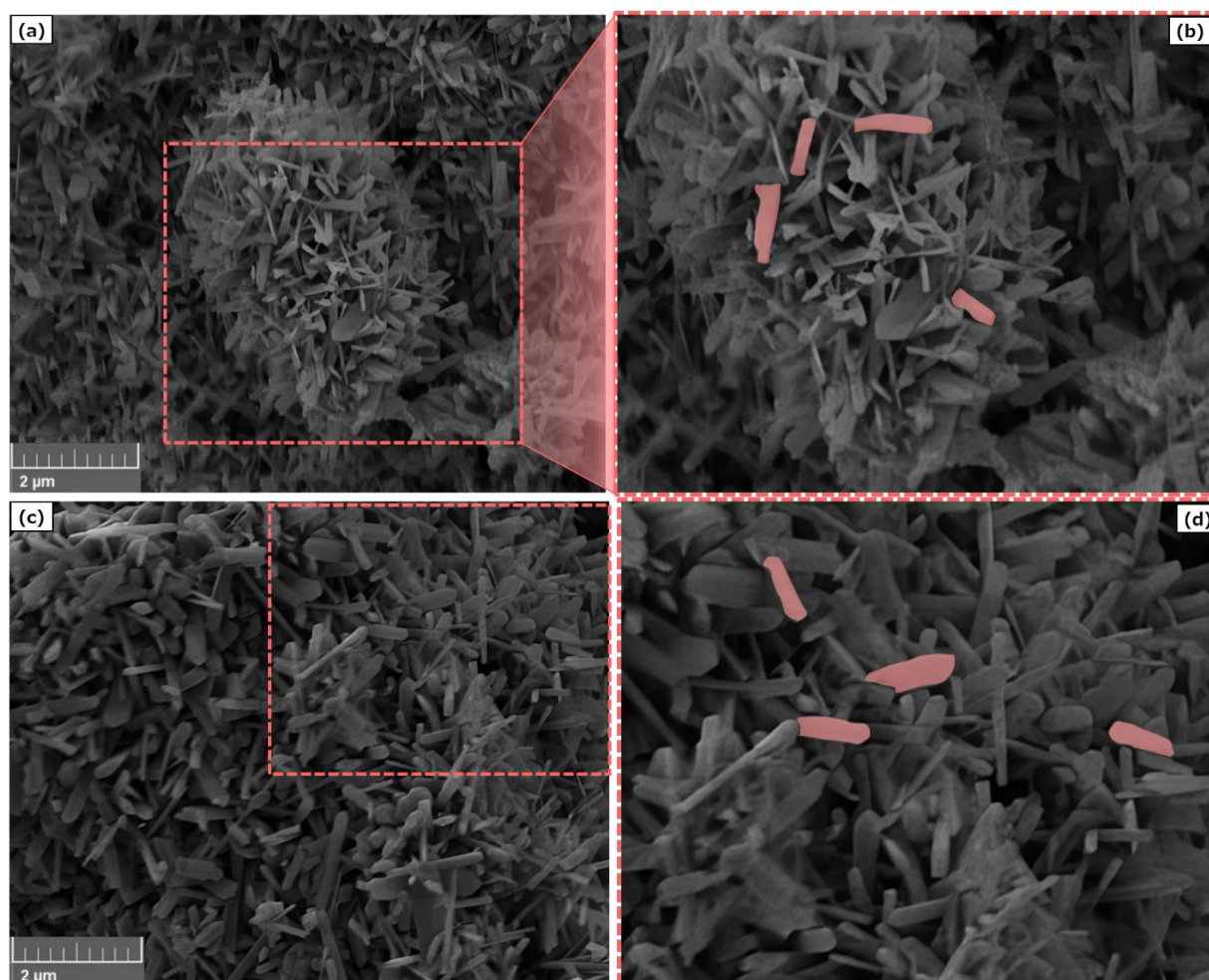
③ = Araújo Filho e Colaboradores, 2017. Structural, electronic and optical properties of monoclinic Na₂Ti₃O₇ from density functional theory calculations: A comparison with XRD and optical absorption measurements.

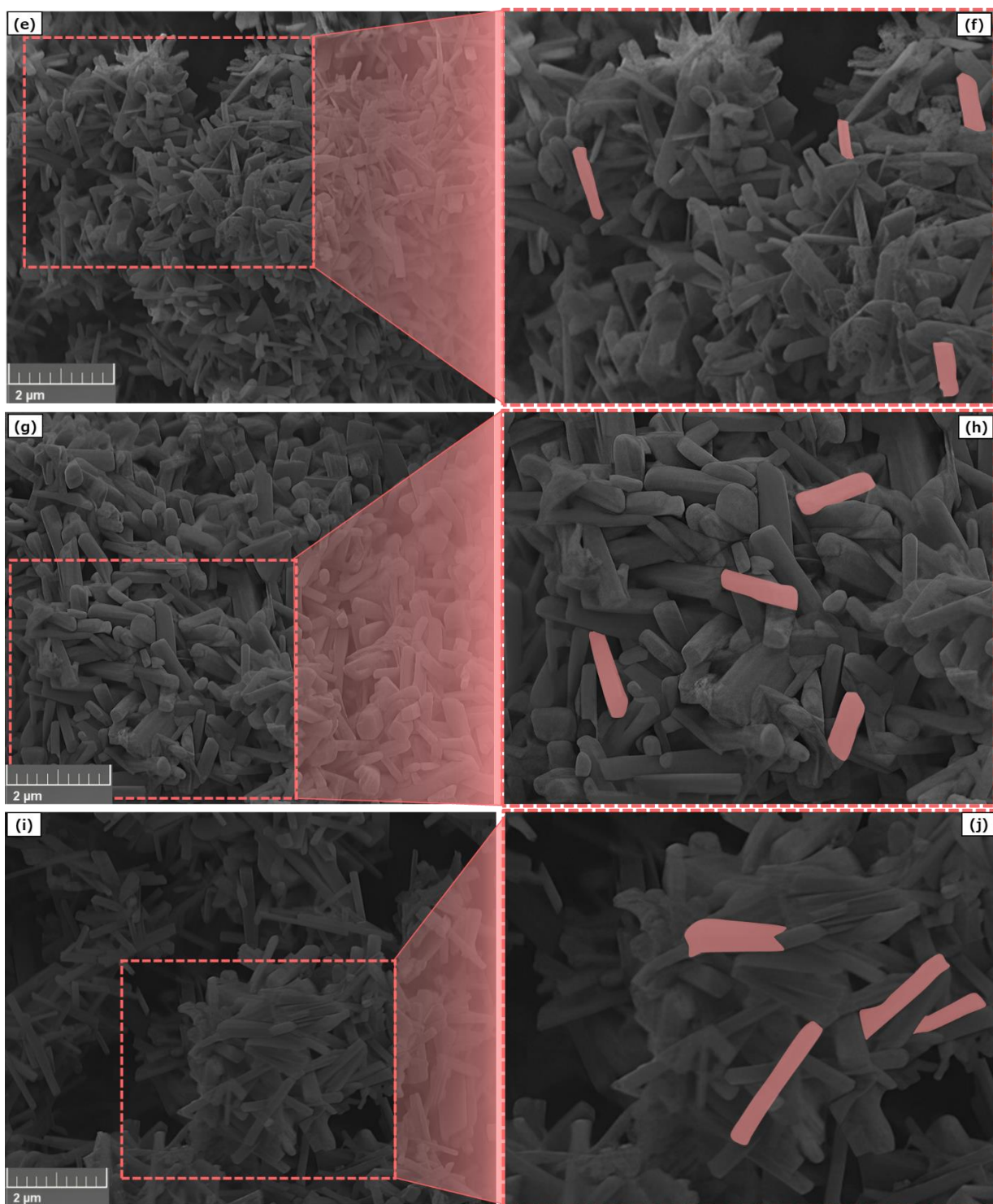
No entanto, é possível notar que os valores de E_{gap} obtidos neste trabalho para as amostras pH~08, pH~10 e pH~12 são ligeiramente menores do que os reportados nas literaturas consultadas (Yong-Seok, 2022; Araújo, 2017). Essa redução nos valores de E_{gap} sugerem a presença de níveis eletrônicos intermediários, localizados dentro do band gap que passam a existir em consequência de defeitos estruturais presentes na rede cristalina tais como: lacunas, átomos intersticiais, defeitos de linha, defeitos de superfície etc. Esses defeitos podem causar a formação de níveis intermediários no band gap do material porque eles criam locais para os elétrons ocuparem. Esses níveis intermediários podem ser preenchidos por elétrons, o que reduz o band gap do material.

5.4. ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia dos microcristais presentes nas amostras pH~02, pH~04, pH~06, pH~08, pH~10, pH~12 e pH~14 foram avaliadas a partir da análise das microimagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), além da estrutura cristalina, o tamanho médio dos cristais também foram mensurados. Na Figura 34 estão apresentadas as microimagens das amostras, e para facilitar a visualização dos microcristais, optou-se por colorir alguns destes em destaque nas figuras, a fim de destacar a morfologia formada após ser ampliado a micrografia panorâmica.

Corroborando com as informações apresentadas nas demais caracterizações ao longo do presente trabalho, principalmente as discussões acerca da composição das fases, confirmou-se mediante a visualização das micrografias a morfologia das amostras obtidas com vários grãos alongados em forma de bastões.





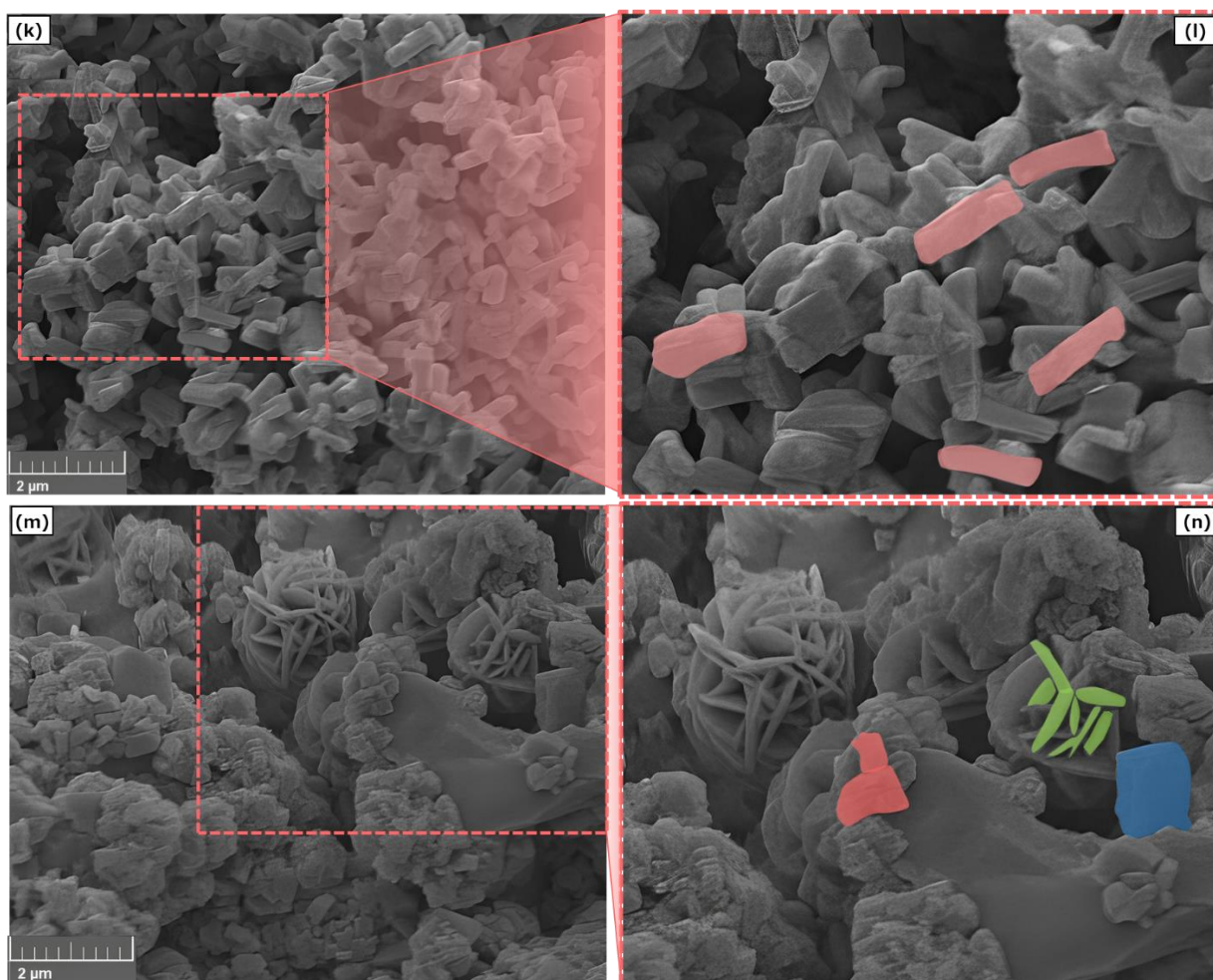


Figura 34. Micrografias das amostras: pH~02 (a-b); pH~04 (c-d); pH~06 (e-f); pH~08 (g-h); pH~10 (i-j); pH~12 (k-l) e pH~14 (m-n), panorâmica e ampliada. **Fonte:** Autor, 2024.

Como resultado do ajuste do pH durante a síntese, ocorreram algumas alterações. A partir da análise das amostras obtidas em meio ácido (pH~02, pH~04 e pH~06) é possível identificar a presença de aglomerados com partículas menores, conforme comprovado nos gráficos ilustrados na Figura 35. Enquanto as amostras básicas (pH~08, pH~10, pH~12 e pH~14) não formaram aglomerados, o que permite identificar o crescimento de bastões dispersos e homogêneos. Esse comportamento está relacionado a diferenças nos processos de hidrólise, condensação e envelhecimento, nos quais ocorrem alterações em decorrência do pH do meio. Ou seja, em condições ácidas, a presença de íons H^+ no meio ácido aceleram as reações químicas, interferindo na formação de ligações entre as moléculas, fazendo com que os compostos formados sejam mais instáveis e propensos a se aglomerar. Já em meio básico, a água reage mais lentamente com os reagentes, em comparação com o meio ácido, gerando partículas mais estáveis. Essas partículas são menos propensas a se aglomerar e tendem a crescer de forma uniforme. A presença do TiO_2 e NaCl (conforme reportado no refinamento

Rietveld, vide Tabela 06) nas amostras básicas podem estar misturadas, sem forma, junto com os bastões, não sendo possível identificar, nitidamente, a presença dessas fases.

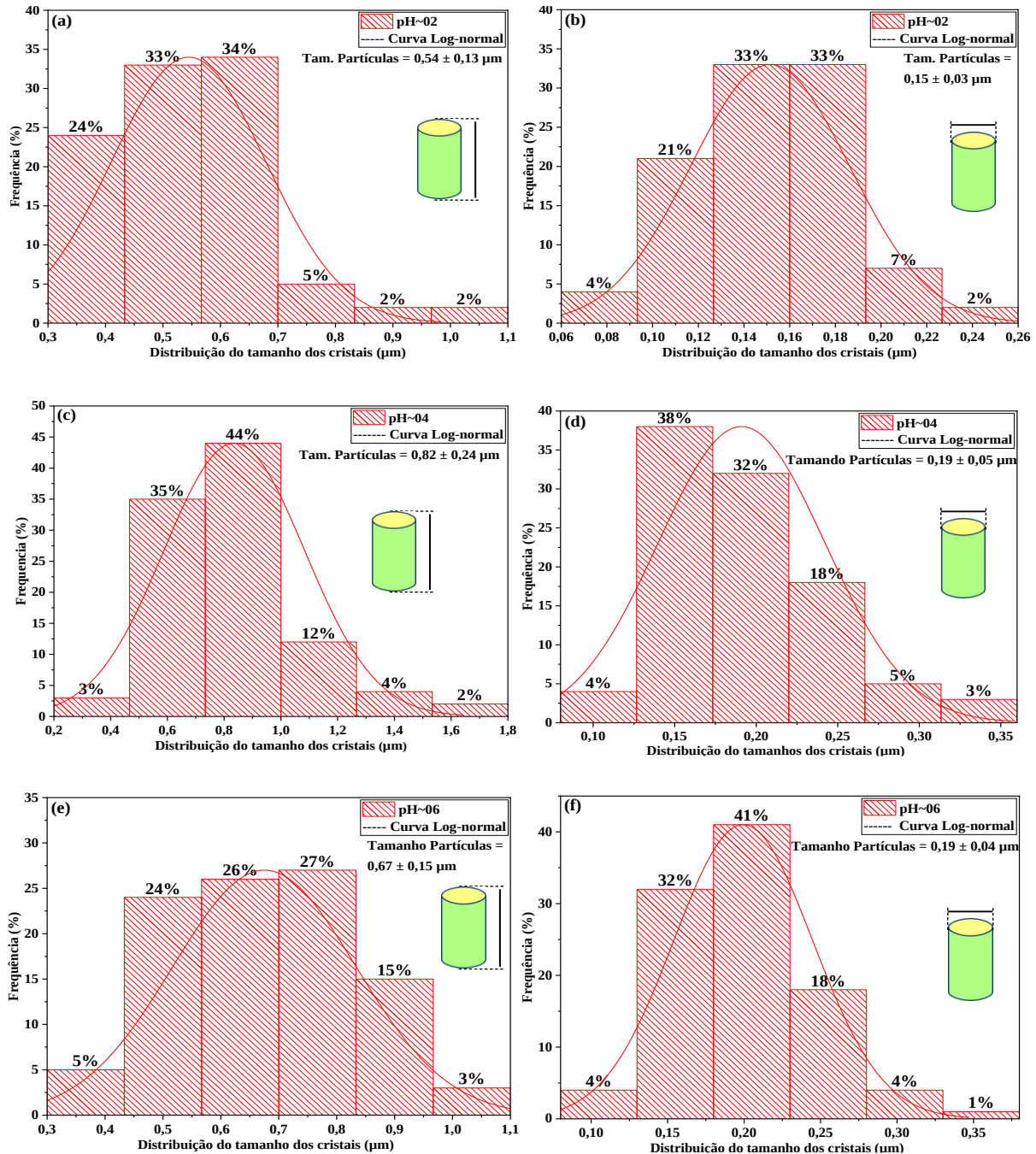
O plano de crescimento preferencial dos microcristais em um único eixo é o fator que dá aos bastões sua forma característica. Isso ocorre porque, nesses planos, os átomos estão mais próximos uns dos outros. Essa proximidade facilita o crescimento dos cristais, pois os átomos podem se unir mais facilmente. A maior densidade atômica desses planos gera mais estabilidade, fazendo com os cristais cresçam preferencialmente ao longo de um único eixo. Além disso, durante o processo de cavitação acústica da síntese sonoquímica empregada na obtenção das amostras deste trabalho, as bolhas são colapsadas rapidamente, o que pode quebrar os cristais em formas mais simples; no entanto, a presença de ligações covalentes Ti-O, dificulta a quebra desses cristais em morfologias mais simples. Como o plano de clivagem (plano que passa pelas camadas de átomos de oxigênio) é perpendicular ao eixo de crescimento dos bastões, isso significa que as ondas sonoras são mais propensas a quebrar os cristais ao longo desse plano, o que resulta na formação de bastões.

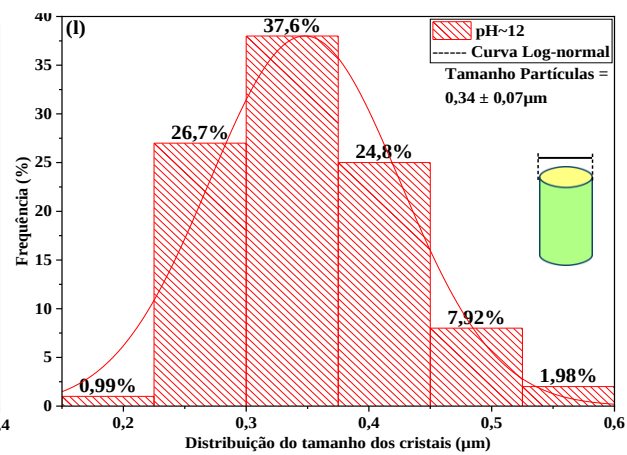
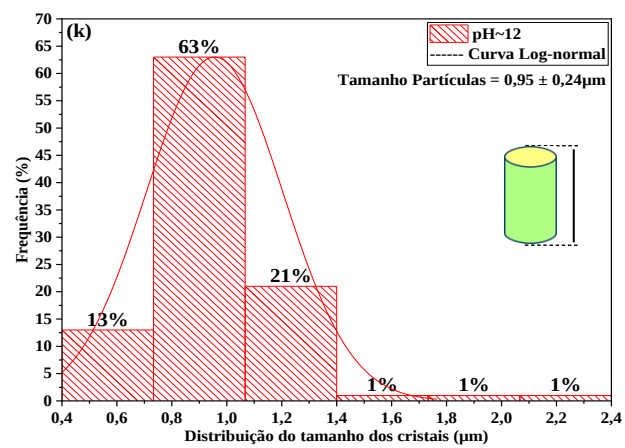
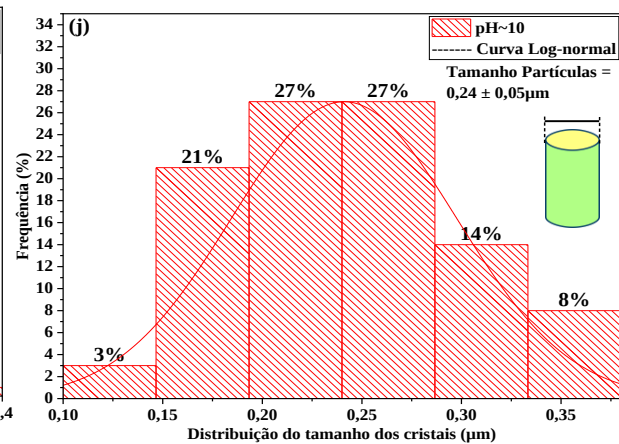
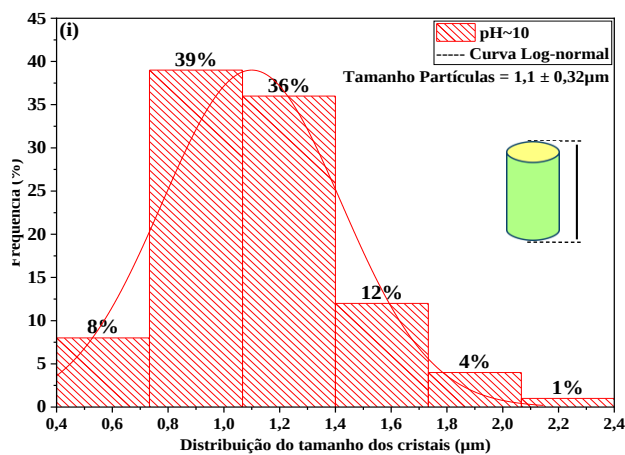
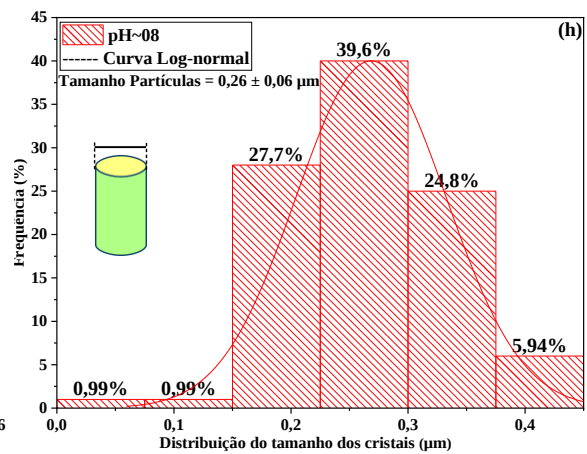
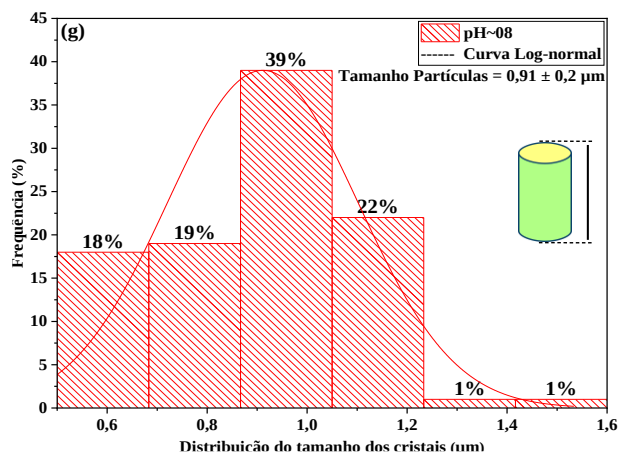
Dentre as amostras sintetizadas via síntese sonoquímica, verificou-se que a amostra pH~14 apresentou aspectos morfológicos diferentes das demais amostras sintetizadas. Para facilitar a visualização, optou-se por colorir os microcristais, verificando assim, a existência de cristais (destaque de cor verde) que se diferenciam quanto a forma e tamanho característico, resultando em uma morfologia semelhante a uma flor, já cristais destacados pela cor azul, apresentam uma morfologia mais grosseira em comparação com demais; por fim, destaca-se uma morfologia com coloração vermelha, indicando a forma de pequenas estruturas cúbicas e hexagonais. Dessa forma, no que se refere a presença das morfologias, não é possível atribuir às morfologias encontradas uma fase específica.

A partir das imagens de MEV, foi possível analisar a distribuição do tamanho médio dos cristais presentes, utilizando o Software ImageJ, versão 1.50i, de domínio público (Disponível em: <https://imagej.net/ij/download.html>), analisando e mensurando o comprimento e largura de 100 microcristais para uma boa estatística. Em todos os casos, o tratamento estatístico da contagem das partículas foi descrito pela distribuição normal logarítmica conforme a equação 03.

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi wx}} e^{-[\ln \frac{x}{x_c}]^2 / 2w^2} \quad \text{Eq. 03.}$$

Em que Y_0 é o primeiro valor no eixo y, A é a amplitude, w é a largura, π é uma constante, e x_c é o valor central da curva de distribuição no eixo x. As microimagens apresentadas na figura 35 são referentes as amostras pH~02, pH~04, pH~06, pH~08, pH~10, pH~12 e pH~14, e a partir delas foram estimados a distribuição média dos microcristais.





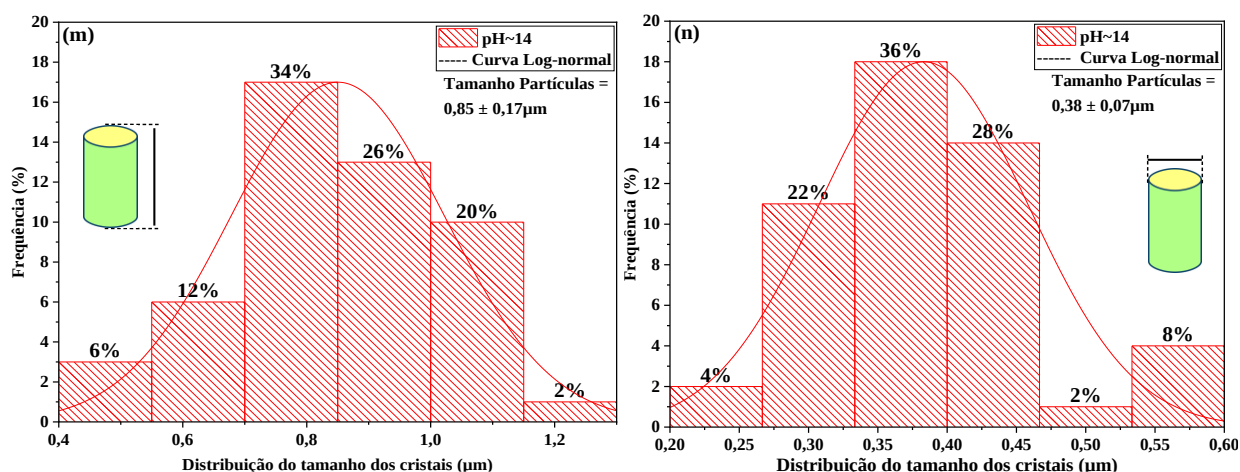


Figura 35. Histograma da distribuição em função da frequência do tamanho dos microcristais para as amostras: pH~02 (a-b); pH~04 (c-d); pH~06 (e-f); pH~08 (g-h); pH~10 (i-j); pH~12 (k-l) e pH~14 (m-n), comprimento e largura, respectivamente. **Fonte:** Autor, 2024.

Acerca das amostras obtidas em meio ácido, a amostra pH~02 apresentou tamanho médio dos seus microcristais de $0,54 \pm 0,13 \mu\text{m}$, já a amostra pH~04 apresentou tamanho médio de $0,82 \pm 0,24 \mu\text{m}$, enquanto a amostra pH~06 apresentou um valor de tamanho médio de partícula de $0,67 \pm 0,15 \mu\text{m}$. Embora tenha sido verificado que não houve um aumento gradual do tamanho médio dos microcristais quando relacionadas ao aumento dos valores de pH em meio ácido, observou-se que no intervalo de pH~02 para pH~04, ocorreu um aumento (+0,28 μm) do comprimento dos microcristais, seguidos de uma redução (-0,15 μm) destes no intervalo de pH~04 para pH~06. Com base na Tabela 06 obtida a partir do refinamento Rietveld, acredita-se que a maior proporção mássica da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ contribui para o alongamento dos bastões encontrados. A estabilidade termodinâmica da fase pode influenciar na morfologia. Os cristais tendem a crescer de maneira a minimizar a energia do sistema. Acredita-se que, pela fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ser termodinamicamente mais estável, em comparação com as demais fases encontradas, em uma determinada orientação de crescimento, isso pode favorecer a formação de bastões alongados. Dessa forma, a maior proporção mássica da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ na amostra pH~04, em comparação as amostras obtidas em meio ácido, pH~02 e pH~06, implicam afirmar que, para estas, houve menor crescimento no tamanho dos bastões.

Ao ser avaliado a distribuição dos microcristais obtidos em meio ácido, quanto a largura, como encontra-se apresentado na Figura 35 (b, d, f), verificou-se que os mesmos se apresentam mais homogêneos, ou seja, uniformes, do que ao comparado com a distribuição do comprimento dos microcristais. No entanto, não seguiu uma tendencia gradual, resultando para

a amostra pH~04, a distribuição do tamanho médio da largura dos microcristais como sendo igual a 70 % relacionados entre 0,15 e 0,20 μm .

A distribuição do tamanho dos cristais (comprimento e largura) em função da frequência de ocorrência, referentes as amostras pH~08, pH~10, pH~12 e pH~14, também se encontram apresentados em partes na Figura 35 (g-n). As correções aplicadas aos dados experimentais, obtidos após a medição dos microcristais, demonstraram uma maior congruência ao empregar a função de distribuição normal para todos os histogramas analisados.

A elevação dos valores de pH na síntese para obtenção das microestruturas implicou no aumento do tamanho (comprimento) dos microcristais da amostra pH~08 até a amostra pH~10, voltando a reduzir após este valor de pH de síntese, como pode ser verificado em partes nos gráficos apresentados nas Figuras 36 (g, i, k, m). Entre as amostras sintetizadas em meio alcalino, verificou-se que a amostra pH~10 obteve o maior valor para o tamanho médio dos microcristais com $1,10 \pm 0,32 \mu\text{m}$, verificando que 75% dos bastões apresentaram uma distribuição de partícula média de largura de 0,8 a 1,4 μm . As pequenas diferenças ou imperfeições bipiramidais entre a altura e a largura dessas morfologias podem estar relacionadas a taxa de crescimento mais rápido ao longo da direção (100) e (110) que são paralelas a superfície do cristal. Isso ocorre porque esses planos possuem maior densidade atômica, o que significa que eles têm mais átomos e íons por unidade de área, facilitando os átomos e íons se agregarem ao cristal nesses planos, o que resulta em um crescimento mais rápido e preferencial. Além disso, conforme calculado no refinamento Rietveld (vide tabela 06), a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ é mais estável termodinamicamente que a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, presentes nas amostras básicas; acredita-se que esse fenômeno ocorra porque a célula unitária da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ é maior do que a célula unitária da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Isso significa que a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ tem um volume molar maior do que a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Dessa forma, para amostra alcalina sintetizada, pH~10, infere-se que a maior concentração da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ contribui para o aumento do comprimento das microestruturas.

Dentre todas as amostras sintetizadas em meio básico, verificou-se que a amostra pH~10 apresentou os menores valores de largura dos microcristais ao comparado com os demais (básicos), resultando em 75 % dos microcristais nos intervalos de 0,15 a 0,25 μm . Assim, nota-se que para este valor de pH, cuja fase majoritária é $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, contribui com a redução da espessura das microestruturas das amostras obtidas.

5.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA

A partir da medição da impedância complexa de uma amostra, é possível construir um gráfico que relaciona a parte real e imaginária da impedância. Para amostras que possuem íons condutores, geralmente é observado um padrão em forma de semicírculo nesse gráfico. A parte da curva correspondente a frequências baixas representa a resposta da região de fronteira do grão, enquanto a parte da curva correspondente a frequências altas representa a resposta do próprio grão. Por outro lado, o diâmetro do semicírculo é proporcional à resistência total do material, uma vez que corresponde à soma das contribuições da região de fronteira do grão e do próprio grão. Na Figura 36, são apresentadas as curvas correspondentes a cada amostra sintetizada.

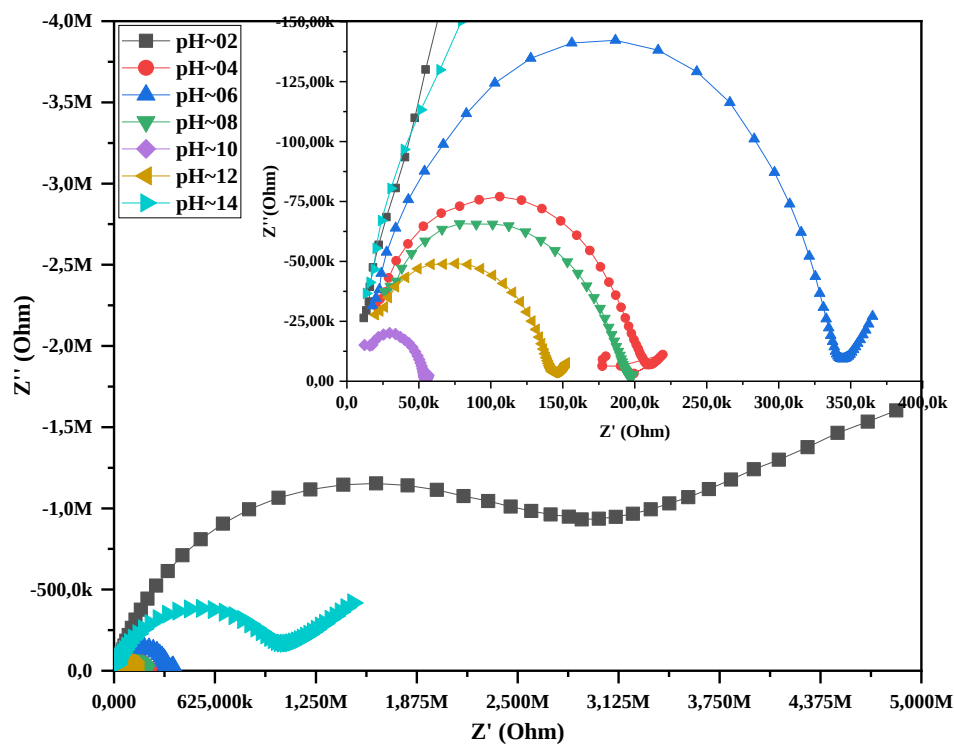


Figura 36. Impedância complexa vs. real das amostras sintetizadas em diferentes condições de pH (após tratamento térmico). **Fonte:** Autor, 2023.

Pode-se analisar visualmente que as amostras pH~02 e pH~14 apresentam resistência muito maiores que as demais amostras sintetizadas. A fim de obter uma melhor visualização dos gráficos, uma aproximação das demais amostras foi inserida. Analisando a amostra pH~06 é possível estimar a resistência total dessa amostra na ordem de 350k Ω . Em contrapartida, ao analisar a amostra pH~10, a resistência reduziu consideravelmente para a ordem de 50k Ω . Esta

redução na resistência do material pode estar relacionada à presença da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ com alta fração mássica de 67,45%, conforme reportado pelos resultados do refinamento Rietveld. Isso ocorre porque a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ apresenta uma grande quantidade de sítios disponíveis em sua estrutura cristalina, que são capazes de acomodar íons de sódio. Devido à presença de muitos caminhos para os íons de sódio se movimentarem, a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ apresenta uma condutividade iônica elevada. Por outro lado, a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ também possui sítios disponíveis para serem ocupados em sua estrutura cristalina, mas em menor quantidade do que a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, no entanto sua característica principal é a de apresentar uma alta densidade de portadores de carga (Stenina, 2016; Wang, 2020).

No caso das amostras pH~12 e pH~08, conforme reportado no refinamento Rietveld, também apresentam mutualmente a presença das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; porém, a fração mássica da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nessas amostras são ligeiramente menores (42,23% e 60,91% respectivamente) em comparação com a amostra pH~10, apresentando uma resistência da ordem de 150k Ω e 200k Ω respectivamente. Esse fenômeno salienta que a presença da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ em menor quantidade, em comparação com a amostra pH~10, geraram valores de resistividade menores.

As amostras obtidas sob condições ácidas, pH~04 e pH~06 apresentaram resistência da ordem de 200k Ω e 350k Ω respectivamente. A fração mássica de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ apresentada pela amostra pH~04 foi de 68,8%, enquanto a amostra pH~06 foi de 54,73%; no entanto, a fração de NaCl nas fases pH~04 e pH~06 foram de 5,68 e 23,04% respectivamente. Esse resultado também salienta que a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ favorece a redução da resistividade do material. A amostra pH~06, no entanto, apresentou maior fração mássica de NaCl em comparação com a amostra pH~04, o que contribuiu para um valor de resistividade maior. Na fase NaCl, os íons Na^+ e Cl^- estão em posições relativamente fixas devido à forte natureza de suas ligações, dificultando a difusão iônica na rede cristalina (Pastore, 2001).

A dependência da condutividade com a frequência foi obtida a partir da equação de Jonscher 04 (Langar, 2017), onde σ_0 corresponde a condutividade DC, f é a frequência linear da tensão aplicada, f_0 é a frequência na qual a dispersão começa; n é um parâmetro exponencial e assume valores entre 0 e 1.

$$\sigma'(f) = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{f}{f_0} \right)^n \right] \quad \text{Eq. 04.}$$

Esta equação é útil na obtenção da condutividade total da amostra e o gráfico gerado está ilustrado na Figura 37, na qual é possível observar uma pequena região onde a condutividade permanece constante mediante ao estímulo elétrico, evidenciando a independência da condutividade com a frequência na região de baixas frequências. Essa condutividade é conhecida como condutividade DC.

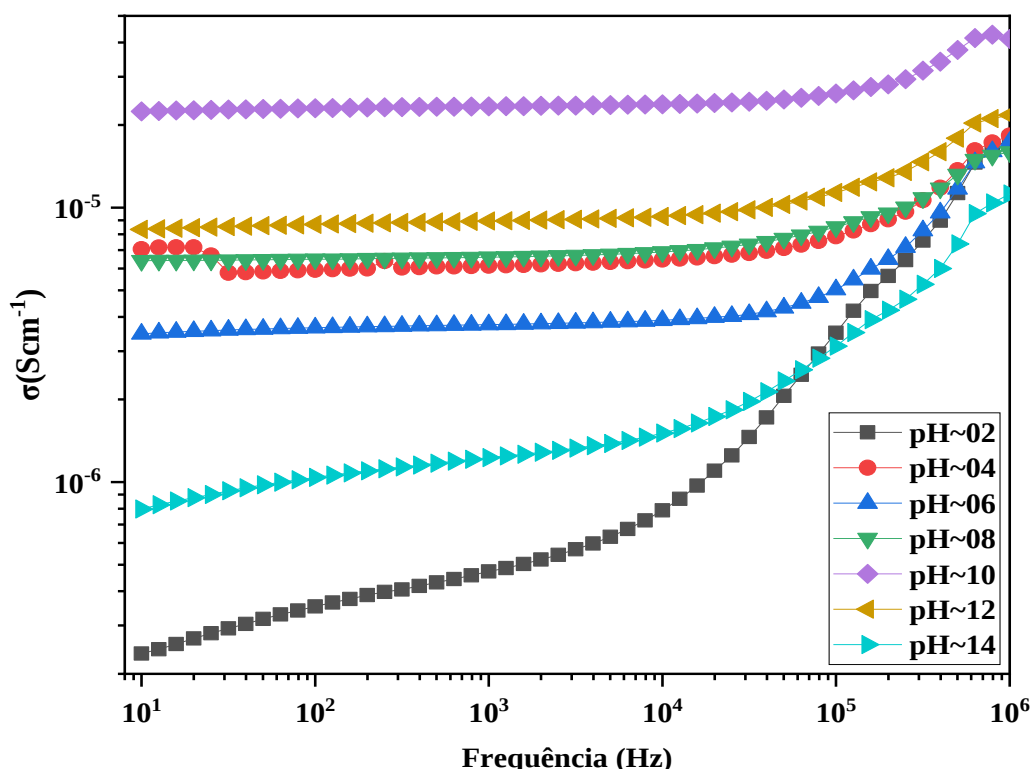


Figura 37. Dependência da condutividade real dos materiais sintetizados em função do logaritmo da frequência e pH de síntese (após tratamento térmico). **Fonte:** Autor, 2024.

Na figura acima pode-se observar que todas as amostras apresentam comportamento semelhante, porém com valores diferentes. Inicialmente, para todas as amostras, a condutividade real permanece constante mediante a variação de frequência, seguida posteriormente por uma dispersão associada ao aumento da frequência, processo também conhecido como: *hopping iônico*. O hopping iônico é um processo de transporte de íons em um material sólido que ocorre por meio de um movimento de salto de um sítio de rede para outro (Bin Xu et al, 2022). Em termos de condutividade DC, o hopping iônico é caracterizado por uma condutividade relativamente baixa. Isso ocorre porque os íons precisam superar uma barreira de energia para se mover, o que limita a velocidade de transporte de portadores de carga. Os valores de condutividade DC foram determinados para cada amostra. Corroborando com os resultados reportados na Figura 37, o maior valor de condutividade

correspondeu à amostra pH~10 ($9,52 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). A amostra pH~02 reportou o menor valor de condutividade DC ($9,85 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$).

Como pode ser visto na Figura 38, o aumento da frequência gera um comportamento dispersivo sobre a condutividade. Isso ocorre porque em altas frequências é favorecido o movimento de portadores de carga na estrutura do material. Todavia, a amostra pH~10 apresentou melhores resultados acerca da condutividade. Com base na análise de refinamento Rietveld elaborada, propõem-se que a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, majoritariamente encontrada na amostra pH~10, favorece a sua condutividade. Os resultados apresentados neste trabalho apresentam comportamentos similares e típicos aos reportados na literatura para este tipo de materiais.

Levando em consideração as amostras sintetizadas sob diferentes condições de pH, foi calculado a condutividade e a resistividade geral das amostras, demonstrada por meio do gráfico na Figura 38 (a-b). Analisando a figura, é possível identificar que a amostra pH~10 apresenta o maior valor de condutividade geral frente as demais amostras sintetizadas, o que é razoável devido à alta fração mássica da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Por outro lado, a amostra pH~02 apresentou o maior valor de resistividade frente as demais amostras sintetizadas; acredita-se que devido a maior concentração mássica da fase NaCl nessa amostra tende a reduzir os valores de condutividade para essa amostra e interferindo para o aumento da resistividade da mesma.

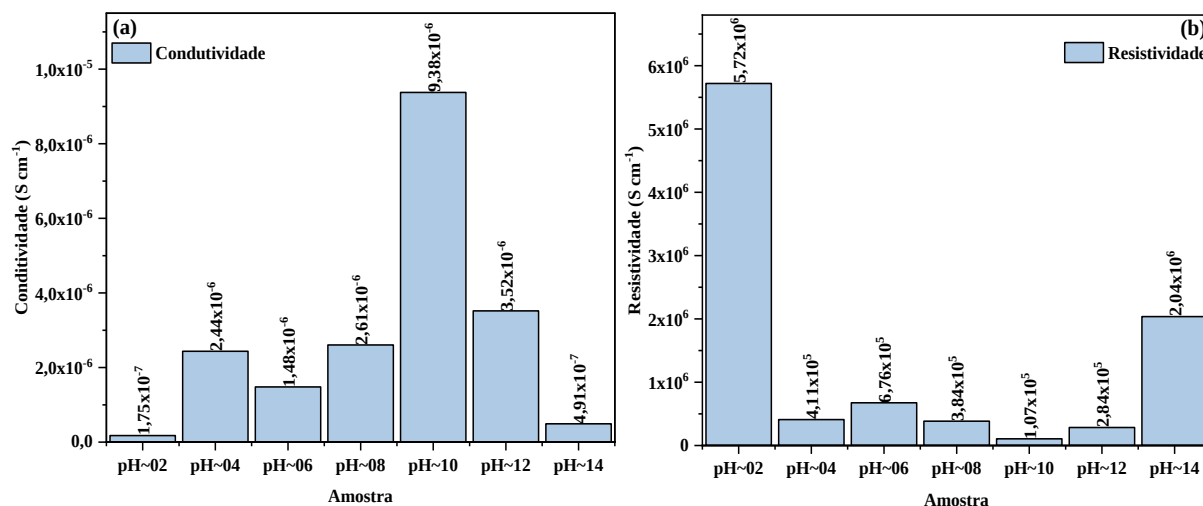


Figura 38. Condutividade (a) e resistividade (b) das amostras sintetizadas sob diferentes condições de pH: 02, 04, 06, 08, 10, 12 e 14. **Fonte:** Autor, 2024.

A Figura 39, simulada a partir dos resultados do refinamento estrutural Rietveld, revelam a estrutura cristalina para as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Como pode ser visto, a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ apresenta uma estrutura em forma de túnel e favorece a dinâmica de difusão dos

portadores de carga pela estrutura cristalina do material. Por outro lado, a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mostra uma estrutura em camadas onde octaedros de TiO_6 são unidos em suas bordas para formar uma configuração em zigue-zague. Esse arranjo da estrutura cristalina na forma de ‘dentes de serra’ causa uma barreira estérica, gerando uma resistência e lenta migração dos portadores de carga.

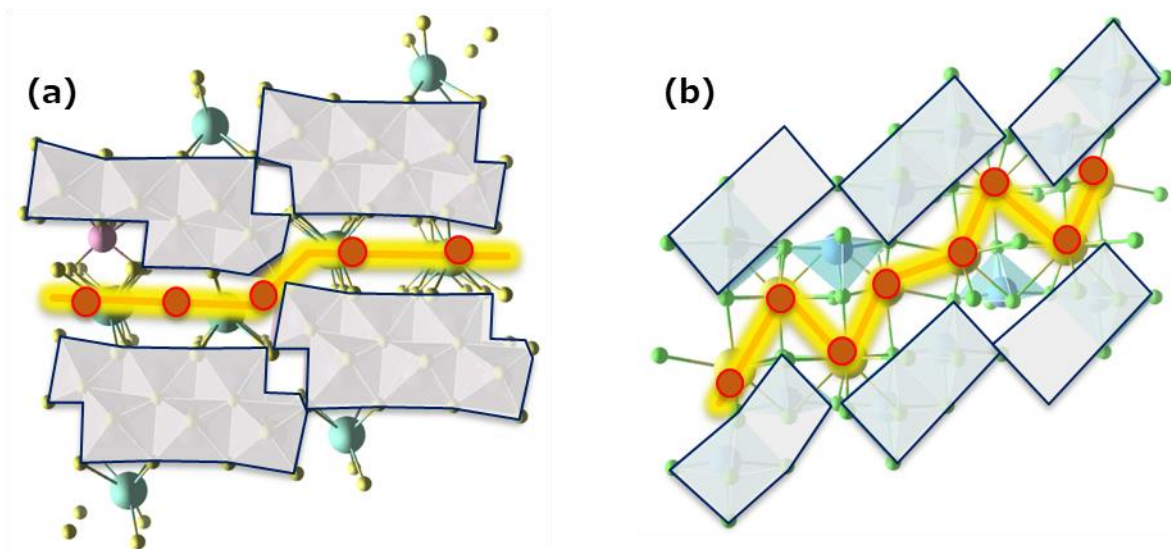


Figura 39. Estrutura $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (a) e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (b) encontrada nas amostras sintetizadas sob diferentes condições de pH. **Fonte:** Autor, 2024.

6. CONCLUSÃO

O estudo apresentado destaca a viabilidade de sintetizar titanatos de sódio por meio da rota sonoquímica, ajustando o pH em diferentes condições. Essa abordagem possibilita a obtenção de materiais com características estruturais distintas, dependentes do pH utilizado. A análise por difração de raios X e espectroscopia de infravermelho revela a formação de diversas fases de titanato de sódio ao sintetizar em diferentes pHs via rota sonoquímica. Adicionalmente, empregou-se o refinamento estrutural Rietveld para examinar eventuais discrepâncias entre os perfis sintetizados e teóricos. Os resultados indicam que os parâmetros refinados por esse método estão em consonância satisfatória com as informações cristalográficas previamente estabelecidas. Dessa forma, a variação do pH durante a síntese demonstra ter o potencial de induzir alterações estruturais significativas nos titanatos de sódio produzidos, uma constatação corroborada por técnicas avançadas de caracterização. Essa compreensão é crucial para o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas, especialmente voltados para aplicações em baterias.

A caracterização vibracional por FTIR tornou possível identificar os modos ativos para as fases presentes na composição das amostras analisadas, corroborando com as informações apresentadas na caracterização por DRX bem como as literaturas consultadas. A análise dos espectros de UV-vís por reflectância difusa para as amostras, resultaram na obtenção dos valores de energia do band-gap óptico (E_{gap}), verificando que as amostras sintetizadas, apresentaram valores de E_{gap} similares aos das literaturas consultadas, apresentando, no entanto, para as amostras pH~02, pH~04 e pH~06, duas distintas regiões de E_{gap} , referentes as fases encontradas para esses materiais. As imagens de MEV apresentaram partículas com morfologias já reportados nas literaturas, com predominância de estruturas em formato de bastões, relativos aos titanatos de sódio; no entanto, não foi possível identificar claramente, para as amostras pH~02, pH~04 e pH~06, a presença das fases NaCl e TiO_2 reportadas no refinamento Rietveld.

Além disso, em relação à resistividade total, os materiais sintetizados apresentaram valores entre as ordens de grandeza de $50\text{k } \Omega$ a $5\text{M } \Omega$, sendo essa variação influenciada pela fração mássica da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ contida no material, visto que essa fase, devido a sua estrutura cristalina, apresenta um mecanismo de difusão a traves dos tuneis, favorecendo o caminho dos transportadores de carga pelo material. Pode-se afirmar que o aumento da fração mássica de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ promove a redução da resistividade dos materiais, o que os torna promissores para aplicações em baterias.

Portanto, o uso da rota sonoquímica e ajuste de pH como ferramentas para a síntese de materiais com propriedades estruturais distintas abre novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais funcionais.

7. REFERENCIAS

- [1] Haoran Zhao, Qiuwei Wu, Shuju Hu, Honghua Xu, Claus Nygaard Rasmussen. Review of energy storage system for wind power integration support. *Applied Energy*. 2015. doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.103.
- [2] Matija Kovaci, Maja Mutavdžija, Krešimir Buntak. New Paradigm of Sustainable Urban Mobility: Electric and Autonomous Vehicles—A Review and Bibliometric Analysis. *Sustainability*. 2022. doi.org/10.3390/su14159525
- [3] Yu Feng and Xiaochun Lu. Construction Planning and Operation of Battery Swapping Stations for Electric Vehicles: A Literature Review. *Energies*; 2021. DOI:10.3390/en14248202.
- [4] D Larcher, J-M Tarascon. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry*, 2015. DOI: 10.1038/nchem.2085.
- [5] Eklas Hossain, Darren Murtaugh, Jaisen Mody, Hossain Mansur Resalat Faruque. A Comprehensive Review on Second-Life Batteries: Current State, Manufacturing Considerations, Applications, Impacts, Barriers & Potential Solutions, Business Strategies, and Policies. *IEEE Access*, 2019. DOI:10.1109/ACCESS.2019.2917859.
- [6] Wei Liu, Tobias Placke, K.T. Chau. Overview of batteries and battery management for electric vehicles. *Energy Reports*; 2022. doi.org/10.1016/j.egyr.2022.03.016.
- [7] Yong Chen, Kaihua Wen, Tianhua Chen, Xiaojing Zhang, Michel Armand, Shimou Chen. Recent progress in all-solid-state lithium batteries: The emerging strategies for advanced electrolytes and their interfaces. *Energy Storage Materials*; 2020. doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.019.
- [8] Shiqi Ou, I-Yun Lisa Hsieh, Xin He, Zhenhong Lin, Rujie Yu, Yan Zhou, Jessey Bouchard. China's vehicle electrification impacts on sales, fuel use, and battery material demand through 2050: Optimizing consumer and industry decisions. *iScience*, 2021. The Author(s). Doi.org/10.1016/j.isci.2021.103375.
- [9] Iulia Dolganova ,Anne Rödl, Vanessa Bach, Martin Kaltschmitt and Matthias Finkbeiner. A Review of Life Cycle Assessment Studies of Electric Vehicles with a Focus on Resource Use. *MPDI*, 2020. doi.org/10.3390/resources9030032.
- [10] Wahid Zaman, Kelsey B. Hatzell. Processing and manufacturing of next generation lithium-based all solid-state batteries. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2022. doi.org/10.1016/j.cossms.2022.101003.
- [11] Teddy Mageto, Sanket D. Bhoyate, Felipe M. de Souza, Kwadwo Mensah-Darkwa, Anuj Kumar, Ram K. Gupta. Developing practical solid-state rechargeable Li-ion batteries:

Concepts, challenges, and improvement strategies. *Journal of Energy Storage*, 2022. doi.org/10.1016/j.est.2022.105688.

[12] Bairav S. Vishnugopi, Eric Kazyak, John A. Lewis, Jagjit Nanda, Matthew T. McDowell, Neil P. Dasgupta and Partha P. Mukherjee. Challenges and Opportunities for Fast Charging of Solid-State Lithium Metal Batteries. *ACS Energy Letters*, 2021. doi.org/10.1021/acsenergylett.1c01352.

[13] P.U. Nzereogu, A.D. Omah, F.I. Ezema, E.I. Iwuoha, A.C. Nwanya. Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Applied Surface Science Advances*; 2022. doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100233.

[14] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, Gleb Yushin. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 2015. Doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040.

[15] Peter G. Bruce, Stefan A. Freunberger, Laurence J. Hardwick & Jean-Marie Tarascon. Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Materials Nature*, 2011. doi.org/10.1038/nmat3191.

[16] P. Ganesh, P. R. C. Kent, and De-en Jiang. Solid–Electrolyte Interphase Formation and Electrolyte Reduction at Li-Ion Battery Graphite Anodes: Insights from First-Principles Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. C*. 2012. doi.org/10.1021/jp3086304.

[17] Sudeshna Chattopadhyay, Albert L. Lipson, Hunter J. Karmel, Jonathan D. Emery, Timothy T. Fister, Paul A. Fenter, Mark C. Hersam, and Michael J. Bedzyk. In Situ X-ray Study of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) Formation on Graphene as a Model Li-ion Battery Anode. *Chem. Mater.* 2012. doi.org/10.1021/cm301584r.

[18] Lixin Bai, Jiuchun Yan, Zhijie Zeng, Yuhang Ma. Cavitation in thin liquid layer: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105092.

[19] Muthupandian Ashokkumar. The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.016.

[20] Resendiz, Roberto L Palomino. Effect of Sonication Output Power on the Crystal. p. 1–14, 2018.

[21] Suslick, Kenneth S. Mechanochemistry and sonochemistry : concluding remarks. 2014.

[22] Reisse, J e colab. Quantitative sonochemistry. v. 3, p. 147–151, 1996.

- [23] Xu, Hangxun e ZEIGER, Brad W e SUSLICK, Kenneth S. *Chem Soc Rev.* p. 2555–2567, 2013.
- [24] Ashokkumar, Muthupandian e colab. *Handbook of ultrasonics and sonochemistry. Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*, p. 1–1487, 2016.
- [25] Gedanken, Aharon. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 11, n. 2, p. 47–55, 2004.
- [26] Grieser, Franz. *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*. [S.l: s.n.], 2016.
- [27] Asgharzadehahmadi, Seyedali e colab. Sonochemical reactors: Review on features , advantages and limitations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.63, p. 302–314, 2016. doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.030.
- [28] Dong Wang, Ya-Ping Deng, Yihua Liu, Yi Jiang, Benhe Zhong, Zhenguo Wu, Xiaodong Guo, Zhongwei Chen. Sodium-ion batteries towards practical application through gradient Mn-based layer-tunnel cathode. *Nano Energy*. 2023. doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108340.
- [29] Ameri Research Inc. (2016, December 21). Sodium-Ion Batteries Market To 2024: Key Application Categories (Consumer Electronics, Automotive, Power, Industrial), Regional Segmentation, Competitive Dynamics, M&A Insights, Pricing Analysis (OPP, IPP, RAP) And Segment Forecast! Retrieved April 11, 2023.
- [30] Jang-Yeon Hwang, Seung-Taek Myung and Yang-Kook Sun. Sodium-ion batteries: present and future. *Royal Society of Chemistry*, 2017. DOI: 10.1039/C6CS00776G.
- [31] Jens F. Peters, Alexandra Peña Cruz and Marcel Weil. Exploring the Economic Potential of Sodium-Ion Batteries. *MPDI*, 2019. doi.org/10.3390/batteries5010010.
- [32] American Chemical Society. How Comparable Are Sodium-Ion Batteries to Lithium-Ion Counterparts. *ACS Energy Letters*. 2020. dx.doi.org/10.1021/acsenerylett.0c02181.
- [33] Junhua Song; Kuan Wang; Jianming Zheng; Mark H Engelhard. Controlling Surface Phase Transition and Chemical Reactivity of O3-Layered Metal Oxide Cathodes for High Performance Na-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*. (2020). DOI:10.1021/acsenerylett.0c00700.

- [34] Yan, G., Mariyappan, S., Rouse, G. et al. Higher energy and safer sodium ion batteries via an electrochemically made disordered $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ material. *Nat Commun* 10, 585 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08359-y>.
- [35] Jang Mee Lee, Gurwinder Singh, Wangsoo Cha, Sungho Kim, Jiabao Yi, Seong-Ju Hwang, and Ajayan Vin. Recent Advances in Developing Hybrid Materials for Sodium-Ion Battery Anodes. *ACS Energy Lett.* 2020. doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00973.
- [36] Xianguang Zeng, Jing Peng, Yi Guo, Huafeng Zhu and Xi Huang. Research Progress on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode Material of Sodium Ion Battery. *Frontiers in Chemistry*, 2020. Doi: 10.3389/fchem.2020.00635.
- [37] Mingzhe Chen, Yanyan Zhang, Guichuan Xing and Yuxin Tang. Building High Power Density of Sodium-Ion Batteries: Importance of Multidimensional Diffusion Pathways in Cathode Materials. *Frontiers in Chemistry*, 2020. doi.org/10.3389/fchem.2020.00152.
- [38] Huang Zhang, Ivana Hasa, Stefano Passerini. Beyond Insertion for Na-Ion Batteries: Nanostructured Alloying and Conversion Anode Materials. *Advanced Energy Materials*, 2018. doi.org/10.1002/aenm.201702582.
- [39] Lichuan Wang, Jolanta Świątowska, Sirui Dai, Minglei Cao, Zhicheng Zhong, Yan Shen, Mingkui Wang. Promises and challenges of alloy-type and conversion-type anode materials for sodium-ion batteries. *Materials Today Energy*, 2019. doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.017.
- [40] Shengyang Dong, Nan Lv, Yulin Wu, Yizhou Zhang, Guoyin Zhu, Xiaochen Dong. Titanates for sodium-ion storage. *Nano Today*, 2022. doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101349.
- [41] Yuya Fukuzumi, Wataru Kobayashi and Yutaka Moritomo. Size Dependent Ion Diffusion in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. *Journal of Advances in Nanomaterials*, 2017. [dx.doi.org/10.22606/jan.2016.11005](https://doi.org/10.22606/jan.2016.11005).
- [42] Fancheng Meng, Yahui Liu, Tianyan Xue, Qian Su, Weijing Wang, Tao Qi. Structures, formation mechanisms, and ion-exchange properties of α -, β -, and γ - Na_2TiO_3 . *The Royal Society of Chemistry*, 2016.
- [43] A. D. Melo, J. P. da Silva, F. X. Nobre, S. Costa, J. C. C. Sales Jr, J. Anglada-Rivera, F. Guerrero, M. M. da S. Paula, R. F. B. de Souza, R. Peña-Garcia, L. Aguilera & Y. Leyet. Synthesis microwave-assisted: fast method to obtain lithium-doped sodium titanate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023. doi.org/10.1007/s10854-023-09948-w.

- [44] Lilian Yang, Guishang Pei, Youling Hou, Yuntao Xin, Xuewei Lv. Thermodynamic properties of sodium hexatitanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) at high temperature (298.15–1573 K). *Calphad*, 2021. doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102307.
- [45] Lucia Amy, Sofia Favre, Ricardo Faccio. Structural, optical, and electrical properties of proton intercalation H^+/Na^+ phases in nanostructured titanates induced by pH during hydrothermal synthesis. *Materials Today Communications*, 2022. doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104908.
- [46] Yan PENG, Zhi WANG, Dong WANG, Xuzhong GONG, Jianwei CAO, Tao QI. Synthesis of Sodium Titanate by Crystallization of Amorphous Phase and Crystalline Structure Transition. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017. DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217130.
- [47] Sae Nakajima, Soichiro Watanabe, Kazuyoshi Uematsu, Tadashi Ishigaki, Kenji Toda and Mineo Sato. ew Titanium Oxide Compound for Photocatalytic Water Splitting, Hydrous $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$. *Key Engineering Materials*, 2010. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.421-422.546.
- [48] David L. Bish; Jeffrey E. Post. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *American Mineralogist*, 1993.
- [49] Fábio Lacerda Resende e Silva, Adailton Azevedo Araújo Filho, Mauricélio Bezerra da Silva, Karla Balzuweit, Jean-Louis Bantignies, Ewerton Wagner Santos Caetano, Roberto Luiz Moreira, Valder Nogueira Freire, Ariete Righi. Polarized Raman, FTIR, and DFT study of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ microcrystals. *J Raman Spectrosc*. 2018. DOI: 10.1002/jrs.5316.
- [50] Gow-Weng Peng, Shou-Kang Chen, And Hok-Shing Liu. Infrared Absorption Spectra and Their Correlation with the Ti-O Bond Length Variations for TiO_2 (Rutile), Na-Titanates, and Na-Titanosilicate (Natisite, $\text{Na}_2\text{TiOSiO}_4$). *Society for Applied Spectroscopy*, 1995.
- [51] Wood, D. L.; Tauc, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- [52] A. Langar, N. Sdiri, H. Elhouichet, M. Ferid. Structure and electrical characterization of ZnO-Ag phosphate glasses. *Results in Physics*, 2017. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2017.02.028.

- [53] Romero T. Bueno, Osmando F. Lopes, Kele T. G. Carvalho, Caue Ribeiro, e Henrique A. J. L. Mourão. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Quim. Nova*, Vol. 42, No. 6, 661-675, 2019. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170372>.
- [54] Luis F. Garay-Rodríguez; Leticia M. Torres-Martínez. Photocatalytic CO₂ reduction over A₂Ti₆O₁₃ (A=Na and K) titanates synthesized by different pH-catalyzed sol–gel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020. DOI:10.1007/s10971-019-05138-5.
- [55] A-L Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry. Synthesis and characterization of sodium titanates Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. doi:10.1016/j.jssc.2004.09.008.
- [56] Yong-Seok Choi, Sara I. R. Costa, Nuria Tapia-Ruiz; David O. Scanlon. Intrinsic Defects and Their Role in the Phase Transition of Na-Ion Anode Na₂Ti₃O₇. *ACS Applied Energy Materials*. 2022. doi.org/10.1021/acsaem.2c03466
- [57] L.A.L. Basilio, J.H.L. Silva, F. Xavier, L. Aguilera, F. Guerrero, E. Antonelli, J. Anglada-Rivera, J.E. Garcia, R.S. Silva, Y. Leyet. Toward a new PTCR material based on the Na₂Ti₆O₁₃/Na₂Ti₃O₇ system. *Materials Research Bulletin*, 2021. doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111311.
- [58] A. Labanni, M. Nasir, S. Arief. Research progress and prospect of copper oxide nanoparticles with controllable nanostructure, morphology, and function via green synthesis. *Materials Today Sustainability*, 2023. doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100526.
- [59] Jiahu Guan, Chengxu Zhang, Haodong Shao, Hao Jiang, Yue Zhang, Hongying Xia, Libo Zhang, Jue Hu. Features of sonochemistry and its application in electrocatalyst synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023. doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170369.
- [60] Heloise de Oliveira Pastore. *Condução Iônica e Eletrólitos Sólidos*. Chemkeys. 2001.
- [61] I. A. Stenina, L. D. Kozina, T. L. Kulova, A. M. Skundin, A. A. Chekannikov, and A. B. Yaroslavtsev. Synthesis and Ionic Conduction of Sodium Titanate Na₂Ti₃O₇. *Synthesis and Properties Of inorganic compounds*, 2016. DOI: 10.1134/S003602361610020X.
- [62] Jingyu Wang, Jianqiang Bi, Weili Wang, Zheng Xing, Yunjun Bai, Mingzhe Leng, Xicheng Gao. Na₂Ti₆O₁₃ Coated with Carbon Produced by Citric Acid as an Anode Material in Sodium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020. DOI: 10.1149/1945-7111/ab8fd6.

- [63] Hwa-Min Kim, Chang-Hyun Lee, Bonghwan Kim. Sonochemical synthesis of silica particles and their size control. *Applied Surface Science*, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.048>.
- [64] Mehdi Mousavi-Kamazani, Reza Rahmatolahzadeh, Seyed Amin Shobeiri, Farshad Beshkar. Sonochemical synthesis, formation mechanism, and solar cell application of tellurium nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.031>.
- [65] J.A. Fuentes-García, J. Santoyo-Salzar, E. Rangel-Cortes, G.F. Goya, V. Cardozo-Matad, J.A. Pescador-Rojas. Effect of ultrasonic irradiation power on sonochemical synthesis of gold Nanoparticles. *Ultrasonics – Sonochemistry*, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105274>.
- [66] Caiyun Wang, Ben Bin Xu, Xuan Zhang, Wenping Sun, Jian Chen, Hongge Pan, Mi Yan, and Yinzhu Jiang. Ion Hopping: Design Principles for Strategies to Improve Ionic Conductivity for Inorganic Solid Electrolytes. *Small Journal*, 2022. DOI: 10.1002/sml.202107064.