

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JULIANA PEREIRA DA SILVA

EFEITO DO CONTEÚDO DA POLI(*O*-METOXIANILINA) – POMA SOBRE  
A ESTRUTURA E AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO COMPÓSITO  
 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -POMA

MANAUS

2021

JULIANA PEREIRA DA SILVA

EFEITO DO CONTEÚDO DA POLI(*O*-METOXIANILINA) – POMA SOBRE  
A ESTRUTURA E AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO COMPÓSITO  
 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -POMA

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

**Orientador:** Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz

**Coorientadora:** Profa. Dra. Lianet Aguilera Dominguez

MANAUS

2021

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

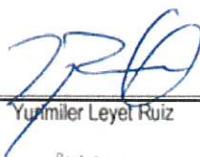
S586e Silva, Juliana Pereira da  
Efeito do conteúdo da poli(o-metoxianilina) – POMA sobre a estrutura e as propriedades elétricas do compósito Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>-POMA / Juliana Pereira da Silva . 2021 57 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Yurimiler Leyet Ruiz  
Coorientadora: Lianet Aguilera Dominguez  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Titanatos de sódio. 2. Poma. 3. Compósitos cerâmico-poliméricos. 4. Eletrólitos sólidos. I. Ruiz, Yurimiler Leyet. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

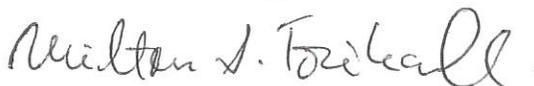
Ata de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado da discente **JULIANA PEREIRA DA SILVA**, do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada no dia 20 de agosto de 2021.

Às 14:00h do dia 20 de agosto de 2021, foi realizada de forma remota a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado do discente **JULIANA PEREIRA DA SILVA**, intitulada “*Efeito do conteúdo da poli(o-metoxianilina) - POMA sobre a estrutura e as propriedades elétricas do compósito Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>-POMA*”, como parte final de seu trabalho para a obtenção de título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constituiu-se dos seguintes professores: Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz (Orientador e Presidente – UFAM), Prof. Dr. Milton S. Torikachvili (Membro Titular - San Diego State University) e Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva (Membro Titular – UFS). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pela discente ao preparar a versão final de seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito **aprovada** (**aprovada/não-aprovada**). Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 20 de agosto de 2021.



Yurimiler Leyet Ruiz

Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz  
Siape: 1083163  
Eng. Materiais/FT  
UFAM



Prof. Dr. Milton S. Torikachvili



Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva

À minha mãe Ana Maria Souza Pereira, por todo amor, paciência e dedicação, por sempre incentivar minhas escolhas e acreditar na minha capacidade.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por minha vida, pelas oportunidades que Ele me proporciona e pelas pessoas que coloca em meu caminho.

À minha família, meu pai Valtermir Macedo e meu irmão Marcus Vinícius por todo apoio.

Ao meu orientador e coorientadora, Dr. Yurimiler Leyet e Dra. Lianet Aguilar, pelo incentivo, apoio, amizade e por todas as oportunidades e ensinamentos que me proporcionaram durante a experiência do mestrado.

Ao Dr. Edgar Sanches, por permitir o meu acesso ao laboratório NANOPOL (UFAM), assim como ao técnico do laboratório Matheus Biondo, que foi de grande auxílio no desenvolvimento deste trabalho, na realização de sínteses e no compartilhamento de informações sobre o POMA.

Aos colegas do grupo de pesquisa LPMAT (UFAM) Augusto Melo, Ana Paula, Bianca Alves, Bruna Bandeira, Carlos Yago, Carolina Huaraca, David da Silva, Elton Ribeiro, Gilmar Alessandro, Jorge Passos, Letícia Alves, Lukas Basílio, Luana Carvalho, Matheus Oliveira, Nathalia Fagundes, Xavier Nobre, Salomão Costa e Satom iChaar por proporcionaram um ambiente de trabalho amigável, de cooperação e compartilhamento de informações.

Às minhas amigas Ilze Leão, Karoliny Gomes, Marcielly Matos e especialmente à Joice Camila e à Carolina Huaraca, com quem pude compartilhar as experiências da pós-graduação.

Aos laboratórios LABMAT (UFAM), LTMOE (INPA), HUB (UEA), IFIMUP (Universidade do Porto) pela realização das análises de caracterização.

Ao programa PPGCEM (UFAM) pela oportunidade do mestrado e suporte prestado.

À UFAM e ao Departamento de Engenharia de Materiais pela infraestrutura e liberação para realização do mestrado.

“O sonho é que leva a gente para a frente. Se a gente for seguir a razão, fica aquietado, acomodado.”

Ariano Suassuna

## RESUMO

Neste trabalho, foi obtida e reportada uma nova classe de compósitos cerâmico-poliméricos ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{POMA}$  – NT/POMA). O principal objetivo é avaliar a influência do conteúdo do polímero poli(*o*-metoxianilina) - POMA sobre as propriedades estruturais e elétricas de cerâmicas de titanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ). A síntese do titanato de sódio foi realizada por meio do método sonoquímico, e a da POMA por polimerização química convencional. O refinamento *Rietveld* do difratograma de raios X (DRX) da amostra de titanato de sódio mostrou uma mistura de 50% das fases trititanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) e hexatitanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ), enquanto que para os compósitos NT/POMA, a presença de titanatos de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) como resultado da interação com a POMA. As técnicas de Raman, de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e de Microscopia de Varredura Eletrônica também foram empregadas e revelaram a presença do polímero na mistura de titanatos de sódio. Por último, a análise elétrica por Espectroscopia de Impedância Complexa revelou uma significativa redução da resistividade e do tempo de relaxação com o aumento do conteúdo de polímero. A amostra com 50% de POMA apresentou o menor valor de resistência elétrica ( $2,8 \cdot 10^4 \Omega$ ) e tempo de relaxação de 0,016 s. Por último, foi possível afirmar que a introdução do polímero POMA na matriz cerâmica de NT promove uma redução no comportamento resistivo dos compósitos NT/POMA, tornando-os promissores para aplicações como eletrólitos de estado sólido para baterias.

**Palavras-chave:** Titanatos de sódio, POMA, compósitos cerâmico-poliméricos, eletrólitos sólidos.

## ABSTRACT

In this work, a new class of polymer-ceramic composites ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{POMA-NT}/\text{POMA}$ ) was obtained and reported. The main objective is to evaluate the influence of the poly(*o*-methoxyaniline) - POMA polymer content on the structural and electrical properties of the sodium titanates ceramics ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ). Sodium titanates samples were synthesized via sonochemical method and POMA, by conventional chemical polymerization. The Rietveld refinement of sodium titanates diffractograms showed a 50 % mixture of sodium trititanate ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) and sodium hexatitanate ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) phases, while the diffractograms of the ceramic-polymeric composites NT/POMA indicated the presence of hydrogen titanates ( $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) as a result of the interaction with POMA. Raman, Fourier-transform Infrared Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy analyzes are also used to reveal the presence of POMA in the mixture of sodium titanates. Finally, the electrical analysis by Complex Impedance reveals a significant reduction in resistivity and relaxation time with the polymer content increase. The sample with 50% POMA showed the lowest value of electrical resistance ( $2.8 \times 10^4 \Omega$ ) and a relaxation time of 0.016 s. Finally, it was possible to state that the POMA introduction in the ceramic matrix of sodium titanates promotes a reduction in the resistive behavior of the NT/POMA composites, making them promising for applications such as solid-state electrolytes for batteries.

**Key-words:** sodium titanates, POMA, polymer-ceramic composites, solid-state electrolytes.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estruturas de bandas eletrônicas de materiais sólidos. ....	12
<b>Figura 2</b> - Defeitos estruturais de Schottky e Frenkel. ....	13
<b>Figura 3</b> - Representação dos orbitais moleculares LUMO e HOMO e dos polárons e bipolarons em polímeros conjugados. ....	14
<b>Figura 4</b> - Representação esquemática da estrutura cristalográfica de titanatos de sódio: (a) Octaedros de $TiO_6$ , (b) Tira compostas por octaedros, (c) Agrupamento de tiras em uma estrutura de degraus. ....	15
<b>Figura 5</b> - Representação esquemática da estrutura cristalográfica do $Na_2Ti_3O_7$ (a e b) e do $Na_2Ti_6O_{13}$ (c e d). ....	17
<b>Figura 6</b> - Padrões de raios X do $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$ segundo ICSD. ....	17
<b>Figura 7</b> - Diagrama de fases $NaO_{0,5}-TiO_2$ . ....	19
<b>Figura 8</b> - Espectro Raman de $Na_2Ti_3O_7$ (a) e $Na_2Ti_6O_{13}$ (b). ....	20
<b>Figura 9</b> - Representação esquemática da cavitação acústica. ....	22
<b>Figura 10</b> - Representação dos estados de oxidação da POMA. ....	24
<b>Figura 11</b> - Métodos de síntese de nanocompósitos poliméricos: (I) mistura física; (II) síntese de nanopartículas <i>in situ</i> e (III) polimerização <i>in situ</i> . ....	27
<b>Figura 12</b> - Diagrama de impedância complexa (Cole-Cole) e circuito RC equivalente. ....	30
<b>Figura 13</b> - (a) Difratomogramas das amostras de titanato de sódio; (b) Refinamento pelo método Rietveld da amostra de titanato de sódio após tratamento térmico (NT). ....	33
<b>Figura 14</b> - (a) Difratomogramas dos compósitos cerâmico-poliméricos – CPC; (b) Ampliação da região $2\theta$ de 9 a 16 °. ....	35
<b>Figura 15</b> - (a) Espectros Raman dos compósitos cerâmico-poliméricos – CPC; (b) Ajuste do espectro Raman da amostra NT (titanato de sódio). ....	38
<b>Figura 16</b> - Espectros FTIR dos compósitos cerâmico-poliméricos – CPC. As linhas tracejadas representam bandas de absorção de titanato de sódio (vermelhas), de POMA (verdes) e de água (azuis). ....	41
<b>Figura 17</b> - Imagens de MEV da amostra de titanato de sódio NT e dos compósitos cerâmico-poliméricos – CPC. ....	44
<b>Figura 18</b> – (a) Diagramas de Cole-Cole dos compósitos cerâmico-poliméricos - CCP medidas em temperatura ambiente; Impedância Real $Z'$ (b) e Impedância imaginária $Z''$ (c) em função da frequência; d) Resistividade elétrica $\rho$ e tempo de relaxação $\tau$ em função da concentração de POMA. ....	46

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Dados cristalográficos das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .....	18
<b>Tabela 2</b> - Dados vibracionais das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [29,49]. .....	19
<b>Tabela 3</b> - Identificação dos compósitos CPC com diferentes concentrações de POMA. ....	32
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros de refinamento do difratograma de raios X da amostra NT utilizando o método <i>Rietveld</i> . .....	34
<b>Tabela 5</b> - Bandas de Raman identificadas nos compósitos CCP. ....	39
<b>Tabela 6</b> - Bandas de FTIR identificadas nos compósitos CCP. ....	43

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	9
2	OBJETIVOS.....	11
2.1	Objetivo Geral .....	11
2.2	Objetivos Específicos .....	11
3	REFERENCIAL TEÓRICO .....	12
3.1	Condutividade elétrica.....	12
3.2	Titanatos de sódio.....	15
3.2.1	Trititanato e Hexatitanato de sódio - $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .....	16
3.2.2	Síntese sonoquímica .....	21
3.3	POMA.....	23
3.4	Compósitos .....	26
3.4.1	Compósitos cerâmico-poliméricos em eletrólitos de estado sólido.....	27
3.5	Espectroscopia de Impedância Complexa .....	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
4.1	Preparo do titanato de sódio .....	31
4.2	Preparo do poli ( <i>o</i> -metoxianilina).....	31
4.3	Preparo dos compósitos de titanato de sódio/ poli ( <i>o</i> -metoxianilina) .....	31
4.4	Caracterizações.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
5.1	Difração de raios X.....	33
5.2	Espectroscopia Raman.....	36
5.3	Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	41
5.4	Microscopia de varredura eletrônica .....	44
5.5	Espectroscopia de Impedância Complexa .....	45
6	CONCLUSÕES.....	48
	REFERÊNCIAS .....	50

## 1 INTRODUÇÃO

As baterias de íon lítio (LIB) têm sido predominantes em eletrônicos portáteis, veículos elétricos e outros. Atualmente, essas aplicações têm uma demanda crescente, porém sua produção em larga escala pode ser restringida pelas limitadas reservas mundiais de lítio e consequente aumento do valor final do produto [1–3]. Uma alternativa para esse cenário são as baterias de íon sódio (NIBs), que foram tema de cerca de 2500 publicações científicas em 2019 e são produtos de várias empresas recentemente fundadas, já sendo implementadas em carros elétricos e outros dispositivos de armazenamento de energia [4]. O sódio é um elemento mais abundante que o lítio, atóxico e com propriedades químicas muito semelhantes às do lítio. As pesquisas sobre as NIBs estão voltadas principalmente para a obtenção de eletrodos com melhor eficiência energética, difusão iônica e estabilidade cíclica [1,2]. Além dos eletrodos, as baterias de modo geral são constituídas por materiais condutores que controlam o transporte iônico denominados eletrólitos. Além de eliminar ou reduzir algumas desvantagens dos eletrólitos líquidos convencionais, o emprego de eletrólitos sólidos possibilita um transporte iônico mais estável e flexibiliza as possibilidades de designs para baterias [5].

Os eletrólitos sólidos podem ser constituídos por materiais condutores de natureza cerâmica ou polimérica. Em relação à primeira opção, destacam-se dois tipos de titanato de sódio – o trititanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) e o hexatitanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ). Apesar de a maioria dos estudos sobre esses titanatos serem relativos ao seu uso como eletrodos em NIBs, alguns trabalhos do nosso grupo de pesquisa reportam que eles também são bons candidatos para aplicação como eletrólitos sólidos, com valores de condutividade elétrica da ordem de  $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [6–9]. Além disso, as propriedades elétricas desses titanatos são complementares e Wu et al. (2018) [1] apresentaram um composto bifásico  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  com melhor desempenho eletroquímico que os compostos isolados. Dentre os diferentes métodos de obtenção de titanatos de sódio, o método sonoquímico se destaca por ser uma técnica simples, rápida, com condições de síntese diferenciadas (altas temperaturas e pressões em pontos altamente localizados do meio de reação) e que permite obter materiais nanoestruturados através da utilização de ultrassom de alta intensidade [10].

Adicionalmente, os polímeros condutores são materiais promissores para aplicações em baterias por apresentarem alta condutividade iônica, custo e densidade baixos, facilidade de processamento e a possibilidade de obtenção em larga escala e com características químicas compatíveis com o tipo de aplicação [11]. Dentre os polímeros condutores, destaca-se a poli(*o*-metoxianilina) – POMA, que pode passar de um estado isolante elétrico (base de POMA

esmeraldina) para condutor (sal de POMA esmeraldina) através de dopagem em meio ácido [12]. Em relação à condutividade elétrica, a POMA apresentou valores bem maiores que os de titanato de sódio: condutividade de  $6 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  para um copolímero com 93% de POMA e 7% de PANI [13] e de  $0,66 \text{ S.cm}^{-1}$  para uma amostra de POMA sintetizada com HCl [14].

Uma terceira categoria de eletrólitos sólidos são os compósitos cerâmico-poliméricos, nos quais a presença das partículas inorgânicas possibilita um aumento da condutividade iônica e resistência mecânica dos compósitos poliméricos. Alguns dos principais componentes inorgânicos empregados em compósitos poliméricos são os óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e titânio ( $\text{TiO}_2$ ) [5,15]. Em relação aos polímeros condutores, destaca-se a polianilina (PANI) e o poli(pirrole) [16,17]. Na literatura, muitos estudos sobre nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$  e PANI podem ser encontrados, sendo motivados pela melhora na condutividade elétrica e atividade fotocatalítica [18–20]. Nesse cenário, as propriedades elétricas dos titanatos de sódio (semicondutores cerâmicos formados por octaedros de  $\text{TiO}_6$  como o  $\text{TiO}_2$ ) e da POMA (polímero condutor derivado da PANI) os torna componentes promissores de compósitos voltados para aplicação como eletrólitos de estado sólido. Apesar disso, não há relatos anteriores sobre uso da POMA em compósitos com  $\text{TiO}_2$  ou titanatos de sódio e os resultados gerados por este trabalho fazem parte do primeiro estudo publicado sobre um compósito cerâmico-polimérico de titanatos de sódio e POMA.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Determinar a influência da adição do polímero poli(*o*-metoxianilina) - POMA em diferentes proporções mássicas (1, 10, 15, 35 e 50%) sobre as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas do composto cerâmico bifásico de titanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ).

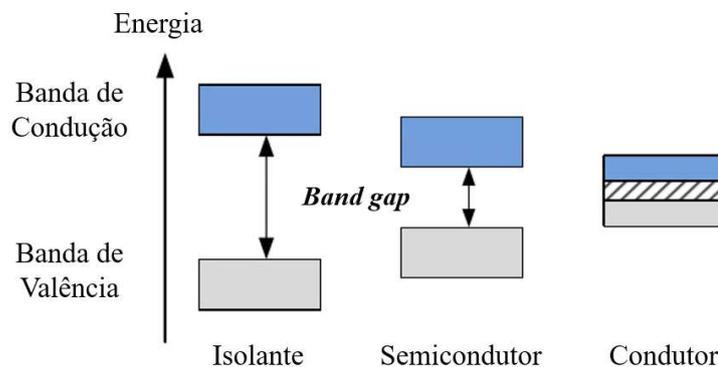
### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o titanato de sódio através do método sonoquímico e a POMA através de polimerização química convencional;
- Obter os compósitos cerâmico-poliméricos através da mistura física do titanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) e de POMA em meio aquoso;
- Caracterizar a estrutura dos compósitos através de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar a morfologia dos compósitos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar a caracterização elétrica dos compósitos por Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC).

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Condutividade elétrica

Os materiais sólidos podem ser divididos em condutores, semicondutores e isolantes de acordo com sua condutividade elétrica. Essa classificação é baseada nas estruturas de bandas eletrônicas (Figura 1) que resultam da interação de átomos no interior da estrutura sólida. Os metais são materiais condutores típicos e apresentam estruturas eletrônicas com bandas de valência parcialmente preenchidas ou bandas sobrepostas, permitindo assim que os elétrons da estrutura cristalina se movam facilmente quando um campo elétrico externo é aplicado. Nos materiais semicondutores e isolantes, as bandas de valência e condução são separadas por uma banda de energia proibida ou *band gap*, região cujos níveis energéticos não estão disponíveis para ocupação por elétrons do material puro. Os semicondutores e isolantes são compostos por ligações iônicas ou covalentes, cujos elétrons estão mais fortemente ligados aos átomos do que nas ligações metálicas, sendo necessário o fornecimento de energia térmica ou luminosa para a excitação eletrônica [21,22]. Os semicondutores apresentam *band gaps* menores em relação aos isolantes, com valores da ordem de 0,1 a 3 eV [11].

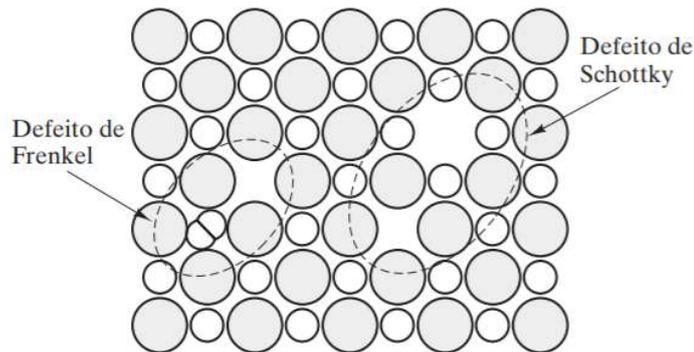


**Figura 1** - Estruturas de bandas eletrônicas de materiais sólidos.

Fonte: Adaptada de ABDELHAMID et al. (2015) [11]

A condutividade elétrica dos materiais sólidos é um resultado da combinação da mobilidade de elétrons (condutividade eletrônica) e de íons (condutividade iônica). De modo geral, a condução iônica é um mecanismo de condução relevante para materiais semicondutores e isolantes [22]. Destacam-se os titanatos de sódios, que são semicondutores cerâmicos com estruturas cristalinas abertas propícias para o transporte iônico [1,23]. As duas forças motrizes para a mobilidade iônica são a aplicação de um campo elétrico externo e a diferença de concentração de portadores de cargas [22]. Os íons se movimentam em um retículo cristalino através de defeitos relativos a posições atômicas, que podem ser substitucionais ou intersticiais.

Os defeitos substitucionais correspondem a lacunas ou vacâncias de átomos e os intersticiais ocorrem devido a ocupação de sítios vazios entre os átomos da rede cristalina. Essas imperfeições atômicas ocorrem em pares para manter a neutralidade do sólido, levando a formação de outros dois tipos de defeitos demonstrados na Figura 2: Frenkel (vacância de um cátion e um cátion intersticial) e Schottky (vacâncias de um cátion e de ânion) [24].

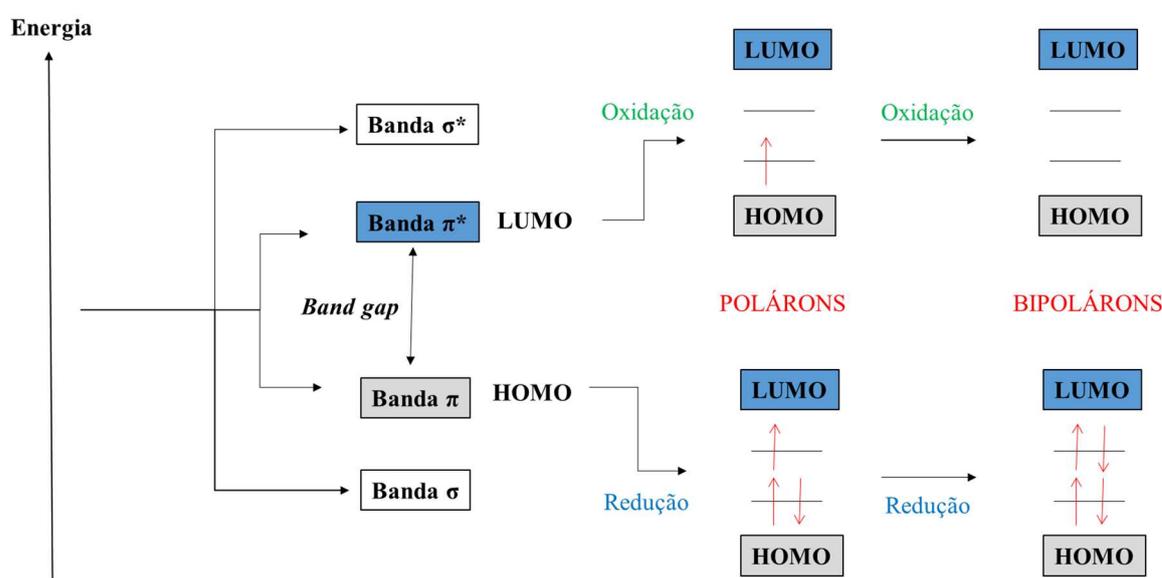


**Figura 2** - Defeitos estruturais de Schottky e Frenkel.  
Fonte: SHACKELFORD (2008) [24]

A maioria dos materiais cerâmicos e poliméricos são isolantes elétricos à temperatura ambiente. Uma das estratégias para aumentar a condutividade destes compostos é a dopagem, isto é, a inserção de novos elementos químicos que removem ou doam elétrons e geram portadores de carga. Nos semicondutores inorgânicos, a inserção dos elementos dopantes é substitucional e os elétrons gerados ou removidos pela impureza ocupam níveis energéticos na banda de energia proibida [21]. Em relação aos polímeros, o processo difere porque o agente dopante não substitui átomos da cadeia polimérica, mas ocupa as regiões intermoleculares [25]. O processo de dopagem converte polímeros isolantes ou semicondutores, com condutividades no intervalo de  $10^{-10}$  a  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>, em polímeros com valores de condutividades (de 1 a  $10^4$  S.cm<sup>-1</sup>) na faixa dos materiais metálicos [26].

Os polímeros condutores, como a poli(o-metoxianilina) – POMA, apresentam cadeias conjugadas, isto é, compostas pela alternância de ligações simples e duplas. As ligações duplas entre átomos de carbono adjacentes contém dois orbitais moleculares ligantes ( $\sigma$  e  $\pi$ ) e dois anti-ligantes ( $\sigma^*$  e  $\pi^*$ ). As ligações  $\pi$  são mais fracas, com elétrons mais deslocalizados e a diferença energética entre seus orbitais moleculares são menores do que das ligações  $\sigma$ . Com base na teoria de orbital molecular, o maior nível energético ocupado (orbital ligante  $\pi$ ) é denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e equivale a banda de valência. O menor nível energético vazio (orbital anti-ligante  $\pi^*$ ) é denominado LUMO (*Lowest*

*Unoccupied Molecular Orbital*) e corresponde a banda de condução. No processo de dopagem, ocorre a remoção (oxidação – dopagem do tipo p) ou adição (redução – dopagem do tipo n) de elétrons  $\pi$  das ligações duplas das cadeias poliméricas, levando a formação de defeitos locais de cargas como polárons e bipolarons (Figura 3). Os polárons e bipolarons são íons radicais (ânions ou cátions) ou pares de íons (dicátions ou diânions), respectivamente, que promovem a distorção da estrutura polimérica, introduzem novos níveis energéticos ocupados na banda de energia proibida, atuam como portadores de carga e são neutralizados pelas íons do agente dopante [11,27].

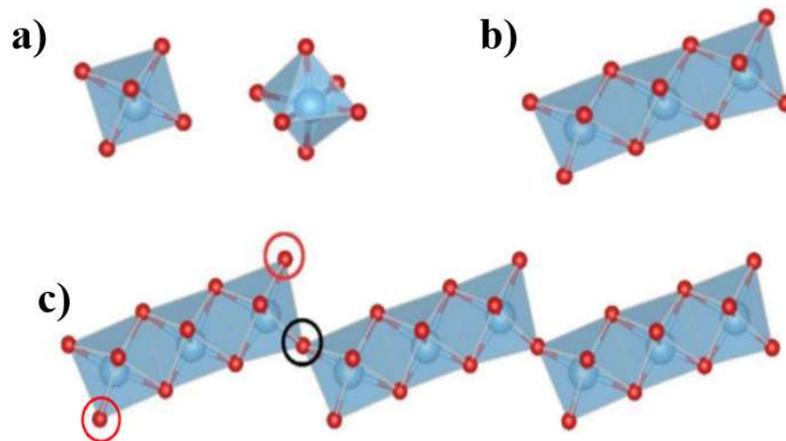


**Figura 3** - Representação dos orbitais moleculares LUMO e HOMO e dos polárons e bipolarons em polímeros conjugados.

Além da condutividade intramolecular promovida pelos defeitos de carga, a condutividade elétrica dos polímeros também depende de um mecanismo explicado pela teoria do salto variável (*Variable Range Hopping Theory* – VRH), onde as cargas se movimentam entre regiões de maior cristalinidade do polímero, denominadas de ilhas condutores metálicas [27,28].

### 3.2 Titanatos de sódio

Os titanatos de sódio são um grupo de compostos inorgânicos que seguem a fórmula química  $\text{Na}_2\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ , onde  $x$  varia de 2 a 8, cristalizando-se em estruturas monoclinicas. Assim como o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), esses titanatos são compostos por octaedros de  $\text{TiO}_6$  distorcidos, onde átomos de titânio em posições centralizadas se ligam covalentemente a seis átomos de oxigênio. A conexão entre octaedros ocorre através do compartilhamento de átomos de oxigênio, levando ao surgimento de tiras. Os átomos de oxigênio nas extremidades destas tiras permitem a formação de camadas ou lamelas estruturadas em degraus e empilhadas ao longo dos eixos  $a$  ou  $c$  (Figura 4). Os cátions de sódio ocupam os espaços interlamelares e formam ligações iônicas que neutralizam a carga elétrica negativa do octaedros de titânio [2,29,30].



**Figura 4** - Representação esquemática da estrutura cristalográfica de titanatos de sódio: (a) Octaedros de  $\text{TiO}_6$ , (b) Tira composta por octaedros, (c) Agrupamento de tiras em uma estrutura de degraus.

Fonte: Adaptada de SILVA (2017) [29]

Os titanatos de sódio com valores de  $x$  iguais ou abaixo de 5, como o trititanato de sódio  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , apresentam estruturas lamelares abertas, onde existem átomos de oxigênio de menor coordenação, isto é, ligados somente a um átomo de titânio. Enquanto nos titanatos com  $x$  maiores que 5, como o hexatitanato de sódio  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , as lamelas formam uma estrutura tunelar onde todos os átomos de oxigênio estão associados a dois átomos de titânio. Portanto, essa estrutura apresenta maior estabilidade e os oxigênios são menos reativos que os átomos de menor coordenação das estruturas lamelares abertas [1,29,31,32].

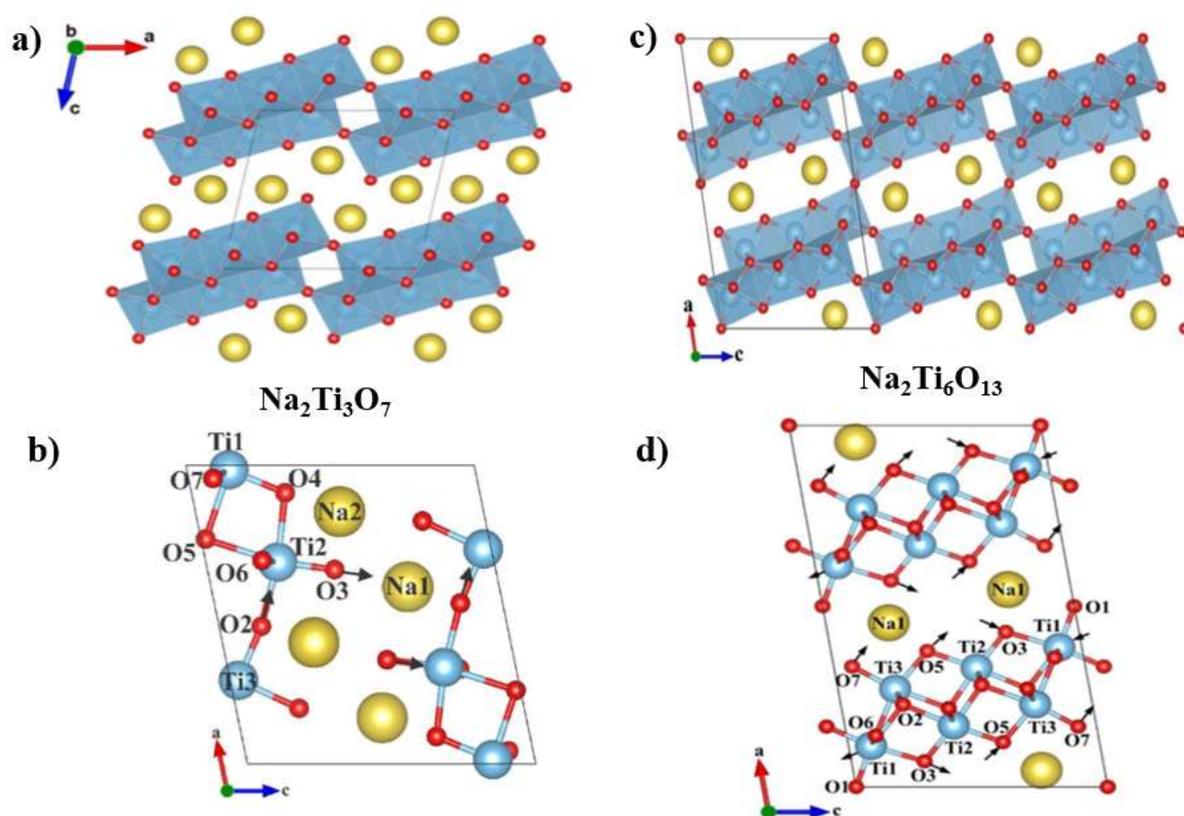
As propriedades físico-químicas dos titanatos de sódio são influenciadas pelo processo de obtenção, pelos materiais precursores e outros parâmetros como tempo de síntese e concentração de reagentes. As principais rotas de síntese de titanatos de sódio descritas na

literatura são a reação de estado sólido e o método hidrotermal convencional. A primeira consiste geralmente em reações estequiométricas entre carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e  $\text{TiO}_2$  a temperaturas de 800 a 1250 °C [30,31,33–40]. No método hidrotérmico, os materiais precursores são  $\text{TiO}_2$  em pó e soluções aquosas de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) submetidos a condições de pressão geradas pela ebulição de solventes, temperaturas mais baixas em torno de 100 e 300 °C e longos períodos de síntese, como 24 e 48 h [1,23,36,37,41,42]. Outras rotas de sínteses mencionadas são o processo sol-gel [43–45], hidrotermal assistido por micro-ondas [9,46,47] e sonoquímica [6–8].

Devido à sua excelente capacidade de troca iônica, a literatura reporta diversas aplicações tecnológicas para os titanatos de sódio como processos fotocatalíticos [32,46], eletrodos de oxigênio em sensores de gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  [45], adsorção de corantes orgânicos [42], membranas poliméricas de células a combustível de metanol direto [47–48], células solares [49], sensores de umidade [32] e tratamento de resíduos radioativos [23]. Além de capacitores [50,51], outros dispositivos de armazenamento de energia em que os titanatos de sódio apresentam potencial de uso são as baterias recarregáveis. Muitos estudos são voltados para aplicações como eletrodos de baterias de íon sódio e de íon lítio [3,31,33,34,36], porém alguns artigos também indicam que são bons candidatos para eletrólitos de estado sólido [6,7].

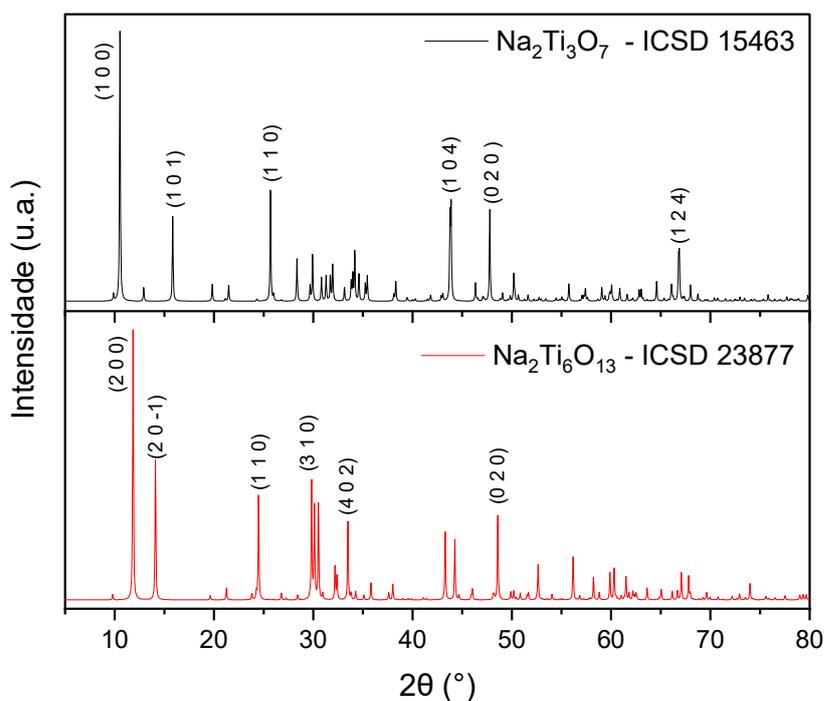
### 3.2.1 Trititanato e Hexatitanato de sódio - $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

As estruturas monoclinicas do  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (Figura 5) são formadas por camadas de  $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$  separadas por átomos de sódio posicionados em dois sítios cristalográficos para o  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e em um único sítio para  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , sendo inicialmente descritas por Andersson e Wadsley (1961) [1,29,31]. Suas células unitárias são compostas por 2 moléculas, totalizando 24 átomos para o  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e 42 átomos para o  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [29]. As ligações entre átomos de titânio e oxigênio do  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  apresentam comprimentos entre 1,71 e 2,34 Å enquanto que o intervalo de 1,78 a 2,11 Å do  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  é menor [39,52]. Por meio das fichas cristalográficas da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), alguns dados cristalográficos das duas fases são apresentados na Tabela 1. Os picos de difração de raios-X mais intensos, com seus respectivos índices de Miller, estão demonstrados nos espectros da Figura 6. O pico de maior intensidade do  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  em 10,5° (1 0 0) corresponde à distância interlamelar de aproximadamente 8,4 Å [2,3], enquanto o  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  possui uma distância interlamelar em torno de 7,4 Å correspondendo ao pico mais intenso em 11,8° (2 0 0) [41].



**Figura 5** - Representação esquemática da estrutura cristalográfica do  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (a e b) e do  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (c e d).

Fonte: Adaptada de SILVA (2017) [29].



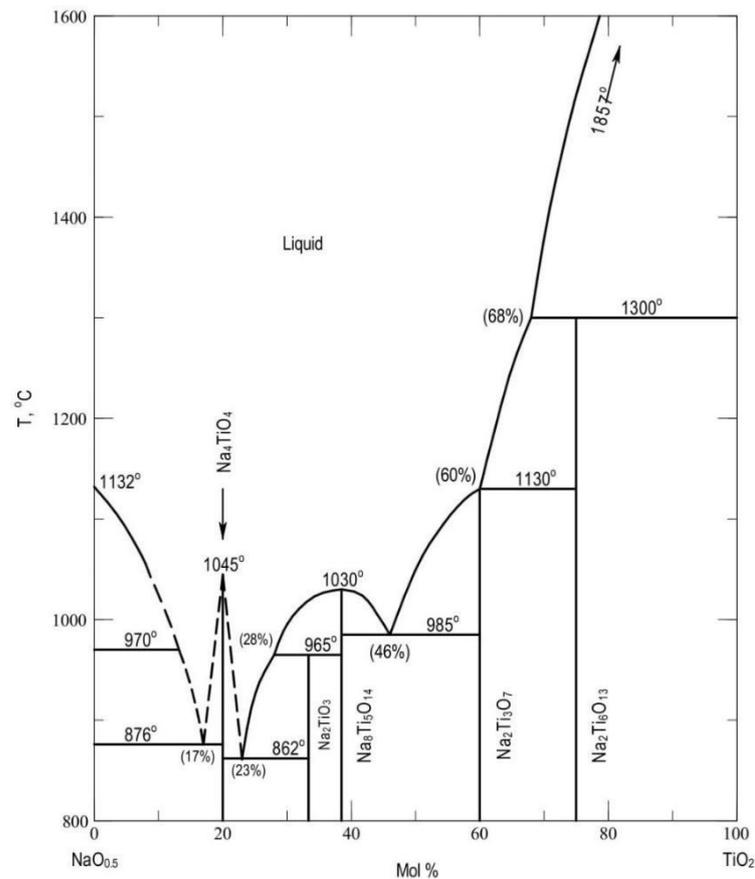
**Figura 6** - Padrões de raios X do  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  segundo ICSD.

**Tabela 1** - Dados cristalográficos das fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

Fase	Parâmetros de rede				Volume ( $\text{Å}^3$ )	Grupo espacial	Ficha ICSD
	a ( $\text{Å}$ )	b ( $\text{Å}$ )	c ( $\text{Å}$ )	$\beta$ ( $^\circ$ )			
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	9,133	3,806	8,566	101,57	291,71	P21/m	14463
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	15,131	3,745	9,159	99,30	512,18	C2/m	23877

Deve-se destacar que Cao et al. (2020) [34] sintetizaram uma nova fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  com estrutura triclinica e grupo espacial P-1 através de reação de estado sólido. Em comparação com o  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  monoclinico convencional, essa nova fase apresenta um menor espaço interlamelar que favorece o transporte dos íons  $\text{Na}^+$  e a estabilidade da estrutura.

O diagrama de fases do sistema  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2$  da Figura 7 ilustra os parâmetros de concentração molar de  $\text{TiO}_2$  e temperatura para obtenção de diferentes fases de titanato de sódio. O trititanato e o hexatitanato de sódio podem ser sintetizados em temperaturas de calcinação acima de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e proporções próximas a 60 e 75% de  $\text{TiO}_2$ , respectivamente. Por outro lado, as análises termogravimétricas de alguns estudos relatam que a cristalização do  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ocorre em torno de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  [43] enquanto a cristalização da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  ocorre em temperaturas próximas a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  [31,43]. Para temperaturas superiores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , pequenos deslocamentos atômicos na estrutura lamelar aberta do  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  promovem a transformação para a fase tunelar mais condensada e estável do  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [7,30,31,36].



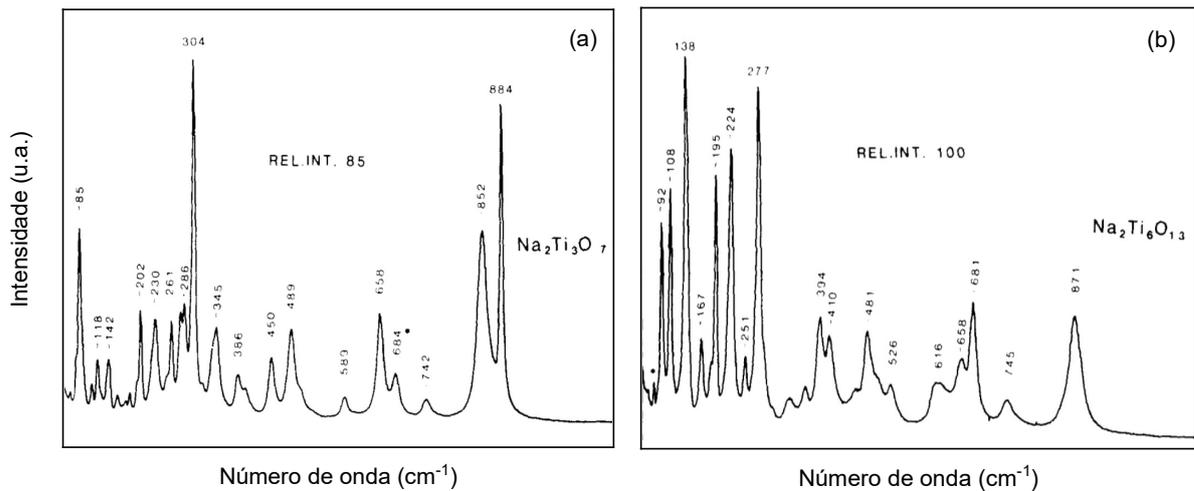
**Figura 7** - Diagrama de fases  $\text{NaO}_{0,5}\text{-TiO}_2$ .  
 Fonte: ERIKSSON G.; PELTON A. (1993) [53].

A teoria de grupos prevê os modos vibracionais óticos para as fases de titanato de sódio apresentados na Tabela 2. Desse total, alguns modos são ativos em Raman, correspondendo às representações irredutíveis  $A_g$  e  $B_g$ , e os demais são ativos em infravermelho, sendo representados pelos termos  $A_u$  e  $B_u$ .

**Tabela 2** - Dados vibracionais das fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [29,49].

Fase	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
Modos vibracionais óticos	69	60
Modos ativos em Raman	36	30
Modos ativos em infravermelho	33	30
Equação da teoria de grupos	$24 A_g + 11 A_u + 12 B_g + 22 B_u$	$20 A_g + 10 A_u + 10 B_g + 20 B_u$

As atribuições de todos esses modos óticos de vibração foram descritas por Lacerda (2017) [29]. A Figura 8 apresenta os espectros Raman de amostras de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  obtidas por Bamberger et al. (1987) [38]. Assim como no espectro Raman, a maioria dos modos vibracionais do infravermelho são relativos a vibrações de ligações nos octaedros  $\text{TiO}_6$ , porém alguns modos abaixo de  $300 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos a vibrações que envolvem átomos de sódio [35,37].



**Figura 8** - Espectro Raman de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (a) e  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (b).  
Fonte: BAMBERGER et al. (1987)[38].

Em relação às propriedades elétricas, as duas fases de titanato de sódio são materiais semicondutores [30]. A energia de banda proibida (*band gap*)  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  está em torno de 3,7 eV [3,40], enquanto Torres-Martínez et al. (2008) [54] apresentou valores de *band gap* entre 3,2 e 3,5 eV para o  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . O trititanato de sódio possui uma capacidade específica teórica de  $177 \text{ mAhg}^{-1}$  e um potencial de 0,3 V na acomodação de 2 cátions de sódio adicionais por molécula de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , valor abaixo da voltagem de 1,7 V para baterias de íon-lítio, que contribui para a alta densidade de energia [1,2,31,34]. Apesar de possuir uma menor densidade de energia, com capacidade específica teórica de  $49 \text{ mAhg}^{-1}$  e um potencial de 0,8 V na acomodação de um cátion de sódio adicionais por molécula de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , a estrutura tunelar do hexatitanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) possui uma maior estabilidade e mobilidade iônica, uma vez que tais túneis apresentam dimensões superiores às dos íons  $\text{Na}^+$  e podem acomodá-los sem sofrer distorções estruturais [3,33]. As propriedades elétricas dessas fases de titanato de sódio são complementares e Wu et al. (2018) [1] demonstraram que o efeito sinérgico de uma estrutura híbrida de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , numa proporção de 3:1, levou a uma melhora no desempenho eletroquímico em comparação com os compostos isolados. Dynarowska et al.

(2017) [31] obtiveram uma resistência elétrica em torno de 45 k $\Omega$  para uma amostra híbrida de Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>/Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, numa proporção de 1:4, submetida a uma temperatura de 400 °C em atmosfera de nitrogênio. O material bifásico com 96% de Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> e 4% de Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, sintetizada por Basílio et al. (2020) [9], apresentou uma resistividade total de 177,6 k $\Omega$ cm em temperatura ambiente. Por outro lado, Fagundes et al. (2019) [6] obtiveram uma resistência de 145 k $\Omega$  em temperatura ambiente para região de grão de uma amostra de Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>; e Basílio et al. (2021) [55] apresentaram uma resistividade elétrica de 145 k $\Omega$ cm em uma amostra de amostra com 86 % de Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> e 14% de Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Como a condutividade e resistência elétrica são grandezas inversamente proporcionais, a condutividade da estrutura híbrida de Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>/Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> de Dynarowska et al. (2017) [31] é maior que os valores de 2,93.10<sup>-6</sup> S/cm para região de grão da amostra de Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> e 5,63 10<sup>-6</sup> S/cm da amostra com 96% de Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Apesar das diferentes condições de temperatura e atmosfera das caracterizações elétricas no estudo de Dynarowska, o autor relata que não ocorrem mudanças estruturais significativas em relação às amostras híbridas analisadas em temperatura ambiente e atmosfera de ar.

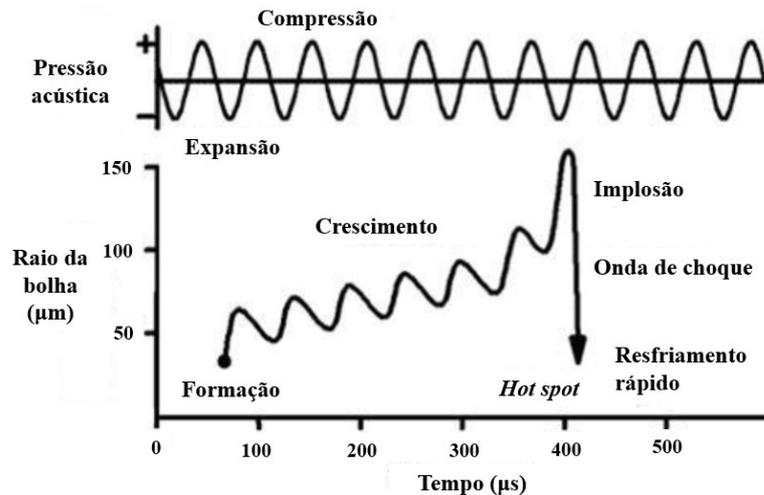
Recentemente, foi reportado pela primeira vez a dependência das propriedades elétricas de titanatos de sódio com a temperatura. Um compósito Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>/ Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> apresentou um coeficiente térmico de resistividade positivo (PTCR), isto é, um acentuado aumento da resistividade elétrica em uma faixa de temperaturas entre 25 e 75 °C [55].

### 3.2.2 Síntese sonoquímica

A síntese sonoquímica é um método simples e rápido para a obtenção de nanomateriais em sistemas líquidos homogêneos ou heterogêneos e sistemas líquido-sólidos em condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente. É uma técnica versátil que permite a síntese de biomateriais e de nanoestruturas de carbono, metais, ligas e colóides metálicos, óxidos metálicos como o TiO<sub>2</sub>, carbonetos, sulfetos, selenetos, teluretos, polímeros e outros compostos [10,56].

O método consiste na irradiação de ondas de ultrassom de alta potência (20 kHz a 10 MHz) em um meio líquido. As ondas sonoras promovem a formação de bolhas, que crescem em ciclos alternados de expansão e compressão acumulando energia ultrassônica. Quando atingem determinadas dimensões, ocorre a implosão destas bolhas e liberação de uma grande quantidade de energia térmica e de pressão (*hot spot*) [56,57]. Todo esse processo, ilustrado na Figura 9, é denominado cavitação acústica e promove a ativação de reações químicas em pontos

altamente localizados do líquido sob condições extremas de temperatura (em torno de 5000 K) e pressão (em torno de 20 MPa) com taxas de variação de temperatura acima de  $10^{10}$  K.s<sup>-1</sup> [58,59]. Além destas condições de reação diferenciadas, a sonoquímica apresenta benefícios na síntese de óxidos metálicos como uma distribuição uniforme de tamanhos, maior área superficial, menores períodos de síntese e obtenção de fases mais puras [10].



**Figura 9** - Representação esquemática da cavitação acústica.  
Fonte: BANG; SUSLICK (2010) [10]

Alguns dos equipamentos geradores de ondas ultrassônicas mais comuns em laboratórios químicos são os banhos e os sonicadores de ponteira. São compostos por transdutores piezoelétricos, que convertem energia da rede elétrica em vibrações mecânicas [21]. Um sonicador ultrassônico opera em frequências de 20 ou 40 Hz, sendo um equipamento composto por uma ponteira de titânio, conectada ao transdutor piezoelétrico, que fornece energia ultrassônica de alta intensidade para a solução de reagentes com a qual está em contato direto. Os banhos ultrassônicos fornecem energia ultrassônicas de menor intensidade e os transdutores piezoelétricos estão posicionados no fundo de recipientes metálicos. Costumam ser empregados na limpeza de materiais e no preparo de amostras, operando geralmente em frequências de 40 kHz [10,57].

A síntese sonoquímica é influenciada por parâmetros como frequência do equipamento, potência e tempo de sonicação e por propriedades do meio líquido, como temperatura e volatilidade. Neste trabalho, a síntese de titanato de sódio foi baseada nas metodologias de autores do mesmo grupo de pesquisa que obtiveram diferentes fases de titanato de sódio, empregando os mesmos materiais precursores (isopropóxido de titânio e hidróxido de sódio) e

frequência de operação do sonicador (20 kHz). Por outro lado, estes estudos diferem em parâmetros como tempo e potência de sonicação, solventes alcoólicos empregados e temperaturas de tratamentos térmicos posteriores à sonicação. Fagundes et al. (2019) [6] e Aguilera et al. (2019) [8] realizaram caracterizações estruturais e elétricas de amostras puras de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  enquanto Leyet et al. (2018) [7] analisaram uma amostra composta por 97,4% de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e 3% de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Destaca-se que estes autores obtiveram tamanhos de partículas menores, abaixo de 50 nm, que outros tipos de síntese. Tais resultados podem estar relacionados ao alto nível de energia empregado no processo sonoquímico.

O mecanismo de formação de titanatos de sódios inicia com radicais livres gerados através da clivagem homolítica de moléculas de água promovida pelo ultrassom. Os radicais  $\text{OH}\cdot$  e  $\text{H}\cdot$  hidrolisam o isopropóxido de titânio –  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  gerando moléculas de  $\text{Ti-OH}$  e álcool ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). A etapa seguinte consiste na formação de óxido de titânio através de reações de poli-condensação de moléculas de  $\text{Ti-OH}$ . Por último, ligações de  $\text{Ti-O-Na}$  são obtidas como produtos da reação entre moléculas de  $\text{Ti-OH}$  e hidróxido de sódio [58,59].

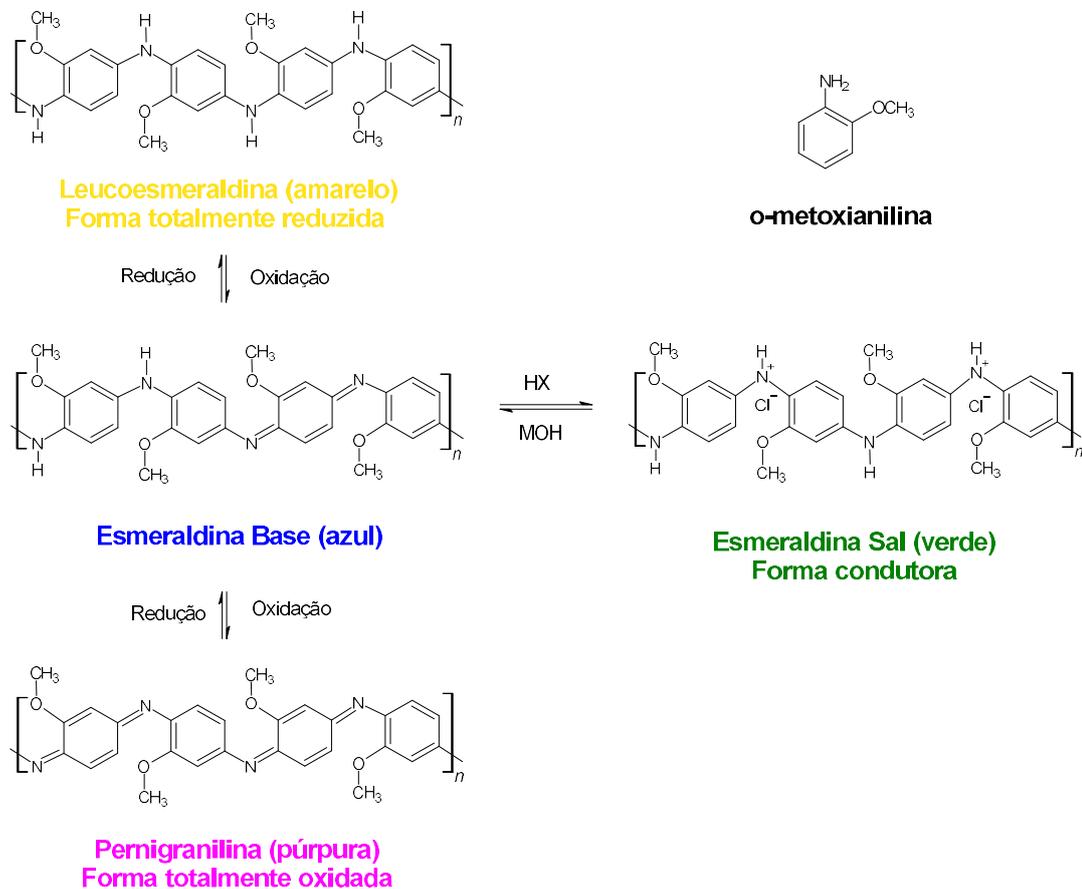
### 3.3 POMA

A poli(o-metóxi-anilina) - POMA é um polímero condutor derivado da polianilina (PANI) e também apresenta uma estrutura composta por anéis aromáticos e outros anéis insaturados de carbono interligados por átomos de nitrogênio (Figura 10). Cada anel benzênico está ligado a grupos amina ( $-\text{NH}$ ), formando as unidades benzenóides ou unidades reduzidas, enquanto que os demais anéis carbônicos apresentam grupos iminas ( $-\text{N}=\text{}$ ) e correspondem às unidades quinóides ou unidades oxidadas [27]. A diferença em relação à PANI está na presença de radicais metóxi ( $-\text{OCH}_3$ ) na posição orto de todos os anéis carbônicos da POMA. Esses grupos substituintes são doadores de elétrons [60], promovem uma torção na cadeia polimérica linear da PANI e aumentam sua polaridade em solventes orgânicos comuns [61]. Apesar das propriedades similares à PANI, como a possibilidade de variação da condutividade elétrica, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e baixa densidade, a condutividade elétrica da POMA pode ser até três ordens de grandeza menor [60]. Mokreva et al. (2006) [13] cita valores de condutividade de  $2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para a PANI e de  $6\cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para um copolímero com 93% de POMA e 7% de PANI.

A POMA, assim como a polianilina, pode apresentar três estados de oxidação (Figura 10): a forma leucoesmeraldina, composta somente por unidades reduzidas; a forma pernigranilina, composta somente por unidades oxidadas; e a forma esmeraldina, quantidades

iguais de unidades reduzidas e oxidadas. A esmeraldina é o estado de oxidação mais estável e pode ser obtida na forma de base, estado não-dopado, ou na forma de sal, um estado dopado e condutor elétrico [12,26]. A literatura apresenta condutividades elétricas da ordem de  $10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup> para a POMA na forma base de esmeraldina [61] e no intervalo de  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> para o sal de esmeraldina [14].

A conversão da base de esmeraldina em sal ocorre por meio da protonação em meio ácido sem alteração do número de elétrons da cadeia polimérica. Esse processo de dopagem é uma reação ácido-base reversível e permite um aumento de cerca de 10 ordens de grandeza na condutividade elétrica e maior cristalinidade. O ácido fornece íons H<sup>+</sup> que se ligam preferencialmente aos átomos de nitrogênio do grupo imina, levando a criação de cátions radicais, os pólarons e bipólarons. Esses cátions são neutralizados pelos ânions do meio ácido, denominados contra-íons [26,62]. Biondo et al. (2020) [14] realizaram um estudo onde a POMA sintetizado com solução de ácido clorídrico (HCl) apresentou maior condutividade elétrica (0,66 S.cm<sup>-1</sup>) do que os polímeros obtidos com os ácidos nítrico (HNO<sub>3</sub>), fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e sulfúrico como agentes dopantes. Por outro lado, soluções básicas, como hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), podem ser empregadas na reversão do processo de dopagem [26].



**Figura 10** - Representação dos estados de oxidação da POMA.

A síntese de polímeros condutores ocorre principalmente através da oxidação de um monômero por via química ou eletroquímica. Outras rotas alternativas citadas na literatura são catálise por enzimas [11], polimerização fotoquímica [11,63] e reações de estado sólido empregando moagem em condições ambiente [64]. A oxidação química ocorre sob ação de um agente oxidante, geralmente cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) ou persulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , e o polímero é obtido na forma de precipitado. Esse método possibilita a obtenção de grandes quantidades de polímero por síntese [20]. Na via eletroquímica, a solução de monômero é submetida à aplicação de uma tensão ou corrente elétrica e o produto da polimerização se deposita como um filme sobre eletrodos em contato direto com a solução inicial. Os eletrodos costumam ser constituídos por materiais inertes metálicos ou semicondutores. No caso da polianilina e seus derivados, os dois métodos necessitam de um meio ácido para favorecer a polimerização, evitar a formação de ramificações indesejadas na cadeia polimérica principal e promover a dopagem do polímero [11]. Além do método de síntese, outros parâmetros que afetam as propriedades físico-químicas da polianilina são o tempo de síntese, velocidade de agitação, temperatura, tipo de agente dopante e concentração de reagentes [20].

O mecanismo de obtenção da forma condutora de PANI pode ser dividida em quatro etapas principais: a formação de um cátion radical a partir da oxidação do monômero de anilina; a formação de dímeros através da união de dois cátions do monômero em diferentes estados de ressonância; o crescimento da cadeia polimérica através da oxidação dos dímeros e ligação com outros cátions radicais; e a dopagem do polímero com o excesso de ácido ou agente dopante do meio reacional [11,27].

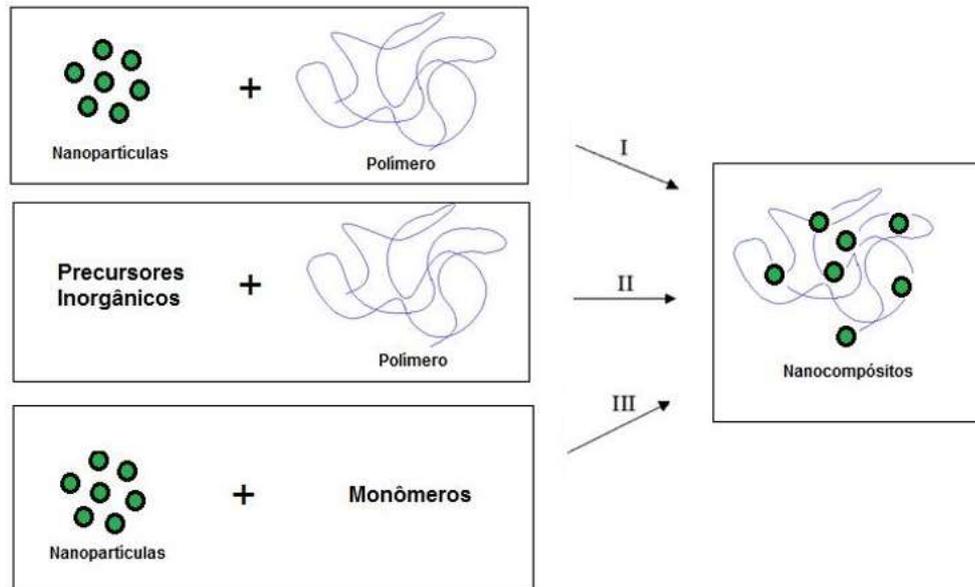
Devido às suas propriedades elétricas e óticas, os polímeros condutores apresentam diversas aplicações tecnológicas. Em relação à POMA, destaca-se o uso em dispositivos para blindagem eletromagnética de micro-ondas [65]; em filmes híbridos [66] e em compósitos [67] para aplicação em sensores de gás amônia ( $\text{NH}_3$ ); em supercapacitores eletroquímicos [68] e dispositivos de memória resistivos [69]; como eletrodo de células solares [70]; e na obtenção de compósitos com nanotubos de carbono e grafeno [71] para aplicação em biosensores. Tal interesse é motivado por propriedades da POMA como biocompatibilidade, biodegradabilidade, bom custo-benefício, facilidade de síntese, baixa densidade, alta resistência mecânica e a possibilidade de modificações estruturais e controle de condutividade [65,71].

### 3.4 Compósitos

Os compósitos são constituídos por dois ou mais materiais diferentes de modo que se obtenha uma combinação de suas propriedades individuais. A fase dispersa ou reforço é composta pelo material em menor volume distribuído em uma fase de outro material em maior volume, denominada matriz. As propriedades dos compósitos também são influenciadas pela quantidade de material das fases, morfologia e distribuição da fase dispersa [21].

Os compósitos obtidos a partir de partículas inorgânicas e polímeros podem apresentar uma maior resistência mecânica e estabilidade térmica, assim como a melhoria de propriedades óticas, magnéticas e elétricas [72]. Em relação aos compósitos poliméricos, três rotas de síntese podem ser empregadas conforme Figura 11: a mistura física, a polimerização *in situ* na presença das partículas inorgânicas e a síntese das partículas inorgânicas *in situ* na presença do polímero [73].

Na mistura física ocorre a dissolução das partículas inorgânicas e do polímero previamente sintetizados em solventes, seguida pela evaporação do solvente. Esse método visa a redução da aglomerados de partículas inorgânicas causados por sua elevada área superficial. Pode ser auxiliado por ultrassom ou pela modificação da superfície das partículas. Apesar de as misturas físicas serem simples, os demais métodos possibilitam uma melhor dispersão das partículas e maior homogeneidade dos compósitos. A síntese das partículas *in situ* ocorre a partir de reações sol-gel com precursores inorgânicos, como alcóxidos de titânio ou silício, na presença de um polímero com grupos funcionais que permitem uma melhor interação com a fase inorgânica. A polimerização *in situ* é um método comum em estudos de compósitos poliméricos, onde polimerização só inicia após a adição das partículas inorgânicas no meio reacional contendo o monômero [16,72].



**Figura 11** - Métodos de síntese de nanocompósitos poliméricos: (I) mistura física; (II) síntese de nanopartículas *in situ* e (III) polimerização *in situ*.

Fonte: ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE (2004) [16]

### 3.4.1 Compósitos cerâmico-poliméricos em eletrólitos de estado sólido

Os eletrólitos convencionais são soluções líquidas orgânicas que, apesar das altas condutividade e densidade de cargas, apresentam problemas como inflamabilidade, vazamentos, instabilidade química, baixa resistência mecânica, redução de eficiência ao longo dos ciclos de uso, entre outros fatores. Além de eliminar ou reduzir essas desvantagens, o emprego de eletrólitos sólidos possibilita um transporte iônico mais estável e flexibiliza as possibilidades de designs para baterias [5].

Os eletrólitos sólidos passam a ser desenvolvidos a partir da descoberta do transporte de íons sódio na  $\beta$ -alumina ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em 1967, que apresentou uma alta condutividade elétrica, da ordem de  $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , em temperaturas moderadas. As pesquisas sobre eletrólitos sólidos se voltam também para materiais poliméricos devido a descoberta do transporte de íons lítio em uma matriz sólida de poli(óxido de etileno) - PEO em 1973 [74]. Outros polímeros empregados posteriormente em baterias de íon-lítio foram o poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF, poli(metacrilato de metila) - MMA e poli(acrilonitrila) - PAN. Além de baterias, os eletrólitos de estado inorgânicos e orgânicos passaram a ser incorporados em equipamentos eletrônicos como dispositivos fotovoltaicos, sensores, supercapacitores e células de combustível [5].

Os compósitos cerâmico-poliméricos são estudados há muitos anos e são uma alternativa interessante para eletrólitos sólidos porque a presença das partículas inorgânicas possibilita um aumento da condutividade iônica e resistência mecânica[5]. Alguns dos componentes inorgânicos empregados em compósitos poliméricos são os óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ), titânio ( $\text{TiO}_2$ ), alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS),  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO),  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$  (LAGP) e  $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$  (LLZTO) [15]. Em relação aos polímeros, sistemas com o poli(óxido de etileno) - PEO continuam sendo amplamente estudados, mas o uso de polímeros condutores como a polianilina (PANI) e o poli(pirrole) também podem ser destacado [16,17,75].

Na literatura, muitos estudos sobre compósitos de  $\text{TiO}_2$  e PANI podem ser encontrados, sendo motivados pela melhora na condutividade elétrica, atividade fotocatalítica e processabilidade em relação ao componentes individuais. A dopagem do óxido de titânio com a polianilina aumenta sua atividade fotocatalítica na região visível. Na situação inversa, a PANI atua como doador de elétrons e a adição do  $\text{TiO}_2$  (aceptor de elétrons) favorece o transporte de cargas entre as cadeias poliméricas, beneficiando a condutividade elétrica do compósito [17–19]. Além do potencial para aplicação como eletrodos em baterias de íons lítio [75] e supercapacitores [19], os nanocompósitos de PANI e  $\text{TiO}_2$  também podem ser empregados em células solares, na fotocatalise [17,19] e na adsorção de corantes orgânicos em efluentes aquosos [63].

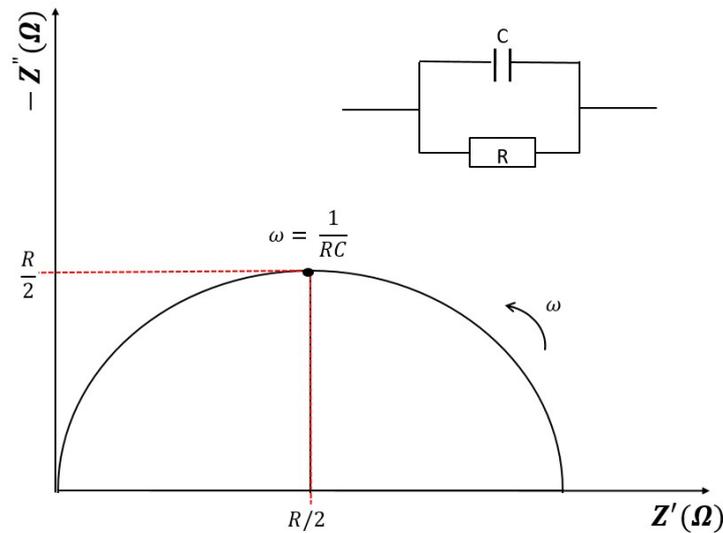
Apesar de ser um polímero condutor derivado da PANI e apresentar propriedades semelhantes, não há relatos sobre uso da POMA em compósitos com  $\text{TiO}_2$  ou titanatos de sódio. Nesse cenário, as propriedades elétricas dos titanatos de sódio, semicondutores cerâmicos formados por octaedros de  $\text{TiO}_6$  como o  $\text{TiO}_2$ , e da POMA os tornam componentes promissores de compósitos voltados para aplicação como eletrólitos de estado sólido.

### 3.5 Espectroscopia de Impedância Complexa

A Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC) é uma técnica não-destrutiva para caracterização elétrica de materiais líquidos e sólidos como condutores iônicos, semicondutores e isolantes [76]. Foi desenvolvida em 1969 por Bauerle para determinação da condutividade de eletrólitos sólidos [77]. Os resultados experimentais obtidos na EIC são expressos como impedância elétrica, razão entre a tensão elétrica alternada  $V^*$  aplicada na amostra (disposta entre dois eletrodos metálicos) e a corrente elétrica alternada  $I^*$  gerada como resposta ao estímulo externo inicial. A impedância  $Z^*$  é uma grandeza que mede a resistência à passagem de uma corrente elétrica promovida por resistores (resistência) e por capacitores e indutores (reatância) e considera a defasagem angular  $\phi$  entre o potencial e a corrente elétricos alternados. A Equação 1 apresenta a Lei de Ohm e a representação da impedância como grandeza complexa, onde  $\omega$  é a frequência angular variável do potencial elétrico aplicado [76,78].

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{|V^*|e^{i\omega t}}{|I^*|e^{i(\omega t + \phi)}} = |Z^*|e^{-i\phi} = |Z^*| \cos \phi - i|Z^*| \sin \phi = Z' - iZ'' \quad (1)$$

Os gráficos de impedância imaginária  $Z''$  como função da impedância real  $Z'$  no plano complexo são umas das representações gráficas da EIC, sendo denominadas de diagramas de Cole-Cole [79]. Os gráficos de impedância complexa ideais são compostos (Figura 12) por semicírculos cujos diâmetros correspondem a resistência elétrica de uma determinada região da amostra (grão, contorno de grão ou interface eletrodo-amostra) e cada ponto do gráfico é atribuído a um determinado valor de frequência angular  $\omega$ . Os arcos relativos ao interior dos grãos surgem em intervalos de frequências mais altas, enquanto que a contribuição dos contornos de grãos e da interface eletrodo-amostra são observadas em regiões de frequências mais baixas [77]. A resposta de amostras cerâmicas podem ser ajustadas por circuitos equivalentes através da combinação de resistores (R), capacitores (C), indutores e outros elementos. Em 1969, Bauerle apresentou um circuito equivalente constituído por três circuitos RC paralelo, associados em série, representando o interior dos grãos, a fronteira dos grãos e a interface eletrodo-amostra, respectivamente, de uma amostra de zircônia entre eletrodos de platina [79].



**Figura 12** - Diagrama de impedância complexa (Cole-Cole) e circuito RC equivalente.  
Fonte: Adaptado de DIARD; GORREC; MONTELLA (2013) [80].

A condutividade elétrica da amostra  $\sigma$  pode ser calculada por meio dos valores de resistência elétrica  $R_t$ , conforme Equação 2, onde  $d$  corresponde a espessura da amostra e  $S$  é área da seção transversal em contato com os eletrodos. Além da variação de frequência, a análise de EIC pode ser realizada com variação de temperatura e a relação com a condutividade elétrica é descrita pela Lei de Arrhenius ( $E_a$  é a energia de ativação do processo de condução,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura em Kelvin,  $\sigma_0$  é a condutividade elétrica quando  $T$  tende a  $\infty$ ) [78]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} = \frac{L}{R \cdot A} \quad (2)$$

Os gráficos de condutividade elétrica em função da frequência de potencial elétrico de materiais como polímeros, semicondutores, condutores iônicos, cerâmicas compostas por polímeros condutores apresentam duas regiões distintas. Para frequências menores, a condutividade independe da frequência, correspondendo à condutividade DC. A partir de determinado valor de frequência, obtém-se a região de dispersão dos portadores de cargas do material, caracterizada pelo aumento da condutividade e dependência da frequência [7,81].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Preparo do titanato de sódio

Para a síntese do titanato de sódio, uma solução composta de isopropóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , Sigma-Aldrich, 97%), álcool isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , Synth) e de hidróxido de sódio, dissolvido em água deionizada numa concentração de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\text{NaOH}$ , Synth, pureza > 98%), foi submetida por 15 minutos à irradiação ultrassônica com potência de 487,5 W à temperatura ambiente, empregando-se um equipamento Sonics Vibra-Cell modelo VCX 750 (20 kHz e 750 W). Tais reagentes foram obtidos com grau de pureza analítica e não passaram por nenhum tratamento adicional. A solução obtida após a sonicação passou por secagem em estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas. Uma parte do material foi submetida a um tratamento térmico a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora.

### 4.2 Preparo do poli (*o*-metoxianilina)

O agente oxidante persulfato de amônio – APS ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , Sigma-Aldrich, 98%), dissolvido em 200 mL de ácido clorídrico  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\text{HCl}$ , Synth, 37%), foi adicionado através de gotejamento à uma solução do monômero *o*-anisidina ( $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , Sigma-Aldrich, 99%) diluído em 300 mL de  $\text{HCl}$   $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , mantida sob agitação constante em temperatura ambiente. Os reagentes empregados nesta síntese também eram de grau de pureza analítico, mas o monômero passou por um processo de purificação através de destilação simples. Após o gotejamento, a solução final foi mantida sob agitação por 3 horas em temperatura ambiente. A etapa seguinte consistiu em filtração a vácuo com água destilada para remoção do excesso de ácido. O material sólido obtido foi mantido em dessecador até atingir um peso constante.

### 4.3 Preparo dos compósitos de titanato de sódio/ poli (*o*-metoxianilina)

Com o objetivo de obter frações de compósitos com cerca de 0,9 g, quantidades de poli(*o*-metoxianilina) – POMA correspondentes a diferentes concentrações mássicas foram adicionadas a volumes de 10 mL de água destilada e sonicadas em banho ultrassônico (40 kHz) por 10 minutos em temperatura ambiente. Seguindo às proporções estabelecidas na Tabela 3, quantidades variáveis de titanato de sódio foram adicionadas às suspensões de POMA, que foram novamente homogeneizadas em banho ultrassônico por 10 minutos à temperatura ambiente. As suspensões de titanato de sódio e POMA foram mantidos em estufa de secagem a  $40^\circ\text{C}$  por 12 horas, sendo obtidas na forma de pó. Frações compostas somente por titanato de sódio foi preparada.

**Tabela 3** - Identificação dos compósitos CPC com diferentes concentrações de POMA.

Concentração de POMA	Identificação do compósito
0%	NT
1%	NT - POMA1
10%	NT - POMA10
15%	NT - POMA15
35%	NT - POMA35
50%	NT - POMA50

#### 4.4 Técnicas de caracterização

Os difratogramas de DRX das amostras foram obtidos em um difratômetro Panalytical modelo Empyreon, operando com radiação monocromática de cobre ( $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e variação de ângulo de difração  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $100^\circ$ . O refinamento do padrão de DRX da amostra de titanato de sódio foi realizado utilizando o *software* FullProff, empregando o método *Rietveld*.

As análises por Raman foram realizadas em um espectrômetro Via Qontor Renishaw com um comprimento focal de 250 mm, detectando em um intervalo espectral de 200 a 1064 nm, baseado em lentes anexadas diretamente a um microscópio vertical. Empregou-se um laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm. As medições ocorreram em um intervalo de número de onda de 100 a  $1200 \text{ cm}^{-1}$  e os picos obtidos nos espectros foram ajustados com curvas *Oscillator* através do programa de análise Igor Pro. Para complementar os dados vibracionais do Raman, realizaram-se medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento Shimadzu modelo IR Prestige-21 na região entre  $800$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$  e utilizando o modo de transmissão, onde as amostras em pó foram dispersas em pastilhas de brometo de potássio (KBr) obtidas por prensagem hidráulica.

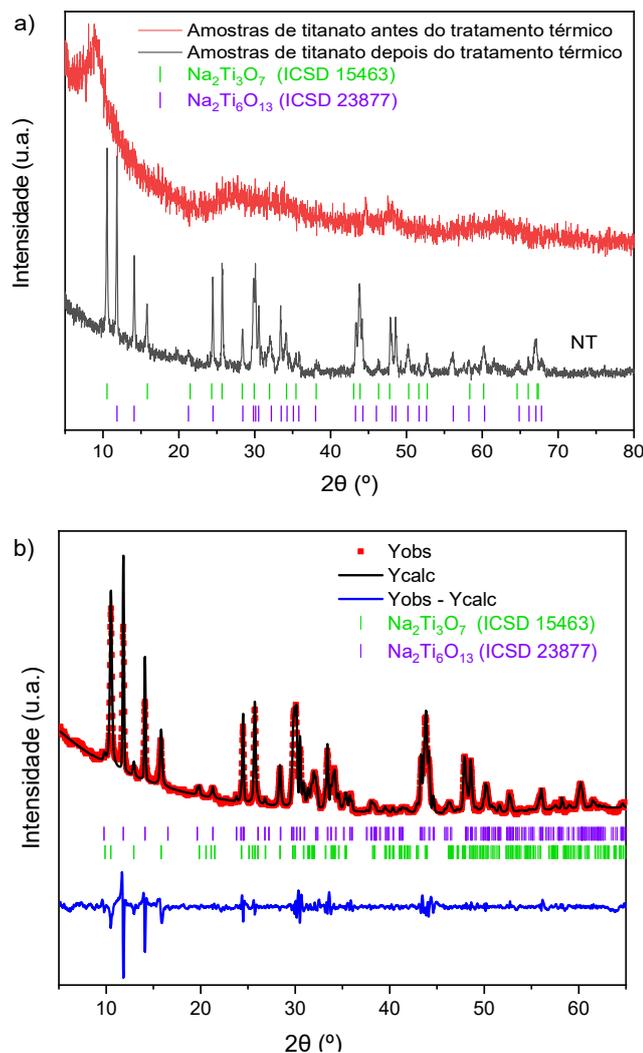
As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio eletrônico Tescan modelo Vega 3, operando em uma tensão de 15 kV. Para obtenção das imagens de MEV, as amostras em pó foram dispersas em uma fita de carbono e recobertas com fina camada de ouro.

Por último, a caracterização elétrica das amostras foi realizada por meio de Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC), empregando um analisador de impedância Solartron 1260. As amostras em pós foram compactadas em pastilhas com 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As medições foram realizadas em temperatura ambiente usando um potencial de 0,5 V em uma faixa de frequência de 100 Hz a 10 MHz.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Difração de raios X

A Figura 13a apresenta os padrões de DRX à temperatura ambiente das amostras de titanato de sódio sintetizadas pelo método sonoquímico (com e sem tratamento térmico). Após a síntese sonoquímica, o material demonstrou um perfil de baixa cristalinidade, que pode ser atribuído à eficiência desta síntese em reduzir o tamanho de partículas com o alto nível de energia empregado [6,7]. Sendo assim, um tratamento térmico a 900 °C foi necessário para recristalização e identificação do material. O difratograma obtido após a calcinação (NT) apresenta picos estreitos e definidos que podem ser majoritariamente associados ao trititanato de sódio  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (ficha ICSD n°. 23877) e ao hexatitanato de sódio  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (ficha ICSD n°. 15463), ambos isoestruturais com fase monoclinica.



**Figura 13** - (a) Difratomogramas das amostras de titanato de sódio; (b) Refinamento pelo método Rietveld da amostra de titanato de sódio após tratamento térmico (NT).

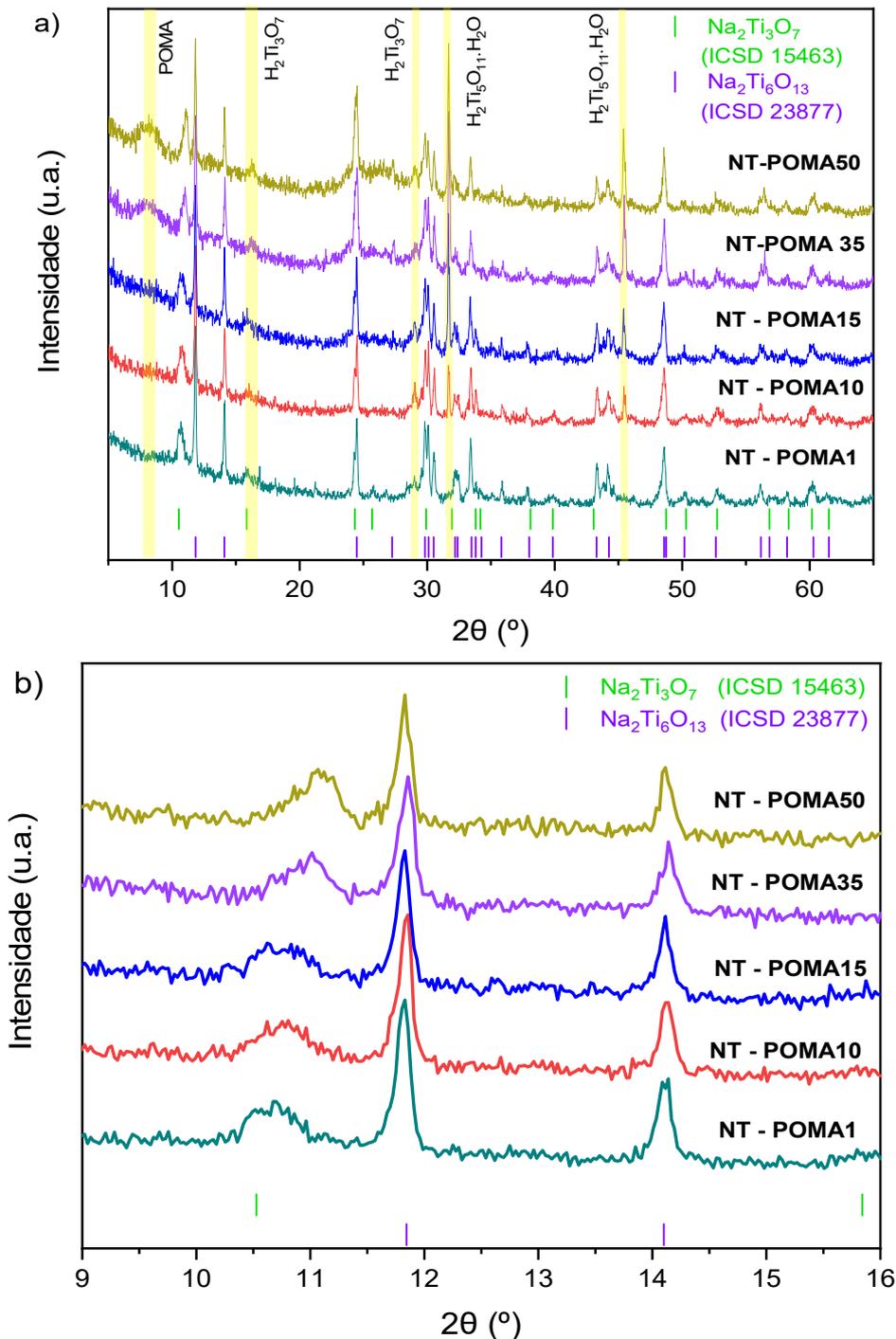
De acordo com o refinamento de Rietveld (Figura 13b), foi determinado que a porcentagem de fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  é de 50%. Na Tabela 4, podemos ver os parâmetros estatísticos e de rede determinado no refinamento, com valores próximos aos padrões das fases de acordo com o ICSD. O erro na determinação dos valores é inferior a 5%. Ao comparar os tamanhos médios de cristalito na Tabela 4 com estudos anteriores, que também trabalharam com sonoquímica, vemos que ambas as fases apresentam valores superiores aos relatados por Leyet et al. (2018) [7] e Fagundes et al. (2019) [6], mas também inferiores a aqueles obtidos por Garay-Rodríguez et al. (2008) [82] usando sol-gel e reação de estado sólido como métodos de síntese.

**Tabela 4** - Parâmetros de refinamento do difratograma de raios X da amostra NT utilizando o método *Rietveld*.

Parâmetros refinados	23877-ICSD $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ refinado	15463-ICSD $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ refinado
$a$ (Å)	15,131	15,138	8,571	8,586
$b$ (Å)	3,745	3,746	3,804	3,796
$c$ (Å)	9,159	9,162	9,135	9,134
$\alpha$ (*)	90,00	90,00	90,00	90,00
$\beta$ (*)	99,30	99,12	101,57	101,56
$\gamma$ (*)	90,00	90,00	90,00	90,00
Tamanho médio de cristalito (Å)	-	1180	-	1230
Volume (Å <sup>3</sup> )	512,18	513,04	291,79	291,72
R <sub>WP</sub> (%)	-	9,82	-	10,2
R <sub>P</sub> (%)	-	7,65	-	7,98
$\chi^2$	-	1,40	-	1,42
Fração (%)	-	50	-	50

Uma vez que as características estruturais da matriz cerâmica precursora foram identificadas, adicionou-se diferentes proporções de polímero para formar os compósitos cerâmico-poliméricos - CCP. Os difratogramas desses compósitos (Figura 14a) também são caracterizados por picos estreitos e definidos que podem ser majoritariamente associados às fases de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  para as menores porcentagens de dopante, até 15% (NT-POMA15). Em relação aos picos associados à POMA, somente as amostras de NT-POMA35 e NT-POMA50 apresentam picos alargados para valores de  $2\theta$  em  $8^\circ$  e uma elevação das linhas de

bases no intervalo angular entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$ . O pico de menor ângulo é associado à distância entre cadeias poliméricas alinhadas em um arranjo bidimensional preenchida por íons cloro ( $\text{Cl}^-$ ), uma vez que a síntese da POMA neste trabalho empregou  $\text{HCl}$ . Já uma possível atribuição para a reflexão em torno de  $24,5^\circ$  é a distância entre anéis benzênicos em cadeias poliméricas adjacentes[64].



**Figura 14** - (a) Difratomogramas dos compósitos cerâmico-poliméricos – CPC; (b) Ampliação da região  $2\theta$  de 9 a  $16^\circ$ .

Os picos em torno de  $10,5^\circ$  são referentes ao plano cristalográfico (0 0 1) do  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , ou seja, correspondem a distâncias interlamelares [40]. Pode-se observar uma redução de intensidades e deslocamentos para maiores ângulos  $2\theta$  em relação ao pico  $10,5^\circ$  do titanato de sódio precursor, calcinado a  $900^\circ\text{C}$  (Figura 14b). Esse comportamento pode estar associado à substituição de íons sódio ( $\text{Na}^+$ ) por íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) promovida pela dissolução das amostras de titanato em água e/ou contato com ácido clorídrico residual da POMA [30,31,44]. Por outro lado, os picos em torno de  $11,8^\circ$ , que são relativos à distância intercamadas e ao plano (2 0 0) do  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , apresentam um perfil similar ao do titanato de sódio precursor. Além disso, outras alterações identificadas em relação ao titanato de sódio precursor foram: a redução de intensidade do pico  $15,8^\circ$  e extinção dos picos  $25,7^\circ$ ,  $43,8^\circ$  e  $47,8^\circ$ , todos também relativos ao  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Papp et al. (2005) [30] demonstraram que a estrutura lamelar do  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  é bem mais suscetível a tratamentos ácidos, enquanto cerca de 99% dos íons  $\text{Na}^+$  ficaram retidos na estrutura tunelar de amostras de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

Os compósitos com concentrações de POMA acima de 1% apresentam picos nas regiões  $31,7^\circ$  e  $45,4^\circ$ , possivelmente relacionados ao pentatitanato  $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS card n° 00-044-0131). Nas amostras NT-POMA35 e NT-POMA50, os picos em torno de  $15,8^\circ$ , relativo ao plano cristalográfico (1 0 1) do  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , estão levemente deslocados para uma maior posição angular, que pode ser atribuída ao  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (ficha JCPDS n°. 00-047-0561). A presença das formas protônicas  $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [83] e  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [84] também pode ser explicada pela dissolução das amostras em água e/ou contato com ácido clorídrico residual da POMA.

## 5.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos CCP estão apresentados na Figura 15a. Foi observada uma mistura das fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , corroborando com os resultados de DRX apresentados na Figura 13. Os picos Raman são bem definidos, sendo este um indicativo de boa cristalinidade da amostra [36–37], e de maior intensidade no intervalo de número de onda abaixo de  $300\text{ cm}^{-1}$ . O espectro da amostra NT foi ajustado com 24 curvas *oscillator* conforme Figura 15b. A presença de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  foi detectada pelas bandas características  $308$  e  $451\text{ cm}^{-1}$ , associadas à vibrações de ligações O-Ti-O [34,37,48]. Os modos vibracionais característicos do  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  são:  $331$ ,  $363$  e  $393\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos a vibrações de diferentes tipos de vibrações de ligações O-Ti-O;  $482$ ,  $610$  e  $871\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem a estiramentos de ligações Ti-O [29]. A banda mais energética a  $871\text{ cm}^{-1}$  resulta da vibração de ligações Ti-O mais curtas na estrutura tunelar do  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [35,51,84].

No espectro Raman da amostra NT, os picos abaixo de  $300\text{ cm}^{-1}$  podem ser associados a ambas as fases de titanato de sódio, sendo que os modos  $224$ ,  $275$  e  $290\text{ cm}^{-1}$  são relativos a diferentes tipos de vibrações de ligações O-Ti-O [2,29,38,85]. A maioria dos picos acima de  $400\text{ cm}^{-1}$  também podem ser atribuídos aos dois tipos de titanato de sódio e correspondem a vibrações de diferentes tipos de ligações entre átomos de oxigênio e titânio [29,36,38].

Com o aumento da concentração de POMA observa-se uma redução das intensidades dos picos  $108$  e  $194\text{ cm}^{-1}$ , associados a vibrações de átomos de sódio [35,49,85]. Além disso, a presença do pico  $834\text{ cm}^{-1}$  no espectro de NT, relativo a vibração de ligações Ti-O-H [44], podem estar associados à presença de formas protônicas de titanato detectadas nos espectros de DRX.

Nos espectros Raman dos compósitos CCP (NT-POMA1 a NT-POMA50), observa-se o surgimento de picos e de fluorescência a partir de  $1000\text{ cm}^{-1}$  devido à POMA, enquanto os modos abaixo de  $300\text{ cm}^{-1}$  são associados ao titanato de sódio. Entretanto, destacam-se algumas diferenças no espectro do compósito NT-POMA10: como a extinção do modo em torno de  $138\text{ cm}^{-1}$ , o surgimento de um novo modo em  $147\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [86], e o deslocamento negativo do modo  $270\text{ cm}^{-1}$ . Acima de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , os picos  $1168\text{ cm}^{-1}$ , associados à deformação de ligações C-H de unidades quinóides,  $1208$  e  $1261\text{ cm}^{-1}$ , relativos aos estiramentos de ligações C-N, são característicos da forma de base da POMA esmeraldina. A banda  $1124\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação de ligações C-H da POMA [12,70,87].

A atribuição das bandas no intervalo entre  $300$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  é complexa devido à sobreposição de bandas entre titanato de sódio e POMA. A banda em torno de  $679\text{ cm}^{-1}$  está presente em todas as amostras e pode ser associada às duas fases de titanato de sódio [35,38,85]. O compósito NT-POMA50 apresenta a banda  $579\text{ cm}^{-1}$ , característica do sal de POMA esmeraldina, sendo relacionada à deformação de amina [12,88]. Outras bandas identificadas através do ajuste dos espectros dos compósitos CCP com Igor Pro e que podem estar relacionadas à POMA são apresentadas na Tabela 5:  $393\text{ cm}^{-1}$  e  $465\text{ cm}^{-1}$ , relativas a deformação de anéis benzênicos e torsão de ligações C-N-C do sal de POMA esmeraldina, respectivamente;  $734\text{ cm}^{-1}$  e  $817\text{ cm}^{-1}$ , associados à deformação de ligações C-C de anéis benzênicos e de ligações C-H de unidades quinóides da base de POMA esmeraldina [12]; e  $835\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de pólarons [60].



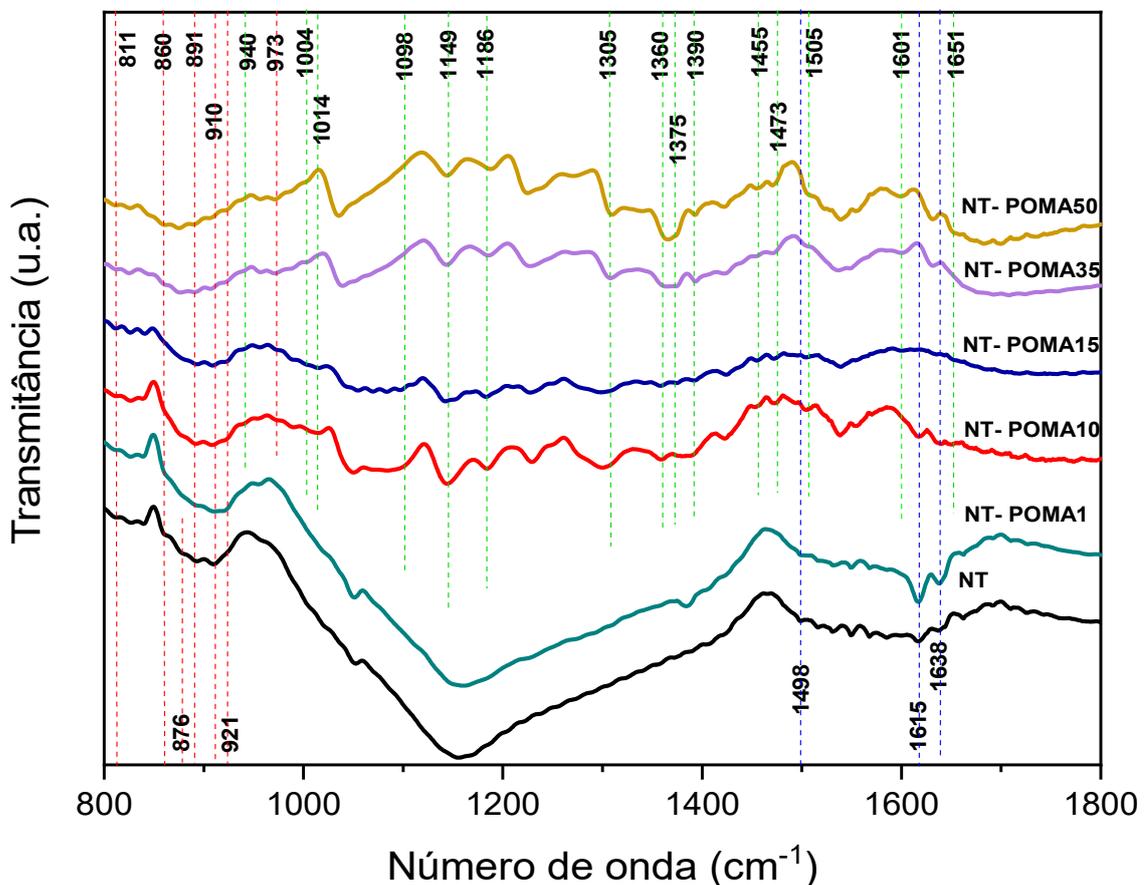
**Tabela 5** - Bandas de Raman identificadas nos compósitos CCP.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )						Atribuição
NT	NT-POMA1	NT-POMA10	NT-POMA15	NT-POMA35	NT-POMA50	
107,94	107,40	-	107,40	107,40	108,94	Na [23,29,38]
-	-	-	121,56	123,56	-	Na,Ti (Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) [35,38]
137,29	136,56	-	137,51	136,51	138,29	Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ou Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> [29,38]
		147,51	-	145,26	-	Na-O-Ti (Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) [38,86]
167,63	166,93	165,93	166,63	166,63	167,63	Ti,O [23,29,38,49,86]
184,62	182,78	179,78	183,78	182,78	186,36	Ti,O [29]
194,40	193,39	192,39	193,39	193,39	194,40	Na-O-Ti [22,29,38,49,86]
223,62	223,59	225,59	223,59	223,59	224,22	O-Ti-O [29,38,52]
250,06	249,30	-	249,30	248,30	250,93	Ti-O-Ti [29,38,52]
-	-	-	-	267,02	261,66	Ti-O-Ti (Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) [35,38]
274,82	275,59	269,59	275,59	274,59	275,92	O-Ti-O [2,29,38,52,85,86]
290,00	288,59	286,59	287,59	288,59	-	O-Ti-O [29,38]
308,35	311,63	308,63	-	309,63	-	O-Ti-O (Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) [23,35,38]
331,38	328,02	324,02	331,02	328,02	327,38	O-Ti-O (Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ) [29]
-	349,79	347,79	344,79	-	337,99	O-Ti-O (Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) [35,38]
362,54	362,46	362,46	362,46	362,46	-	O-Ti-O (Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ) [29,52]
392,99	392,88	-	390,88	391,88	392,75	-
409,87	406,15	400,15	409,15	408,15	411,67	Ti,O [29,38,52]
451,56	450,49	447,49	-	449,49	455,58	O-Ti-O (Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) [35,37,38,49]
-	463,36	465,36	457,49	460,36	465,27	C-N-C (POMA-sal) [12,60]
482,28	482,04	484,04	481,04	481,04	478,19	O-Ti (Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ) [29,38,52]
502,06	-	-	501,63	501,63	-	O-Ti [29]
-	-	-	-	-	512,82	-
526,53	524,63	527,63	524,51	525,51	-	O-Ti-O (Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ) [29,38,52]
-	549,51	549,51	-	-	543,72	-

-	-	-	-	-	579,45	Grupo amina – NH <sub>3</sub> (POMA-sal) [12,87,88]
610,43	605,51	605,51	605,51	607,51	598,97	O-Ti (Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ) [29]
-	626,53	-	625,53	625,53	617,00	-
-	-	632,53	-	-	638,52	Anel benzênico (POMA – base) [12]
658,21	657,02	-	655,02	657,02	655,46	Ti,O [29,38,52]
679,99	677,48	674,48	678,48	678,48	681,14	Ti,O [29,38,52,85]
-	715,09	715,09	-	714,09	714,00	-
-	-	-	-	732,38	734,16	C-C do anel benzênico (POMA – base) [12]
747,71	750,28	745,28	741,28	751,28	754,84	O-Ti-O [29,38,52]
-	-	-	-	-	804,12	-
-	823,76	818,76	819,76	813,76	816,65	POMA-base [12]
833,70	836,99	836,99	-	836,99	835,36	Ti–O–H [44]
871,28	870,11	861,11	870,11	870,11	870,57	Ti-O (Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ) [29,36,38,52,85]
-	900,95	896,95	896,95	-	-	Ti-O (Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) [2,36,49,86]
-	932,52	931,52	931,52	931,52	-	Ti-O [23,36]
-	-	-	-	-	951,36	-
-	-	-	-	-	971,04	-
-	-	-	-	-	1008,88	-
-	-	1027,08	-	-	1027,96	-
-	1060,97	-	-	-	-	-
-	1124,13	1120,13	1121,13	1122,13	1122,69	C-H anel benzênico (POMA) [12,13, 61,71]
-	-	-	-	-	1133,56	C-H anel benzênico (POMA) [12,13,61,88]
-	1168,06	1168,06	1168,06	1168,06	1166,10	C-H do anel quinóide (POMA-base) [12]
-	-	-	-	-	1176,18	C-H do anel quinóide (POMA) [12,13,61,71]
-	-	-	-	1191,65	1191,62	C-H do anel quinóide (POMA) [87]
-	1208,25	1206,25	1206,25	1206,25	1209,32	C-N (POMA-base) [12]
-	1260,67	1258,67	1258,97	1259,97	1269,08	C-N (POMA-base) [12,13,61,71]

### 5.3 Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho dos compósitos CCP são apresentados na Figura 16. Observa-se que as amostras de NT e NT-POMA1 apresentam perfis de infravermelho diferentes dos demais compósitos, cujos espectros são similares aos reportados na literatura para a POMA [14,64]. As bandas em torno de 1498, 1615 e 1638  $\text{cm}^{-1}$  estão presentes nos espectros de NT, NT-POMA1 e NT-POMA10 e são modos de deformação de moléculas de água, sendo que as duas bandas mais energéticas também podem ser atribuídas a vibrações de ligações Ti-OH [30,44,85,89].



**Figura 16** - Espectros FTIR dos compósitos cerâmico-poliméricos – CPC. As linhas tracejadas representam bandas de absorção de titanato de sódio (vermelhas), de POMA (verdes) e de água (azuis).

Na região abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , as seguintes bandas de absorção, relativas ao titanato de sódio, foram identificadas em todas as amostras: 860 e 921  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas à estiramentos de ligações O-Ti-O de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [35]; 891  $\text{cm}^{-1}$  e 910  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser associadas à vibrações de ligações Ti-O, que envolvem átomos de oxigênio de menor coordenação que podem interagir diretamente com os íons sódio [36,44,49,85].

A fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  foi identificada na amostra 0% através das bandas  $811\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser associadas a estiramentos simétricos de ligações O-Ti-O [29], enquanto a presença de sódio foi detectada na banda  $876\text{ cm}^{-1}$ , relativa às vibrações de Na-O de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [36,39]. O modo vibracional de  $973\text{ cm}^{-1}$  está presente nos espectros dos compósitos com mais de 10% de POMA e pode ser associada a deformação de ligações Ti-OH da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [36,85].

Na região acima de  $900\text{ cm}^{-1}$ , foram identificadas 15 bandas de absorção relativas à POMA que estão listadas na Tabela 6. Onze destas bandas estão presentes nos compósitos com mais de 10% de POMA em sua composição. As bandas relativas aos anéis quinóides foram localizadas em  $940$  e  $1601\text{ cm}^{-1}$  [70,90]. Por outro lado, os modos em  $1014$ ,  $1305$ ,  $1473$  e  $1505\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos aos anéis benzênicos, onde a banda  $1305\text{ cm}^{-1}$  corresponde a estiramentos de ligações C-N [14,64,70,91].

O grupo metóxi ( $-\text{OCH}_3$ ), que diferencia a POMA da estrutura molecular da PANI, foi identificado nas bandas  $1004\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-O-C da ligação alquil aril éter) [70],  $1375\text{ cm}^{-1}$  (deformação simétrica do grupo -  $\text{CH}_3$ ) [70],  $1390\text{ cm}^{-1}$  (vibração do grupo -  $\text{CH}_3$ ) [90] e  $1455\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular C-H do grupo  $-\text{OCH}_3$ ) [14,70].

As bandas em torno de  $1186$  e  $1360\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a estiramentos assimétricos de sulfonatos ( $\text{S}=\text{O}$ ) e de sulfonas  $\text{S}(=\text{O})_2$ , respectivamente. Além da POMA, a síntese com o persulfato de amônio (APS), pode gerar subprodutos, como o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) [14].

Os modos de vibração em  $1098$  e  $1149\text{ cm}^{-1}$  podem ser associados às deformações de ligações C-H [70], enquanto o modo em  $1651\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento C=C [14].

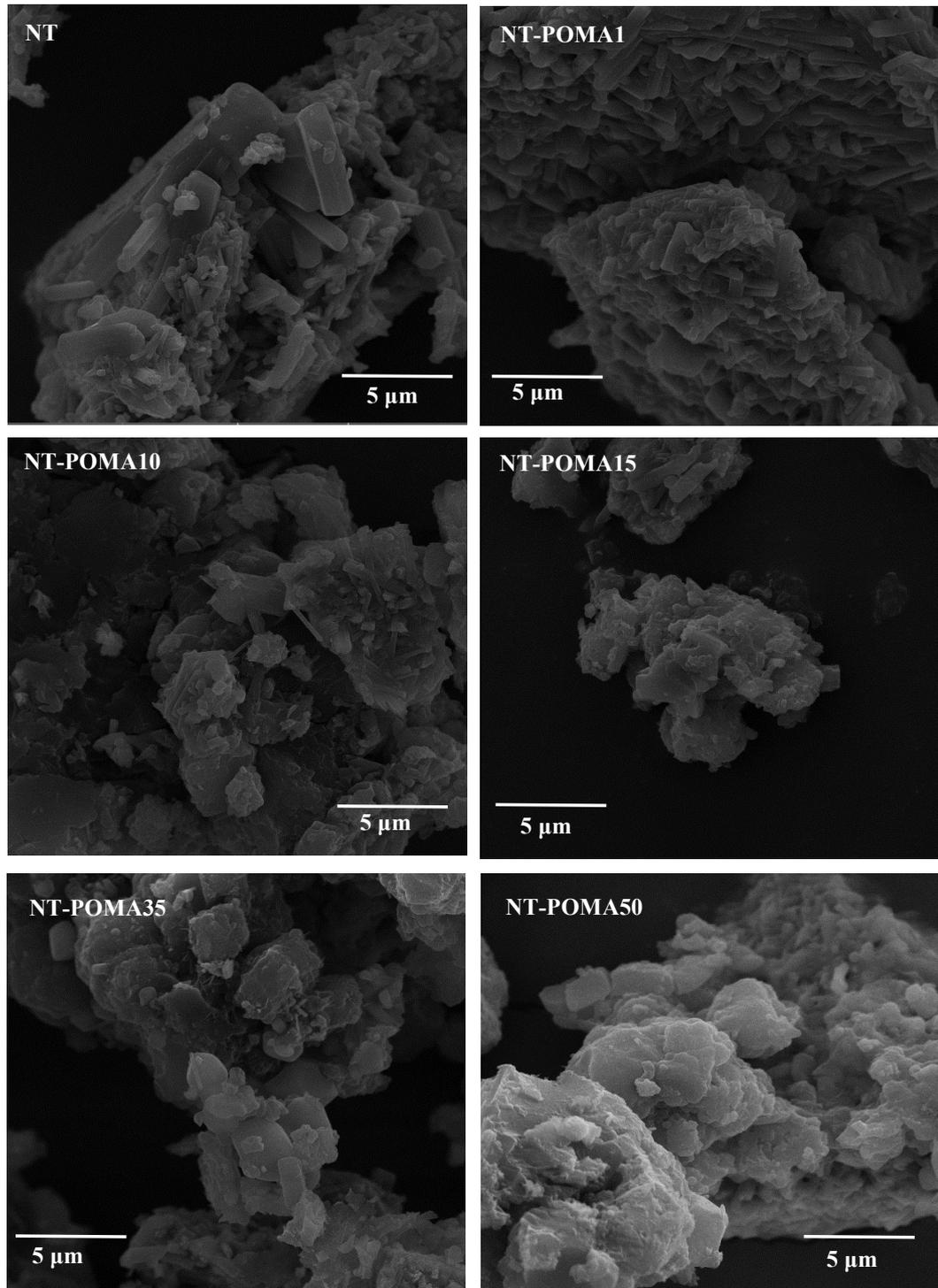
Em concordância com a análise Raman, o FTIR mostrou que o aumento do conteúdo de POMA nos compósitos CCP também leva a um aumento das intensidades de picos relacionados à POMA, sem alterar suas posições.

**Tabela 6** - Bandas de FTIR identificadas nos compósitos CCP.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )						Atribuições
NT	NT-POMA1	NT-POMA10	NT-POMA15	NT-POMA35	NT-POMA50	
-	-	1651	1651	1651	1651	Estiramento C=C [14]
1638	1638	1638	-	-	-	Deformação H <sub>2</sub> O/Ti-OH [44,85]
1615	1615	1615	-	-	-	Deformação H <sub>2</sub> O/Ti-OH [89]
-	-	-	-	1601	1601	Estiramento do anel quinóide [64,90]
-	-	1505	1505	1505	1505	Anel benzenóide [64,91]
1498	1498	1498	-	-	-	Deformação H <sub>2</sub> O [30]
-	-	1473	1473	1473	1473	Estiramento do anel benzenóide [70]
-	-	1455	1455	1455	1455	Deformação angular em C-H do grupo metóxi -OCH <sub>3</sub> [14,92]
-	-	1390	1390	1390	1390	Grupo metil -CH <sub>3</sub> [90]
-	-	1375	1375	1375	1375	Deformação assimétrica do grupo metil -CH <sub>3</sub> [70]
-	-	1360	1360	1360	1360	Estiramento assimétrico da sulfona S(=O) <sub>2</sub> [14]
-	-	1305	1305	1305	1305	Estiramento C-N do anel benzênico [91]
-	-	1186	1186	1186	1186	Estiramento assimétrico de sulfonatos S=O [14]
-	-	1149	1149	1149	1149	Deformação C-H [70]
-	-	1098	1098	-	-	Deformação C-H [70]
-	-	1014	1014	-	-	Substituição no anel benzênico 1 e 4 [14]
-	-	-	-	1004	1004	Estiramento C-O-C da ligação alquil aril éter [70]
-	-	973	973	973	973	Deformação Ti-OH de Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> [36,85]
-	-	940	940	940	940	Deformação C-H de anéis quinoides [70]
921	921	921	921	921	921	Estiramento O-Ti-O de Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> [35]
910	910	910	910	910	910	Ti-O [36,44]
891	891	891	891	891	891	Ti-O [49,85]
876	876	876	876	876	876	Na-O de Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> [36,39]
860	860	860	860	860	860	Estiramento O-Ti-O de Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> [35]
811	811	811	811	811	811	Estiramento simétrico O-Ti-O de Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> [29]

#### 5.4 Microscopia de varredura eletrônica

As morfologias da amostra de titanato de sódio NT e dos compósitos CCP são apresentadas nas imagens de MEV da Figura 17.



**Figura 17** - Imagens de MEV da amostra de titanato de sódio NT e dos compósitos cerâmico-poliméricos – CPC.

A amostra NT apresenta partículas aglomeradas com uma distribuição heterogênea de tamanhos, composta por partículas micrométricas. Partículas em forma de bastões também foram observadas em estudos de amostras de titanato de sódio submetidas a tratamentos térmicos com temperaturas entre 800 e 1000 °C [6,31,35,85]. As partículas de POMA formam grandes aglomerados de formato irregular e com uma superfície lisa, similares aos obtidos por Biondo et al. (2020) [14].

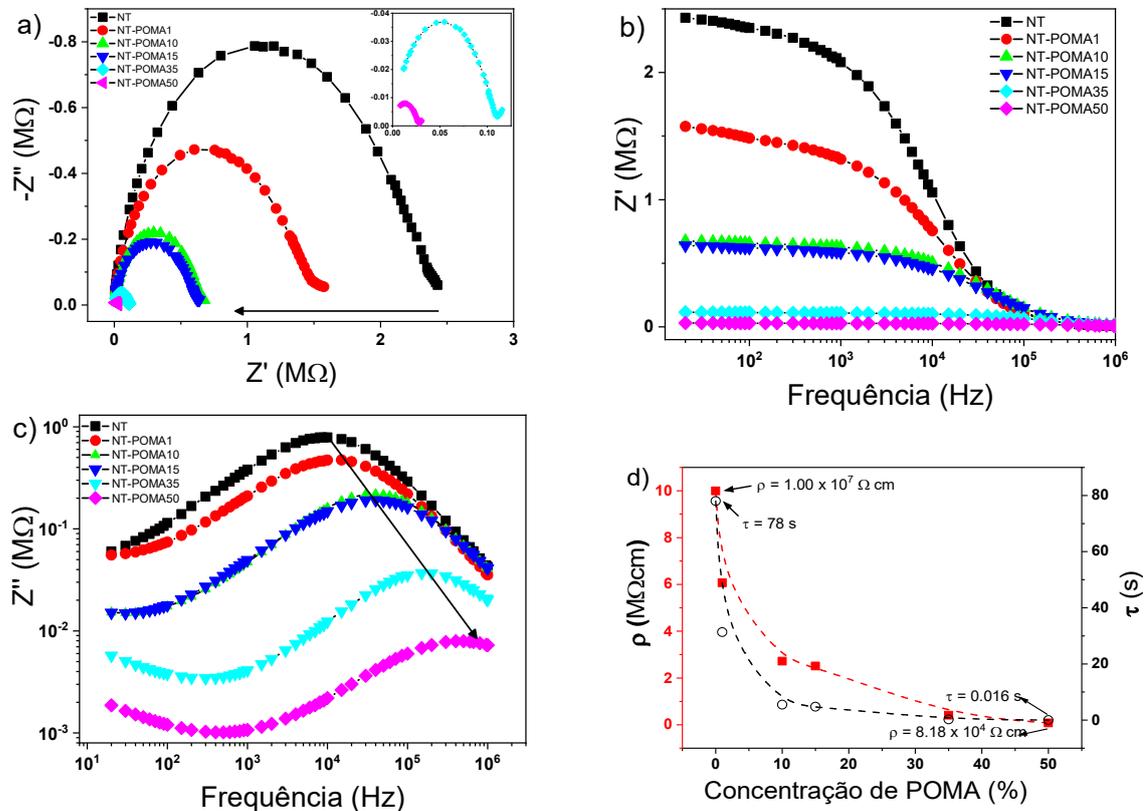
Uma mistura dos dois tipos de morfologia pode ser identificada nas imagens de MEV dos compósitos NT-POMA10 até NT-POMA35. Por outro lado, o compósito NT-POMA1 apresenta predominantemente estruturas com formato de bastões, enquanto que a amostra de NT-POMA50 apresenta aglomerados similares aos da POMA.

### 5.5 Espectroscopia de Impedância Complexa

Na Figura 18 é apresentada a resposta elétrica do compósito  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{POMA}$ . Na Figura 18a é apresentado o espectro de impedância, também conhecido como diagrama de Cole-Cole [93]. Como pode ser observado, com aumento de conteúdo de POMA na matriz cerâmica, acontece uma diminuição no diâmetro dos semicírculos de impedância. Estes diâmetros estão relacionados com o comportamento resistivo do material, quanto maior o diâmetro, maior a resistividade do material em questão. Para o caso da cerâmica NT, foi obtido um valor de resistência total ( $R_t$ ) de  $2,5 \cdot 10^6 \Omega$ , que diminuiu até  $2,8 \cdot 10^4 \Omega$  para a amostra com 50% de POMA (NT-POMA50). Este valor, como já reportado anteriormente [8,9], pode ser calculado como  $R_t = R_g + R_{gb}$ , sendo  $R_g$  e  $R_{gb}$  as resistências correspondentes ao grão e fronteira de grão, respectivamente. Na parte superior direita do gráfico, foi inserida uma ampliação das curvas correspondentes às maiores concentrações de polímero (NT-POMA35 e NT-POMA50).

Na Figura 18b se apresenta o comportamento da parte real da impedância em função da frequência. Neste caso é possível encontrar na faixa das altas frequências uma diminuição nos valores de  $Z'$  com o aumento do conteúdo de polímero. Outro detalhe a ser destacado na Figura 18b é que os compósitos com maior conteúdo de polímero, NT-POMA35 e NT-POMA50, apresentam valores de impedância real  $Z'$  constantes ao longo do intervalo de frequência aplicado na medida, ou seja, um aumento na faixa de independência com a frequência. Este comportamento é associado com um aumento na condutividade DC dos compósitos. Por outro lado, os valores de  $Z'$  para todas as amostras tendem ao mesmo valor na faixa de altas frequências (em torno de 100 k $\Omega$ ). Justamente em altas frequências o processo de mobilidade

de portadores de carga acontece fundamentalmente na região do grão, o qual tem características semicondutoras mais acentuadas [9].



**Figura 18** – (a) Diagramas de Cole-Cole dos compósitos cerâmico-poliméricos - CCP medidas em temperatura ambiente; Impedância Real  $Z'$  (b) e Impedância imaginária  $Z''$  (c) em função da frequência; d) Resistividade elétrica  $\rho$  e tempo de relaxação  $\tau$  em função da concentração de POMA.

A Figura 18c apresenta o comportamento da parte imaginária da impedância com a frequência. Se pode observar que as curvas possuem picos largos e com forma assimétrica com duas características notáveis. A primeira é a diminuição do máximo de  $Z''$  com o aumento do conteúdo de POMA. A outra questão é o deslocamento dos picos em direção aos maiores valores de frequência, o que indica que também surge um processo de relaxação com o aumento do conteúdo de POMA no compósito. O tempo de relaxação ( $\tau$ ) neste caso pode ser determinado a partir da relação entre o valor máximo da parte imaginária da impedância ( $Z''_{\text{max}}$ ) e a frequência ( $f$ ) em que acontece, então temos que  $\tau = Z''_{\text{max}}/f$ . Os valores correspondentes a cada um dos tempos de relaxação foram representados na Figura 18d. Nesta figura pode observar-se uma diminuição de várias ordens de grandeza nos valores de  $\tau$  com o aumento do conteúdo de

POMA. Neste caso para a amostra sem polímero, compósito  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , o valor de  $\tau$  de 78 s implica uma dificuldade maior para os portadores de carga conseguirem se movimentar. Dito em outras palavras, os portadores de carga demoram um tempo longo para reagir a ação do campo elétrico externo aplicado [7]. Este fato está de acordo com os resultados apresentados para as Figuras 18a, 18b e 18c nas quais foi observado um caráter mais resistivo nestas amostras. Já com a introdução do conteúdo de POMA, como o processo de mobilidade de carga já está sendo favorecido, conseqüentemente o tempo de relaxação diminuirá. No caso da amostra com maior conteúdo de POMA (NT-POMA50), o valor determinado para  $\tau = 0,016$  s, é três ordens de grandeza menor quando comparado com a amostra sem POMA (NT). Este valor do tempo de relaxação é relacionado a uma resposta mais rápida dos portadores de carga ante a ação de um campo elétrico.

Na Figura 18d também pode ser observado o comportamento da resistividade em função do conteúdo de POMA, a qual foi obtida a partir da seguinte relação (Equação 3):

$$\rho = \frac{R_t S}{d} \quad (3)$$

Onde  $\rho$  é a resistividade total das amostras,  $R_t$  é a resistência total,  $S$  é a área da amostra e  $d$ , a espessura [6,55]. Neste caso, há uma diminuição da resistividade com o aumento do conteúdo de POMA. Neste caso, a variação total foi de três ordens de grandeza partindo da amostra sem adição de POMA. Para o NT foi obtido  $\rho = 1.10^7 \Omega\text{cm}$ , enquanto que para a amostra NT-POMA50, foi obtido  $\rho = 8,18.10^4 \Omega\text{cm}$ . Este valor de resistividade elétrica da amostra com 50% de POMA também é o menor em comparação a outros estudos com amostras de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [9,55]. Este resultado confirma que, com o aumento do conteúdo de polímero no compósito, acontece uma notável melhora nas propriedades elétricas deste material devido à redução de seu comportamento resistivo [93].

## 6 CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar amostras de titanato de sódio a partir do método sonoquímico, às quais foram adicionados diferentes conteúdos de POMA. O efeito do conteúdo de POMA na matriz cerâmica foi investigado com sucesso. O padrão de DRX da amostra de titanato de sódio NT apresentou um perfil cristalino após o tratamento térmico a 900 °C e o refinamento *Rietveld* mostrou que esse material é uma mistura de 50% de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , com tamanhos médio de cristalito de 123 e 118 nm, respectivamente. Por outro lado, nos difratogramas dos compósitos CCP ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -POMA – NT/POMA), compostos em sua maioria por picos de titanato de sódio, foram identificadas formas protônicas de titanato ( $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). Esse resultado pode ser atribuído à substituição de íons sódio por íons hidrogênio durante a dissolução das amostras de titanato em água e/ou contato com ácido clorídrico residual da POMA. As principais alterações observadas nas intensidades dos picos nos difratogramas dos compósitos CCP são relativas à fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  que, por apresentar uma estrutura lamelar mais aberta, é mais suscetível à troca iônica que a fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

Como técnicas estruturais complementares, as análises de Raman e FTIR dos compósitos apresentaram bandas atribuídas tanto às duas fases de titanato de sódio quanto à POMA, assim como as imagens de MEV dos compósitos de NT-POMA10 a NT-POMA35 apresentaram misturas de morfologias dos componentes isolados. O aumento do conteúdo de polímero nos compósitos CCP leva a um aumento das intensidades de picos relacionados à POMA sem alterar suas posições. A presença de vibrações de ligações Ti-OH no Raman e FTIR pode ser um indício da formação de titanatos de hidrogênio. Nos espectros Raman dos compósitos CCP, as bandas de maior intensidade relativas aos titanatos de sódio estão abaixo de  $300 \text{ cm}^{-1}$ , porém sua identificação não foi possível devido à proximidade dos valores de energia das duas fases. Assim como na análise Raman, a maior parte das bandas características da POMA nos espectros FTIR dos compósitos CCP estão localizadas na região acima de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . As imagens de MEV apresentaram partículas com formatos já reportados na literatura: predominam estruturas de bastões, relativos aos titanatos de sódio, para os compósitos de NT e NT-POMA1; e de grandes aglomerados irregulares e de superfície lisa da POMA para a amostra de NT-POMA50. Em relação ao comportamento elétrico, observou-se uma redução de resistividade elétrica e do tempo de relaxação  $\tau$  de três ordens de grandeza do compósito  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -POMA com maior conteúdo de POMA (NT-POMA50) em relação à amostra sem adição de POMA (NT) chegando em valores de resistência total de  $2,8 \cdot 10^4 \Omega$  e um tempo de relaxação  $\tau = 0.016 \text{ s}$ . Além disso, destaca-se que a adição do polímero levou a uma diminuição progressiva do

valor de impedância real  $Z'$  e aumento da faixa de independência com a frequência, indicando assim uma maior condutividade DC dos compósitos. Por último, pode-se afirmar que o aumento da concentração de polímero nos compósitos cerâmico-polímeros promove uma redução do comportamento resistivo desses materiais, tornando-os promissores para aplicações como eletrólitos de estado sólidos para baterias.

## REFERÊNCIAS

- [1] C. Wu, W. Hua, Z. Zhang, B. Zhong, Z. Yang, G. Feng, W. Xiang, Z. Wu, X. Guo, Design and Synthesis of Layered  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and Tunnel  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  Hybrid Structures with Enhanced Electrochemical Behavior for Sodium-Ion Batteries, *Adv. Sci.* 5 (2018). <https://doi.org/10.1002/advs.201800519>.
- [2] Y. Xu, D. Bauer, M. Lübke, T.E. Ashton, Y. Zong, J.A. Darr, High-power sodium titanate anodes; a comparison of lithium vs sodium-ion batteries, *J. Power Sources.* 408 (2018) 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.038>.
- [3] J. Hwang, H. Setiadi Cahyadi, W. Chang, J. Kim, Uniform and ultrathin carbon-layer coated layered  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and tunnel  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  hybrid with enhanced electrochemical performance for anodes in sodium ion batteries, *J. Supercrit. Fluids.* 148 (2019) 116–129. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.006>.
- [4] L. Qiao, X. Judez, T. Rojo, M. Armand, H. Zhang, Review—Polymer Electrolytes for Sodium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 070534. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7aa0>.
- [5] L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, Y. Lu, Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–31. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702657>.
- [6] N.G. Fagundes, F.X. Nobre, L.A.L. Basilio, A.D. Melo, B. Bandeira, J.C.C. Sales, J.C.S. Andrade, J. Anglada-Rivera, L. Aguilera, J. Pérez de la Cruz, Y. Leyet, Novel and simple way to synthesize  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  nanoparticles by sonochemical method, *Solid State Sci.* 88 (2019) 63–66. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.11.014>.
- [7] Y. Leyet, F. Guerrero, J. Anglada-Rivera, R.F.B. de Souza, W.R. Brito, L. Aguilera, L.A. Pocrifka, R. Peña-García, E. Padrón-Hernández, J. de la Cruz Pérez, Synthesis of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanoparticles by sonochemical method for solid state electrolyte applications, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 1315–1319. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3697-x>.
- [8] L. Aguilera, N. Fagundes, A.D. Melo, B. Bandeira, F.X. Nobre, J. Anglada-Rivera, J.P. Silva, J. Pérez de la Cruz, Y. Leyet, Influence of sonication time on the structure and electrical properties of  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ceramics: An approach applying the Mott-Schottky model, *Ceram. Int.* 46 (2020) 8706–8710. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.106>.
- [9] L.A.L. Basilio, F. Xavier, J.C.C. Sales, J.C.S. Andrade, J. Anglada-Rivera, L. Aguilera, R.S. Silva, J. Rodriguez-Hernandez, J. Pérez de la Cruz, Y. Leyet, Fast synthesis of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  system synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: Electrical properties, *Ceram. Int.* (2020) 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.160>.
- [10] J.H. Bang, K.S. Suslick, Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1039–1059. <https://doi.org/10.1002/adma.200904093>.
- [11] M.E. Abdelhamid, P.O. Mullane, G.A. Snook, Storing energy in plastics: a review on conducting polymers and their role in electrochemical energy storage, *RSC Adv.* 5

- (2015) 11611–11626. <https://doi.org/10.1039/C4RA15947K>.
- [12] C. Eiras, I. Nayana, G. Passos, A. Cristina, F. De Brito, S. Júnior, D. De Química, C.D.C. Naturais, U. Federal, T. Pi, I. De Física, D.S. Carlos, U.D.S. Paulo, S.C. Sp, I.L. Kitagawa, NANOCOMPÓSITOS ELETROATIVOS DE POLI-O-METOXIANILINA E POLISSACARÍDEOS NATURAIS, *Quim. Nova.* 30 (2007) 1158–1162.
- [13] P. Mokreva, D. Tsocheva, G. Ivanova, L. Terlemezyan, Copolymers of aniline and o-methoxyaniline: Synthesis and characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 75–81. <https://doi.org/10.1002/app.22221>.
- [14] M.M. Biondo, L.M. de Oliveira, S.X. Lima, A. de S. Carolino, A.L.F. Rocha, J.P. da Silva, Y.L. Ruiz, V.M. Giaccon, P.H. Campelo, E.A. Sanches, Chemically synthesized poly(o-methoxyaniline): Influence of counterions on the structural and electrical properties, *J. Mol. Struct.* 1205 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127588>.
- [15] S. Bonizzoni, C. Ferrara, V. Berbenni, U. Anselmi-Tamburini, P. Mustarelli, C. Tealdi, NASICON-type polymer-in-ceramic composite electrolytes for lithium batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 6142–6149. <https://doi.org/10.1039/c9cp00405j>.
- [16] A.C.C. Esteves, A. Barros-Timmons, T. Trindade, Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos, *Quim. Nova.* 27 (2004) 798–806. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500020>.
- [17] S. Deivanayaki, V. Ponnuswamy, S. Ashokan, P. Jayamurugan, R. Mariappan, Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>-doped Polyaniline nanocomposites by chemical oxidation method, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 554–559. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.07.004>.
- [18] K.U. Savitha, H. Gurumalles Prabu, One-pot synthesis of PANI-TiO<sub>2</sub> (anatase) hybrid of low electrical resistance using TiCl<sub>4</sub> as precursor, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 275–279. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.06.037>.
- [19] M. Oh, S.J. Park, Y. Jung, S. Kim, Electrochemical properties of polyaniline composite electrodes prepared by in-situ polymerization in titanium dioxide dispersed aqueous solution, *Synth. Met.* 162 (2012) 695–701. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.02.021>.
- [20] Misoon Oh, S. Kim, Synthesis and electrochemical analysis of polyaniline/TiO<sub>2</sub> composites prepared with various molar ratios between aniline monomer and paratoluenesulfonic acid, (2012) 279–285. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.109>.
- [21] J. Callister, D. William, *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*, Oitava, LTC, Rio de Janeiro, 2013.
- [22] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 195 (2010) 7904–7929. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.060>.
- [23] H. Liu, D. Yang, E.R. Waclawik, X. Ke, Z. Zheng, H. Zhu, R.L. Frost, J. Wiley, A

- Raman spectroscopic study on the active site of sodium cations in the structure of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> during the adsorption of Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> cations, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1792–1796. <https://doi.org/10.1002/jrs.2634>.
- [24] J.F. Shackelford, *Ciência dos Materiais*, 6. ed. ame, Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2008.
- [25] D.J. Maia, M.-A. De Paoli, O.L. Alves, A.J.G. Zabin, S. das Neves, Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras, *Quim. Nova.* 23 (2000) 204–115.
- [26] A.G. MacDiarmid, “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)\*\*, *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 2581 ± 2590. <https://doi.org/1433-7851/01/4014-2581>.
- [27] N.S. Pereira, *Blendas Poliméricas Conductoras de Poli( o -metoxianilina) com Poli(metacrilato de metila): Preparação e Caracterização*, Universidade de Brasília - UnB, 2012.
- [28] H.N. Nagashima, L.S. Cardoso, J.A. Malmonge, Study of charge transport in blends of natural rubber and poly(o-methoxyaniline) based on a resistor network statistical model, *Synth. Met.* 159 (2009) 2208–2210. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.08.055>.
- [29] F.L.R. e Silva, *Estudo das Propriedades Vibracionais de Titanatos Lamelares*, Belo Horizonte, 2017.
- [30] S. Papp, L. Korosi, V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, I. Dekany, The influence of temperature on the structural behaviour of sodium tri- and hexa-titanates and their protonated forms, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1614–1619. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.03.001>.
- [31] M. Dynarowska, J. Kotwiński, M. Leszczynska, M. Marzantowicz, F. Krok, Ionic conductivity and structural properties of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> anode material, *Solid State Ionics.* 301 (2017) 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.002>.
- [32] C.Y. Xu, J. Wu, P. Zhang, S.P. Hu, J.X. Cui, Z.Q. Wang, Y.D. Huang, L. Zhen, Molten salt synthesis of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> one-dimensional nanostructures and their photocatalytic and humidity sensing properties, *CrystEngComm.* 15 (2013) 3448–3454. <https://doi.org/10.1039/c3ce27092k>.
- [33] K. Shen, M. Wagemaker, Na<sub>2</sub>+ xTi<sub>6</sub>O<sub>13</sub> as potential negative electrode material for Na-ion batteries, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 8250–8256. <https://doi.org/10.1021/ic5004269>.
- [34] Y. Cao, Q. Ye, F. Wang, X. Fan, L. Hu, F. Wang, T. Zhai, H. Li, A New triclinic phase Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> anode for sodium-ion battery, *Adv. Funct. Mater.* (2020) 2003733 (1–9). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202003733>.
- [35] F.L.R. e. Silva, A.A.A. Filho, M.B. da Silva, K. Balzuweit, J.L. Bantignies, E.W.S. Caetano, R.L. Moreira, V.N. Freire, A. Righi, Polarized Raman, FTIR, and DFT study of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> microcrystals, *J. Raman Spectrosc.* 49 (2018) 538–548. <https://doi.org/10.1002/jrs.5316>.
- [36] M. Shirpour, J. Cabana, M. Doe, *Environmental Science New materials based on a*

- layered sodium titanate for dual electrochemical Na and Li intercalation systems †, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2538–2547. <https://doi.org/10.1039/c3ee41037d>.
- [37] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G.S. Filho, J.M. Filho, O.L. Alves, Structural, Morphological and Vibrational Properties of Titanate Nanotubes and Nanoribbons, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 167–175. <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000100025>.
- [38] C.E. Bamberger, G.M. Begun, Sodium Titanates: Stoichiometry and Raman Spectra, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) C-48-C-51. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04963.x>.
- [39] G.-W. Peng, S.-K. Chen, H.-S. Liu, Infrared Absorption Spectra and Their Correlation with the Ti-O Bond Length Variations for TiO<sub>2</sub> (Rutile), Na-Titanates, and Na-Titanosilicate (Natisite, Na<sub>2</sub>TiOSiO<sub>4</sub>), *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 1646–1651. <https://doi.org/10.1366/0003702953965786>.
- [40] A.A. Araújo-Filho, F.L.R. Silva, A. Righi, M.B. da Silva, B.P. Silva, E.W.S. Caetano, V.N. Freire, Structural, electronic and optical properties of monoclinic Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> from density functional theory calculations: A comparison with XRD and optical absorption measurements, *J. Solid State Chem.* 250 (2017) 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.017>.
- [41] E. Morgado, M.A.S. de Abreu, O.R.C. Pravia, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, F.C. Rizzo, A.S. Araújo, A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content, *Solid State Sci.* 8 (2006) 888–900. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.039>.
- [42] C.K. Lee, K.S. Lin, C.F. Wu, M. Du Lyu, C.C. Lo, Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 494–503. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.129>.
- [43] A.L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry, Synthesis and characterization of sodium titanates Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4508–4515. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.09.008>.
- [44] S. Ali, H. Granbohm, Y. Ge, V.K. Singh, F. Nilse, Crystal structure and photocatalytic properties of titanate nanotubes prepared by chemical processing and subsequent annealing, *J Mater Sci.* 51 (2016) 7322–7335. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0014-5>.
- [45] J. Ramírez-Salgado, P. Fabry, Feasibility of potentiometric oxygen gas sensor based on perovskite and sodium titanate measuring electrode, *Sensors Actuators, B Chem.* 82 (2002) 34–39. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00986-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00986-8).
- [46] D.C. Manfroi, A. Dos Anjos, A.A. Cavalheiro, L.A. Perazolli, J.A. Varela, M.A. Zaghete, Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14483–14491. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.007>.
- [47] O. Cech, K. Castkova, L. Chladil, P. Dohnal, P. Cudek, J. Libich, P. Vanysek, Synthesis and characterization of Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> and Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>/Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> sodium titanates with

- nanorod-like structure as negative electrode materials for sodium-ion batteries, *J. Energy Storage*. 14 (2017) 391–398. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.07.008>.
- [48] Y. Wei, L. Shen, F. Wang, W.D. Yang, H. Zhu, Z. Wang, K. Han, Synthesis and characterization of novel nanocomposite membrane of sodium titanate/Nafion®, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1684–1687. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.02.081>.
- [49] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G.S. Filho, A.A. Hidalgo, J.M. Filho, O.L. Alves, Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study, *Vib. Spectrosc.* 55 (2011) 183–187. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.11.007>.
- [50] L. Gao, S. Chen, L. Zhang, X. Yang, High performance sodium ion hybrid supercapacitors based on Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanosheet arrays, *J. Alloys Compd.* 766 (2018) 284–290. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.288>.
- [51] S. Dong, L. Shen, H. Li, G. Pang, H. Dou, X. Zhang, Flexible Sodium-Ion Pseudocapacitors Based on 3D Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Nanosheet Arrays/Carbon Textiles Anodes, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 3703–3710. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600264>.
- [52] Y. Su, M. Lou Balmer, B.C. Bunker, Raman Spectroscopic Studies of Silicotitanates, *J. Phys. Chem.* 104 (2000) 8160–8169. <https://doi.org/10.1021/jp0018807>.
- [53] G. Eriksson, A.D. Pelton, Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MnO-TiO<sub>2</sub>, MgO-TiO<sub>2</sub>, FeO-TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>, and K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> systems, *Metall. Trans. B.* 24 (1993) 795–805. <https://doi.org/10.1007/BF02663140>.
- [54] L.M. Torres-Martínez, I. Juárez-Ramírez, K. Del Ángel-Sánchez, L. Garza-Tovar, A. Cruz-López, G. Del Ángel, Rietveld refinement of sol-gel Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> and its photocatalytic performance on the degradation of methylene blue, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 47 (2008) 158–164. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1790-4>.
- [55] 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 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>/Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> system, *Mater. Res. Bull.* 140 (2021) 111311. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111311>.
- [56] K.S. Suslick, G.J. Price, Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1999) 295–326. [https://doi.org/10.1002/0884-6600\(199908\)29:0801-0295](https://doi.org/10.1002/0884-6600(199908)29:0801::AID-ANR295>3.0.CO;2-1).
- [57] D.S. Gouveia, Obtenção de pós nanométricos de hidroxiapatita sintetizados com magnésio utilizando ultra-som, Universidade de São Paulo, 2008.
- [58] F. Akhavan Sadr, M. Montazer, In situ sonosynthesis of nano TiO<sub>2</sub> on cotton fabric, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 681–691. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.09.018>.
- [59] Y. Leyet, F. Guerrero, J. Anglada-Rivera, D. Wilson, R. Pena-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, E. Padrón-Hernández, J.P. de la Cruz, Anomalous ferromagnetic response in Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanopowder obtained, *Mater. Res. Express.* 4 (2017) 1–5. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6a83>.

- [60] M.C. Bernard, A.H. Goff, H. Arkoub, B. Sa, Characterization of substituted polyaniline films using Raman spectroscopy III . Study of a methoxylated polymer : POMA, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5030–5038. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.019>.
- [61] E.A. Sanches, L.C.A. Gomes, J.C. Soares, G.R. Da Silva, Y.P. Mascarenhas, Characterization of Poly(o-methoxyaniline) Emeraldine-base form obtained at different time neutralization, *J. Mol. Struct.* 1063 (2014) 336–340. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.082>.
- [62] E.A. Sanches, J.C. Soares, A.C. Mafud, G. Trovati, E.G. Fernandes, Y.P. Mascarenhas, Structural and morphological characterization of chloride salt of conducting poly(o-methoxyaniline) obtained at different time synthesis, *J. Mol. Struct.* 1039 (2013) 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.12.025>.
- [63] M. Maruthapandi, L. Eswaran, J.H.T. Luong, A. Gedanken, Sonochemical preparation of polyaniline@TiO<sub>2</sub> and polyaniline@SiO<sub>2</sub> for the removal of anionic and cationic dyes, *Ultrason. Sonochem.* 62 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104864>.
- [64] R. Jamal, T. Abdiryim, I. Nurulla, composite – super paramagnetic behavior and variable range hopping 1D conduction mechanism – synthesis and characterization, *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008) 229–236. <https://doi.org/10.1002/pat>.
- [65] S. de Souza Pinto, J.P.B. Machado, N.A.S. Gomes, M.C. Rezende, Electromagnetic, morphological and structural characterization of microwave absorbers based on POMA/magnetic filament composites, *J. Magn. Mater.* 449 (2018) 406–414. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.09.073>.
- [66] M.O. Diniz, R.S. Coelho, R.F. Bianchi, E.M. Guerra, Electrical Impedance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/POMA Hybrid Film Deposited by Casting for Application in Ammonia Gas Sensor, *J. Electron. Mater.* 50 (2021) 450–455. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08587-9>.
- [67] R. Gao, H. Zhu, S. Gao, L. Liu, Y. Xu, X. Zhang, X. Cheng, L. Huo, Synthesis of ZnO@poly-o-methoxyaniline nanosheet composite for enhanced NH<sub>3</sub>-sensing performance at room temperature, *Microchim. Acta.* 187 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04513-2>.
- [68] L.G. da Trindade, W.A. Christinelli, L. Zanchet, D. Coelho, A.B. Trench, E.M.A. Martini, D.S. Correa, L.H.C. Mattoso, E.C. Pereira, The effect of alkyl chain of the imidazolium ring on the poly(o-methoxyaniline)/ionic liquid supercapacitor performance, *J. Solid State Electrochem.* 23 (2019) 1109–1119. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-04183-4>.
- [69] T. Wei, G. Chen, S. Zhang, Y. Chen, Y. Hu, R. Jiang, Y. Li, Nonvolatile organic resistive switching memory based on poly(o-methoxyaniline) film, *Microelectron. Eng.* 162 (2016) 85–88. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.05.017>.
- [70] H.A. Badran, H.F. Hussain, K.I. Ajeel, Nonlinear characterization of conducting polymer and electrical study for application as solar cells and its antibacterial activity, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 127 (2016) 5301–5309.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.03.030>.
- [71] D. Sangamithirai, S. Munusamy, V. Narayanan, A. Stephen, Fabrication of neurotransmitter dopamine electrochemical sensor based on poly(o-anisidine)/CNTs nanocomposite, *Surfaces and Interfaces*. 4 (2016) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2016.09.003>.
- [72] M. Tanahashi, Development of fabrication methods of filler/polymer nanocomposites: With focus on simple melt-compounding-based approach without surface modification of nanofillers, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 1593–1619. <https://doi.org/10.3390/ma3031593>.
- [73] S.B. De Moraes, R. Botan, L.M.F. Lona, Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar, *Quim. Nova*. 37 (2014) 18–21. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100004>.
- [74] R.C. Agrawal, G.P. Pandey, Solid polymer electrolytes: Materials designing and all-solid-state battery applications: An overview, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/223001>.
- [75] C. Lai, G.R. Li, Y.Y. Dou, X.P. Gao, Mesoporous polyaniline or polypyrrole/anatase TiO<sub>2</sub> nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 4567–4572. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.010>.
- [76] D.L. Chinaglia, G. Gozzi, R.A.M. Alfaro, R. Hessel, Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino (Impedance spectroscopy used in a teaching lab), *Rev. Bras. Ensino Física*. 30 (2008).
- [77] E.N.S. Muccillo, ESPECROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA E ATRITO INTERNO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE ZrO<sub>2</sub>:MgO, Universidade de São Paulo, 1993.
- [78] R.S. da Silva, Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas sinterizadas a laser, Universidade de São Paulo, 2006.
- [79] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy theory, experiment and applications, John Wiley & Sons, Inc., 2005. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.02.003>.
- [80] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Bio-Logic, 2013. <http://www.bio-logic.info/potentiostat-electrochemistry-ec-lab/apps-literature/eis-literature/hanbook-of-eis/>.
- [81] A.N. Papathanassiou, I. Sakellis, J. Grammatikakis, Universal frequency-dependent ac conductivity of conducting polymer networks, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 0–3. <https://doi.org/10.1063/1.2779255>.
- [82] L.F. Garay-Rodríguez, A.M. Huerta-Flores, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, Photocatalytic hydrogen evolution over the isostructural titanates: Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> and Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> modified with metal oxide nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2018) 2148–2159. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.004>.
- [83] S.H. Cho, R. Adhikari, S.H. Kim, T.H. Kim, S.W. Lee, Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanotubes, *J. Nanosci.*

- Nanotechnol. 15 (2015) 7391–7394. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10589>.
- [84] H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi, Ion exchange and dehydration of layered titanates, Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, J. Phys. Chem. 86 (1982) 5023–5026. <https://doi.org/10.1021/j100222a036>.
- [85] Q. Zhang, T. Zhang, Y. Wei, T. Zhai, H. Li, Removing structural water from sodium titanate anodes towards barrier-free ion diffusion for sodium ion batteries †, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 18691–18697. <https://doi.org/10.1039/c7ta05217k>.
- [86] Z. Zhang, J.B.M. Goodall, S. Brown, L. Karlsson, R.J.H. Clark, J.L. Hutchison, I.U. Rehman, J.A. Darr, Continuous hydrothermal synthesis of extensive 2D sodium titanate, R. Soc. Chem. 39 (2010) 711–714. <https://doi.org/10.1039/b915699b>.
- [87] M.C. Bernard, A.H.-L. Goff, S. Joiret, H. Arkoub, B. Saidani, Influence of the nature of substituent on the charge mechanisms in substituted polyanilines (SPANI, POMA) studied by Raman and optical spectroscopies, Electrochim. Acta. 50 (2005) 1615–1623. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.019>.
- [88] A. Marletta, S. De Fátima, E. Piovesan, K.R. Campos, H.S. Silva, D. Souza, M.L. Vega, M. Raposo, C.J.L. Constantino, R.A. Silva, O.N. Oliveira, A. Marletta, M. Raposo, Structure control of poly (p -phenylene vinylene) in layer-by-layer films by deposition on a charged poly (o -methoxyaniline) cushion, J. Appl. Phys. 144509 (2013) 1–8. <https://doi.org/10.1063/1.4798937>.
- [89] Y. Gao, Y. Masuda, W.S. Seo, H. Ohta, K. Koumoto, TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution, Ceram. Int. 30 (2004) 1365–1368. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.105>.
- [90] Y. Tan, F. Bai, D. Wang, Q. Peng, X. Wang, Y. Li, Template-free synthesis and characterization of single-phase voided poly(o-anisidine) and polyaniline colloidal spheres, Chem. Mater. 19 (2007) 5773–5778. <https://doi.org/10.1021/cm071296b>.
- [91] A. Mostafaei, A. Zolriasatein, Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods, Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 22 (2012) 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.07.002>.
- [92] F. Xu, R. Jamal, A. Ubul, W. Shao, T. Abdiryim, Characterization and electrochemical properties of poly(aniline-co-o-methoxyaniline)/multi-walled carbon nanotubes composites synthesized by solid-state method, Fibers Polym. 14 (2013) 8–15. <https://doi.org/10.1007/s12221-013-0008-8>.
- [93] M. Saidi, A. Chaouchi, S. D’Astorg, M. Rguiti, C. Courtois, Dielectric, ferroelectrics properties and impedance spectroscopy analysis of the [( Na 0.535 K 0.480 ) 0.966 Li 0.058 ]( Nb 0.90 Ta 0.10 ) O 3 -based lead-free ceramics, J. Adv. Dielectr. 05 (2015) 1550007. <https://doi.org/10.1142/S2010135X15500071>.