



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

PATRICIA MORENA SANCHEZ

**OBTENÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS DE
OXICARBETO DE SILÍCIO E BORO (SIBCO) E AVALIAÇÃO
DE SUAS POTENCIALIDADES ELETROQUÍMICAS**

PATRICIA MORENA SANCHEZ

**OBTENÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS DE
OXICARBETO DE SILÍCIO E BORO (SIBCO) E AVALIAÇÃO
DE SUAS POTENCIALIDADES ELETROQUÍMICAS**

Tese para obtenção do título de doutor do Curso de Doutorado Associado em Química da Universidade Estadual de Londrina / Universidade Estadual de Ponta Grossa / Universidade Estadual do Centro-Oeste.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mariana Gava Segatelli

Londrina
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Sanchez, Patricia .

Obtenção de Materiais Cerâmicos de Oxidocarbeto de Silício e Boro (SiBCO) e Avaliação de Suas Potencialidades Eletroquímicas / Patricia Sanchez. - Londrina, 2021.
158 f. : il.

Orientador: Mariana Gava Segatelli.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.
Inclui bibliografia.

1. polímeros - Tese. 2. cerâmicas - Tese. 3. propriedades eletroquímicas - Tese. 4. voltametria - Tese. I. Gava Segatelli, Mariana . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

PATRICIA MORENA SANCHEZ

**OBTENÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS DE
OXICARBETO DE SILÍCIO E BORO (SIBCO) E AVALIAÇÃO
DE SUAS POTENCIALIDADES ELETROQUÍMICAS**

Tese para obtenção do título de doutor do Curso de Doutorado Associado em Química da Universidade Estadual de Londrina / Universidade Estadual de Ponta Grossa / Universidade Estadual do Centro-Oeste.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mariana Gava Segatelli
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dr^a. Daniela Martins Fernandes de Oliveira
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof^a. Dr^a. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 05 de março de 2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me capacitar e dar forças para superar os obstáculos e sair vitoriosa.

Agradeço à minha orientadora Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli, por todo o conhecimento científico compartilhado, pela amizade cultivada desde a graduação. Além de ser um exemplo de profissional e ser humano.

Ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley por toda o conhecimento e experiência eletroanalítica partilhada, contribuindo sempre de forma prestativa e atenciosa, meu muito obrigada. A todos os professores que de alguma forma enriqueceram minha formação acadêmica, muitos foram fonte de exemplo e inspiração.

Aos professores Daniela, Emerson, Gizilene e Maria Josefa por aceitarem serem banca examinadora, pela atenção, carinho e disponibilidade para contribuições fundamentais ao trabalho.

A Universidade Estadual de Londrina, por ser berço de toda minha formação profissional.

Aos meus companheiras de grupo de pesquisa GMPC: Maria, Érica, Lívia, Gabriel, Mariana e Thalita, por serem fundamentais nesses anos, me amparando sempre que possível nas questões científicas.

A minha família, sempre presente em todas as minhas decisões e meu grande amigo Lao que foi fundamental para e

SANCHEZ, P. M. **Obtenção de Materiais Cerâmicos de Oxidocarbeto de Silício e Boro (SiBCO) e Avaliação de Suas Potencialidades Eletroquímicas**. 2021.158 f. Tese de doutorado Doutorado associado em Química (UEL-UEPG-UNICENTRO)– Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

RESUMO

Cerâmicas de oxidocarbeto de silício e boro (SiBCO) são mais estáveis termicamente se comparadas à SiCO. Além de antecipar e intensificar a cristalização da fase semicondutora de carbeto de silício (SiC), o boro anibe a formação de SiO₂ influenciando no aumento da grafitização da fase de carbono livre. A partir destas hipóteses, este trabalho descreve um estudo comparativo entre cerâmicas de oxidocarbeto de silício (SiOC) com e sem boro, em 3 diferentes composições, obtidas por pirólise de polímeros precursores e tratamento térmico com o intuito de avaliar seu desempenho como materiais eletródicos. Os precursores foram escolhidos por suas estruturas distintas: metiltrietoxissilano MTS, feniltrietoxissilano FTS e viniltrimetoxissilano VMS, puros e com boro em proporções B/Si 0,1 e 0,5 pelo método sol-gel. A pirólise foi realizada em atmosfera inerte em 1500°C por 1 e 3h. A estrutura molecular e estabilidade térmica dos polímeros precursores foram investigadas por Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica (TGA), respectivamente. A estrutura das cerâmicas de SiOC e SiBCO foi investigada por (FT-IR), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), espectroscopia Raman, difratometria de raios x (XRD) e fisiossorção de gás N₂ a 77K. O desempenho eletroquímico foi verificado por voltametria cíclica para detecção do antioxidante tercbutilhidroquinona (TBHQ), medidas de ângulo de contato para avaliar o grau de interação na interface eletrodo-solução, área eletroativa (Ae) e parâmetros cinéticos: coeficiente de transferência de carga (α) e constante de velocidade de transferência eletrônica (Ks). Os coeficientes de difusão (D₀) foram determinados por medidas cronoamperométricas. Os precursores apresentaram alto grau de reticulação visto pela degradação térmica referente à redistribuição das ligações Si-O e Si-C para formação de SiCO e SiBCO. O boro foi incorporado aos materiais SiBOC por meio de ligações estáveis de borosiloxano de acordo com o sistema cerâmico. Quantidades menores de boro incorporadas em algumas cerâmicas foram relacionadas à evaporação dos compostos durante a etapa de gelificação. Além disso, a adição de boro induziu o crescimento de cristalitos de SiC, tendo maior influência para cerâmicas que apresentam maior proporção de fração amorfa e menor quantidade de carbono residual. O tempo de recozimento influenciou ligeiramente na produção e evolução das fases SiC e C. Diferentes perfis cristalinos foram observados de acordo com o sistema cerâmico investigado. A cristalização de fase de SiC acentuada para cerâmicas derivadas de FTS, seguida por aquelas contendo VTMS e MTS, também confirmada por medições de XPS a partir de porcentagens de bandas atribuídas às ligações Si-C e Si-O, foi atribuída ao teor de carbono em cada precursor de polímero. Fases Csp² e Csp³ variaram amplamente de acordo com a química do precursor. Cerâmicas derivadas de FTS apresentaram desempenho eletroanalítico mais satisfatório que as demais cerâmicas, principalmente obtidas a 1500 °C, razão B/Si 0,5 com 3h de recozimento que destacou-se entre os demais devido aos seus elevados valores de corrente (Ia e Ic) além de apresentar um efeito catalítico no processo de reação da molécula TBHQ. Essas evidências demonstram que a presença de grupos orgânicos (R') com maiores teores de C, maior teor de B e tempo de recozimento mais longo tendem a favorecer a formação das fases condutoras e semicondutoras, fundamentais para as propriedades condutoras das cerâmicas de SiBOC.

Palavras-chave: oxidocarbeto de silício; SiBCO; cerâmica; voltametria cíclica.

SANCHEZ, P. M. **Obtaining Silicon Boron Oxycarbide Ceramic Materials (SiBCO) and Evaluating Their Electrochemical Potentials.** 2021. 158 p. Tese de doutorado Doutorado associado em Química (UEL-UEPG-UNICENTRO)– Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

ABSTRACT

Silicon and boron oxycarbide (SiBCO) ceramics are more thermally stable compared to SiCO. In addition to anticipating and intensifying the crystallization of the silicon carbide (SiC) semiconductor phase, boron inhibits the formation of SiO₂, influencing the increase in the graphitization of the free carbon phase. From these hypotheses, this work describes a comparative study of silicon oxycarbide ceramics (SiOC) with and without boron in different compositions obtained by pyrolysis of precursor polymers at heat treatment in order to evaluate their performance as electrode materials. The precursors, chosen for their distinct structures, were triethoxymethylsilane MTS, triethoxyphenylsilane PTS and trimethoxyvinylsilane VMS, pure and with boron in proportions B / Si 0.1 and 0.5 by the sol-gel method. The pyrolysis was carried out in an inert atmosphere at 1500 °C for 1 and 3h. The molecular structure and thermal stability of the precursor polymers were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. The structure of the SiOC and SiBCO ceramics was investigated by FT-IR, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and 77K N₂ gas physisorption. Electrochemical performance was verified by cyclic voltammetry to detect the tert-butylhydroquinone antioxidant (TBHQ), electroactive area (A_e) and contact angle measurements to assess the degree of interaction at the electrode-solution interface, kinetic parameters: anodic load transfer coefficients (α) and electronic transfer speed constant (K_s). The diffusion coefficients (D₀) were determined by chronoamperometric measurements. The precursors showed a high degree of cross-linking as seen by the thermal degradation related to the redistribution of Si-O and Si-C bonds to form SiCO and SiBCO. Boron was incorporated into the SiBOC materials by means of stable borosiloxane bonds according to the ceramic system. Smaller amounts of boron incorporated in some ceramics were related to the evaporation of boron compounds during a gelation step. Furthermore, the addition of boron induced the growth of SiC crystallites, having greater influence for ceramics that have a higher proportion of amorphous fraction and less residual carbon. The annealing time slightly influenced the production and evolution of the SiC and C phases. Different crystalline profiles were observed according to the investigated ceramic system. The sharp crystallization of SiC phase for PTS-derived ceramics, followed by those containing VTMS and MTS, also confirmed as designated XPS from percentages of bands attributed to Si-C and Si-O bonds, was attributed to the carbon content in each polymer precursor. Phases Csp² and Csp³ varied widely according to the chemistry of the precursor. Ceramics derived from dissipated PTS showed more satisfactory electroanalytical performance than the other ceramics, mainly induced at 1500 °C, B / Si 0.5 ratio with 3h of annealing that stood out among the others due to its high current values (I_a and I_c) in addition to having a catalytic effect on the reaction process of the TBHQ molecule. This evidence demonstrates that the presence of organic groups (R') with higher content of C, higher content of B and longer annealing time tend to favor the formation of conductive and semiconductor phases, which are fundamental for the conductive properties of SiBOC ceramics.

Keywords: Silicon oxycarbide; SiBCO; ceramic; cyclic voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura geral dos polissiloxanos formada de cadeia principal Si-O-Si, R' e R'' = H, metil, fenil, etil, vinil, etc.....	19
Figura 2 - Esquema de produção de oxycarbeto de silício (SiOC) por meio da pirólise de polissiloxanos	21
Figura 3 - Mecanismo de reações intra e inter-cadeias envolvidas no processo de termo-despolimerização de polissiloxanos lineares.	21
Figura 4 - Representação da inserção da ligação Si-H a grupos vinílicos e formação dos produtos α ou β	22
Figura 5 - Ciclo catalítico da reação de hidrossililação: mecanismos de Chalk-Harrod e Chalk-Harrod modificado	23
Figura 6 - Reação de reticulação radicalar para formação de polissiloxanos.	24
Figura 7 - Reação de hidrólise/condensação de misturas de cloro ou alcoxissilanos para obtenção de polissiloxanos.	26
Figura 8 - Reações de hidrólise do precursor levando à formação de ligações Si-OH (A) e condensação das espécies Si-OH (B), levando à formação de ligações -Si-O-Si- : transformação do precursor molecular em óxido inorgânico por meio do processo sol-gel.....	27
Figura 9 - Representação da hidrólise em meio ácido.	28
Figura 10 - Representação da hidrólise em meio básico.....	29
Figura 11 - Etapas envolvidas e respectivas transformações estruturais na obtenção de materiais cerâmicos de SiOC.....	30
Figura 12 - Formação de ligações boro-oxigênio-silício através de transacetilação (A) ou transesterificação (B).	35
Figura 13 - Representação da hidrólise controlada para conversão em sólidos viscoelásticos: remoção dos grupos hidroxila impossibilita a ligação de hidrogênio, tornando os polímeros mais viscosos.....	36
Figura 14 - Formação de polímeros de borracha de borossiloxano em polissiloxanos lineares: redução da viscosidade intrínseca do polímero com número de ligações B-O-Si.	37
Figura 15 - Reação geral para formação de polímeros derivados de SiBOC.	38
Figura 16 - Esquema da síntese de oligômeros de borossiloxano.....	40
Figura 17 - Carbono vítreo reticulado (A) e eletrodo de carbono vítreo (B).	46

Figura 18 - Estrutura química do antioxidante terc-butil hidroquinona (TBHQ).....	48
Figura 19 - Reação química entre os alcoxissiloxanos e ácido bórico, seguida da reação de hidrólise para obtenção dos polímeros precursores (‘), respectivamente. A) derivados de MTS, B) derivados de FTS e C) derivados de VMS.....	52
Figura 20 - Esquema de cela eletroquímica utilizada nos experimentos. Eletrodo de Trabalho (Pasta Cerâmica Nujol 70:30); Contra eletrodo de Fio de Platina; Eletrodo de Referência (Ag/AgCl 3,0 mol L-1)	59
Figura 21 - Eletrodo de trabalho obtido por meio de pasta cerâmica e Nujol na proporção 70:30 em massa.....	60
Figura 22 - Fotos dos precursores poliméricos derivados do alcoxissilano MTS, obtidos sem adição de boro (A) e nas razões atômicas B/Si = 0,1 (B) e B/Si = 0,5 (C).	63
Figura 23 - Fotos dos precursores poliméricos derivados do alcoxissilano FTS, obtidos sem adição de boro (A) e nas razões atômicas B/Si = 0,1 (B) e B/Si = 0,5 (C).	64
Figura 24 - Fotos dos precursores poliméricos derivados do alcoxissilano VMS, obtidos sem adição de boro (A) e nas razões atômicas B/Si = 0,1 (B) e B/Si = 0,5 (C).	65
Figura 25 - Curvas TG (a) e DTG (b) dos polímeros derivados do precursor MTS obtidos sem adição de boro (MTS 0) e nas proporções B/Si 0,1 e 0,5 (MTS 0,1 e MTS 0,5). Velocidade de aquecimento 10°C min-1, fluxo de N2 a 20 mL min-1, ~14mg de amostra.....	67
Figura 26 - Curvas TG (a) e DTG (b) do polímero derivado do precursor FTS obtidos sem adição de boro (FTS 0) e nas proporções B/Si 0,1 e 0,5 (FTS 0,1 e FTS 0,5). Velocidade de aquecimento 10°C min-1, fluxo de N2 a 20 mL min-1, ~14mg de amostra.	69
Figura 27 - Curvas TG (a) e DTG (b) do polímero derivado do precursor VMS obtidos sem adição de boro (VMS 0) e nas proporções B/Si 0,1 e 0,5 (VMS 0,1 e VMS 0,5). Velocidade de aquecimento 10°C min-1, fluxo de N2 a 20 mL min-1, ~14mg de amostra.....	70
Figura 28 - Espectros FT-IR dos precursores poliméricos derivados do alcoxissilano MTS, obtidos sem adição de boro (MTS 0) e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5, MTS 0,1 e MTS 0,5 respectivamente.	71

Figura 29 - Espectros FT-IR dos precursores poliméricos derivados do alcoxissilano FTS, obtidos sem adição de boro (FTS 0) e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5.....	72
Figura 30 - Espectros FT-IR dos precursores poliméricos derivados do alcoxissilano VMS obtido sem adição de boro (VMS 0) e nas proporções B/Si 0,1 e 0,5.	73
Figura 31 - Fotos de todas as cerâmicas derivadas de MTS (CMTS) sem adição de boro (0) e nas proporções B/Si = 0,1 e 0,5, obtidas a 1500 °C por 1 e 3h.	76
Figura 32 - Fotos de todas as cerâmicas derivadas de FTS (CFTS) sem adição de boro (0) e nas proporções B/Si 0,1 e 0,5, obtidas a 1500 °C por 1 e 3h.	77
Figura 33 - Fotos de todas as cerâmicas derivadas de VMS (CVMS) sem adição de boro (0) e nas proporções B/Si 0,1 e 0,5, obtidas a 1500 °C por 1h e 3h.	78
Figura 34 - Espectros FT-IR das cerâmicas SiCO e SiBCO obtidas por pirólise a 1500 °C durante 1h (a) e 3h (b), derivadas de MTS, sem boro e nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5.....	79
Figura 35 - Espectros FT-IR das cerâmicas SiCO e SiBCO obtidas por pirólise a 1500 °C durante 1h (a) e 3 h (b), derivadas de FTS, sem boro e nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5.....	79
Figura 36 - Espectros FT-IR das cerâmicas SiCO e SiBCO obtidas por pirólise a 1500 °C durante 1h (a) e 3 h (b), derivadas de VMS, sem boro, nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5.....	81
Figura 37 - Espectros de XPS de cerâmicas CMTS, CFTS e CVMS obtidos por pirólise a 1500 oC durante 1 h com razões atômicas B / Si de 0, 0,1 e 0,5 (a, c e e) e após recozimento de 3 h (b, d e f).....	83
Figura 38 - Espectros XPS deconvoluídos da amostra CFTS0 1h para elementos O1s, C1s e Si2p para ilustrar as diferentes espécies químicas presentes nas cerâmicas preparadas.	84
Figura 39 - Espectros XPS deconvoluídos da amostra CFTS0.1_1h para os elementos B1s, O1s, C1s e Si2p para ilustrar as diferentes espécies químicas presentes nas cerâmicas preparadas	85
Figura 40 - Difrátogramas de raios X dos materiais derivados de MTS obtidos por pirólise a 1500oC, durante (a)1h e (b)3h: CMTS sem boro e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5. Radiação CuK α λ =1,54060 Å, 40kV, 30 mA, passo angular 0,05o, passo de tempo 15s.....	90

- Figura 41** - Difractogramas de raios X dos materiais derivados de FTS obtidos por pirólise a 1500 oC, durante (a)1h e (b)3h, CFTS sem boro e nas razões atômicas B/Si=0; 0,1 e 0,5. Radiação CuK α λ =1,54060 Å, 40kV, 30 mA, passo angular 0,05o, passo de tempo 15s..... 90
- Figura 42** - Difractogramas de raios X dos materiais derivados de VMS obtidos por pirólise a 1500 °C, durante (a)1h e (b)3h, CVMS sem boro e nas razões atômicas B/Si=0; 0,1 e 0,5. Radiação CuK α λ =1,54060 Å, 40kV, 30 mA, passo angular 0,05o, passo de tempo 15s..... 91
- Figura 43** - Espectros Raman das cerâmicas obtidas a 1500 °C a partir de MTS, sem boro (0), B/Si=0,1 e 0,5; (a) 1h e (b) 3h (laser de excitação 532 nm, amostra em pó). 97
- Figura 44** - Espectros Raman das cerâmicas obtidas a 1500 °C a partir de FTS, sem boro (0), B/Si=0,1 e 0,5; (a) 1h e (b) 3h (laser de excitação 532 nm, amostra em pó). 99
- Figura 45** - Espectros Raman das cerâmicas obtidas a 1500 °C a partir de VMS, sem boro (0), B/Si=0,1 e 0,5; (a) 1h e (b) 3h (laser de excitação 532 nm, amostra em pó). 100
- Figura 46** - Isotermas de adsorção e dessorção de N2 das cerâmicas derivadas de FTS obtidas a 1500 oC em 1 e 3h, CFTS sem boro e nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5. Degaseificação: 350°C, 4h; 77,3K, área transversal molecular 0,162 nm². 104
- Figura 47** - Isotermas de adsorção e dessorção de N2 obtidas a partir das cerâmicas derivadas de VMS obtidas a 1500oC por 1 e 3h, CVMS sem boro e nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5. Degaseificação: 350°C, 4h; 77,3K, área transversal molecular 0,162 nm². 106
- Figura 48** - Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodos de pasta cerâmica:Nujol, na proporção 70:30 (% m/m), preparada com CMTS para análise de TBHQ, a) sem boro e b) razão B/Si = 0,5 a 1500 °C por 3h. Condições: eletrólito de suporte tampão TrisHCl 0,05 molL⁻¹ (pH 7,0), 50 mVs⁻¹, TBHQ 0,1 mmol L⁻¹, 3° ciclo 109
- Figura 49** - Voltamogramas cíclicos para análise de TBHQ (0,1 mmol L⁻¹) obtidos com eletrodos de pasta das cerâmicas:Nujol, na proporção 70:30 (% m/m), para CFTS (a) CFTS após tratamento com HF (b) e eletrodo de

	carbono vítreo (CV). Condições: eletrólito de suporte tampão trisHCl 0,05 molL ⁻¹ (pH 7,0), 50 mVs ⁻¹ , 3° ciclo.	110
Figura 50	- Voltamogramas cíclicos para análise de TBHQ (0,1 mmol L ⁻¹) obtidos com eletrodos de pasta de cerâmica:Nujol na proporção 70:30 (% m/m), para CVMS sem tratamento com HF e eletrodo de carbono vítreo (CV). Condições: eletrólito de suporte tampão trisHCl 0,05 molL ⁻¹ (pH 7,0), 50 mVs ⁻¹ , 3° ciclo.....	112
Figura 51	- Difratoogramas de raios X dos materiais derivados de FTS obtidos por pirólise a 1500°C, durante (a)1h e (b)3h: CFTS sem boro e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5 após tratamento químico com HF. Radiação CuK α λ =1,54060 Å, 40kV, 30 mA, passo angular 0,05°, passo de tempo 15s.	113
Figura 52	- Difratoogramas de raios X dos materiais derivados de FTS obtidos por pirólise a 1500 °C, durante (a)1h e (b)3h: CVMS sem boro e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5 após tratamento químico com HF. Radiação CuK α λ =1,54060 Å, 40kV, 30 mA, passo angular 0,05°, passo de tempo 15s.	115
Figura 53	- Espectros Raman das cerâmicas obtidas a 1500 °C a partir de FTS, sem boro (0), B/Si=0,1 e 0,5; (a) 1h e (b) 3h após tratamento após HF (laser de excitação 532 nm, amostra em pó).	117
Figura 54	- Espectros Raman das cerâmicas obtidas a 1500 °C a partir de VMS após tratamento com HF, sem boro (0), B/Si=0,1 e 0,5; (a) 1h e (b) 3h (laser de excitação 532 nm, amostra em pó).	118
Figura 55	- Fotos da gota de solução aquosa de tampão TBHQ na superfície dos eletrodos de cerâmicas de SiOC derivadas de FTS e VMS, obtidas a 1500 oC por 1 e 3h de recozimento.	120
Figura 56	- Relação Log[Ipa] versus Log[v] (a) e Voltamogramas cíclicos (b) obtidos variando a velocidade de varredura para o eletrodo de pasta cerâmica derivadas de FTS, obtidas a 1500oC por 1h, sem adição de boro (CFTS 0 1h).	122
Figura 57	- Relação Ipa versus v ^{1/2} para o eletrodo de pasta cerâmica derivadas de FTS, obtida a 1500oC por 1h, sem adição de boro (CFTS 0 1h).	123

Figura 58 - Cronoamperogramas obtidos para a pasta cerâmica contendo a amostra CFTS 0 1h na presença de TBHQ (0,1 mmol L ⁻¹), eletrólito de suporte tampão tris HCl 0,05 mol L ⁻¹ (pH 7,0).....	123
Figura 59 - Relação linear de I versus t ^{-1/2} para o eletrodo de pasta cerâmica contendo a amostra CFTS 0 1h, obtida a partir do respectivo cronoamperograma.....	124
Figura 60 - Relação linear dos potenciais de corrente de pico (E) em função do logaritmo da velocidade de varredura (log v) e voltamograma cíclico (b) obtidos variando a velocidade de varredura para o eletrodo de pasta cerâmica derivadas de FTS, obtidas a 1500 oC por 1h, sem adição de boro (CFTS 0 1h).	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Código dos materiais poliméricos, de acordo com o tipo de alcoxissilano de partida, razão B/Si e tempo empregados no processo de pirólise.....	53
Tabela 2 - Codificação das cerâmicas, obtidas de acordo com o tipo de polímero precursor, razão B/Si e tempo empregados no processo de pirólise	54
Tabela 3 - Código das cerâmicas submetidas ao tratamento com solução aquosa de HF 20% (v/v), de acordo com o tipo de polímero precursor, razão B/Si e tempo empregados no processo de pirólise	55
Tabela 4 - Tempos de reação e gelificação para cada precursor pré-cerâmico preparado e aparências macroscópicas correspondentes após a reação de polimerização pelo método sol-gel	63
Tabela 5 - Perda de massa (mg) de acordo com cada cerâmica pirolisada a 1500 °C durante 1e 3h	75
Tabela 6 - Porcentagens para C_{sp^2} , C_{sp^3} e Clivre, juntamente com ligações Si-C e Si-O e diferentes unidades trigonais de boro, obtidas a partir da integração dos picos C_{1s} desconvoluídos, Si_{2p} e B_{1s} , para cerâmicas CMTS, CFTS e CVMS com e sem boro pirolisado a 1500 oC por recozimento de 1 e 3 h.....	86
Tabela 7 - Percentual total de carbono, oxigênio, silício e boro, obtido a partir da integração dos picos deconvoluídos C_{1s} , O_{1s} , Si_{2p} e B_{1s} , para cerâmicas CMTS, CFTS e CVMS com e sem boro pirolisado a 1500 oC por recozimento de 1 e 3 h	87
Tabela 8 - Valores médios de tamanhos de cristalito de SiC (t) estimados a partir da análise da linha de alargamento, de acordo com a equação de Scherrer no pico de difração a $35,5^\circ (2\theta)$ para cerâmicas CMTS, CFTS e CVMS com e sem pirólise de boro a 1500 oC por 1 e 3 h de recozimento isotérmico	92
Tabela 9 - Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman como posições das bandas D e G e respectivas lagura à meia altura (WD e WG), razão $I(D)/I(G)$, razão $I(2D)/I(G)$ e L_a , para todas as cerâmicas derivadas de MTS.....	97

Tabela 10 - Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman como posições das bandas D e G e respectivas largura a meia altura (W_D e W_G), razão $I(D)/I(G)$, razão $I(2D)/I(G)$ e L_a , para as todas cerâmicas derivadas de FTS.....	99
Tabela 11 - Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman como posições das bandas D e G e respectivas largura a meia altura (W_D e W_G), razão $I(D)/I(G)$ razão $I(2D)/I(G)$ e L_a , para as todas cerâmicas derivadas de VMS	101
Tabela 12 - Dados texturais de área específica (AS), volume (V) e diâmetro médio de poros (D) obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N dos materiais cerâmicos derivados de MTS a 1500°C por 1 e 3h, sem boro e nas razões atômicas B/Si 0,5	102
Tabela 13 - Dados texturais de área específica (AS), volume (V) e diâmetro médio de poros (D), obtidos das isotermas de adsorção e dessorção de N dos materiais cerâmicos derivados de FTS a 1500 oC por 1 e 3h, CFTS sem boro e nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5	105
Tabela 14 - Dados texturais de área superficial específica (AS), volume (V) e diâm. médio de poros (D) obtidos das isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos materiais cerâmicos derivados de VMS a 1500°C por 1 e 3h, cerâmica pura e nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5	107
Tabela 15 - Potenciais de picos catódico (E_c) e anódico (E_a), intensidade de picos anódico (I_a) e catódico (I_c) para os eletrodos comercial de carbono vítreo (CV) e os de pasta preparados com as cerâmicas CFTS.....	111
Tabela 16 - Potenciais de picos catódico (E_c) e anódico (E_a), intensidade de picos anódico (I_a) e catódico (I_c) para os eletrodos comercial de carbono vítreo (CV) e os de pasta preparados com as cerâmicas CFTS com tratamento com HF.....	111
Tabela 17 - Potenciais de picos catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}), variação de potencial ($\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$) e intensidade de picos anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) para os eletrodos comercial (CV) e os de pasta preparados com as cerâmicas derivadas de VMS sem HF.....	112
Tabela 18 - Tamanho médio de cristalitos β -SiC para as cerâmicas derivadas de FTS após tratamento químico com HF, a 1500 °C durante 1 e 3 h: CMTS sem boro e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5.....	114

Tabela 19 - Tamanho médio de cristalitos β -SiC para as cerâmicas derivadas de VMS após tratamento químico com HF, a 1500 °C durante 1 e 3 h: CVMS sem boro e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5	116
Tabela 20 - Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman como posições das bandas D e G e respectivas largura à meia altura (WD e WG), razão I(D)/I(G), razão I(2D)/I(G) e La, para todas as cerâmicas derivadas de FTS após tratamento com HF.....	117
Tabela 21 - Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman como posições das bandas D e G e respectivas largura a meia altura (WD e WG), razão I(D)/I(G) razão I(2D)/I(G) e La, para as todas cerâmicas derivadas de VMS após tratamento com HF.....	119
Tabela 22 - Valores de área eletroativa e coeficiente de difusão para os eletrodos de trabalho contendo as cerâmicas CFTS	125
Tabela 23 - Coeficiente de transferência de carga (α) e constante de velocidade de transferência eletrônica (Ks) para os eletrodos de pasta preparados com os compósitos cerâmicos e carbono vítreo	128

LISTA DE ABREVIATURAS

B ₄ C	Carbeto de Boro
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BC _y O _{3-y}	Oxicarbeto de Boro
C _{grafite}	Carbono grafite
CMTS	Cerâmicas derivadas de Metiltrietóxissilano
CFTS	Cerâmicas derivadas de Feniltrietóxissilano
CVMS	Cerâmicas derivadas de Viniltrimetóxissilano
DRX	Difratometria de Raios X
FT-IR	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier
FTS	Feniltrietoxissilano
FTS 0	Polissiloxano derivado de Feniiltrietoxissilano sem boro
FTS 0,1	Polissiloxano derivado de Feniiltrietoxissilano com B/Si= 0,1
FTS 0,5	Polissiloxano derivado de Feniiltrietoxissilano com B/Si= 0,5
CFTS 0 1h	Cerâmica derivada de Feniiltrietoxissilano sem boro com isoterma de 1h.
CFTS 0 3h	Cerâmica derivada de Feniltrietoxissilano sem boro com isoterma de 3h.
CFTS0,1 1h	Cerâmica derivada de Feniltrietoxissilano, B/Si= 0,1 e isoterma de 1h.
CFTS0,1 3h	Cerâmica derivada de Feniltrietoxissilano, B/Si= 0,1 e isoterma de 3h.
CFTS 0,51h	Cerâmica derivada de Feniltrietoxissilano, B/Si= 0,5 e isoterma de 1h.
CFTS 0,53h	Cerâmica derivada de Feniltrietoxissilano, B/Si= 0,5 e isoterma de 1h.
H ₃ BO ₃	Ácido Bórico
HCl	Ácido Clorídrico
Ks	Constante de velocidade de transferência eletrônica
MTS	Metiltrietoxissilano
MTS 0	Polissiloxano derivado de Metiltrietoxissilano sem boro
MTS 0,1	Polissiloxano derivado de Metiltrietoxissilano com B/Si= 0,1
MTS 0,5	Polissiloxano derivado de Metiltrietoxissilano com B/Si= 0,5
CMTS 0 1h	Cerâmica derivada de Metiltrietoxissilano sem boro e isoterma de 1h.
CMTS 0 3h	Cerâmica derivada de Metiltrietoxissilano sem boro e isoterma de 3h.
CMTS0,1 1h	Cerâmica derivada de Metiltrietoxissilano com B/Si= 0,1 e isoterma de 1h.

CMTS0,1 3h	Cerâmica derivada de Metiltrietoxissilano com B/Si= 0,1 e isoterma de 3h.
CMTS0,5 1h	Cerâmica derivada de Metiltrietoxissilano com B/Si= 0,5 e isoterma de 1h.
CMTS0,5 3h	Cerâmica derivada de Metiltrietoxissilano com B/Si= 0,5 e isoterma de 3h.
NH ₄ OH	Hidróxido de Amônia
PDC	Polímeros Derivados de Cerâmicas
Si	Silício
SiBCO	Oxicarbeto de Silício e Boro
SiC _x O _{4-x}	Oxicarbeto de Silício
SiC	Carbeto de Silício
SN ₂	Substituição nucleofílica bimolecular
SiO _{2(c)}	Sílica Cristobalita
TBHQ	Terc-butil hidroquinona
VMS	Viniltrimetoxissilano
VMS 0	Polissiloxano derivado de Viniltrimetóxisilano sem boro
VMS 0,1	Polissiloxano derivado de Viniltrimetóxisilano com B/Si= 0,1
VMS 0,5	Polissiloxano derivado de Viniltrimetóxisilano com B/Si= 0,5
CVMS 0 1h	Cerâmica derivada de Viniltrimetóxisilano sem boro e isoterma de 1h.
CVMS 0 3h	Cerâmica derivada de Viniltrimetóxisilano sem boro e isoterma de 3h.
CVMS 0,1 1h	Cerâmica derivada de Viniltrimetóxisilano com B/Si= 0,1 e isoterma de 1h.
CVMS 0,1 3h	Cerâmica derivada de Viniltrimetóxisilano com B/Si= 0,1 e isoterma de 3h.
CVMS 0,5 1h	Cerâmica derivada de Viniltrimetóxisilano com B/Si= 0,5 e isoterma de 1h.
CVMS 0,5 3h	Cerâmica derivada de Viniltrimetóxisilano com B/Si= 0,5 e isoterma de 3h.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	PIRÓLISE DE POLÍMEROS PRECURSORES	17
2.2	POLISSILOXANOS COMO PRECURSORES DE OXICARBETO DE SILÍCIO (SiCO).....	18
2.3	MÉTODO SOL-GEL	25
2.4	CONVERSÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS DE SILÍCIO A CERÂMICAS DE SiOC	30
2.5	A IMPORTÂNCIA DO BORO NA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO E BORO (SiBCO).....	35
2.6	TRATAMENTO QUÍMICO EMPREGANDO SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO FLUORÍDRICO.....	43
2.7	FASES CARBONÁCEAS COMO MATERIAL ELETRÓDICO.....	45
2.7.1	Carbono Vítreo.....	46
2.7.2	Carbeto de Silício.....	46
2.8	APLICAÇÕES DE TERC-BUTIL HIDROQUININONA (TBHQ) NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS.....	47
3	OBJETIVOS	50
3.1	OBJETIVO GERAL	50
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	50
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
4.1	SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES DE POLIBOROSSILOXANOS.....	51
4.2	OBTENÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS BASEADOS EM OXICARBETO DE SILÍCIO E BORO (SiBCO) E OXICARBETO DE SILÍCIO (SiCO)	53
4.3	TRATAMENTO QUÍMICO COM SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO FLUORÍDRICO (HF) 20% v/v	55
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	56
4.4.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	56
4.4.2	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	57
4.4.3	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	57

4.4.4	Difratometria de Raios X (XRD).....	57
4.4.5	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	58
4.4.6	Fisiossorção de Gás Nitrogênio a 77K.....	58
4.4.7	Determinação Voltamétrica de Terc-butil Hidroquinona (TBHQ) Utilizando Cerâmicas de SiBO e SiCO Como Materiais Eletródicos	59
4.4.7.1	Preparo dos eletrodos de trabalho e procedimento eletroanalítico	59
4.4.7.2	Determinação de área eletroativa e coeficiente difusional dos eletrodos de pasta	61
4.4.7.3	Determinação de parâmetros cinéticos	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES A PARTIR DOS ALCOXISSILANOS MTS, FTS E VMS	62
5.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DOS POLISSILOXANOS BASEADOS EM LIGAÇÕES SILOXANO E BOROSSILOXANO.....	67
5.2.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	67
5.2.2	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	71
5.3	CONVERSÃO TÉRMICA DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS A CERÂMICAS DE SiBCO E SiCO.....	74
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS SiBCO E SiCO	78
5.4.1	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	78
5.4.2	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	82
5.4.3	Difratometria de Raios X (XRD).....	89
5.4.4	Espectroscopia Raman	94
5.4.5	Adsorção e Dessorção de Gás Nitrogênio a 77K.....	101
5.5	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DE TERC – BUTIL HIDROQUINONA (TBHQ) NAS CERÂMICAS SiBCO E SiCO.....	108
5.5.1	Molhabilidade da Superfície dos Eletrodos de Pasta Cerâmica.....	119
5.5.2	Determinação da Área Eletroativa e do Coeficiente de Difusão	121
5.5.3	Determinação dos Parâmetros Cinéticos.....	126
5.5.4	Dependência Estrutural no Desempenho Voltamétrico das Cerâmicas.....	129

6	CONCLUSÃO	130
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
	ANEXOS	145

1 INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos de oxycarbeto de silício (SiCO) obtidos por pirólise de precursores organossiloxanos tem atraído atenção de pesquisadores devido à relativa simplicidade para obtenção. Além disso, apresentam uma combinação única de propriedades químicas, físicas e elétricas, como resistência mecânica e à oxidação, estabilidade térmica e baixa densidade, permeabilidade controlada, proporcionando ampla variedade de aplicações, como fibras cerâmicas, isolantes térmicos resistentes à altas temperaturas, revestimentos resistentes ao desgaste, separação, armazenamento de gases, entre outras [1].

Polissiloxanos ou siliconas, classe de polímeros de silício utilizada para a obtenção de cerâmicas de SiOC por pirólise de polímeros precursores, são materiais fáceis para manuseio e processos, pois além de serem estáveis termicamente, possuem propriedades elétricas e hidrofóbicas, baixa tensão superficial e baixa temperatura de transição vítrea. Na indústria, aplicam-se como membranas, isolantes elétricos, adesivos, anti-espumantes, etc [2, 3]. A composição química do precursor e condições de tratamento térmico influenciam diretamente a formação da matriz cerâmica de SiCO, basicamente composta por SiO_4 , SiO_3C , $\text{SiO}_2\text{C}_2/\text{SiOC}_3$ ou SiC_4 . Assim como a fase de C_{livre} que se origina da decomposição incompleta dos grupos laterais da cadeia do precursor polimérico [4]

Polissiloxanos vêm ganhando espaço e atenção nas pesquisas atuais como precursores de cerâmicas de oxycarbeto de silício, já que obtêm-se de forma simples e econômica por meio do processo sol-gel [5]. Tal qual, precursores contendo boro, também vêm sendo investigados pelo fato de que as cerâmicas de oxycarbeto de silício e boro (SiBCO) são termicamente mais estáveis se comparadas à SiCO. Além de antecipar e intensificar a cristalização da fase semicondutora de carbeto de silício (SiC), o boro atua inibindo a formação de SiO_2 e influencia, ainda, no aumento da grafitização da fase de carbono livre. A incorporação

de boro na cerâmica também aumenta a energia interna do sistema devido a formação de unidades trigonais de BC_yO_{3y} . Este atua inibindo a oxidação do carbono, o que impede a dessorção de CO e CO_2 e redistribuição dos elétrons π [6 -9].

O Processo Sol-Gel surgiu nas últimas décadas como um novo método químico para síntese de precursores, por apresentar potencial para produção de cerâmicas mais homogêneas, controle de impurezas, com propriedades desejadas e desempenho superiores a métodos convencionais [10, 11]. Apresenta como vantagens boa homogeneidade química, baixa temperatura do processo, variando na faixa de 25 a 100 °C e capacidade de incorporação de outros elementos químicos [12, 13]. Obtêm-se partículas, fibras, filmes finos ou pós, com tamanhos controlados, sempre em função das propriedades reológicas dos precursores (sol e gel) [14].

Diante das características apresentadas para produção de cerâmicas de oxicarbeto de silício por processo sol-gel, estas foram avaliadas como ânodos para baterias de íons lítio, supercapacitores e sensores eletroquímicos como uma alternativa para eletrodos convencionais de carbono [15 – 19]. Este potencial deve-se à presença das fases SiC e carbono grafite, formadas na matriz cerâmica. Porém, os domínios isolantes de SiO_2 formados dificultam o comportamento elétrico. Logo, o tratamento químico destas cerâmicas com solução aquosa de ácido fluorídrico (HF) remove os sítios de caráter isolante expondo as fases condutoras e semicondutoras na matriz cerâmica [9, 18,20,21].

De acordo com o exposto, neste trabalho foram obtidos, através do processo sol-gel, três polissiloxanos distintos: MTS, FTS e VMS, puros e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5. As respectivas cerâmicas foram obtidas CMTS, CFTS e CVMS a 1500 °C em duas diferentes isotermas de 1 e 3 horas. De acordo com as caracterizações, as cerâmicas foram selecionadas e submetidas ao tratamento químico com solução aquosa de HF 20% (v/v) por 6 horas. Assim, avaliou-se a correlação entre o tipo de precursor na microestrutura cerâmica, as

razões atômicas B/Si e o tempo de tratamento térmico a 1500 °C. O comportamento eletroquímico desses materiais foi avaliado antes e após o tratamento químico e os resultados obtidos foram comparados com o eletrodo convencional de **carbono vítreo** para detecção de terc-butil hidroquinona (TBHQ).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PIRÓLISE DE POLÍMEROS PRECURSORES

O desenvolvimento e a manufatura de materiais cerâmicos têm sido considerados importantes contribuições da área química à pesquisa, tanto no que se refere à síntese de novas cerâmicas, quanto ao desenvolvimento de novas rotas de processamento destes materiais [22].

O interesse em cerâmicas derivadas de polímeros (PDCs, do inglês “Polymer Derived Ceramics”), normalmente à base de silício (Si), se deve à facilidade e versatilidade de obtenção destes materiais, além das vantagens que o processo de pirólise, utilizado para produção dos mesmos, oferece em relação ao método convencional [23].

O método convencional de elaboração de cerâmicas envolve reações no estado sólido em altas temperaturas (>2400 °C), gerando produtos na forma de pó com partículas grandes e com pouca homogeneidade química [22]. Por isso, alguns métodos químicos alternativos como a deposição química de vapor, o processo sol-gel e posterior pirólise de polímeros, vem sendo empregados com sucesso na síntese de cerâmicas por permitir o uso de temperaturas mais brandas de processamento, versatilidade de conformação, além da ampla possibilidade de propriedades e microestruturas, o que proporciona a manufatura de cerâmicas em diferentes formatos como fibras, revestimentos e compósitos cerâmicos [24, 25].

Os materiais cerâmicos de alto desempenho, conhecidos também como cerâmicas avançadas ou cerâmicas estruturais como, carbetos de silício (SiC) e nitreto de silício (Si₃N₄), apresentam grande importância tecnológica. Tais materiais são empregados em ampla variedade de aplicações, principalmente naquelas em que requisitos como resistência à corrosão, ao desgaste e ao calor são fundamentais. Exemplos destas aplicações são encontrados

em fornos refratários metalúrgicos, componentes de motores automotivos e de foguetes, implantes ósseos e dentários e ferramentas para corte de alta velocidade [26].

A obtenção de monólitos cerâmicos densos por pirólise de polímeros é considerada um grande desafio em razão da diferença de densidade entre o precursor polimérico ($1-1,2 \text{ g cm}^{-3}$) e a fase cerâmica ($2-3 \text{ g cm}^{-3}$), que pode causar uma retração volumétrica de até 70%, levando à formação de porosidade e trincas no material cerâmico pirolisado. No entanto, quando o polímero é carregado com cargas na forma de pó numa concentração entre 30 a 50% em massa, a obtenção de peças monolíticas com maiores volumes é facilitada [27].

Recentemente, estudos nesta área têm chamado a atenção dos pesquisadores. Isto deve-se à características como estabilidade térmica, baixa taxa de deformação e tensão superficial, resistência à oxidação, constante dielétrica baixa, condutividade elétrica e propriedade hidrofóbica que conferem às cerâmicas derivadas de polímeros (PDCs) propriedades mecânicas, térmicas e químicas peculiares [28 – 32].

Entre os polímeros de silício disponíveis, os polissiloxanos têm se destacado e sido foco em pesquisas, principalmente no que se refere ao emprego como precursores para a obtenção de cerâmicas de SiCO, pelo processo de pirólise.

2.2 POLISSILOXANOS COMO PRECURSORES DE OXICARBETO DE SILÍCIO (SiCO)

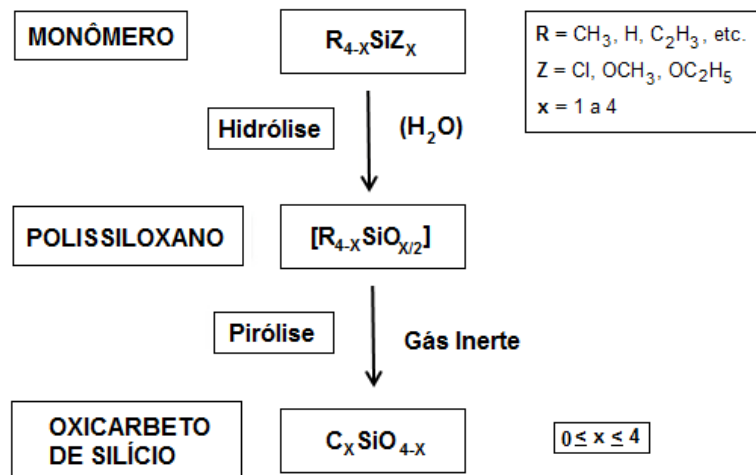
Em meados da década de 1970, Yajima et al. (1975), pioneiros na área, estudaram o uso do método de obtenção de cerâmicas a partir da pirólise de precursores poliméricos, utilizando polissiloxanos para obtenção de fibras de carbeto de silício (SiC) [33, 34]. Desde então esta técnica tem sido bastante utilizada e aperfeiçoada, a fim de se obter materiais cerâmicos com diferentes composições e microestruturas, que apresentem propriedades elétricas, óticas e magnéticas cada vez mais aprimoradas [1, 35, 36].

atribuída às siliconas se deve a maior energia de ligação Si-O (450 kJ mol^{-1}) em relação à ligação C-C (348 kJ mol^{-1}) que ocorre na cadeia principal de polímeros orgânicos [42]. Assim, a degradação térmica da cadeia principal de polímeros orgânicos tem início em cerca de 150-200 °C, enquanto que polissiloxanos são termicamente estáveis até 350-400 °C, em atmosfera inerte.

Estes materiais poliméricos dividem-se em classes de acordo com a massa molar e estrutura química. São elas: siliconas viscosas (baixa massa molar $\sim 40.000 \text{ g/mol}$) que, quando reticuladas, obtêm-se borrachas (elastômeros- 100.000 e 300.000 g/mol) e resinas (estrutura tridimensional de alta massa molar, até $1.000.000 \text{ g/mol}$). Na indústria são utilizados como selantes, isolantes elétricos, adesivos, óleos termicamente resistentes, membranas de permeação, agentes anti-espumantes, entre outras [3, 42].

De acordo com Schiavon (2002) [43], diferente dos polissilazanos e policarbossilanos que, por serem livres de oxigênio, são empregados especificamente na produção de matrizes baseadas no sistema Si-C-N ou Si-C, respectivamente, os polissiloxanos são de especial interesse para a indústria, pois proporcionam uma rota fácil e de baixo custo na formação de matrizes no sistema Si-O-C [27, 44], conforme demonstrado na Figura 2.

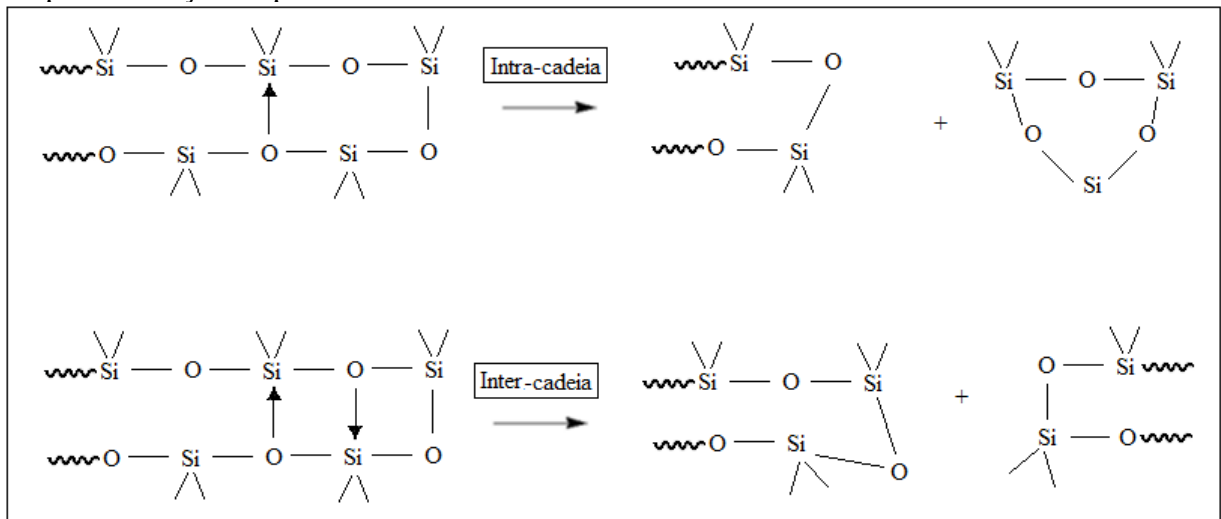
Figura 2 - Esquema de produção de oxicarbeto de silício (SiOC) por meio da pirólise de polissiloxanos



Fonte: Adaptado da referência [22]

A etapa de reticulação (cura ou vulcanização) é de suma importância, pois minimiza a eliminação de moléculas de baixa massa molar, geralmente voláteis e reduz a formação de trincas ou contração do material [40]. Além disso, a cura evita reações de termodespolimerização intra e inter-cadeias que podem ocorrer durante a pirólise, sobretudo em polímeros de cadeia linear [45], conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Mecanismo de reações intra e inter-cadeias envolvidas no processo de termodespolimerização de polissiloxanos lineares.

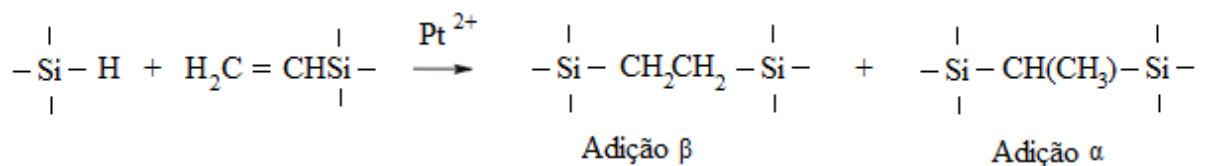


Fonte: Adaptado da referência [40].

Por isso, no intuito de melhorar os rendimentos cerâmicos, procura-se utilizar com mais frequência polissiloxanos não lineares. Como há menor mobilidade das cadeias, os rearranjos intra e inter-cadeias são menos recorrentes [46]. Dentre as principais reações de reticulação pode-se citar: hidrossililação, condensação, ativação por radicais, cura induzida por peróxidos e método sol-gel.

A hidrossililação consiste em uma simples reação de adição e tem como vantagem não gerar subprodutos. Baseia-se na inserção da ligação Si-H a grupos vinílicos, formando dois possíveis produtos α ou β (Figura 4), de acordo com a posição da ligação [47 - 50].

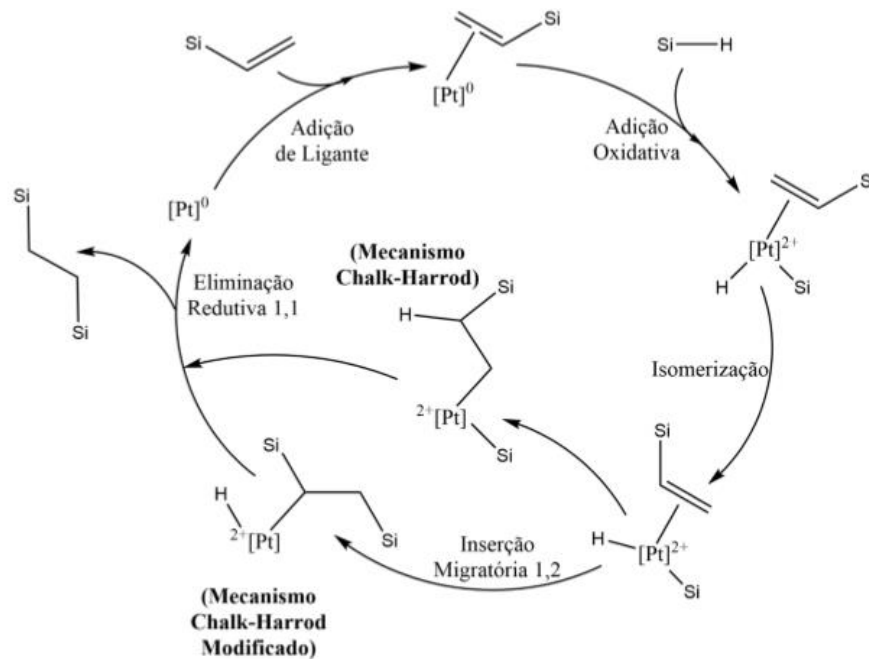
Figura 4 - Representação da inserção da ligação Si-H a grupos vinílicos e formação dos produtos α ou β .



Fonte: Baseado na referência (51).

Existem dois mecanismos propostos para esta reação, Chalk e Harrod e Chalk e Harrod modificado, que diferem na entrada da ligação vinil no sistema (Pt-H e Pt-Si, respectivamente). Neste caso, a temperatura de processamento pode ser reduzida porque a platina age como catalisador, evitando bolhas e aumentando o rendimento cerâmico [47, 48]. A predominância de um ou outro mecanismo vai depender do hidrossiloxano utilizado, visto a coexistência dos dois mecanismos, conforme Figura 5 [51].

Figura 5 - Ciclo catalítico da reação de hidrossilação: mecanismos de Chalk-Harrod e Chalk-Harrod modificado.



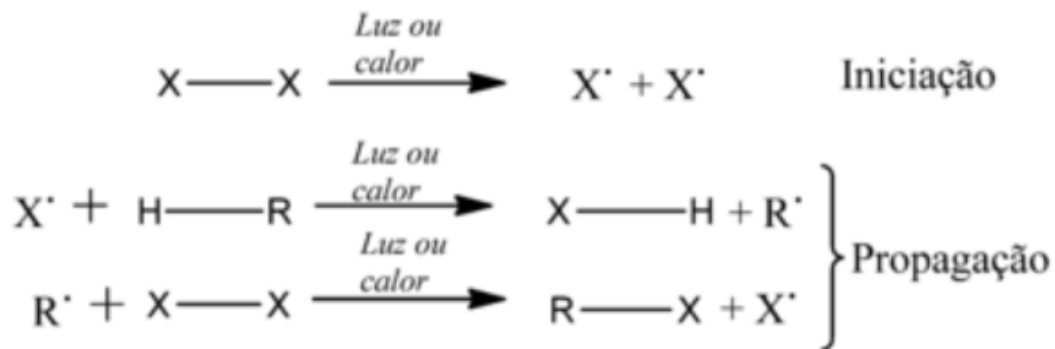
Fonte: Baseado na referência [49]

Já a condensação se baseia em uma reação de hidrólise do siloxano, formando grupos silanóis ($Si-OH$), que reagem entre si até a cura. Geralmente ocorre a liberação de moléculas simples, como H_2O [47, 49].

Outro tipo de reação de reticulação é a cura induzida por peróxidos, também chamada reticulação radicalar, que é utilizada com frequência para a reticulação de polissiloxanos de alta massa molar. Nesse processo, é adicionado ao monômero um radical iniciador proveniente da decomposição do peróxido, que se quebra em radicais e se liga aos monômeros que contenham uma ligação insaturada e os convertem em radical. Posteriormente, esse radical reage com outro monômero, adicionando uma nova subunidade que propaga a cadeia [52], conforme Figura 6. Reticula-se desta forma quando a intenção é obter polímeros viscosos e de alta resistência. A desvantagem é que este processo produz resíduos ácidos ou

policlorados que se manifestam no material como um pó eflorescente. Caso haja compostos aromáticos na estrutura do peróxido, a reticulação será diminuída e haverá geração de odores no material e formação de polímeros menos elásticos [53].

Figura 6 – Reação de reticulação radicalar para formação de polissiloxanos.



Fonte: Adaptado da referencia [54].

Por fim, o método sol-gel consiste em um método químico utilizado como uma alternativa interessante para a produção de materiais cerâmicos e vítreos com alta pureza e homogeneidade, principalmente devido à vantagem do processo conduzido a baixas temperaturas, o que possibilita inclusive a incorporação de metais ou materiais orgânicos. Devidos às propriedades reológicas dos precursores (sol) e do gel formado, é possível a obtenção de filmes finos, fibras, monólitos e pós com tamanhos de partículas controladas [54].

2.3 MÉTODO SOL-GEL

O método de obtenção de materiais a partir de precursores moleculares, conhecido como sol-gel, baseia-se em uma dispersão de partículas coloidais entre 1 e 1000 nm (sol) estáveis em um fluido para uma estrutura rígida de partículas que imobilizam a fase líquida em seus interstícios (gel) [55]. Por serem partículas tão pequenas, as forças gravitacionais são praticamente desprezíveis e as interações são controladas basicamente por forças de Van der Waals e/ou cargas superficiais [56]. Então, o gel coloidal será formado quando a carga superficial das partículas diminuir, o que promove a redução da mobilidade do material e assim, resulta na formação da rede que apresenta característica tridimensional e porosa.

Os pesquisadores Ebelman (1846) [57] e Graham (1864) [58] observaram em seus estudos envolvendo a sílica gel, que a hidrólise do tetraetilortossilicato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, sob condições ácidas originava um material parecido com o vidro e produziram, acidentalmente, uma rota sol-gel pela primeira vez.

O método sol-gel foi empregado em escala industrial pela primeira vez em 1939, para deposição de camadas de óxidos sobre vidros[59]. De acordo com os autores, concomitantemente, os estudos de Kistler [60] mostraram que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições planejadas, o que possibilitou demonstrar a existência da estrutura sólida no interior dos géis e preparar corpos com porosidade superior a 95%, de grande interesse para isolamento térmico e acústico.

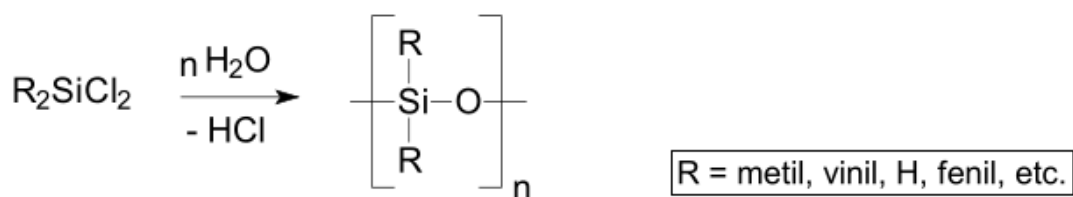
Roy e Roy (1954) [61] efetivaram a primeira patente do método reconhecendo o grande potencial do processo, que permitiu a obtenção de géis coloidais com altos níveis de homogeneidade. Posteriormente, ainda entre as décadas de 1950 a 1960, os pesquisadores obtiveram cerâmicas formadas a partir de óxidos de Al, Si, Ti, Zr e muitos outros metais que não eram empregados em metodologias tradicionais para obtenção de cerâmicas.

Com o desenvolvimento da tecnologia e da ciência, esta metodologia está em crescente evolução e tem sido considerada uma alternativa importante na produção de materiais cerâmicos e vítreos, já que é possível a obtenção de material com alta pureza e homogeneidade [22]. Além disso, o método sol-gel tem a vantagem de utilizar temperaturas (muitas vezes até ambiente) que permitem a incorporação de metais ou materiais orgânicos como, por exemplo, Pb, corantes fluorescentes (rodamina) [62, 63].

Os precursores alcoxisilanos, podem ser orgânicos ou inorgânicos, geralmente alcóxidos de silício ou de metais como alumínio, titânio e zircônio [64]. O silício, se comparado aos metais apresenta menor reatividade em relação a grupos quelantes presentes no sistema ou processos de oxi/ redução, dificultando a formação de subprodutos [65].

Polissiloxanos ou siliconas são constituídos de polímeros obtidos por reações de hidrólise/condensação de misturas de cloro ou alcoxisilanos (Figura 7), segundo reação representada abaixo [43].

Figura 7 - Reação de hidrólise/condensação de mistura de cloro ou alcoxisilanos para obtenção de polissiloxanos.

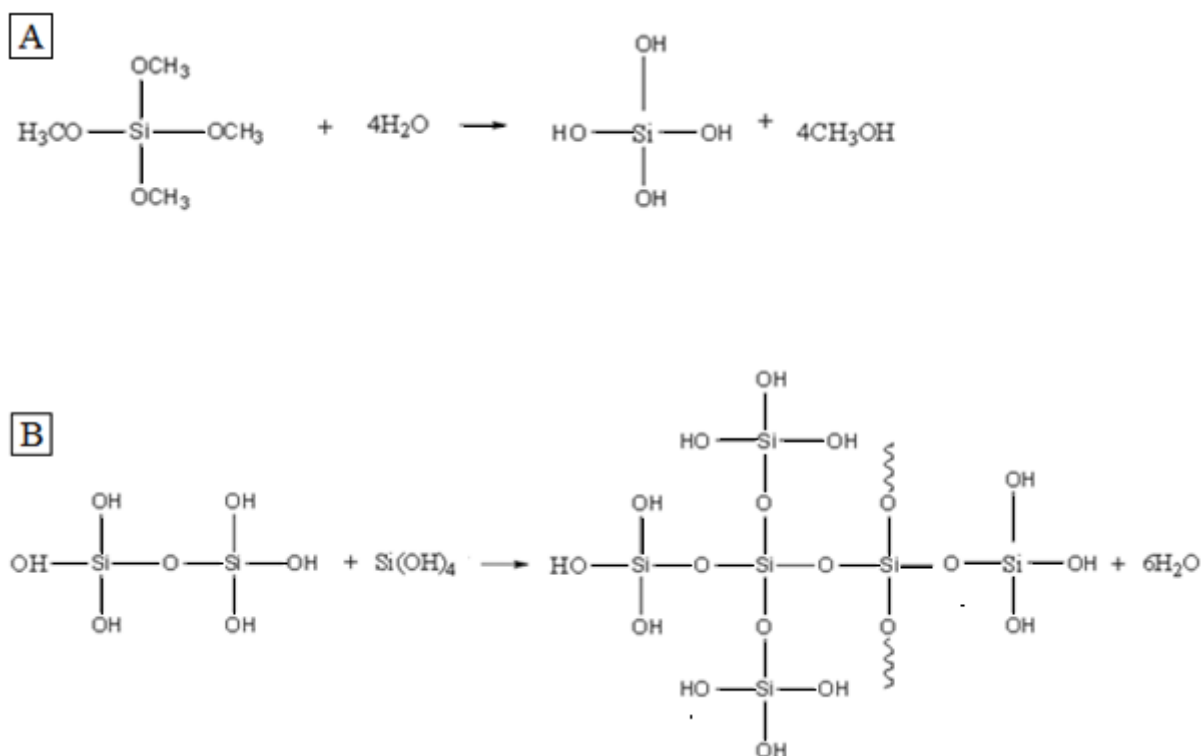


Fonte: Adaptado da referência [43].

A formação dos monômeros clorados ocorre pelo processo direto de obtenção de cloro organossilanos, que são considerados materiais de partida para a indústria de siliconas, por terem custo relativamente baixo, além de possuir disponibilidade no mercado e serem purificados por destilação [3].

Primeiramente é realizada a mistura do alcóxissilano com o catalisador (quando necessário) e, em alguns casos, adicionando-se água. Ocorrem então as reações de hidrólise e condensação até completa homogeneização (Figura 8 A e B). Os grupos alcóxidos são hidrolisados total ou parcialmente, formando hidroxilas. Estas então podem se condensar e os grupos silanóis (Si-OH) formarem ligações siloxano (Si-O-Si), gerando como subprodutos água e álcoois [66]. A transformação de precursor à óxido inorgânico (sílica), por processo sol-gel resume-se nas etapas de hidrólise e policondensação do precursor, de acordo com as reações abaixo (Figura 8) [67].

Figura 8 - Reações de hidrólise do precursor levando à formação de ligações Si-OH (A) e condensação das espécies Si-OH (B), levando à formação de ligações -Si-O-Si- : transformação do precursor molecular em óxido inorgânico por meio do processo sol-gel.



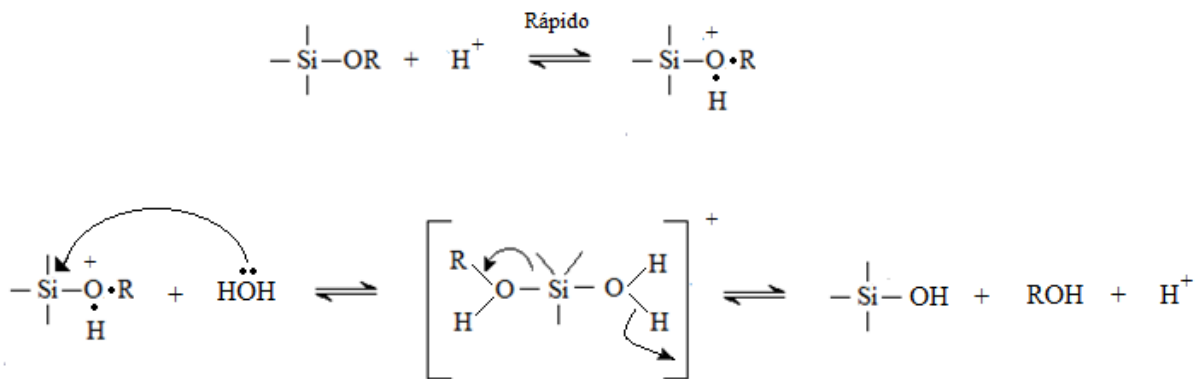
Fonte: Adaptado da referência [67]

O sol-gel pode ocorrer via hidrólise catalisada por ácido ou base, o que pode variar dependendo do produto final que se deseja obter [68]. Diversos fatores podem exercer

influência no produto que será obtido através desse processo, como a concentração de água, pH, temperatura, concentração e/ou tipo de catalisador, entre outros.

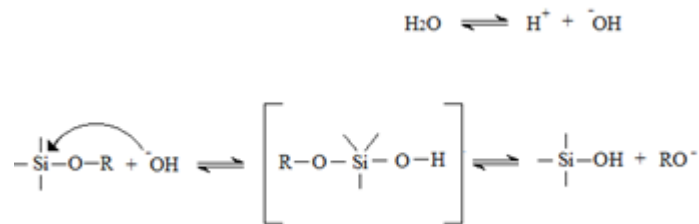
Na hidrólise ácida, ocorre uma reação eletrofílica do tipo SN_2 com maior velocidade de condensação pois o grupamento alcóxido (mais suscetível a ataques da água) é protonado rapidamente e a densidade eletrônica do átomo de silício é reduzida, resultando em um estado de transição pentacoordenado. Este grupamento se decompõe por deslocamento, resultando na produção de álcool, conforme mostrado na Figura 9 [67].

Figura 9 - Representação da hidrólise em meio ácido.



Fonte: Adaptado da referência [67]

Este tipo de hidrólise resulta em cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo, a menos que haja alta concentração de água no meio, que por ser um produto da reação favorece a hidrólise e, neste caso, proporciona ao material final maior densidade nas ligações cruzadas [69]. Em meio básico, a reação de hidrólise ocorre de maneira mais lenta que a hidrólise ácida, com a mesma concentração de catalisador. Na etapa rápida, ocorre a dissociação da água para produzir ânions OH^- repelindo os átomos de oxigênio do grupamento alcóxido, deixando-os disponíveis ao ataque ao átomo de silício. O grupamento OH^- substitui o grupamento OR por mecanismo tipo SN_2 [10, 70], como representado na Figura 10. Ocorre substituição nucleofílica sendo a velocidade de hidrólise maior que a de condensação. Por consequência, o produto obtido apresenta cadeias mais ramificadas.

Figura 10 - Representação da hidrólise em meio básico

Fonte: Adaptado da referência [67]

Após a hidrólise, o sistema é formado por partículas coloidais dispersas no líquido que com o tempo reticulam-se de forma tridimensional. Nessa fase sol, o sistema apresenta baixa viscosidade, o que possibilita que seja moldado. A partir daí ocorre a etapa de gelificação, em que as regiões estruturadas aumentam até que a rede sólida atinja aproximadamente a metade do volume total do recipiente, situação em que a viscosidade é máxima e o sistema atinge o ponto de gel, no qual uma cadeia rígida interconectada com poros de dimensão sub-micrométrica passa a comportar-se como um sólido elástico [71].

Teoricamente, o sol torna-se um gel quando suporta tensão elástica. A partir do ponto de gel, as cadeias estruturam-se de maneira conjunta, formando uma rede contínua por todo o sistema [59]. Posteriormente, é necessária a secagem, realizada em temperatura menor ou igual a 100°C, para remoção da água e álcool presentes nos poros, com a finalidade de se obter um gel quimicamente estável e resistente.

Entretanto, esse processo oferece como desvantagem a contração que ocorre no material durante o processamento. Já as vantagens são inúmeras, como facilidade de preparo, menor gasto de energia, devido ao uso de temperaturas mais baixas, produto com alta pureza e homogeneidade, já que os elementos que compõem a matriz final estão ligados entre si em níveis atômicos ou desde a forma líquida do precursor [72].

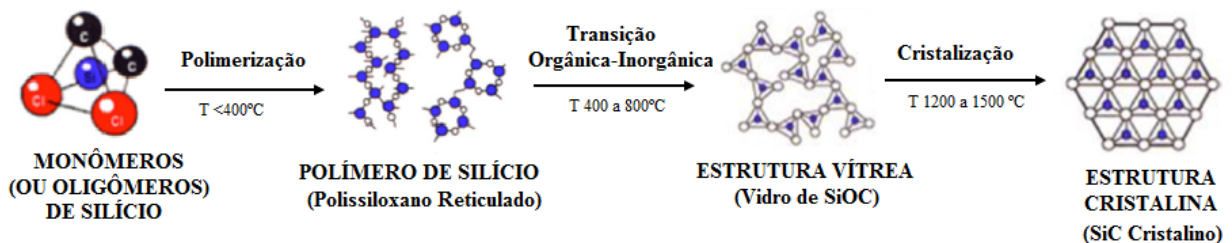
Por fim, sendo a gelificação a etapa posterior, é possível controlar a estrutura final do gel, de acordo com a área específica, porosidade ou área de interesse, como na fabricação

de componentes ópticos, revestimentos dielétricos, supercondutores, nanopartículas e células solares [73].

2.4 CONVERSÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS DE SILÍCIO A CERÂMICAS DE SiOC

A conversão térmica de polissiloxanos a cerâmicas baseadas em SiOC, em atmosfera inerte, engloba três principais etapas. Usualmente, abaixo de 400 °C ocorrem reações de polimerização ou reticulação para obtenção do polímero precursor. As etapas seguintes referem-se à transição orgânica-inorgânica entre 400 e 800 °C e cristalização entre 1200 a 1600 °C [74]. A Figura 11 demonstra as etapas descritas para obtenção de cerâmicas de SiOC a partir de monômeros de silício.

Figura 11 - Etapas envolvidas e respectivas transformações estruturais na obtenção de materiais cerâmicos de SiOC.



Fonte: Adaptado da referência [22]

Em temperaturas menores que 400°C, geralmente verifica-se a ocorrência de reações de termo-despolimerização intra ou inter-cadeias e volatilização de compostos. Assim, quanto mais reticulado o precursor estiver, maior será o rendimento cerâmico e, por consequência, menor possibilidade de ocorrência destas reações.

Quando a temperatura atinge cerca de 400 °C, a rede polimérica tende a se degradar e desprender compostos orgânicos, oriundos das cadeias laterais, como metano, etano e hidrogênio. Durante esta etapa, também são formados domínios de carbono, ainda não identificados como uma fase individual, já que se encontram dispersos na matriz. Até essa

etapa, a cerâmica apresenta caráter isolante (condutividade elétrica menor que $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) [36].

Em torno de 800 °C, o material polimérico já foi convertido em cerâmica não-cristalina e começa a apresentar um caráter semicondutor. Em 1000 °C, o oxicarbeto de silício se distribui em sítios aleatórios tetraédricos de silício no interior da matriz não-cristalina $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$. Considera-se então, $0 \leq x \leq 4$, SiC_xO_y ou SiCO , que correspondem aos sítios SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3 e SiC_4 , denominados de acordo com a literatura como unidades Q, T, D, M e C, respectivamente [72]. Não há ligações Si-Si nem C-O. Existe ainda a fase dispersa de carbono livre ou residual, proveniente da decomposição incompleta de grupos orgânicos constituídos basicamente por hidrocarbonetos alifáticos e/ou aromáticos. Esta fase proporciona coloração preta ao material final denominado black glass (“vidro preto”) [4].

Ao atingir 1200 °C até ~ 1400 °C, próximo à temperatura de transição vítrea, a estrutura do SiC_xO_y começa a apresentar mobilidade, favorecendo reações de redistribuição das ligações Si-C e Si-O [75]. Com isso, os sítios de silício se reorganizam dando início à cristalização de fases termodinamicamente estáveis, tais como carbeto de silício ($\beta\text{-SiC}$), sílica cristobalita (cSiO_2) e carbono grafite ($\text{C}_{\text{grafite}}$) que apresentam microestruturas variadas e complexas, de acordo com o precursor utilizado [4, 76].

Nesta fase, os domínios de carbono (amorfo) crescem e atingem um tamanho máximo detectável microscopicamente (de 2 a 3 nm), exibindo condutividade metálica (condutividade elétrica da ordem de 0,1 a $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), influenciada diretamente pela relação de sítios $\text{Csp}^2/\text{Csp}^3$ [43, 36, 72, 76].

A cristalização nos sistemas SiC_xO_y envolve a combinação de dois processos: reação de carborredução e separação de fases. No primeiro, a sílica ou grupos ricos em ligações Si-O e o carbono livre reagem formando carbeto de silício e monóxido de carbono, causando

perda de massa do material. Esse processo é apresentado na Equação Global (3), obtida a partir de duas equações químicas representadas pelas Equações 1 e 2 [77].



A etapa seguinte é denominada de separação de fases (Equação 4), na qual a estrutura não-cristalina de SiOC se decompõe estequiometricamente em sílica cristobalita (SiO_2), SiC e C (fase de carbono turbostrático) [4, 78]. Esta nomenclatura se dá quando os orbitais π de folhas de grafeno não se encontram perfeitamente sobrepostos; resultando no desalinhamento das folhas de grafeno. Cabe ressaltar que não há perda de massa neste processo.



Pode ocorrer predominância de uma reação em relação a outra ou uma combinação entre elas, de acordo com o precursor empregado no processo. Sob esse aspecto, Saha e Raj (2007) [78] verificaram que a quantidade de domínios de carbono livre presente no material, derivado da degradação incompleta das cadeias laterais dos precursores após tratamento térmico, influencia diretamente na formação de SiC e na resistência do material à cristalização. Segundo os autores, uma quantidade maior de carbono no material favorece reação de carborredução, enquanto os processos de separação de fases levam à uma cristalização sem perda de massa pronunciada, devido ao fato do material conter menor quantidade de carbono.

De acordo com Kalfat et al. (1996) [79], a quantidade de carbono livre depende da natureza dos grupos orgânicos laterais ligados à cadeia de polissiloxano. Mesmo sabendo da

presença de fase de carbono dispersa nos materiais, ainda não se conhecia completamente seu mecanismo de evolução.

No entanto, Kleebe et al (2008) [5] afirmaram que apesar do crescimento dos domínios de carbono depender dos rearranjos de ligações C-C e difusão dos compostos voláteis, seguida de nucleação, nem sempre tais características são favorecidas com o aumento da quantidade de grupos orgânicos no precursor. Explicam que, por se tratar de um sistema complexo, pode-se inferir que a distribuição das fases cristalinas nos materiais cerâmicos pode dificultar ou não a difusão dos átomos pela cerâmica, permitindo maior ou menor crescimento dos domínios de carbono na cerâmica [80]. Dessa maneira, grupos orgânicos insaturados como fenil, vinil e aromáticos contribuem com maior quantidade de C_{livre} , enquanto grupos orgânicos saturados (metil, etil, propil) contribuem em menor quantidade [40].

Os primeiros trabalhos realizados na obtenção de cerâmicas por pirólise de polímeros datam da década de 1980, quando pouca atenção foi dada à fase de C_{livre} . Naquela época, inclusive, a maioria dos trabalhos tinha como objetivo minimizar a quantidade formada desse elemento, já que esta fase interferiria negativamente nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e na resistência à oxidação dos produtos finais [72].

Nos últimos anos, a presença de C_{livre} , bem como seu comportamento em materiais cerâmicos tem sido o foco principal de alguns trabalhos, principalmente pelo fato de proporcionar certa condutividade elétrica ao material. Além disso, sabe-se que este material pode ser utilizado para armazenamento de íons lítio em baterias [18]. Nesse sentido, Dahn et al. (1995), demonstraram em seus estudos que a capacidade de armazenamento do lítio é proporcional à quantidade de hidrogênio ligado, o que sugere que o lítio se liga de alguma maneira nas proximidades dos átomos de H [81].

Pradeep et al. (2013) [82] observaram a densidade de corrente de até 200 mAhg^{-1} após mais de 130 ciclos em cerâmicas pirolisadas até 1000°C . Quando os ânodos foram tratados

a 1300°C, demonstraram aumento da capacidade reversível do primeiro ciclo até 728 mAhg⁻¹. Os autores afirmaram que a rede remanescente de oxicarbeto de silício tratada a 1300°C é, provavelmente, energeticamente mais estável e menos propensa a reagir com o lítio inserido formando compostos irreversíveis, o que aumenta, portanto, a carga reversível que pode ser descarregada.

Wilamowska et al. (2014) [18] verificaram que a cerâmica derivada de feniltrietóxissilano:metiltrietóxissilano (2:1) apresentou capacidade reversível de armazenamento de lítio. Segundo os autores, 80% da capacidade inicial foi recuperada após 140 ciclos de carga contínua-descarga, com o aumento da densidade de corrente (600mAhg⁻¹), ainda com alta capacidade irreversível nos primeiros ciclos.

Desta forma, é possível avaliar que a estrutura química do precursor exerce influência em todo o processo, desde polimerização, degradação e reorganização das fases, bem como nas propriedades químicas, físicas, mecânicas e elétricas da cerâmica final. Portanto, o polímero precursor deve ser previamente selecionado, levando em consideração a aplicação desejada, visando otimizar as potencialidades dos materiais resultantes.

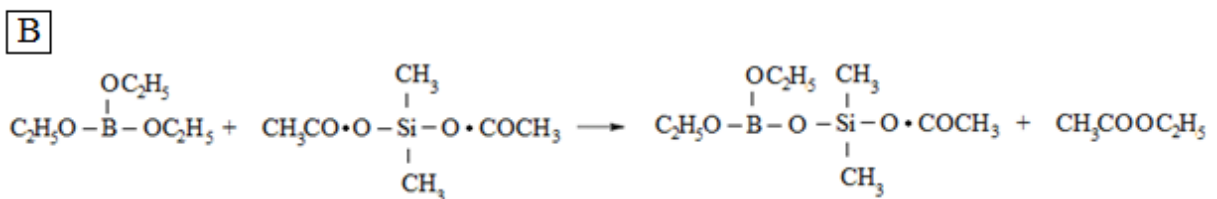
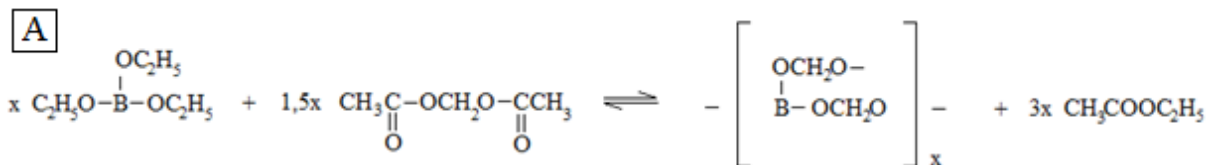
Com a intenção de proporcionar ao material certa condutividade elétrica, incorporase o elemento Boro, no início da produção dos precursores.

2.5 A IMPORTÂNCIA DO BORO NA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO E BORO (SiBCO).

Houve um crescente interesse em estudos relacionados à adição de boro em polissiloxanos, originando precursores de cerâmicas de oxicarbeto de silício e boro (SiBOC) [83,84]. Estas cerâmicas SiBOC apresentam maior estabilidade em altas temperaturas, além de resistência à estabilidade termo-oxidativa em comparação com a cerâmica de oxicarbeto de silício (SiOC) [85, 86].

Uma das primeiras tentativas de adição de boro ao sistema SiCO foi realizada por Henglein et al (1955). Esses compostos foram preparados por trans-acetilação ou transesterificação, a fim de promover a formação das ligações boro-oxigênio-silício, de acordo com as reações apresentadas na Figura 12 [87].

Figura 12 - Formação de ligações boro-oxigênio-silício através de transacetilação (A) ou transesterificação (B).

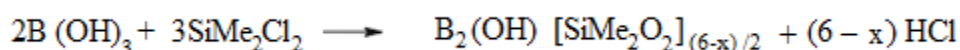


Fonte: Adaptado da referência [87]

Dois anos depois, Voronkov et al. (1957) [88] descreveram a reação entre ácido bórico e alquilclorosilanos principalmente para estudos de viscosidade e solubilidade dos sistemas, classificando-os como frágeis ou plásticos, sem informações a respeito de pesos ou estruturas moleculares.

Vale et al. (1960) [89] prepararam polímeros inorgânicos de poliborossiloxanos pela reação entre ácido bórico e diclorodimetilsilano e observaram que as propriedades mecânicas, térmicas e elásticas do material são inferiores quando obtém-se poliborossiloxanos com baixos pesos moleculares, porém possuem maior caráter viscoelástico. A explicação provavelmente está na extensa ligação de hidrogênio entre os grupos terminais hidroxila no polímero sólido. Quando os grupos hidroxila são removidos por reação com excesso de diclorodimetilsilano, a ligação de hidrogênio não é mais possível e os polímeros tornam-se líquidos viscosos. A hidrólise controlada destes líquidos reconverte-os em sólidos viscoelásticos, conforme demonstrado na Figura 13.

Figura 13 - Representação da hidrólise controlada para conversão em sólidos viscoelásticos: remoção dos grupos hidroxila impossibilita a ligação de hidrogênio, tornando os polímeros mais viscosos.



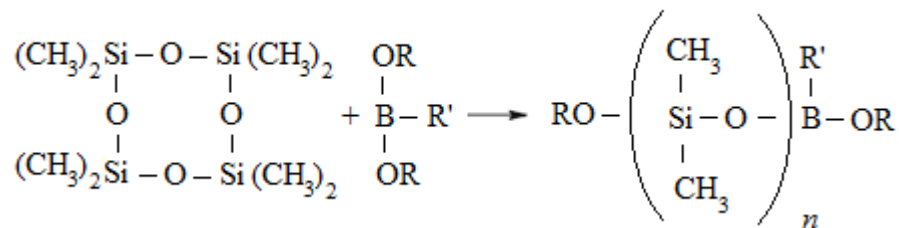
Fonte: Adaptado da referência [89]

Reikhsfel'd et al. (1967) [90] produziram borossiloxanos a partir de precursores contendo principalmente ligações dimetilsiloxano, raramente com grupos etil e fenil. A síntese de poliborossiloxanos contendo hidrogênio ligado aos átomos de Si foi realizada pela primeira vez em tetrametilciclotetrassiloxano com ácido bórico, boratos e borato de fenil ou o metilhidropolissiloxano linear com borato e borato de fenil e também metildiclorossilano com ácido bórico. Foram obtidos polímeros com aparência de borracha ou fluido muito viscoso.

Gridina et al. (1969) [91] sintetizaram pela primeira vez polímeros de borossiloxano por meio da abertura de siloxanos cíclicos e lineares. Os produtos obtidos deram origem a polímeros que também se apresentavam desde líquidos viscosos a borrachas. O rendimento do polímero foi diretamente proporcional ao teor de boro adicionado ao composto. Com estes

resultados, estudaram a possibilidade de preparar polímeros de borracha de borossiloxano, em polissiloxanos lineares Si-O-Si. Observou-se redução na viscosidade intrínseca do polímero com o número de ligações B-O-Si, representado na Figura 14.

Figura 14 – Formação de polímeros de borracha de borossiloxano em polissiloxanos lineares: redução da viscosidade intrínseca do polímero com número de ligações B-O-Si.



Fonte: Adaptado da referência [91]

Conforme descrito na literatura, a adição de boro induz a uma maior cinética de cristalização das partículas de SiC dispersas na matriz cerâmica [92, 93]. Por este mecanismo, as ligações mistas são consumidas, evitando a formação de cristobalita [94].

A incorporação de boro na rede de SiOC inibe a oxidação de carbono e acarreta o crescimento de unidades de B(OSi)₃, reduzindo as unidades SiO₄ e aumentando a grafitação do carbono. Isso ocorre pois há redistribuição dos elétrons π, o que inibe a dessorção de CO e CO₂ [92].

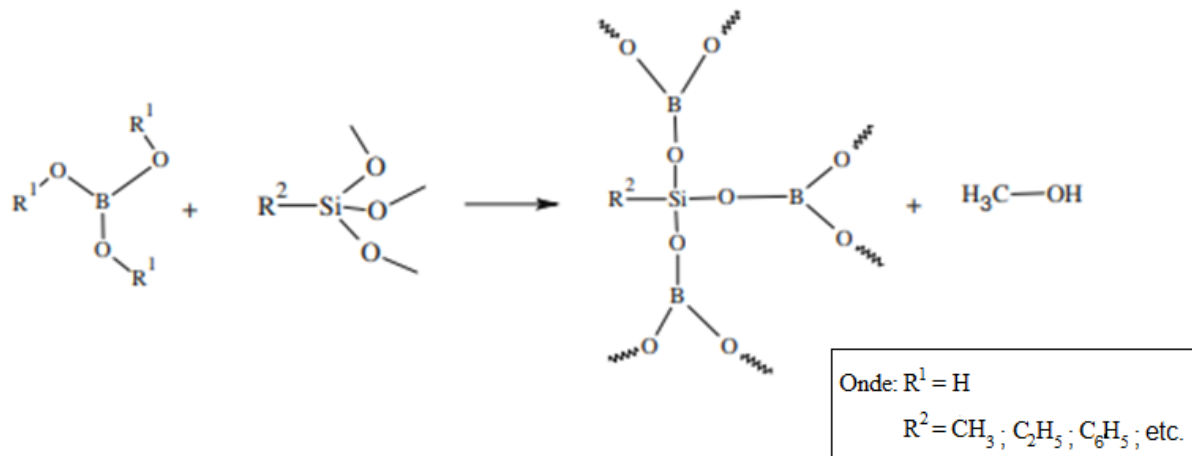
Por apresentar maior temperatura de desvitrificação, a cerâmica de SiBOC é considerada interessante para aplicações em altas temperaturas [95]. A literatura reporta a utilização de poliborossiloxanos como precursores para fibras de SiBOC e na produção de espumas, filmes finos e membranas de separação de gases [96 - 101].

Estudos sobre o comportamento de cristalização da cerâmica SiBOC revelaram que a cinética dessa reação é influenciada diretamente pela razão Si/B, conteúdo de oxigênio, teor

de carbono livre e temperatura de pirólise. Assim, é imprescindível a escolha apropriada dos monômeros, proporção silício/boro e do método de síntese utilizado [10, 102].

As ligações borossiloxanos $[R_2SiOB]_n$ são formadas por mecanismo eletrofílico, já que o boro atua como receptor do par de elétrons do átomo de oxigênio ligado ao silício. Caracterizando-se como ácido de Lewis, o boro age como catalisador na reação de hidrólise [103]. Esta reação está representada na Figura 15.

Figura 15 - Reação geral para formação de polímeros derivados de SiBOC.



Fonte: Adaptado da referência [103]

Estudos envolvendo adição de boro em SiCO são realizados com base em diferentes razões B/Si, formando unidades trigonais de SiBOC, BC_yO_{3-y} , sendo $0 \leq y \leq 3$ [83]. Reações de redistribuição resultam na formação de SiC_4 , SiO_4 e $B(OSi)_3$. Em geral, o aumento da quantidade das ligações Si-C, age como centro de nucleação para formação da fase SiC. Ao fim do processo, o boro está presente em sítios trigonais de $B(OSi)_3$, nos quais, os nanocristais de SiC ficam dispersos [104].

Durante a pirólise, o excesso de B_2O_3 não incorporado ou evapora, aumentando a relação Si/B no produto cerâmico final, ocasionando o surgimento de maior quantidade de poros

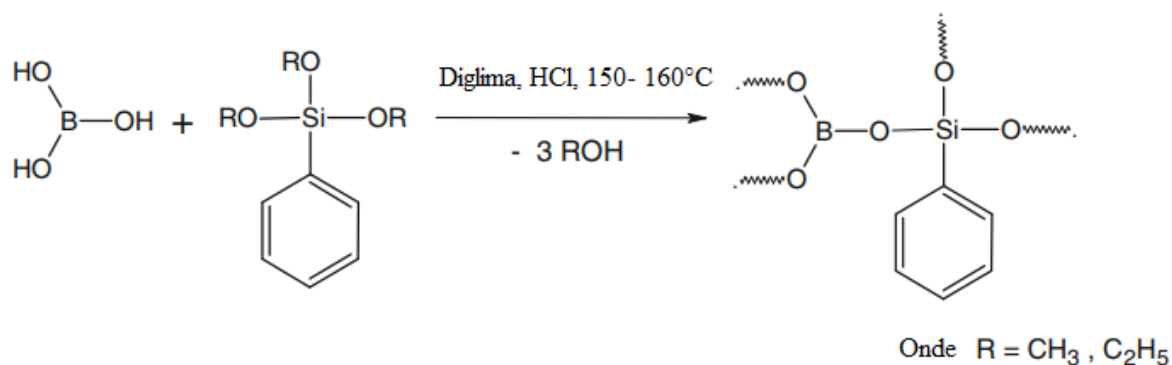
no material, ou ainda, há formação de aglomerados de óxidos na superfície, aumentando assim a estabilidade química do material [92].

Sob esse aspecto, existe uma desvantagem no processo sol-gel quando há adição de boro. Poucas ligações Si-B-O existem durante a geleificação, a maioria encontra-se presente como ácido bórico, que se condensa para formar ligações borossiloxanos apenas após o tratamento térmico feito para secagem do gel. Por esse motivo, está sendo investigado um método sol-gel não aquoso para obtenção de ligações borossiloxanos desde o início do processo [84].

A formação das unidades BO_3 , BO_2C , BOC_2 e BC_3 foi confirmada nos estudos de Gervais et al. (2001) [2]. Porém, foi $\text{B}(\text{OSi})_3$ o componente principal da rede de borossilicato, indicativo da ligação entre B trigonal e SiO_4 tetraédrico. As demais unidades, por exemplo, BO_2C e BOC_2 indicaram que os átomos de boro compartilham ligações com oxigênio e carbono e não tendem a permanecer na forma de borossilicatos. Com o aumento da temperatura de pirólise, as frações de boro diminuiram enquanto as unidades $\text{B}(\text{OSi})_3$ e BC_3 aumentaram.

Ambadas et al. (2002) [105] e Devapal et al. (2010) [106] prepararam oligômeros de borossiloxano através da condensação de ácido bórico com feniltrimetóxisilano (PTMOS)/ feniltrietóxisilano (PTEOS) e viniltrietóxisilano (VTEOS) no solvente orgânico diglima, ou bis(2-metoxietil) éter, entre 83 – 87°C, conforme demonstrado na Figura 15. Os resultados dos estudos mostraram que a saída dos subprodutos (etanol e solvente) não afetou a solubilidade dos oligômeros do borossiloxano (PTMOS/PTEOS), enquanto os oligômeros baseados em VTEOS tornaram-se insolúveis. Também foi relatado que o resíduo cerâmico foi maior para oligômeros baseados em VTEOS (75 – 85% a 900 °C) em relação aos oligômeros baseados em PTMOS/PTEOS (65 – 75% a 900 °C). O maior resíduo cerâmico obtido para oligômeros baseados em VTEOS foi atribuído à polimerização de grupos Si-vinil durante a reticulação (Figura 16).

Figura 16 - Esquema da síntese de oligômeros de borossiloxano.



Fonte: Adaptado da referência [106]

Wang et al. (2005) [107] observaram questões relativas à preparação e propriedades de géis híbridos obtidos a partir de cohidrólise e cocondensação de R-Si(OEt)₃, sendo (R=Me, H, Vi) e B(OR)₃ (R-isoBu). Este sistema não havia sido relatado anteriormente. O interesse primeiramente se deu pela preparação de cerâmicas de borossiloxano homogêneas e com boa estabilidade frente à oxidação em altas temperaturas. Os autores demonstraram que o comportamento do material é dependente do substituinte orgânico presente, no entanto, um acréscimo na carga de boro (B/Si= 0,5) pôde aumentar a estabilidade termo-oxidativa do gel e diminuir a perda de massa da amostra durante a pirólise.

Bai et al. (2011) [97] em estudo envolvendo cerâmicas de SiBOC com diferentes razões atômicas B/Si, verificaram que a presença de boro aumentou a cristalização de β-SiC e inibiu a formação de SiO₂ na faixa de temperatura de 1000 – 1500 °C. Durante a cristalização, unidades de SiC_xO_{4x} e BC_yO_{3y} foram consumidas e o boro se apresentou principalmente em sítios trigonais de borossilicato, B(OSi)₃.

Nos últimos anos, vem sendo descritas caracterizações de cerâmicas em diferentes temperaturas e precursores, a fim de se obter informações a respeito do mecanismo relacionado

à adição de boro e suas possíveis potencialidades relacionadas ao carbetto de boro (B_4C). Esse material não metálico tem chamado a atenção dos pesquisadores por apresentar propriedades físico-químicas e mecânicas originais, tais como alta relação resistência-densidade, maior resistência a agentes químicos, alta estabilidade térmica, resistência balística elevada, dureza [104, 108 – 112].

Entretanto, o produto baseado em carbetto do boro não é amplamente utilizado na área da engenharia principalmente por apresentar alto custo na tecnologia de fabricação [113]. Alguns métodos já foram utilizados para sintetizar B_4C e todos apresentaram alguma desvantagem. Por exemplo, redução carbotérmica que envolve alta temperatura e elevada perda de B_2O_3 e a síntese ou decomposição química de vapor que apresenta alto custo de produção. Sendo assim, concluíram ser o método sol-gel o mais apropriado para produção de B_4C em pó [109].

Irwin et al. (1987, 1988) [114, 115] relataram sobre a evolução estrutural de B_4C durante todo o processo sol-gel e demonstraram a ausência das ligações B-O-Si nos géis finais. Sabia-se que a adição de um terceiro metal, no caso o boro, aumentaria a estabilidade térmica da cerâmica, no entanto, até aquele momento havia ainda um estudo limitado sobre o efeito da adição de boro na estabilidade termo-oxidativa dos géis.

Shawgi et al. (2017) [116], sintetizaram carbetto de boro (B_4C) em pó por meio de uma reação de condensação entre álcool poli(vinílico), PVA, ácido bórico. Segundo o estudo, se comparado ao sol-gel, este método determinou uma nova rota para reações de obtenção de cerâmicas derivadas de polímeros (PDC), visando a produção de B_4C com pouca quantidade de carbono livre.

Assim, a presença de boro no processo desempenha um papel importante na cinética de cristalização do SiBCO, já que aumenta a mobilidade do Si e, principalmente, de C_{livre} incorporados na matriz [92, 117]. Devido ao fato do boro induzir o surgimento de uma região

mais condutora nas cerâmicas de SiCO, estas vêm sendo empregadas como meio alternativo para eletrodos de carbono. A extensão destas reações pode ser modificada no intuito de proporcionar diferentes reticulações no gel final, o que está diretamente relacionado às propriedades reológicas dos polímeros pré-cerâmicos [118].

O efeito termodinâmica também interfere no resultado do boro sobre o comportamento tardio de cristalização e decomposição em alta temperatura nas cerâmicas SiOC, atribuindo uma estrutura energeticamente mais estável de rede amorfa, com menor tendência à decomposição [92,93,119].

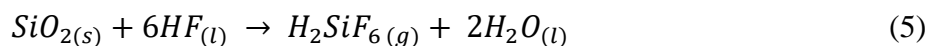
Quanto maior a temperatura de pirólise há um menor grau de desordem e um arranjo estrutural mais favorável, com entalpia e entropia de configuração menos positivas, levando a um estado de energia livre mais baixo. Entretanto, sob temperaturas mais baixas, por exemplo, em que as cerâmicas ainda não atingiram o equilíbrio, estado estrutural menos favorável, a entropia configuracional é maior pela adição de boro, contribuindo de forma exotérmica para a energia livre de Gibbs de formação do SiBOC ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$). Neste caso ocorre desordem do sistema devido ao aumento da energia interna líquida do sistema gerado pela formação de unidades trigonais de boro (BC_yO_{3y}) entre as unidades tetraédrica de Si [120].

Além da adição de Boro, tratamentos químicos com HF também são utilizados para aumentar a condutividade das cerâmicas.

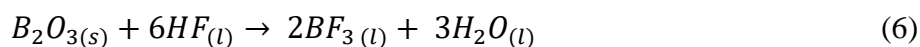
2.6 TRATAMENTO QUÍMICO EMPREGANDO SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO FLUORÍDRICO

O tratamento químico com solução aquosa de ácido fluorídrico é utilizado para aumentar a porosidade em cerâmicas de SiOC e SiBCO. A importância desse processo consiste no fato de que domínios ricos em ligações Si-O, tais como nanocristais de SiO₂ que se reorganizam durante a pirólise, podem ser extraídos quimicamente por meio de tratamento químico da cerâmica com solução aquosa de HF [20, 75, 121].

A reação ocorre por meio de um ataque nucleofílico do ânion fluoreto (F⁻), na ligação Si-O, de caráter mais iônico. Estas reações são efetivas em temperaturas acima de 1200°C, quando há maior segregação das fases na matriz cerâmica [122]. A reação química na qual se observa a dissolução de parte da sílica pelo HF está demonstrada a seguir na Equação 5 [75].



O boro na cerâmica SiBCO está na forma de óxido de boro B₂O₃, quando dissolvido em HF apresenta-se como mostrado na Equação 6 [93]:



Assim, conforme descrito na literatura, o ácido fluorídrico promove a extração química de regiões não condutoras. As regiões semi-condutoras e condutoras do material, correspondentes às fases SiC e carbono livre, respectivamente não são dissolvidas mas há uma alteração estrutural normalmente nas bordas dos cristalitos formados. Por isso, quanto mais segregada as fases, mais eficiente será o efeito deste tratamento [123].

Os poros formados têm a capacidade de armazenamento de gases CH_4 e H_2 e Li, tornando-os candidatos a substituir ânodos em baterias de lítio. Esta porosidade é controlada pela temperatura de pirólise e proporciona ao material uma maior área específica, permitindo assim, maior sensibilidade do sensor [82, 124 -126].

Dibandjo et. al. (2012) [9], submetem seus materiais cerâmicos ao tratamento com HF para comparar o comportamento eletroquímico de materiais densos e porosos, com diferentes quantidades de divinilbenzeno (DVB). Os materiais de SiOC mostraram uma alta capacidade de carga inicial entre 380 e 648 mAh g^{-1} seguida por capacidades de descarga significativamente menores entre 102 e 272 mAh g^{-1} . A fase de carbono presente na estrutura de carvão de silício pode armazenar reversivelmente quase o dobro da quantidade de lítio em comparação com grafite comercial, até 723 mAh g^{-1} . Esta quantidade de átomos de Li pode ser armazenada tanto nos espaços intersticiais da estrutura de folhas de carbono como nas bordas das camadas de grafeno. Portanto, as amostras porosas, pós-tratamento, mostraram uma resposta eletroquímica estável até 30 ciclos, enquanto que para os materiais sem tratamento as capacidades de carga/descarga desapareceram e a eficiência caiu para quase zero após 10 ciclos.

Dadas às características adquiridas pela cerâmica pós-tratamento químico com solução de HF, combinação de área específica e natureza das fases presentes na matriz cerâmica torna-se possível potencializar a condutividade elétrica do produto final [74], sendo então adequados para investigação como sensores eletroquímicos.

2.7 FASES CARBONÁCEAS COMO MATERIAL ELETRÓDICO

O uso de materiais à base de carbono como eletrodos tem gerado interesse particular, pelo fato de apresentarem estabilidade química em diferentes meios (básicos até extremamente ácidos) e capacidade de operação em ampla faixa de temperatura.

A literatura reporta uma série de moléculas com aplicações farmacológicas, ambientais e industriais, que podem ser detectadas por sensores eletroquímicos formados de materiais carbonáceos. A seguir, alguns exemplos são apresentados: ácido ascórbico, tercbutilhidroquinona (antioxidante em alimentos e fármaco), dopamina (neurotransmissor), paraquat (herbicida poluente tóxico) e catecol (efluentes industriais tóxicos) [125].

Os eletrodos convencionais são geralmente formados por um único material e, dentre esses, se destacam os constituídos por carbono vítreo, por possuírem alta estabilidade térmica e resistência à corrosão química [127]. No entanto, cerâmicas de oxicarbeto de silício apresentam potencial para uso como materiais alternativos no intuito de aumentar a sensibilidade em relação aos eletrodos convencionais [128]. Cabe ressaltar que o comportamento elétrico destes materiais é dependente da temperatura de pirólise, assim como da relação C_{sp^2}/C_{sp^3} , presença da fase de C_{livre} dispersa na matriz de oxicarbeto de silício, além de domínios semicondutores [36].

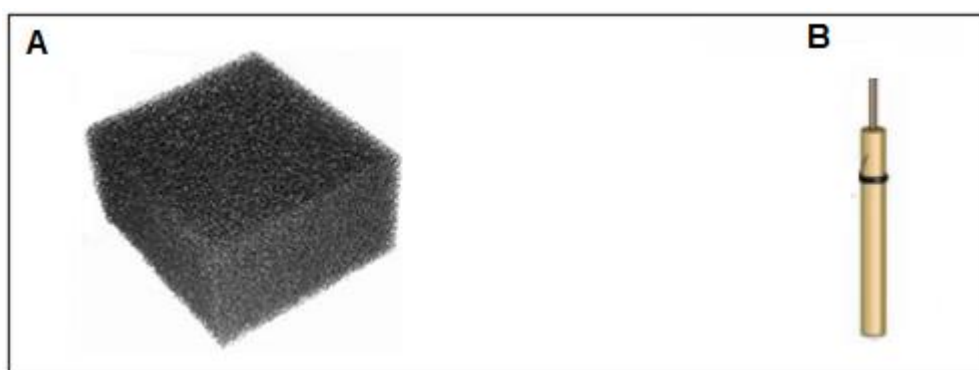
Apesar de apresentarem aplicações comerciais e tecnológicas relevantes, o uso de materiais à base de SiCO na fabricação de eletrodos ainda é pouco explorado. Assim, o presente trabalho apresenta uma breve sessão que visa abordar os materiais mais usualmente utilizados como eletrodos à base de carbono.

2.7.1 Carbono Vítreo

Sua condutividade deve-se à presença de orbitais p semipreenchidos, por onde ocorre a deslocalização eletrônica, assim como o grafite. Compõe-se de uma rede pouco densa e microporosa de folhas estreitas de grafeno (C_{sp^2}) empilhadas aleatoriamente formando emaranhados de fibras de até 3 nm de largura e 10 nm de comprimento. Tais emaranhados são confirmados pela ausência de pico de difração de raios X em 43° (2θ). Porém, apresenta sinal característico em 26° (2θ), referente ao plano basal do grafite (002) [129,130].

Na Figura 17 é possível visualizar o carbono vítreo reticulado (A) em comparação ao eletrodo constituído de carbono vítreo (B).

Figura 17 - Carbono vítreo reticulado (A) e eletrodo de carbono vítreo (B).



Fonte: Adaptado da Referência [130]

2.7.2 Carbetos de Silício

Material sólido, constituído de mais de 70 formas cristalinas polimórficas empilhadas em centros tetracoordenados SiC_4 ou Si_4C . Estas diferenças se devem a maneira como as camadas dos tetraedros são empilhadas. Denomina-se β -SiC, ao arranjo cúbico,

enquanto formas polimórficas não cúbicas, hexagonal e romboédrica, são denominadas α -SiC [131].

Possui caráter semicondutor e energia de band-gap maior que 2,4 eV, relativamente alto. A diferença de eletronegatividade entre os átomos de Si e C origina uma carga ligeiramente positiva no átomo de silício, porém as ligações químicas são predominantemente covalentes [132].

De acordo com o exposto, a formação de maior teor de SiC em matrizes derivadas de alcoxissilanos promove materiais eletródicos ainda pouco explorados como sensores eletroquímicos na investigação de compostos fenólicos, como por exemplo, antioxidantes alimentícios, como, terc-butil hidroquinona (TBHQ).

2.8 APLICAÇÕES DE TERC-BUTIL HIDROQUININONA (TBHQ) NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

Produtos alimentícios, como margarinas, óleos e maioneses, caracterizados como produtos lipídicos por apresentarem ácidos graxos em sua composição são suscetíveis à oxidação. Uma vez o alimento oxidado, há alteração de sabor, odor e/ou formação de compostos tóxicos, o que interfere diretamente na qualidade do produto e torna o alimento impróprio para o consumo [133].

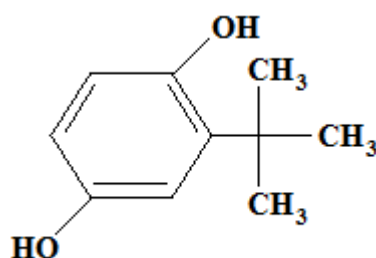
No intuito de prevenir ou retardar a oxidação dos alimentos, alguns procedimentos podem ser adotados desde o processamento, armazenamento e transporte até o momento da utilização. Evita-se, inclusive, contatos com determinados componentes, como luz, umidade, oxigênio [133].

O emprego de antioxidantes, que podem ser naturais ou sintéticos, consiste em uma estratégia frequentemente utilizada para evitar perdas na indústria de alimentos. Entretanto, a utilização de antioxidantes naturais pode alterar o valor nutricional dos elementos, devido à

degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais. Além disso, esses produtos costumam apresentar baixa estabilidade e, por isso, fabricantes utilizam com maior frequência os antioxidantes fenólicos sintéticos [134]. A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando assim a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres [133, 134].

Terc butil hidroquininona (TBHQ) é moderadamente solúvel em óleos e gorduras, pertencente à classe dos antioxidantes fenólicos sintéticos mais utilizados atualmente. Este composto fenólico possui fórmula molecular $C_{10}H_{14}O_2$, massa molar $166,22 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de fusão entre $127\text{-}129 \text{ }^\circ\text{C}$ e em temperatura ambiente, encontra-se na forma de pó castanho - claro. É composto por duas hidroxilas ligadas ao anel benzênico nas posições 1 e 4 e um grupo terc butil na posição 2 (Figura 18).

Figura 18 - Estrutura química do antioxidante terc-butil hidroquininona (TBHQ).



Fonte: Própria autora (2019).

O TBHQ é bastante utilizado na indústria alimentícia em baixas concentrações e sem alteração das propriedades. Oferece maior estabilidade ao produto final, por isso é empregado com maior frequência pelas indústrias. Entretanto, estudos são realizados desde meados da década de 1980, a fim de verificar a ocorrência de problemas de saúde devido ao uso de antioxidantes em alimentos, bem como sua utilização acima do permitido [133].

Nagai et. al. (1996) [135] verificaram a afinidade de TBHQ à molécula de DNA. Posteriormente, Kashanian e Dolatabadi (2009) [136] comprovaram tal interação, sugerindo

então a proibição do uso desse produto em alimentos. Mais recentemente, Eskandani et al. (2014) [137] mencionaram o risco destes elementos como estimuladores de apoptose celular, ou seja, potenciais cancerígenos. Por esse motivo, a ANVISA limita o uso de TBHQ ao valor em $200 \mu\text{g g}^{-1}$ [138]. Antioxidantes também podem ser adicionados ao biodiesel, com o intuito de minimizar emissões de NO_x para o ambiente [139].

Geralmente mais de um antioxidante é utilizado em fontes alimentícias, por isso, há a necessidade de métodos analíticos seletivos para quantificação destas substâncias. Atualmente, sensores eletroquímicos modificados foram empregados na determinação de antioxidantes. Yue et. al, modificaram a superfície do eletrodo de carbono vítreo com filme de óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente e nanopartículas de ouro para determinação simultânea de BHA e TBHQ [140]. Caramit et al. (2013) [141] detectaram TBHQ com eletrodo impresso de MWCNT. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) também é utilizada na determinação destes antioxidantes [142]. Porém, o uso de técnicas voltamétricas como voltametria cíclica, por exemplo, ainda é destaque para esta finalidade por apresentar menor custo operacional, menor tempo de análise e menos resíduos nocivos ao ambiente [141, 143].

Portanto, é possível verificar que apesar dos antioxidantes sintéticos como o TBHQ desempenharem papel fundamental na prevenção do processo oxidativo, o seu uso na indústria de alimentos desperta preocupação quanto às doses de segurança e toxicidade [144]. Neste sentido, os pesquisadores vêm produzindo materiais e desenvolvendo métodos mais eficazes para monitoramento destes antioxidantes nas matrizes alimentícias [139].

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de materiais cerâmicos de oxicarboneto de silício e boro (SiBCO) a partir de precursores com diferentes grupos orgânicos e avaliação do desempenho como sensores voltamétricos TBHQ.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar de três precursores estruturalmente diferentes puros e contendo boro, a partir do método sol-gel utilizando metiltrietóxissilano, feniltrietóxissilano e viniltrimetóxissilano, nas razões atômicas de B/Si = 0,1 e 0,5;
- Caracterizar os polímeros precursores por análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR);
- Obter materiais cerâmicos de SiBCO e SiCO a partir dos respectivos géis de borossiloxanos e siloxanos, a 1500°C com isoterma de 1 e 3h sob atmosfera inerte;
- Caracterizar os materiais cerâmicos resultantes por FT-IR, espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS) e Raman, difratometria de raios X (XRD) e fisiossorção de gás Nitrogênio a 77K;
- Tratar quimicamente as cerâmicas pulverizadas em solução aquosa de HF 20% (v/v);
- Investigar os materiais cerâmicos como sensores eletroquímicos por voltametria cíclica para detecção TBHQ, cálculo de parâmetros como área eletroativa e coeficientes difusionais;
- Correlacionar os resultados voltamétricos com as caracterizações, de acordo com a estrutura química dos precursores poliméricos, teor de boro e tratamento térmico durante a pirólise.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES DE POLIBOROSSILOXANOS

Foram preparados três polímeros precursores contendo ligações borossiloxanos a partir de metiltrietóxissilano (MTS), feniltrietóxissilano (FTS), viniltrimetóxissilano (VMS) e ácido bórico, H_3BO_3 , nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5 por processo sol-gel. O método consistiu na solubilização de cada alcoxissilano com quantidade de H_3BO_3 para manter a razão atômica descrita anteriormente de B/Si = 0,1 e o mesmo procedimento realizado para a obter uma razão de B/Si = 0,5. Manteve-se sob agitação magnética, à temperatura ambiente até completa dissolução. Posteriormente, a solução foi transferida para uma navícula de alumina, mantida aberta e em temperatura ambiente para gelificação.

Para comparação foram preparados géis sem boro de cada alcoxissilano por hidrólise/condensação na razão molar H_2O :silano de 1:1, com agitação a 70 °C por 15 min em solução de HCl 1,0 mol/L. Em seguida, o ácido foi neutralizado com quantidade estequiométrica de solução de NH_4OH (30%). Estes também foram transferidos para navícula de alumina para geleificação.

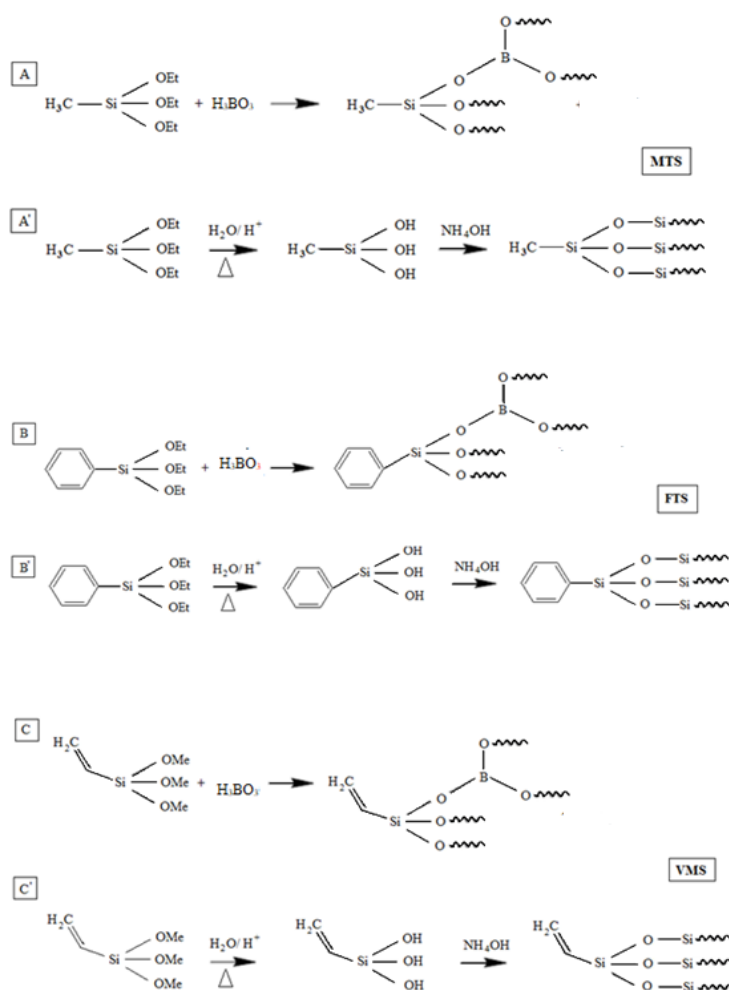
Todos os géis obtidos foram secos em estufa a 70 °C, por períodos diferentes de acordo com cada grupo cerâmico sendo posteriormente macerados e peneirados com tamanho de partícula $\leq 106 \mu m$, para serem analisados por FT-IR e TGA.

A síntese de precursores de poli (borossiloxano) a partir de alcoxissilanos e ácido bórico (Figura 19) é com base na capacidade das espécies $B(OH)_3$ de hidrolisar os grupos Si-OR, produzindo porções de Si-OH reativos que podem condensar com ligações B-OH. Como resultado, os átomos de boro entram na rede de siloxano como unidades BO_3 trigonais por meio de ligações Si-O-B estáveis [145,146]. Além disso, as ligações B-OH podem condensar

diretamente com grupos Si – OR formando ligações de borosiloxano e a molécula de álcool correspondente, ROH (álcoois metílico e etílico, neste caso) [147].

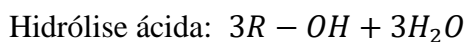
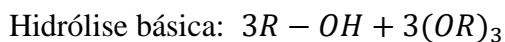
A preparação de precursores de poli (organossiloxano) a partir de alcoissilanos envolveu inicialmente o etapa de hidrólise catalisada por meio ácido, em que os grupos Si-OR são hidrolisados em grupos silanol Si-OH. Em seguida, ocorreu condensação entre os grupos silanol formados, gerando um rede inorgânica tridimensional composta por ligações de siloxano Si-O-Si, permanecendo a presença de grupo orgânico R = metil, fenil ou vinil.

Figura 19 – Reações de hidrólise básica entre os alcoissiloxanos e ácido bórico, seguida da reação de hidrólise ácida (Δ) para obtenção dos polímeros precursores, respectivamente. A) derivados de MTS, B) derivados de FTS e C) derivados de VMS. Onde: ~ representa as demais ligações de cada elemento.



Fonte: Própria Autora (2019).

Como produtos para hidrólise básica e ácida, respectivamente obtém-se:



Onde: R= metil, fenil e vinil; OR = grupos etoxi e metoxi

A Tabela 1 ilustra os códigos dos polímeros obtidos a partir de cada precursor descritos conforme o item 4.1.

Tabela 1 - Código dos materiais poliméricos, de acordo com o tipo de alcoxisilano de partida, razão B/Si e tempo empregados no processo de pirólise.

POLÍMERO	DESCRIÇÃO
MTS 0	Polissiloxano derivado de metiltrietóxissilano, obtido por método sol gel
FTS 0	Polissiloxano derivado de feniltrietóxissilano , obtido por método sol gel
VMS 0	Polissiloxano derivado de viniltrimetóxissilano, obtido por método sol gel
MTS 0,1	Poliborossiloxano derivado de metiltrietóxissilano, obtido via sol gel com razão B/Si 0,1
MTS 0,5	Poliborossiloxano derivado de metiltrietóxissilano, obtido via sol gel com razão B/Si 0,5
FTS 0,1	Poliborossiloxano derivado de feniltrietóxissilano, obtido via sol gel com razão B/Si 0,1
FTS 0,5	Poliborossiloxano derivado de feniltrietóxissilano, obtido via sol gel com razão B/Si 0,5
VMS 0,1	Poliborossiloxano derivado de viniltrimetóxissilano, obtido via sol gel com razão B/ Si 0,1
VMS 0,5	Poliborossiloxano derivado de viniltrimetóxissilano, obtido via sol gel com razão B/ Si 0,5

Fonte: Própria Autora (2019)

4.2 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS BASEADOS EM OXICARBETO DE SILÍCIO E BORO (SiBCO) E OXICARBETO DE SILÍCIO (SiCO)

Os polímeros precursores foram colocados em navículas de alumina para serem convertidos a cerâmicas de SiBCO e SiCO, por processo de pirólise controlada utilizando um forno de alta temperatura, EDG 1800, contendo um tubo de alumina (EDG10PS) adaptado. A pirólise foi realizada em atmosfera inerte sob fluxo constante de argônio (~ 20 mL/min), razão de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min. Para cada precursor foram aplicadas duas programações para isotermas, a fim de verificar possíveis diferenças nas cerâmicas,

principalmente em relação à adição de boro e evolução das fases condutoras, baseando-se nos dados reportados na literatura. Todas as pirólises iniciaram aquecimento a partir da temperatura ambiente até temperatura máxima de 1500 °C, com isoterma de 1 e 3h e posterior resfriamento à temperatura ambiente.

As cerâmicas derivadas dos precursores poliméricos (polissiloxanos e poliborossiloxanos) foram nomeadas de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Codificação das cerâmicas, obtidas de acordo com o tipo de polímero precursor, razão B/Si e tempo empregados no processo de pirólise.

CERÂMICA	DESCRIÇÃO
CMTS 0 1h	Cerâmica derivada de MTS obtida a 1500°C por 1h
CMTS 0 3h	Cerâmica derivada de MTS obtida a 1500°C por 3h
CFTS 0 1h	Cerâmica derivada de FTS obtida a 1500°C por 1h
CFTS 0 3h	Cerâmica derivada de FTS obtida a 1500°C por 3h
CVMS 0 1h	Cerâmica derivada de VMS obtida a 1500°C por 1h
CVMS 0 3h	Cerâmica derivada de VMS obtida a 1500°C por 3h
CMTS 0,1 1h	Cerâmica derivada de MTS obtida a 1500°C por 1h na razão B/Si = 0,1
CMTS 0,1 3h	Cerâmica derivada de MTS obtida a 1500°C por 3h na razão B/Si = 0,1
CMTS 0,5 1h	Cerâmica derivada de MTS obtida a 1500°C por 1h na razão B/Si = 0,5
CMTS 0,5 3h	Cerâmica derivada de MTS obtida a 1500°C por 3h na razão B/Si = 0,5
CFTS 0,1 1h	Cerâmica derivada de FTS obtida a 1500°C por 1h na razão B/Si = 0,1
CFTS 0,1 3h	Cerâmica derivada de FTS obtida a 1500°C por 3h na razão B/Si = 0,1
CFTS 0,5 1h	Cerâmica derivada de FTS obtida a 1500°C por 1h na razão B/Si = 0,5
CFTS 0,5 3h	Cerâmica derivada de FTS obtida a 1500°C por 3h na razão B/Si = 0,5
CVMS 0,1 1h	Cerâmica derivada de VMS obtida a 1500°C por 1h na razão B/Si = 0,1
CVMS 0,1 3h	Cerâmica derivada de VMS obtida a 1500°C por 3h na razão B/Si = 0,1
CVMS 0,5 1h	Cerâmica derivada de VMS obtida a 1500°C por 1h na razão B/Si = 0,5
CVMS 0,5 3h	Cerâmica derivada de VMS obtida a 1500°C por 3h na razão B/Si = 0,5

Fonte: Própria Autora (2019)

4.3 TRATAMENTO QUÍMICO COM SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO FLUORÍDRICO (HF) 20% v/v

Após caracterização dos materiais cerâmicos, alguns materiais foram selecionados para o tratamento com ácido fluorídrico. Uma solução aquosa de HF 20% (v/v) foi preparada em frasco de polipropileno. Cada material selecionado, previamente macerado, foi adicionado a 25 mL de solução de ácido sob agitação por 6 h e mantidos à temperatura ambiente. Após esse período, os materiais foram centrifugados, lavados com água ultrapura e submetidos à secagem a 100 °C por 8 h. Após o tratamento, não foram observadas características visuais que diferenciavam as cerâmicas, já que, inicialmente, estas já encontravam-se em forma de pó.

As cerâmicas submetidas ao tratamento químico com solução aquosa de HF foram nomeadas de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 - Código das cerâmicas submetidas ao tratamento com solução aquosa de HF 20% (v/v), de acordo com o tipo de polímero precursor, razão B/Si e tempo empregados no processo de pirólise.

CERÂMICA	DESCRIÇÃO
CFTS 0 1h HF	Cerâmica derivada de FTS obtida a 1500 °C por 1 h
CFTS 0 3h HF	Cerâmica derivada de FTS obtida a 1500 °C por 3 h
CVMS 0 1h HF	Cerâmica derivada de VMS obtida a 1500 °C por 1 h
CVMS 0 3h HF	Cerâmica derivada de VMS obtida a 1500 °C por 3 h
CFTS 0,1 1h HF	Cerâmica derivada de FTS obtida a 1500 °C por 1 h na razão B/Si = 0,1
CFTS 0,1 3h HF	Cerâmica derivada de FTS obtida a 1500 °C por 3 h na razão B/Si = 0,1
CFTS 0,5 1h HF	Cerâmica derivada de FTS obtida a 1500 °C por 1 h na razão B/Si = 0,5
CFTS 0,5 3h HF	Cerâmica derivada de FTS obtida a 1500 °C por 3 h na razão B/Si = 0,5
CVMS 0,1 1h HF	Cerâmica derivada de VMS obtida a 1500 °C por 1 h na razão B/Si = 0,1
CVMS 0,1 3h HF	Cerâmica derivada de VMS obtida a 1500 °C por 3 h na razão B/Si = 0,1
CVMS 0,5 1h HF	Cerâmica derivada de VMS obtida a 1500 °C por 1 h na razão B/Si = 0,5
CVMS 0,5 3h HF	Cerâmica derivada de VMS obtida a 1500 °C por 3 h na razão B/Si = 0,5

Fonte: Própria autora (2019)

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Com a finalidade de se obter informações detalhadas quanto a aspectos estruturais e texturais, foram utilizadas as técnicas de caracterização descritas a seguir.

Para os polímeros precursores foram investigadas a estabilidade térmica e rendimento cerâmico por TGA enquanto a efetividade da reação de polimerização e presença de boro, por FT-IR. Já para as cerâmicas, as caracterizações foram realizadas por FT-IR, XPS, DRX, Raman e Fisiossorção de gás N₂ a 77K. Após caracterização dos materiais, investigou-se as potencialidades destes como sensores voltamétricos para detecção de TBHQ empregando a técnica de voltametria cíclica.

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada a fim de se obter informações a respeito do rendimento cerâmico dos precursores poliméricos, diretamente relacionado à estabilidade térmica e densidade de reticulação. Foi realizada no Departamento de Química, da UEL, em um analisador termogravimétrico (TGA, 4000, Perkin Elmer), numa faixa de temperatura de 30 °C a 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 20 mL min⁻¹. As medidas foram realizadas com ~14 mg de amostra. O rendimento cerâmico foi a partir da porcentagem de massa residual na temperatura final de 900 °C.

4.4.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A efetividade das reações de polimerização com e sem boro, assim como a evolução estrutural dos polímeros às cerâmicas foi monitorada por um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21, modo de transmissão entre 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

As amostras pulverizadas foram analisadas pela técnica convencional de pastilhas de KBr. Estas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia (ESPEC) da UEL.

4.4.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A confirmação das ligações do boro apresentadas nas análises de FT-IR deu-se por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Equipamento Escalab 250Xi com fonte de RaioX: AlK alfa 1486.6 eV, Modo de operação: Constant Analyser Energy, Energia de Passagem: 100eV para Survey e 25eV para demais. Software de obtenção e tratamento dos dados: Advantage. Estas análises foram realizadas no Laboratorio Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de Raio-X (LabXPS), UFRJ.

4.4.4 Difratometria de Raios X (XRD)

As medidas de difração de raios X (XRD) foram realizadas no Laboratório de Análises de Raios X (LARX) da UEL, em um difratômetro PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$. Foram utilizadas tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, intervalo de varredura θ - 2θ de 5 a 80°, com passo angular de 0,04° e 29,0 s para cada contagem por ponto. Para desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras em

pó, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 1 s [148 - 150].

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado pela equação de Scherrer, conforme mostrado na Equação 7 [151].

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

Sendo λ o comprimento da radiação em nanômetros (0,15406 nm), β a largura à meia altura do pico em radianos e θ a metade do valor do ângulo 2θ .

4.4.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da UEL, utilizando um espectrômetro confocal Witec, Alpha300+. Foi utilizado laser de excitação de 532 nm operado entre 4000 a 200 cm^{-1} e resolução de 8 cm^{-1} .

Para melhor avaliar o comportamento dos domínios de carbono presentes nas matrizes cerâmicas, os espectros foram ajustados matematicamente, utilizando duas funções Lorentzianas, segundo modelo proposto por Ferrari e Robertson [152]. Os sistemas obtidos neste trabalho enquadram-se no estágio 2, abordado posteriormente no item 5.4.3.

4.4.6 Fisiossorção de Gás Nitrogênio a 77K

A análise foi realizada no Departamento de Química da UEL. As isotermas de adsorção e dessorção de gás N_2 foram obtidas em um analisador de área específica Quantachrome, modelo Nova 1200e. Primeiramente, as amostras foram secas à vácuo em 350°C por 4 h e, em seguida, inseridas em nitrogênio para análise.

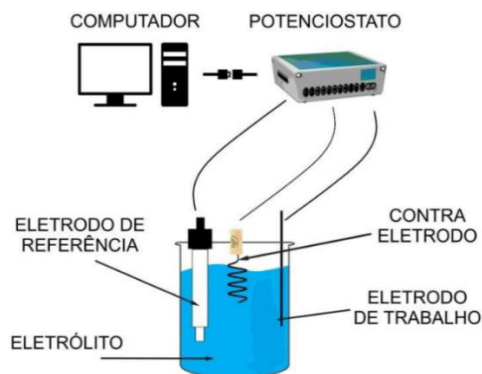
Mediante as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K, pôde-se obter valores de área específica, volume e diâmetro médio de poros das cerâmicas. Determinou-se a área específica a partir da isoterma de adsorção pelo método Brunauer - Emmet -Teller (BET) [153], enquanto os valores de volume e diâmetro médio de poros foram determinados pelas isotermas de dessorção de nitrogênio, segundo o método Barret-Joyner-Halenda (BJH) [154].

4.4.7 Determinação Voltamétrica de Terc-butil hidroquinona (TBHQ) Utilizando Cerâmicas de SiBO e SiCO como Materiais Eletródicos

4.4.7.1 Preparo dos Eletrodos de Trabalho e Procedimento Eletroanalítico

As medidas voltamétricas foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Materiais – LaEEM, do Departamento de Química da UEL, utilizando um potenciostato/galvanostato EchoChemie, modelo PGSTAT101. Para estes experimentos, foi empregada uma cela eletroquímica convencional de 15 mL contendo três eletrodos: eletrodo de referência (Ag/AgCl 3,0 mol L⁻¹), contra eletrodo de fio de platina e eletrodo de trabalho, conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20 - Esquema de cela eletroquímica utilizada nos experimentos. Eletrodo de Trabalho (Pasta Cerâmica Nujol 70:30); Contra Eletrodo de Fio de Platina; Eletrodo de Referência (Ag/AgCl 3,0 mol L⁻¹).

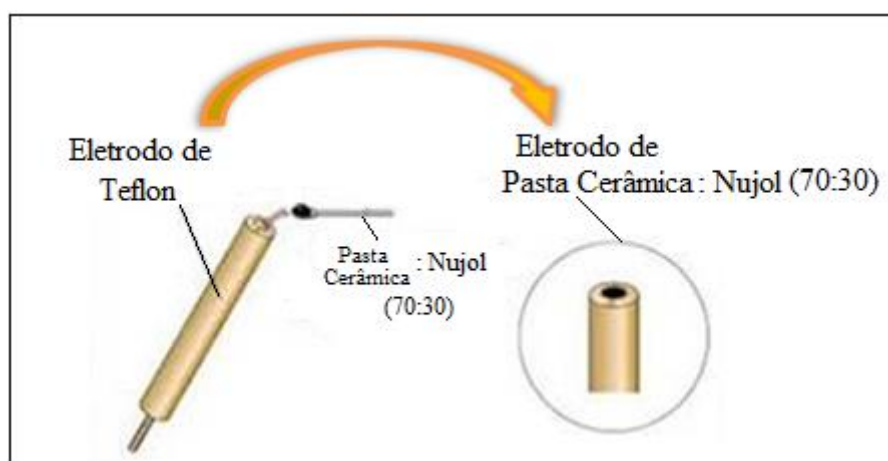


Fonte: Adaptado Revista Virtual de Química 9 (2).

Cada eletrodo de trabalho foi produzido pela mistura das cerâmicas com óleo mineral (Nujol[®]), na proporção 70:30 (cerâmica : Nujol) totalizando 30 mg, já que esta proporção demonstrou melhor homogeneidade e consistência para as análises. A mistura foi homogeneizada com auxílio de espátula metálica em uma placa de Petri.

Após preparação, as pastas foram fixadas na cavidade (3 mm de diâmetro por 1 mm de profundidade) do eletrodo de Teflon (7 mm de diâmetro por 7 cm de comprimento), contendo disco de grafite para o contato elétrico. As pastas foram devidamente compactadas para preencher toda a área, visando obter uma superfície plana, como mostra a Figura 21.

Figura 21 - Eletrodo de trabalho obtido por meio de pasta cerâmica e Nujol na proporção 70:30 em massa.



Fonte: Própria Autora (2019)

A fim de se comparar a eficácia das cerâmicas como materiais eletródicos, realizaram-se medidas com eletrodo comercial de carbono vítreo (diâmetro 2,0 mm; Metrohm). O eletrólito suporte utilizado foi tampão Tris-HCl 0,05 mol L⁻¹, em pH 7,0. O analito investigado foi tercbutilhidroquinona (TBHQ) na concentração 0,1 μmol L⁻¹ na cela eletroquímica. A velocidade de varredura para as análises voltamétricas do eletrodo de pasta cerâmica foi de 50 mV s⁻¹.

Posteriormente, foram conduzidos experimentos de molhabilidade na superfície do

eletrodo de pasta cerâmica por medidas de ângulo de contato. A pasta cerâmica foi compactada na cavidade de Teflon, conforme descrito anteriormente, obtendo-se uma superfície plana. Com uma seringa, uma gota de 10 μL da solução tampão TBHQ foi depositada na superfície do eletrodo. A pasta cerâmica foi levada em direção à gota que estava em equilíbrio na ponta da seringa. O experimento foi conduzido em ambiente climatizado a 25 °C.

4.4.7.2 Determinação de Área Eletroativa e Coeficiente Difusional dos Eletrodos de Pasta

Para este estudo foi utilizada uma solução de hexacianoferrato de potássio em cloreto de potássio 0,1 mol L^{-1} (par Ferri/Ferro), com coeficiente de difusão conhecido. A velocidade de varredura foi de 10 até 150 mV s^{-1} . O potencial variou entre -0,2 a 0,7 V, registrando-se o segundo ciclo da análise. Como a molécula sonda neste estudo foi $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $n = 1$ e $D = 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Assim, por meio da equação de Randles-Sevcik (Equação 8) [155], pôde-se calcular a área eletroativa pelo coeficiente angular do gráfico I_p vs $v^{1/2}$ [156].

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (8)$$

Sendo I_p a corrente de pico anódico ou catódico, A a área eletroativa do eletrodo (cm^2), n o número de elétrons envolvidos na reação redox, c o concentração da molécula sonda $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (mol cm^{-3}), D o coeficiente difusional da molécula sonda ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e v a velocidade de varredura do experimento (V s^{-1}).

Assim, obtidas as áreas eletroativas, foram feitos cronoamperogramas para cada eletrodo, tempo de 60 s, com o intuito de determinar o coeficiente angular. Os cronoamperogramas foram realizados no potencial de oxidação 0,090 V para TBHQ variando a concentração de 50 à 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Para este cálculo, foi utilizada a equação de Cottrell (Equação 9) [156].

$$I = \frac{n F A_e C_0 D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (9)$$

Sendo n o número de elétrons envolvidos ($n = 2$), F a constante de Faraday (96500 C mol⁻¹), A_e a área eletroativa do eletrodo de trabalho (calculada anteriormente), D_0 o coeficiente de difusão (cm² s⁻¹) e C_0 o concentração utilizada (mol cm⁻³).

4.4.7.3. Determinação dos parâmetros cinéticos

A partir do estudo da velocidade de varredura, determinou-se o coeficiente de transferência de carga (α) e a constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s), de acordo com o item 5.5.3.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES A PARTIR DOS ALCOXISSILANOS MTS, FTS E VMS.

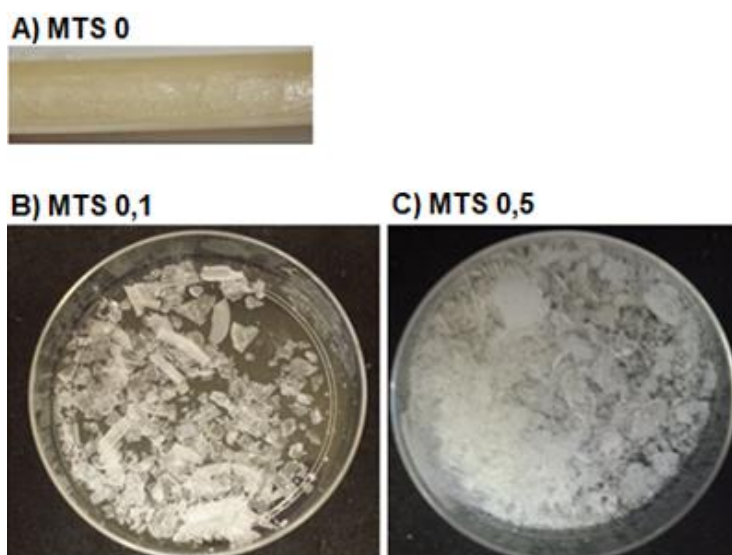
Três polímeros estruturalmente distintos foram sintetizados como precursores para cerâmicas de oxycarbeto de silício, conforme descrito no Procedimento Experimental.

O processo sol-gel mostrou-se eficaz e simples para obtenção dos polímeros precursores poliborossiloxanos e polissiloxanos, já que não houve despreendimento de calor nem se observou trincas e bolhas nos polímeros durante a reticulação. O tempo de reação variou de acordo com o precursor e a proporção de boro adicionada, Tabela 4 [93,157]. É possível observar mais detalhadamente as características físicas por meio das fotos nas Figuras 22 a 24.

Tabela 4. Tempos de reação e gelificação para cada precursor pré-cerâmico preparado e aparências macroscópicas correspondentes após a reação de polimerização pelo método sol-gel.

Precursores cerâmicos	Tempo de reação (min)	Tempo de gelificação (dias)	Aparência macroscópica
MTS 0	15	3	Transparente
MTS 0,1	1440	4	Branco, opaco, vítreo
MTS 0,5	1800	4	Branco, opaco, vítreo
FTS 0	15	3	Branco, cristalino
FTS 0,1	1800	7	Branco, opaco, aspecto de giz
FTS 0,5	2160	15	Branco, opaco, aspecto de giz
VMS 0	15	2	Vítreo, incolor, amarelo
VMS 0,1	120	3	Opaco, incolor, marrom
VMS 0,5	180	3	Opaco, marrom

Figura 22 - Fotos dos precursores poliméricos derivados do alcoxissilano MTS, obtidos sem adição de boro (A) e nas razões atômicas B/Si = 0,1 (B) e B/Si = 0,5 (C).



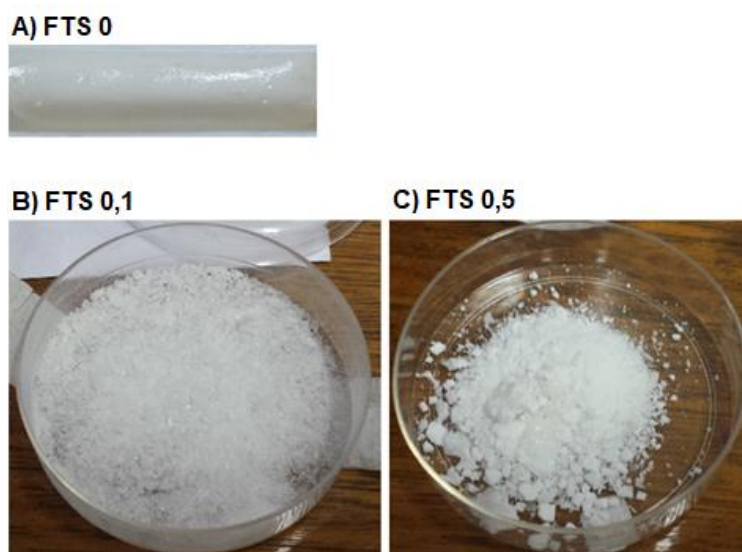
Fonte: Própria Autora (2019)

O polissiloxano derivado de MTS sem boro apresentou dificuldade de desprendimento da navícula, transparente e aspecto pouco vítreo se comparado aos poliborossiloxanos derivados de MTS. Todos os materiais foram obtidos 7 dias após o início do processo, tempo de dissolução para B/Si = 0,1 de 2 dias e 3 dias para B/Si = 0,5.

Quando adicionado boro ao MTS obteve-se coloração característica branca, para os dois precursores, porém características mecânicas diferentes. MTS 0,1 demonstrou aspecto mais similar ao vidro, quebradiço, principalmente observado no momento de retirada da navícula. Quando a razão atômica B/Si aumentou para 0,5 o material tornou-se mais denso e opaco, conseqüentemente mais resistente à quebra.

O polissiloxano derivado de FTS (Figura 23) apresentou-se mais brilhante em relação ao MTS e um aspecto semelhante a açúcar refinado. A partir dos polissiloxanos com grupo lateral fenil, obteve-se para razão B/Si = 0,1 uma coloração similar aos demais, porém mais denso e opaco, se comparado aos derivados de MTS. Para desprendimento da navícula apresentou-se mais aderido e não quebradiço como vidro. A maior razão atômica B/Si 0,5 exibiu contração volumétrica. O material obtido possuía característica semelhante a um pó maciço e esbranquiçado. Não apresentou características de materiais vítreos, mas semelhantes a giz. Este diferiu dos demais por permanecer por 14 dias na estufa até estar em condição de gel. Nas fotos ilustradas na Figura 23 a seguir pode-se observar mais detalhadamente as características destes precursores.

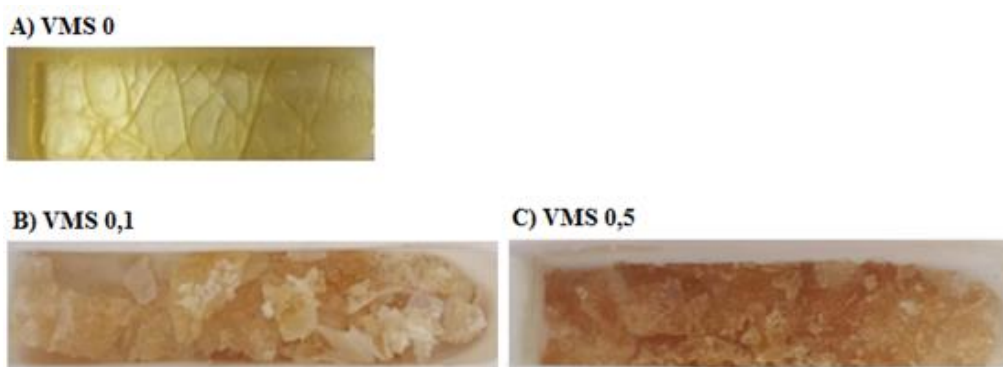
Figura 23 - Fotos dos precursores poliméricos derivados do alcoxissilano FTS, obtidos sem adição de boro (A) e nas razões atômicas B/Si = 0,1 (B) e B/Si = 0,5 (C).



Fonte: Própria Autora (2019)

Nota-se, nos polímeros de VMS (Figura 24) a diferença de coloração em relação aos demais polímeros, após período de geleificação. O polissiloxano derivado de VMS mostrou-se extremamente fácil de desprender da navícula, um aspecto bem vítreo e coloração levemente amarelada. A menor proporção de boro promoveu ao material uma coloração alaranjada menos intensa que quando adicionado B/Si na proporção de 0,5. O aspecto desses polímeros mostrou-se bem diferenciado se comparado aos outros dois precursores. Enquanto o material contendo a razão B/Si = 0,1 era compacto e se quebrava em pedaços menores, aquele com a razão B/Si = 0,5 era composto de lascas maiores e pedaços mais firmes. O processo sol-gel para estes precursores foi o mais rápido se comparado aos outros dois. Em 2h o ácido bórico já havia solubilizado todo alcoxissilano com B/Si = 0,1, já o B/Si = 0,5 foi aproximadamente 1h. Depois de 28h já se obteve o polímero final. As fotos na Figura 24 ilustram mais detalhadamente as características destacadas para estes precursores.

Figura 24 - Fotos dos precursores poliméricos derivados do alcoxissilano VMS, obtidos sem adição de boro (A) e nas razões atômicas B/Si = 0,1 (B) e B/Si = 0,5 (C).



Fonte: Própria Autora (2019)

Os tempos de reação e geleificação aumentaram com o teor de boro, independentemente do precursor, com influência menos pronunciada destes para o conjunto de amostras MTS e VMS.

No entanto, Sorarù et al. [158] verificaram uma tendência contrária para o tempo de gelificação relacionado ao preparo de géis de borosilicato derivados de metil-, vinil- e etil-trietoxissilano. O ácido bórico participa de etapa de dissolução, promovendo a formação da rede de siloxano e se comportando como agente de reticulação. Resultados semelhantes durante a síntese de géis de poli (borosiloxano) a partir de metil-trietoxissilano e ácido bórico com razões atômicas B / Si de 0,2 e 0,5 também foram obtidos por Siqueira et al.[159].

Na verdade, as tendências crescentes e decrescentes dos tempos de gelificação em relação ao teor de boro já foram relatados. De acordo com Sorarù et al., [160] quando o boro é inserido em derivados de alcoxissilano via unidades $B(OSi)_3$, comporta-se como formadora de rede, com redução da gelificação em comparação com os géis poliméricos correspondentes sem B. No entanto, se o boro entrar no rede polimérica como unidades $B(OH)_3$ sem ponte, comporta-se como um composto inerte que se dilui, diminuindo as taxas de reação e, conseqüentemente, resultando em maiores tempos de gelificação.

Ao comparar o mesmo teor de boro, as reações e o processo de gelificação foram mais rápidos para VTMS seguido por precursores derivados de MTS e FTS. Este comportamento pode estar associado ao estérico impedimento promovido pelos diferentes grupos orgânicos durante a hidrólise e condensação reações [158]. No geral, os precursores livres de B eram monolíticos e transparentes, enquanto se tornavam aspecto opaco e também mais denso com o aumento da quantidade de boro. Uma comparação qualitativa entre os três conjuntos de precursores de alcoxissilanos revelaram que aqueles derivados de FTS exibiram menor rigidez. Provavelmente, o impedimento estérico promovido pelos grupos fenil volumosos resultou em menor densidade de reticulação dando origem a uma estrutura de polímero mais macia. Precursores derivados de VMS exibiram maior rigidez quando comparada às outras amostras. Macroscopicamente, esta evidência sugere que os grupos vinílicos permitiram uma reticulação mais eficaz da rede polimérica.

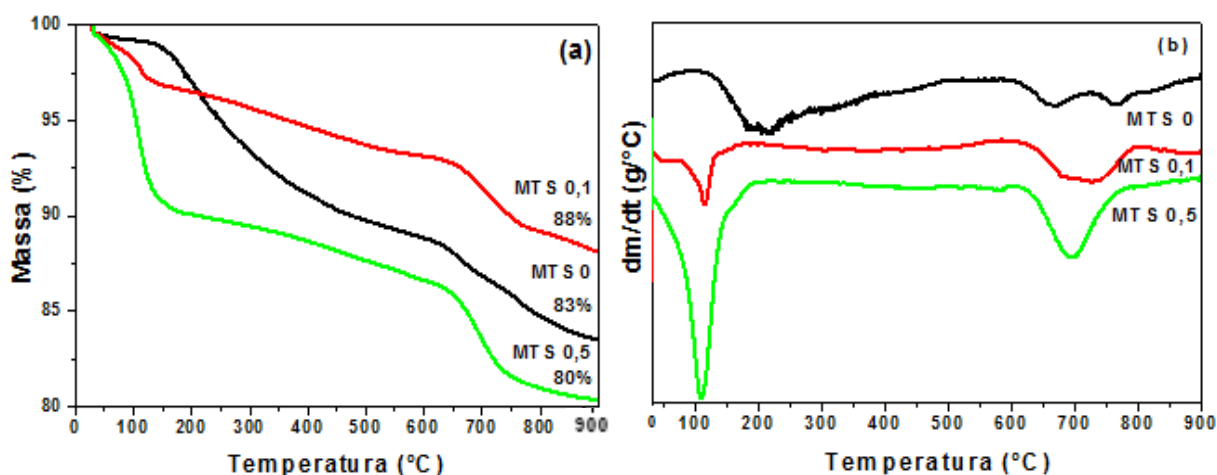
5.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DOS POLISSILOXANOS BASEADOS EM LIGAÇÕES SILOXANO E BOROSSILOXANO

Para caracterização dos precursores poliméricos derivados de MTS, FTS e VMS foram utilizadas técnicas de TGA e FT-IR.

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para obtenção dos rendimentos cerâmicos e etapas de degradação térmica dos polímeros precursores nos sistemas com e sem adição de boro. Na Figura 25 estão ilustradas as curvas TG e DTG para alcoxissilanos derivados de MTS.

Figura 25 - Curvas TG (a) e DTG (b) dos polímeros derivados do precursor MTS obtidos sem adição de boro (MTS 0) e nas proporções B/Si 0,1 e 0,5 (MTS 0,1 e MTS 0,5). Velocidade de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de N_2 a 20 mL min^{-1} , $\sim 14\text{ mg}$ de amostra.



Inicialmente observa-se que o polímero puro possui um alto rendimento (83%), assim como um maior deslocamento em massa para o primeiro evento de degradação. As tendências observadas nas curvas TG, com deslocamento para menores temperaturas nas

diferentes proporções B/Si pode ser um reflexo da distribuição não uniforme de sítios de B, Si e C no polímero final [161].

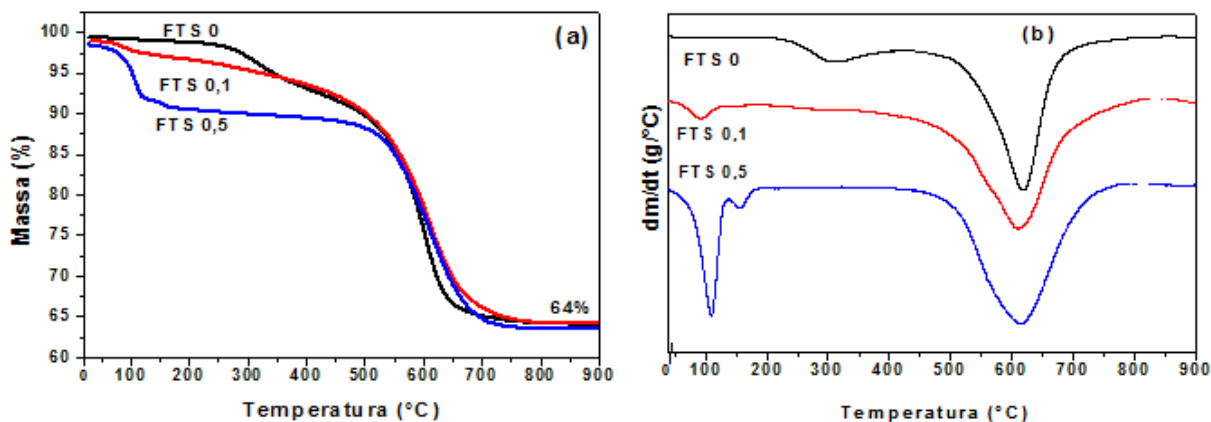
O primeiro evento evidente, ocorrido desde a temperatura ambiente até 300-400 °C, atribuído à evolução de oligômeros livres presos na estrutura do polímero, água, etanol e metanol resultante de reações de condensação envolvendo Si-OH residual, Si-OEt, Si-OMe e porções de B-OH. Além disso, compostos voláteis de boro, bem como moléculas de ácido bórico, que não reagiram durante a reação de polimerização, também são liberados nesta faixa de temperatura, por isso observamos este evento mais pronunciado para a proporção B/Si = 0,5. Ocorreu uma discreta degradação para o precursor B/Si= 0,1, confirmada com o rendimento cerâmico de 88%.

A segunda região de degradação, menos evidente, na faixa de temperatura de 300-400 até 600 °C, é atribuído às reações de redistribuição entre as ligações Si-O e Si-C, liberando oligômeros de baixa massa molar e siloxanos cíclicos.

A terceira etapa evidente, entre 600 e 800° C onde se observa perda de massa devido à conversão de polímero para cerâmica com a formação dos vidros correspondentes de oxycarbeto de silício (SiOC) e oxycarbeto de silício de boro (SiBOC) [162].

Na Figura 26 estão ilustradas as curvas TG e DTG para alcoxisilanos derivados de FTS.

Figura 26 - Curvas TG (a) e DTG (b) do polímero derivado do precursor FTS obtidos sem adição de boro (FTS 0) e nas proporções B/Si 0,1 e 0,5 (FTS 0,1 e FTS 0,5). Velocidade de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de N_2 a 20 mL min^{-1} , $\sim 14\text{mg}$ de amostra.



Para o precursor puro (FTS 0) também observa-se maior deslocamento para maiores temperaturas para o primeiro evento de degradação, em torno de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que para os precursores com boro (FTS 0,1 e FTS 0,5) este evento encontra-se na região de 100°C . A curva DTG para o poliborossiloxano FTS 0,5 mostra outro evento em $\sim 155^{\circ}\text{C}$, associado possivelmente à perda de ácido bórico residual deste material [161]. Considerando o intervalo intermediário de temperatura, a presença de boro aumentou a estabilidade térmica do polímero, indicando que átomos de boro foram incorporados à rede de siloxano. No entanto, maiores teores de B revelaram um comportamento oposto para as amostras MTS 0,5 e FTS 0,5.

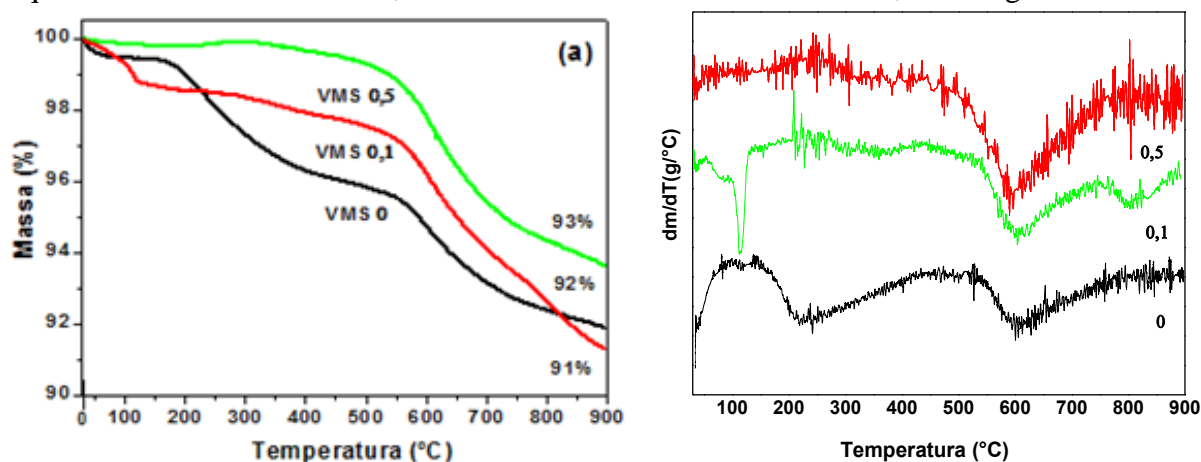
Enquanto os precursores derivados de FTS apresentaram praticamente os mesmos valores de rendimento de cerâmica, aproximadamente 65%, as amostras com $\text{B} / \text{Si} = 0,1$ exibiram valores mais elevados em relação aos precursores puros para os sistemas MTS e VTMS. Os menores valores de rendimento de cerâmica para MTS 0,5 são devidos às perdas mais intensas de boro em baixas temperaturas, como já afirmado.

Perfis termogravimétricos para o sistema FTS, principalmente no que se refere à segunda etapa ocorrida de 500 a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ sugerem uma rede mais aberta devido aos vazios gerados pelos anéis aromáticos na estrutura polimérica. Como consequência, foram obtidas perdas de massa mais pronunciadas (36%) e precursores menos densamente reticulados. Portanto, pode-se

associar este rendimento às características macroscópicas obtidas após o processo sol-gel [72]. Como mencionado anteriormente, alcoxissilanos derivados de FTS apresentaram aspecto mais quebradiço e pulverizado que os demais alcoxissilanos.

O maior rendimento dentre os três materiais poliméricos foi observado para alcoxissilanos derivados de VMS (Figura 27), com aproximadamente 90%, seguidos de MTS com 80% e FTS de 65%.

Figura 27 - Curvas TG (a) e DTG (b) do polímero derivado do precursor VMS obtidos sem adição de boro (VMS 0) e nas proporções B/Si 0,1 e 0,5 (VMS 0,1 e VMS 0,5). Velocidade de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de N_2 a 20 mL min^{-1} , $\sim 14\text{mg}$ de amostra.



A razão atômica ($\text{B/Si} = 0,5$) difere dos demais conjuntos, pois apresentou menor porcentagem de degradação (93%).

Assim, o fato das ligações duplas do grupo vinil se rearranjarem para formar as cadeias carbônicas (polimerização de grupos Si-vinil durante o tratamento térmico resultando em reticulação adicional, dando origem a uma rede polimérica mais interconectada), pode minimizar ainda mais a degradação da rede polimérica gerando assim maior rendimento cerâmico, fato este que concorda com a maior rigidez macroscopicamente obtida para o precursor final.

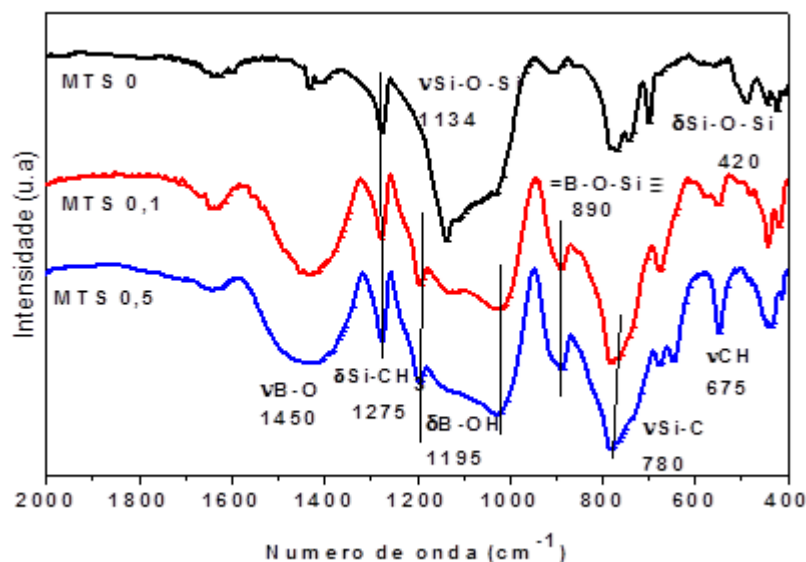
É reportado na literatura que a estrutura química de precursores alcoxissilanos dificulta o fracionamento das ligações da cadeia principal, por isso obtêm-se altos rendimentos cerâmicos, formando sistemas estáveis termicamente [163,164].

5.2.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Com o propósito de comprovar a efetividade da reação de polimerização e também da presença de boro na rede polimérica após processo sol-gel, foram feitas análises de FT-IR.

A Figura 28 apresenta os espectros FT-IR para o polissiloxano derivado de MTS e para os dois poliborossiloxanos nas proporções atômicas B/Si = 0,1 e 0,5, MTS 0,1 e MTS 0,5 respectivamente.

Figura 28 - Espectros FT-IR dos precursores poliméricos derivados do alcoxissilano MTS, obtidos sem adição de boro (MTS 0) e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5, MTS 0,1 e MTS 0,5 respectivamente.

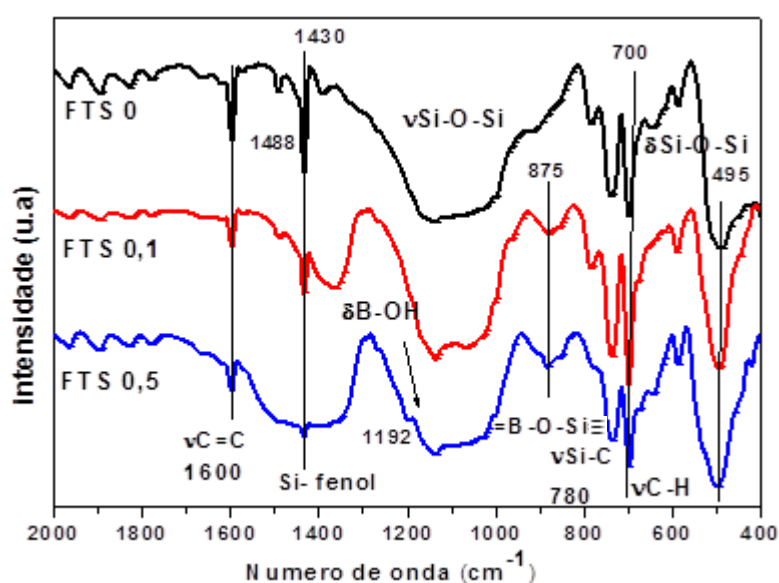


Os espectros apresentaram bandas de absorção em 1134 cm^{-1} e 420 cm^{-1} , relativas ao estiramento e deformação das ligações Si-O-Si. As bandas referentes à ligação Si-CH₃ aparecem em 1275 cm^{-1} , em 675 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$), além do $\nu\text{Si-C}$ em 780 cm^{-1} [165].

A inserção de boro nas redes dos precursores foi comprovada mediante banda alargada em $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{B-O}$) e outra de menor intensidade em 1195 cm^{-1} ($\delta\text{B-OH}$). A presença da banda em $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$ comprova a formação da ligação Si-O-B [166].

A Figura 29 apresenta os espectros FT-IR para o siloxano e borossiloxanos derivados de FTS.

Figura 29 - Espectros FT-IR dos precursores poliméricos derivados do alcoxissilano FTS, obtidos sem adição de boro (FTS 0) e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5.

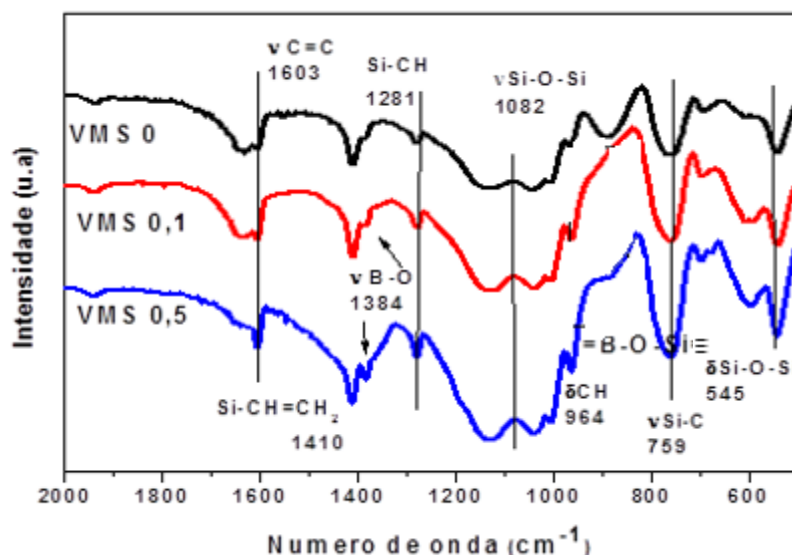


Os géis precursores derivados do alcoxissilano FTS são identificados pelas bandas em 700 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} e $\sim 1430 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente relacionadas à ligação C-H, C=C do anel benzênico e dobramento do anel aromático fenílico monossustituído [167]. Esta última é bem pronunciada no gel sem adição de boro porém vai diminuindo com seu acréscimo nos materiais. A presença de átomos de boro na estrutura pode levar à distorção dos tetraedros de sílica, influenciando diretamente o grupo lateral [140,168].

Também observa-se, assim como no precursor MTS, um ombro em 1192 cm^{-1} , referente à ligação $\delta\text{B-OH}$, na razão B/Si= 0,5 e a banda mais discreta em 875 cm^{-1} , referente a B-O-Si [106,165, 169], comprovando assim a efetividade da reação de policondensação para formação da rede contendo ligações borossiloxanos [114].

A Figura 30 apresenta os espectros FT-IR para o siloxano e borossiloxanos derivados de VMS.

Figura 30 - Espectros FT-IR dos precursores poliméricos derivados do alcoxissilano VMS obtido sem adição de boro (VMS 0) e nas proporções B/Si 0,1 e 0,5.



Nos espectros do alcoxissilano derivado de VMS observa-se uma banda em 1630 cm^{-1} referente ao $\nu\text{C}=\text{C}$, juntamente com a banda de absorção em 1281 cm^{-1} , referente $\nu\text{Si-CH}$, presente no grupo funcional vinil do polímero. A ligação Si-O-Si do alcoxissilano é apresentada pelas bandas em 1080 cm^{-1} $\nu\text{Si-O-Si}$ e 545 cm^{-1} $\delta\text{Si-O-Si}$. O grupo Si-OH, formado pela transesterificação com ácido bórico, pode condensar com grupos Si-OR ou com outros Si-OH resultando em ligações Si-O-Si. Observa-se ainda, bandas em 1410 cm^{-1} , referentes $\nu\text{Si-CH}=\text{CH}_2$, derivados de grupos alcóxidos que não reagiram [80].

A incorporação de boro na rede do polímero foi verificada pela presença da banda em 888 cm^{-1} , referente a formação da ligação δSiOB , assim como uma banda de baixa intensidade em 1384 cm^{-1} referente ao $\nu\text{B-O}$ [170].

Durante a síntese do precursor, principalmente nas etapas de geleificação e secagem, geralmente ocorre a evaporação dos compostos de boro, diminuindo a quantidade de boro no gel polimérico final, justificando a ausência ou bandas de menores intensidades.

De acordo com os perfis espectrais, parece que os precursores MTS exibiram bandas mais intensas correspondentes às ligações contendo B quando comparados a outras amostras. Esta tendência sugere que as ligações B-O-Si foram formadas preferencialmente nos géis de borosilicato contendo grupos metila.

Uma comparação envolvendo diferentes razões B / Si em todos os precursores derivados de alcoxisilanos revelou que a banda de absorção em torno de 880 cm^{-1} , atribuída às pontes de borosiloxano, aumentou com o teor de B. Esse resultado indica que mais unidades trigonais de boro, compostas por BO_3 , foram incorporadas às redes de siloxano com o aumento da quantidade de ácido bórico e esse comportamento foi mais evidente para precursores derivados de MTS e menos pronunciado para o sistema VTMS.

5.3 CONVERSÃO TÉRMICA DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS A CERÂMICAS DE SiBCO E SiCO

Obtidos os materiais poliméricos derivados de MTS, FTS e VMS, a próxima etapa foi o tratamento térmico até 1500°C por 1 h e 3 h para assim obter cerâmicas baseadas em SiCO e SiBCO nomeadas de acordo com a Tabela 3.

Os materiais foram pesados antes e depois da pirólise, a fim de verificar experimentalmente em qual deles haveria maior porcentagem de degradação ao final do processo. A Tabela 5 abaixo apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5 - Perda de massa (%) de acordo com cada cerâmica pirolisada a 1500 °C durante 1e 3h.

CERÂMICA	PERDA DE MASSA (%)	
	1 hora	3 horas
CMTS 0	0,66	0,74
CMTS 0,1	1,05	1,15
CMTS 0,5	1,24	1,37
CFTS 0	1,44	1,53
CFTS 0,1	1,73	1,86
CFTS 0,5	1,81	2,16
CVMS 0	0,43	0,45
CVMS 0,1	0,76	0,78
CVMS 0,5	0,89	0,94

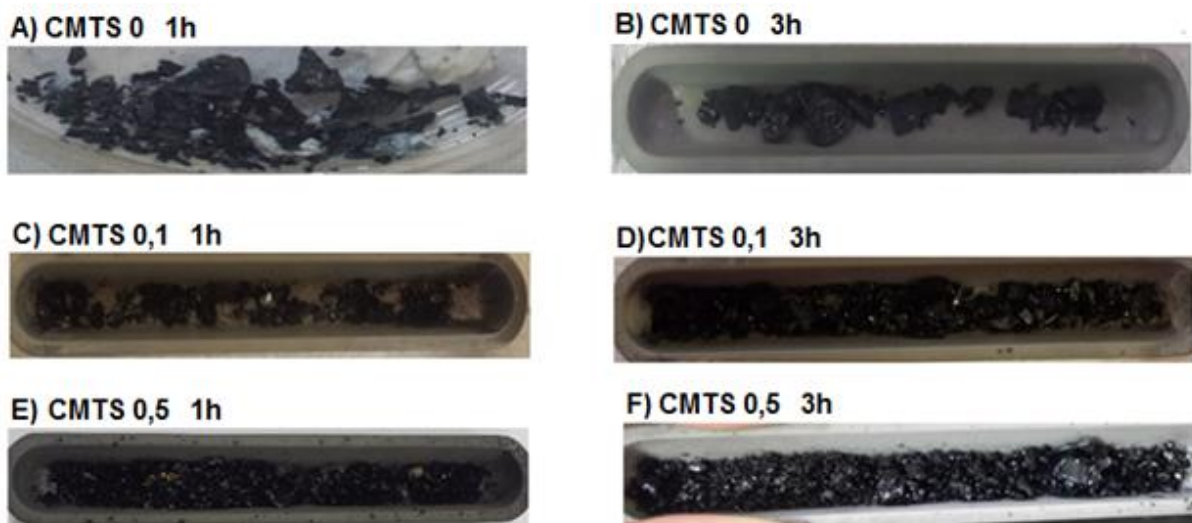
Fonte: Própria Autora (2019)

De acordo com os resultados obtidos observou-se uma menor perda de massa pós pirólise (por 1 e 3 h em 1500°C), para as amostras puras.

A maior perda de massa (mg) foi observada para os materiais derivados de FTS, seguidos de MTS e VMS. Os valores obtidos estão de acordo com os rendimentos apresentados anteriormente para os perfis das curvas TG.

Todos os materiais pirolisados derivados de MTS apresentaram cor preta, característica do carbono residual ou livre. A partir da Figura 31 a seguir pôde-se observar a fragmentação do material após o processo de pirólise. Cerâmicas sem boro apresentaram-se em pedaços maiores e menos quebradiças, semelhantes aos respectivos precursores. À medida que a razão B/Si aumentou de 0,1 para 0,5, observou-se um aspecto mais denso e mais fragmentado para as cerâmicas.

Figura 31 - Fotos de todas as cerâmicas derivadas de MTS (CMTS) sem adição de boro (0) e nas proporções B/Si = 0,1 e 0,5, obtidas a 1500 °C por 1 e 3h.

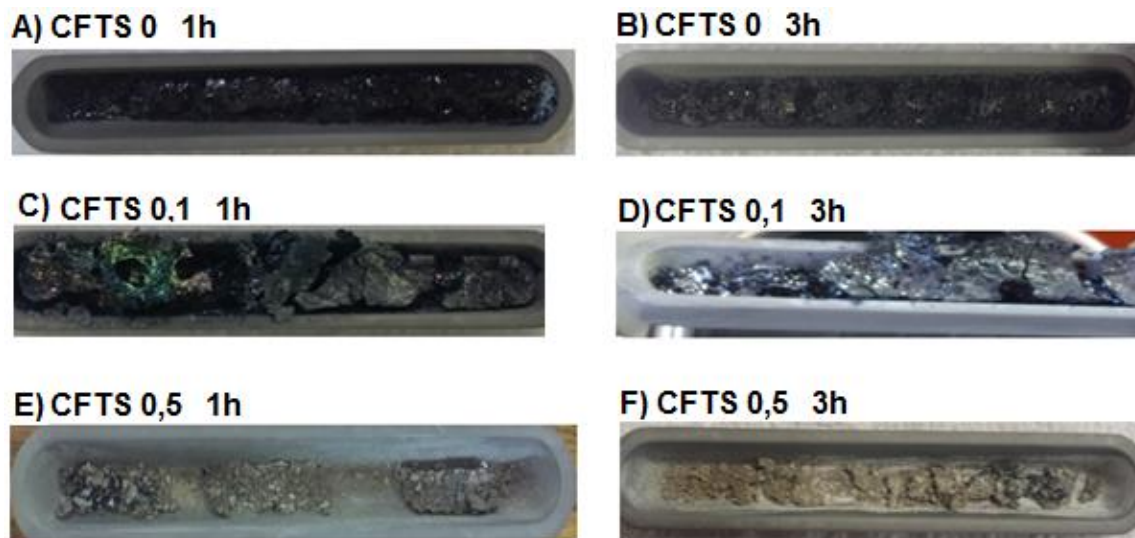


Fonte: Própria Autora (2019)

A Figura 32 ilustra as fotos das cerâmicas derivadas de FTS. Ao compararmos esses materiais pôde-se observar diferenças entre amostras sem boro e as contendo boro nos dois tempos de tratamento térmico a 1500°C, 1 e 3h.

Aparentemente, as cerâmicas sem boro apresentaram menor porosidade que as demais. Cerâmicas de FTS 0,1 1h e 3h, identificaram-se pelo colorido brilhante; FTS 0,5 1h e 3h apresentaram coloração com pigmentos verdes e opacos, diferentemente das demais cerâmicas. Esta coloração pode ser atribuída a óxidos de boro na superfície da cerâmica, decorrentes de precipitados de ácido bórico não incorporados na matriz pré-cerâmica. Mesmo em atmosfera inerte, a degradação térmica do ácido bórico produz domínios B_2O_3 que possuem cores características. Este óxido pode estar mais exposto neste caso devido aos espaços existentes na cerâmica, derivados da degradação dos grupos fenil [171].

Figura 32 - Fotos de todas as cerâmicas derivadas de FTS (CFTS) sem adição de boro (0) e nas proporções B/Si 0,1 e 0,5, obtidas a 1500 °C por 1 e 3h.

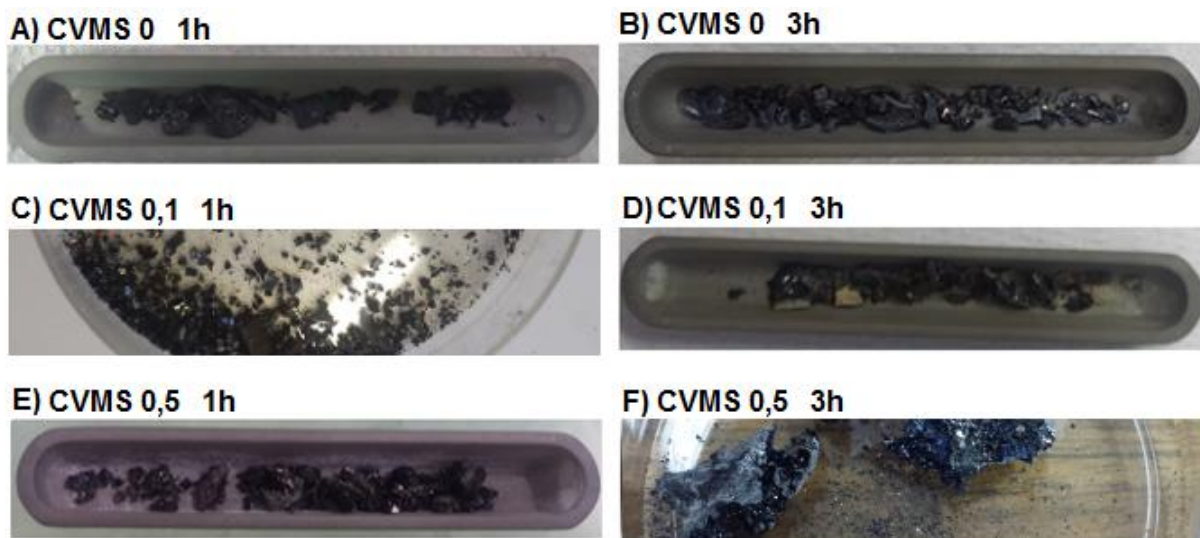


Fonte: Própria Autora (2019)

A cerâmica derivada de VMS, Figura 33, demonstrou uma aparência mais cintilante na ausência de boro para os tempos de 1 e 3 h, e fragmentação pouco pronunciada durante o processo de pirólise se comparada aos outros dois sistemas.

As amostras CMTS e CVMS foram as que mais apresentaram aspecto cerâmico, revelando superfície lisa e sem porosidade aparente. Portanto, foi possível observar que a incorporação de boro nas estruturas, associado a cada grupo orgânico dos precursores, revelou diferenças nas características macroscópicas das cerâmicas obtidas.

Figura 33 - Fotos de todas as cerâmicas derivadas de VMS (CVMS) sem adição de boro (0) e nas proporções B/Si 0,1 e 0,5, obtidas a 1500 °C por 1h e 3h.



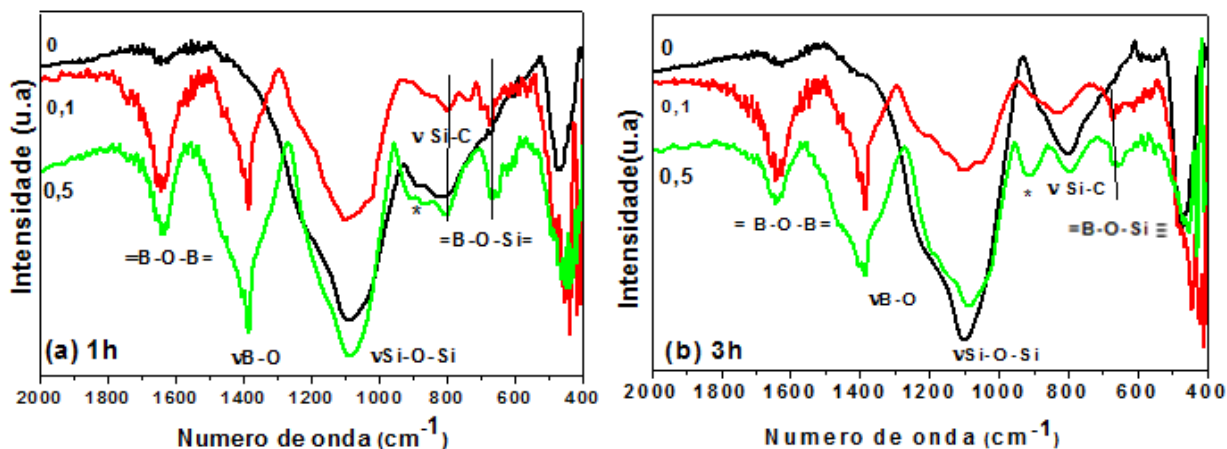
Fonte: Própria Autora (2019)

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS SiBCO E SiCO

5.4.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Todas as cerâmicas apresentaram perfis espectrais típicos de materiais mineralizados, evidenciados pela ausência de bandas atribuídas a grupos orgânicos de precursores alcoxissilanos e presença de bandas de absorção correspondentes a ligações inorgânicas. Os espectros FT-IR obtidos para as cerâmicas derivadas de MTS apresentaram na região em torno de 1086, 818 e 460 cm^{-1} bandas largas referentes ao $\nu\text{Si-O-Si}$, νSiC e $\delta\text{Si-O}$, respectivamente, são típicas de redes cerâmicas de siloxano, as quais foram verificadas com diferentes intensidades relativas de acordo com cada sistema cerâmico, como apresentado na Figura 34.

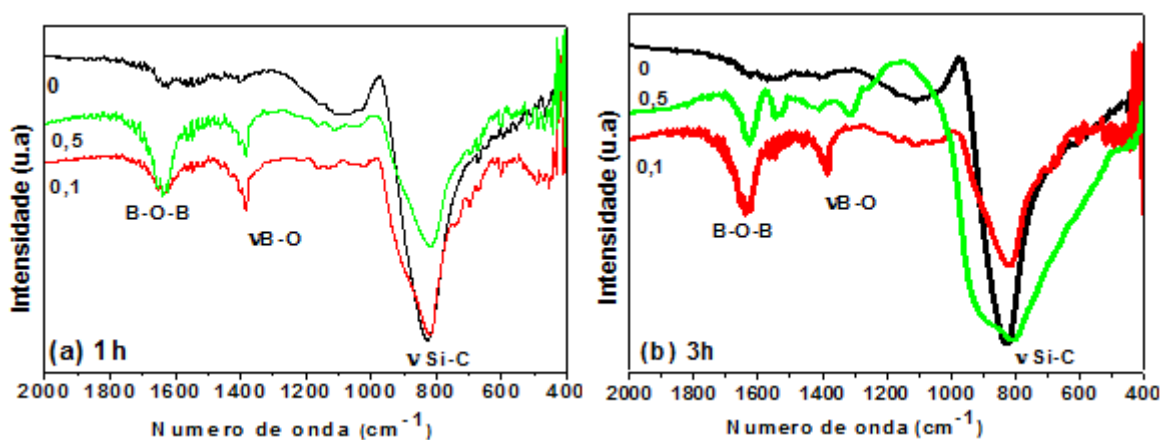
Figura 34 - Espectros FT-IR das cerâmicas derivadas de MTS obtidas por pirólise a 1500 °C durante 1h (a) e 3h (b), sem boro e nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5.



A presença de boro pode ser confirmada pela ligação B-O-Si, com uma discreta banda de absorção próxima a 880 cm^{-1} , mas principalmente pela banda em 700 cm^{-1} , presente nas cerâmicas derivadas de borosiloxanos. Em $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ observa-se uma banda referente ao $\nu\text{B-O}$ e em 1645 cm^{-1} bandas intensas referentes às ligações B-O-B, devido a condensação de espécies B-OH [114,172].

Os espectros obtidos para as cerâmicas derivadas de FTS estão expostos na Figura 35.

Figura 35 - Espectros FT-IR das cerâmicas derivadas de FTS obtidas por pirólise a 1500 °C durante 1h (a) e 3h (b), sem boro e nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5.



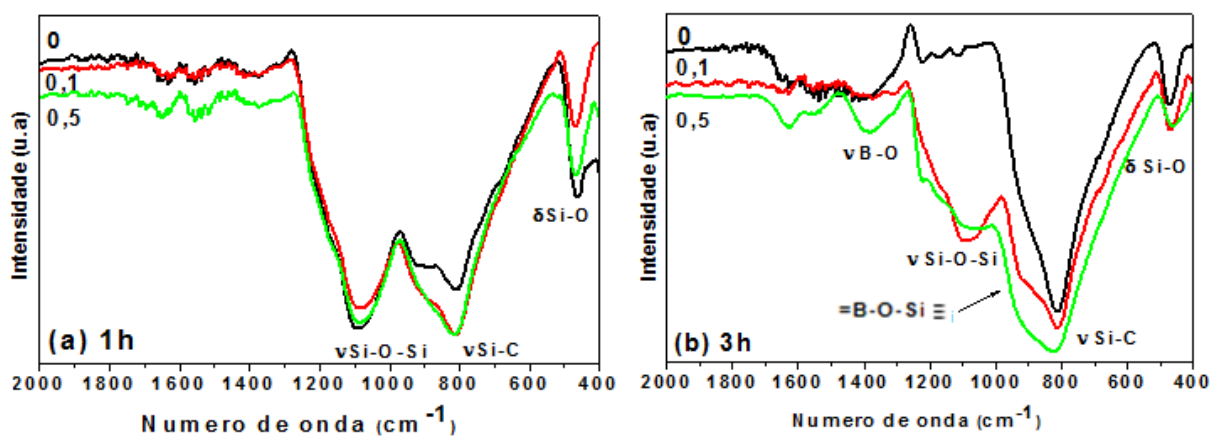
Observa-se que a banda relativa à ligação Si-O-Si ($1000-1200\text{ cm}^{-1}$), que na CMTS é muito alargada e evidente, se revelou discreta na CFTS 0 e praticamente desapareceu após as adições de boro. Por outro lado, na região anterior a 800 cm^{-1} , há uma banda referente à ligação SiC, derivada das reações de carborredução que ocorrem no material em temperaturas acima de 1200 °C .

Esta tendência, mais evidente para estas cerâmicas, pode ser explicada pelas maiores quantidades de C_{livre} produzidas durante o tratamento de aquecimento em atmosfera inerte para precursores contendo grupos fenil em comparação com metil e grupos de vinil. Normalmente, precursores inorgânicos com grupos orgânicos aromáticos e insaturados ligados à cadeia de siloxano produzem por degradação maiores teores de C_{livre} em relação aos grupos orgânicos saturados, dando origem a uma produção mais eficaz da fase SiC via reação de redução carbotérmica.

As cerâmicas com boro também apresentaram a banda em $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ referente ao $\nu\text{B-O}$ e em 1639 cm^{-1} , associadas às ligações B-O-B, formadas após a condensação de espécies B-OH [168].

Os espectros das cerâmicas derivadas de VMS, Figura 36, apresentaram praticamente as bandas em 1100 cm^{-1} , $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ e 800 cm^{-1} , referentes ao $\nu\text{Si-O-Si}$, $\nu\text{Si-O}$ e νSiC , para amostras pirolisadas por 1h a 1500 °C [172,173].

Figura 36 - Espectros FT-IR das cerâmicas SiCO e SiBCO obtidas por pirólise a 1500 °C durante 1h (a) e 3 h (b), derivadas de VMS, sem boro, nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5.



Quando a cerâmica passa pelo tratamento térmico de 3h em 1500°C a banda referente à ligação Si-O-Si diminui consideravelmente, tornando-se ausente para a cerâmica sem boro. Há indícios das ligações efetivas com boro B-O-Si, principalmente na CVMS 0,5 3h, representadas pelo ombro em 1400 cm⁻¹, próximo a 1000 cm⁻¹ [172-174].

As bandas referentes às ligações Si-CH₃ e C=C dos grupos metil, fenil e vinil (~1600, 1270, 960 cm⁻¹), revelaram baixa intensidade ou desapareceram, sendo um indício de que houve reorganização dos átomos na estrutura do polímero a fim da formação de fases como SiO₂, SiC e C_{livre}.

Em geral, as bandas referentes às ligações contendo B foram mais evidentes para CMTS seguidas pelos sistemas CFTS e CVMS, de acordo com os perfis espectrais observados para os respectivos precursores pré-cerâmicos, que sugeriram incorporação mais efetiva de boro para materiais derivados de metil, seguidos do fenil e vinil. Os modos vibracionais atribuídos às ligações B-O e B-O-Si, embora menos evidentes em alguns espectros FT-IR, estão provavelmente associados à reação de redistribuição (Equação 10) entre as ligações B-C e Si-O favorecidas em altas temperaturas.



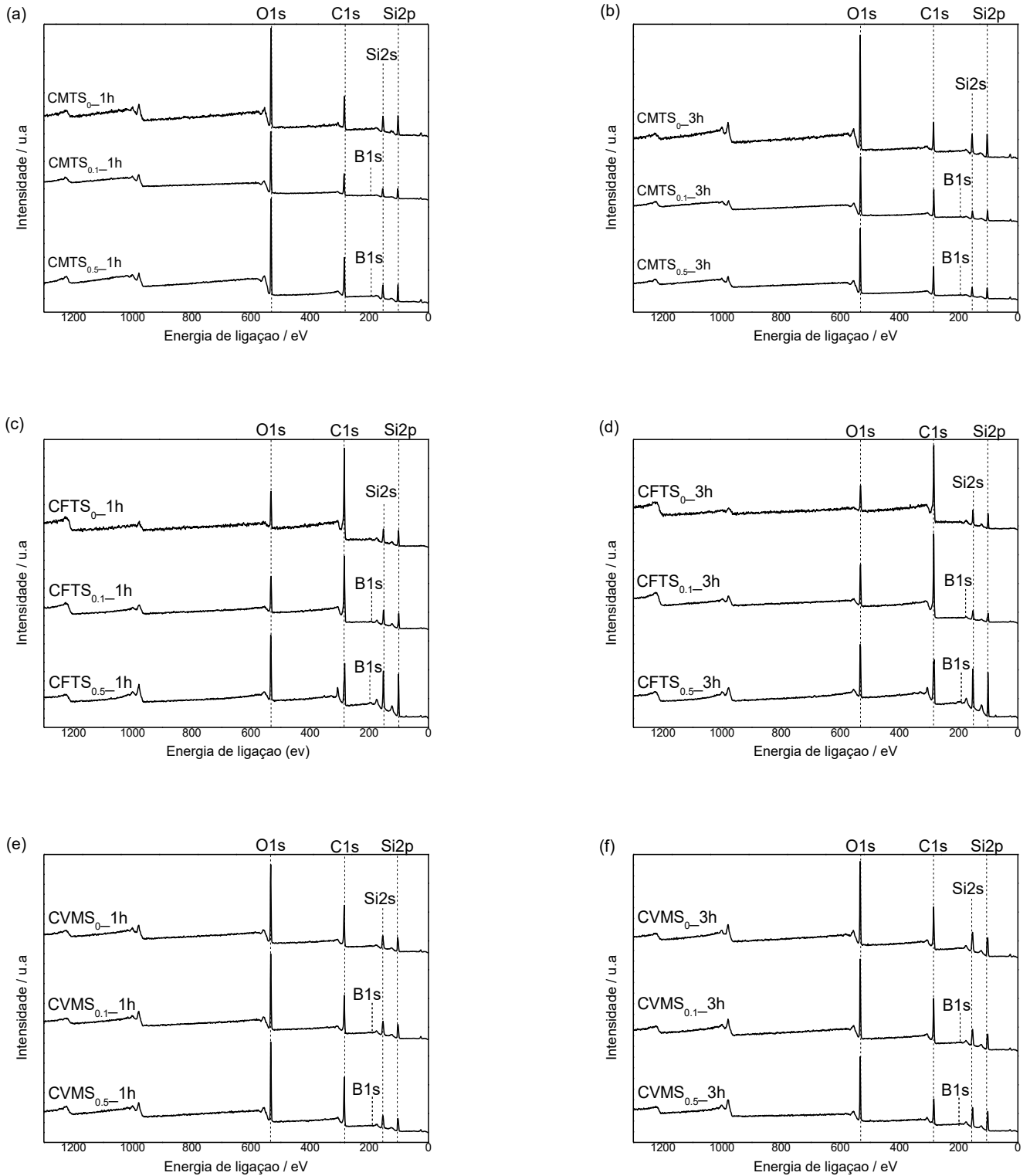
Aparentemente, bandas de maior intensidade atribuídas às ligações contendo B não foram verificadas com o aumento do teor de boro. Algumas bandas relacionadas às ligações de borosiloxano podem estar sobrepostas ou uma porção considerável de compostos de boro foi evaporada durante o aquecimento em alta temperatura, impedindo sua visualização pela técnica de FT-IR. Os perfis espectrais para cerâmicas obtidos durante 1 h a 1500 °C foram semelhantes em relação às correspondentes amostras cerâmicas produzidas por 3 h. Esse resultado indica que o tempo de recozimento não revelou alterações pronunciadas em suas estruturas moleculares de acordo com a resolução da técnica.

A confirmação da formação da ligação borossiloxano no material após pirólise é ratificada com a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

5.4.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medições XPS foram realizadas para obter mais informações sobre a composição química e o estado de ligação dos materiais cerâmicos. Todas as cerâmicas revelaram picos típicos para ligação baseada em O (pico O1s), ligação baseada em C (pico C1s), ligação baseada em Si (picos Si2s e Si2p) e ligação baseada em B (pico B1s), este último para as amostras contendo B, que revelaram intensidades diferentes de acordo com o sistema cerâmico, teor de boro e tempo de recozimento, conforme ilustrado na Figura 37.

Figura 37 - Espectros de XPS de cerâmicas CMTS, CFTS e CVMS obtidos por pirólise a 1500 °C durante 1 h com razões atômicas B / Si de 0, 0,1 e 0,5 (a, c e e) e após recozimento de 3 h (b, d e f).



Os ajustes de picos O1s, C1s, Si2p e B1s são dados nas Figuras 38 e 39 para as amostras CFTS0 1h e CFTS0.1 1h, respectivamente, para ilustrar os compostos químicos presentes nas cerâmicas na ausência e presença de boro. Basicamente, o ajuste do pico de O1s revelou ligações O-C, O-Si, O-C = O e O-B, enquanto C1s exibiu ligações Si-C e C-O, bem como Csp³ e Csp². Picos de Si2p e B1s deconvoluídos resultaram em unidades Si-C, Si-O, SiO₂, BC₂O, BCO₂, BOSi e B₂O₃.

Figura 38 - Espectros XPS deconvoluídos da amostra CFTS0 1h para elementos O1s, C1s e Si2p para ilustrar as diferentes espécies químicas presentes nas cerâmicas preparadas.

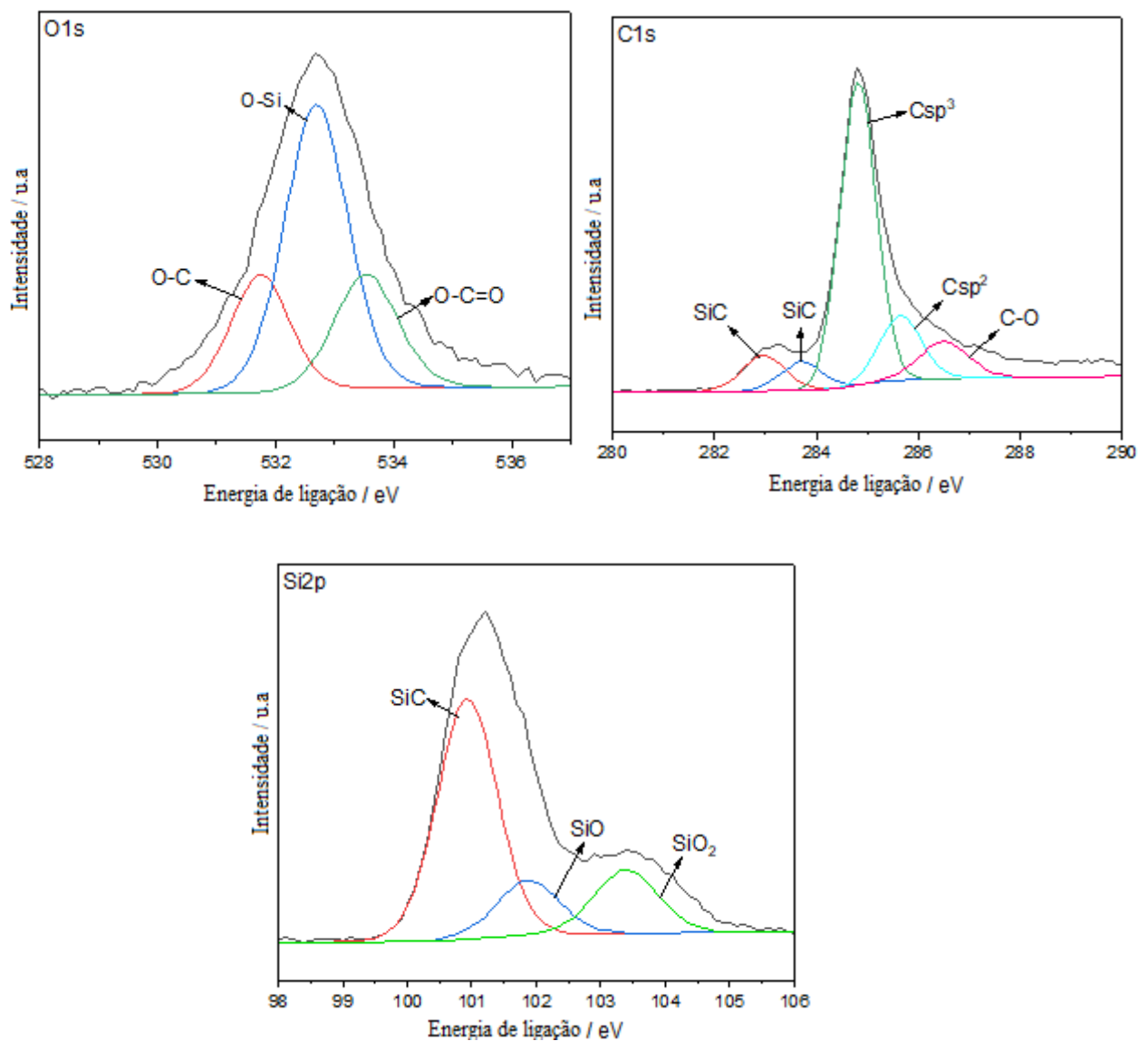
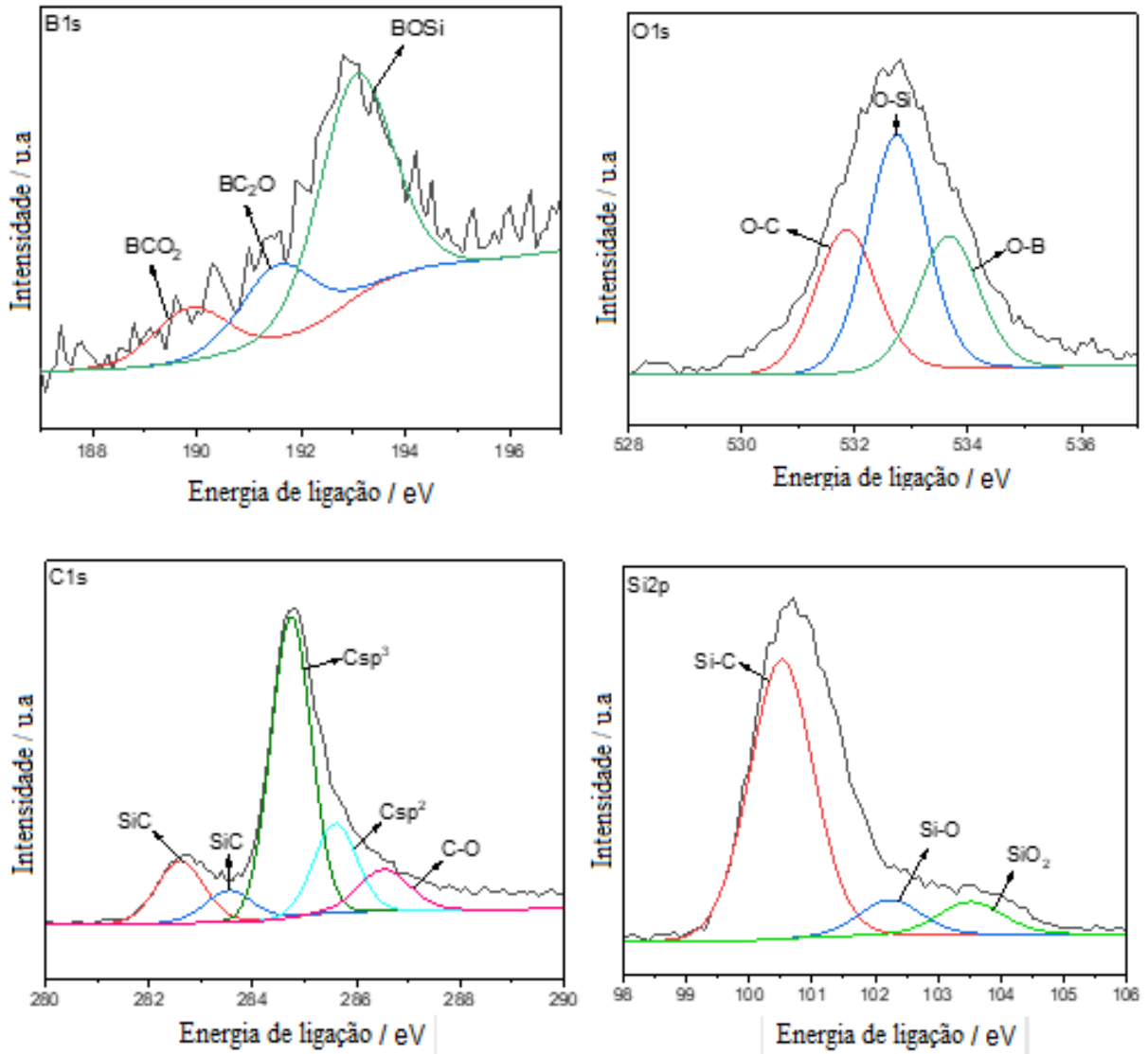


Figura 39 - Espectros XPS deconvoluídos da amostra CFTS0.1 1h para os elementos B1s, O1s, C1s e Si2p para ilustrar as diferentes espécies químicas presentes nas cerâmicas preparadas.



Os valores percentuais correspondentes a Csp^2 , Csp^3 e C_{livre} , juntamente com as ligações Si-O e Si-C e diferentes unidades de boro trigonais foram determinados pela integração dos picos C1s, Si2p e B1s deconvoluídos para todas as cerâmicas, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Porcentagens para C_{sp^2} , C_{sp^3} e C_{livre} , juntamente com ligações Si-C e Si-O e diferentes unidades trigonais de boro, obtidas a partir da integração dos picos C1s desconvoluídos, Si2p e B1s, para cerâmicas CMTS, CFTS e CVMS com e sem boro pirolisado a 1500 °C por recozimento de 1 e 3 h.

CERÂMICA	Porcentagem %								
	C_{sp^3}	C_{sp^2}	C_{livre}^*	SiC	SiO	BC ₂ O	BCO ₂	BOSi	B ₂ O ₃
CMTS 0 1h	42.70	28.61	71.31	16.74	21.40	-	-	-	-
CMTS 0,1 1h	37.00	29.35	66.35	14.29	20.35	20.64	24.60	54.76	-
CMTS 0,5 1h	36.81	27.54	64.35	5.36	10.00	9.43	26.97	63.03	-
CMTS 0 3h	32.05	27.23	59.28	14.73	21.03	-	-	-	-
CMTS 0,1 3h	39.91	25.65	65.56	14.66	13.26	16.31	35.31	47.88	-
CMTS 0,53h	31.68	26.17	57.85	7.85	11.77	9.52	32.16	58.32	-
CFTS 0 1h	12.66	51.33	63.99	65.74	15.83	-	-	-	-
CFTS 0,1 1h	14.63	46.13	60.76	80.71	9.83	15.05	21.53	63.42	-
CFTS 0,5 1h	11.32	17.24	28.56	82.72	11.94	21.15	17.27	26.43	35.15
CFTS 0 3h	11.38	50.50	61.88	88.32	9.26	-	-	-	-
CFTS 0,13h	14.09	53.61	67.70	58.84	10.73	12.80	22.18	64.43	-
CFTS 0,5 3h	16.27	27.11	43.38	92.41	7.59	16.55	19.72	63.73	-
CVMS 0 1h	20.48	46.98	67.46	31.33	10.76	-	-	-	-
CVMS 0,1 1h	25.51	31.94	57.45	31.35	15.93	100.00	-	-	-
CVMS 0,5 1h	22.64	35.87	58.51	33.73	12.54	18.95	30.68	50.36	-
CVMS 0 3h	19.10	37.59	56.69	36.96	19.89	-	-	-	-
CVMS 0,1 3h	15.29	39.80	55.09	41.59	18.16	100.00	-	-	-
CVMS 0,53h	14.85	24.67	39.52	50.51	21.78	24.16	27.38	48.46	-

$$*C_{livre} = C_{sp^2} + C_{sp^3}$$

Cerâmicas CFTS revelaram os maiores e menores percentuais para ligações Si-C e Si-O, respectivamente, seguidos pelos sistemas CVMS e CMTS, confirmando a cristalização para amostras contendo grupos fenil por meio da produção da fase SiC e diminuição simultânea da fração amorfa composta de ligações ricas em Si-O. Essa tendência corroborou com espectros FT-IR nos quais bandas mais intensas atribuídas a $\nu(\text{Si-C})$ e $\nu(\text{Si-O-Si})$ foram verificadas para CFTS e CMTS, respectivamente.

Analisando a porcentagem total de cada elemento (Tabela 7), foram obtidos os maiores e menores valores de carbono para os respectivos CFTS e CMTS, permanecendo valores intermediários para as cerâmicas CVMS, que concordam com os diferentes perfis de degradação dos grupos orgânicos presentes na estrutura precursora. Da mesma forma, as porcentagens de oxigênio seguiram as tendências descritas anteriormente para a ligação Si-O (CMTS > CVMS > CFTS). Apesar da cerâmica não revelar diferenças pronunciadas entre as

quantidades de C_{livre} (Tabela 7), Csp^2 foi gerado de forma mais eficaz no CFTS, enquanto Csp^3 exibiu menor ocorrência. Cerâmicas CMTS mostraram resultados exatamente opostos em relação a CFTS e valores intermediários de Csp^2 e Csp^3 para CVMS foram obtidos. Isso indica a influência direta do substituinte orgânico no desenvolvimento da fase de carbono condutor na cerâmica resultante [175].

Tabela 7 - Percentual total de carbono, oxigênio, silício e boro, obtido a partir da integração dos picos deconvoluídos C1s, O1s, Si2p e B1s, para cerâmicas CMTS, CFTS e CVMS com e sem boro pirolisado a 1500 °C por recozimento de 1 e 3 h.

CERÂMICA	Porcentagem Total %			
	C	O	Si	B
CMTS 0 1h	37.31	37.00	25.69	-
CMTS 0,1 1h	37.93	38.71	21.38	0.95
CMTS 0,5 1h	43.09	36.55	19.24	1.12
CMTS 0 3h	29.96	42.16	27.88	-
CMTS 0,1 3h	44.90	34.08	19.55	1.48
CMTS 0,5 3h	45.36	34.99	18.76	0.85
CFTS 0 1h	74.58	12.43	12.99	-
CFTS 0,1 1h	68.80	14.06	15.36	1.78
CFTS 0,5 1h	40.36	21.27	35.05	1.74
CFTS 0 3h	76.53	10.06	13.41	-
CFTS 0,1 3h	73.61	14.47	10.66	1.25
CFTS 0,5 3h	49.61	16.80	31.41	1.49
CVMS 0 1h	44.97	31.58	23.45	-
CVMS 0,1 1h	43.21	30.45	24.21	1.79
CVMS 0,5 1h	49.12	28.56	20.54	1.78
CVMS 0 3h	45.64	27.89	25.26	-
CVMS 0,1 3h	41.58	28.92	28.92	0.72
CVMS 0,5 3h	37.88	28.98	31.41	1.20

As cerâmicas contendo B foram compostas por ligações BC_2O , BCO_2 e $BOSi$, com maiores proporções para a última unidade, confirmando a formação efetiva de ligações de borosiloxano em materiais SiBOC após adição de boro. Cerâmicas CFTS revelaram a formação preferencial de ligações B-O-Si, devido aos seus maiores valores percentuais, seguidos por CMTS e CVMS, apesar dos espectros de FT-IR indicarem uma ordem de preferência ligeiramente diferente para ligações de borosiloxano, CMTS > CFTS > CVMS.

Inesperadamente, entre as espécies contendo B, a fase de B_2O_3 foi verificada apenas para CFTS0.5 1h. Quantidades maiores de carbono na matriz, conforme verificado para CFTS, favorecem ligações de SiC devido à maior afinidade entre Si e carbono, tornando o boro mais suscetível à ligação com átomos de oxigênio. A ausência desta fase em outras amostras pode estar relacionada à quantidade total de boro após a pirólise, que variou de 0,72 a 1,79% (Tabela 7).

Nem todas as amostras cerâmicas revelaram maiores teores de boro com o aumento da razão B / Si, indicando perda deste elemento durante o processo de incorporação na etapa de geleificação. Nestes casos, a maioria dos átomos de boro disponíveis ainda estavam na forma ácida, que sofreu condensação na etapa de secagem. No entanto, à medida que a razão B / Si aumentou, as proporções de BO-Si aumentaram para CMTS e diminuíram para CVMS, compatíveis com perfis de espectros FT-IR para esses conjuntos de cerâmicas.

Os resultados apontaram para a efetiva formação de ligações covalentes em matrizes Si-O-C e Si-B-O-C em diferentes proporções, de acordo com o sistema cerâmico, apresentando incorporação homogênea de boro via ligações B-O-Si borosiloxano.

Amostras cerâmicas recozidas por 3 h revelaram maiores percentuais de SiC em relação ao análogo obtido durante 1 h, evidenciando o processo de cristalização da fase carbeto de silício afirmado nos padrões de XRD, a seguir. Comparando as duas condições de recozimento, maiores proporções atribuídas ao BCO_2 quando comparadas às unidades BC_2O foram claramente verificadas, enquanto o BOSi aumentou para CFTS e permaneceu praticamente constante para CMTS e CVMS. Esses resultados foram compatíveis com as reações de redistribuição entre as ligações Si-O e B-C, dando origem às fases ricas em B-O e Si-C. O aumento evidente nas ligações de borosiloxano para CFTS possivelmente foi relacionado à cristalização mais eficaz de SiC confirmada anteriormente, com formação simultânea de entidades B-O [97].

5.4.3 Difractometria de raios X (XRD)

As Figuras 40, 41 e 42 ilustram os difratogramas de raios X dos sistemas cerâmicos derivados de MTS, FTS e VMS com e sem boro a 1500 °C por 1 e 3h, respectivamente. O perfil dos difratogramas evidenciou a presença de fases cristalinas e as diferenças estruturais entre os materiais [149]. A fim de verificar quantitativamente o efeito de cada precursor e do tempo de tratamento térmico no comportamento de cristalização dos materiais, considerando a análise da linha de alargamento, de acordo com a equação de Scherrer descrita no tópico 4.2 [150], realizada no pico de difração de SiC em 35,5 ° (2θ) estimou-se seus tamanhos médios de cristalitos [151].

Observa-se na Figura 40, para a cerâmica derivada de MTS sem boro, apenas distribuições radiais, obtendo os menores tamanhos de cristalitos. As cerâmicas com adição de boro na razão atômica B/Si 0,1 indicaram a presença de porção amorfa na estrutura, representadas pelas distribuições radiais em ~ 35,8, 60 e 70° (2θ), referentes à reflexão dos planos cristalográficos de Bragg (111), (220) e (311) do β -SiC, respectivamente [176].

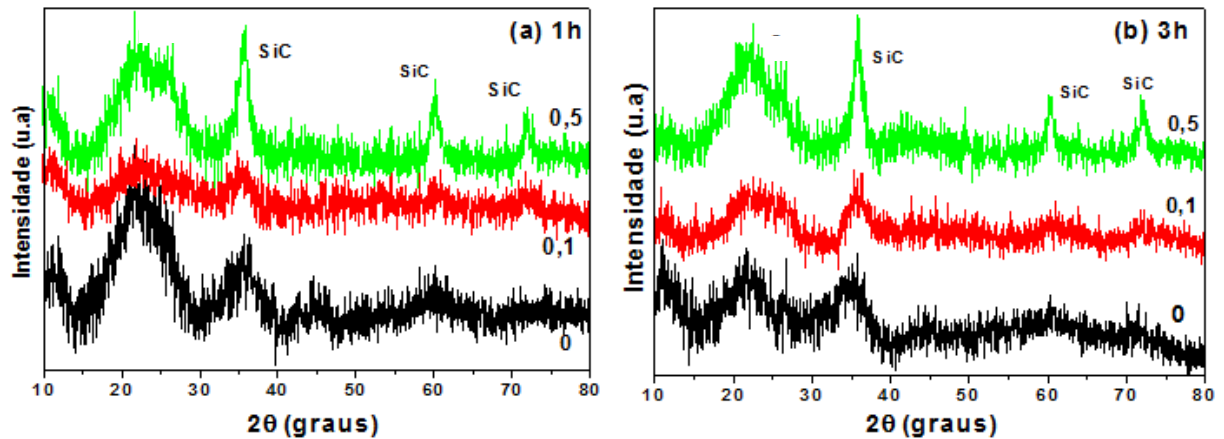
Esses sinais tornaram-se mais nítidos à medida que o teor de boro aumentou, indicando uma cristalização mais efetiva do SiC, principalmente em B / Si = 0,5.

Há um halo em torno de 12° e 24° (2θ) referente às distribuições aleatórias de sítios tetraédricos de silício na matriz cerâmica, as quais contém ligações Si-O em diferentes proporções quantitativas e distribuições espaciais, como as presentes nos sítios SiO₄, SiO₃C, SiO₂C₂, SiOC₃ e SiC₄ [174-177] e unidades de oxicarbeto de boro (BO_yC_{3-y}, 1 ≤ y ≤ 2).

De acordo com Antadze et al. (2012), esta região pode também ser atribuída a ligações B₄C [108]. Além disso, foi identificado um halo em torno de 43 ° (2θ) atribuída à fase de carbono desordenada, com menor evidência para CMTS0.1 1h e CMTS0.5 1h quando comparado com CMTS0 1h. Isso provavelmente sugere um maior consumo de carbono residual

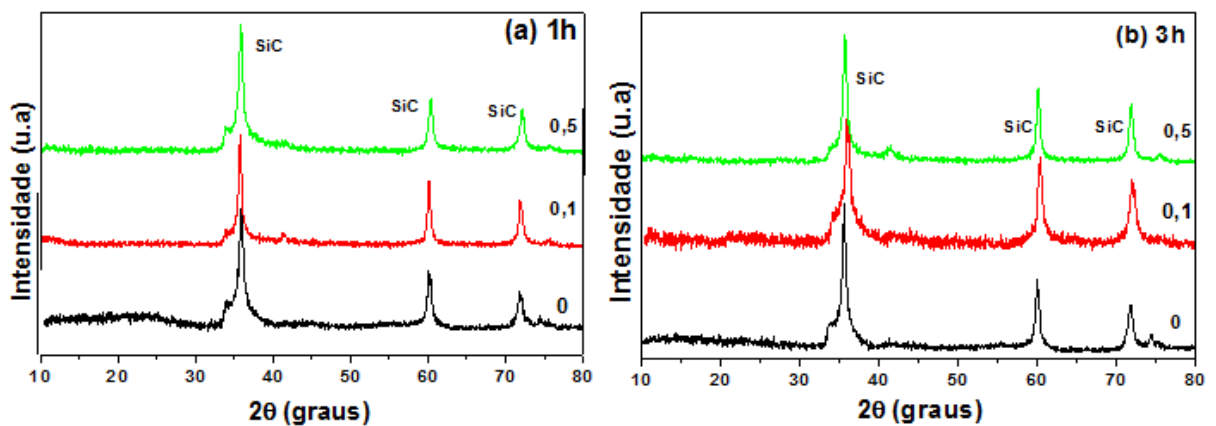
para produzir a fase SiC nas cerâmicas contendo B. Para as CMTS B/Si 0,5 foram obtidos padrões semelhantes de XRD, praticamente indicando que não houve mudanças de cristalinidade de acordo com os tempos avaliados.

Figura 40 - Difratoogramas de raios X dos materiais derivados de MTS obtidos por pirólise a 1500 °C, durante (a)1h e (b)3h: CMTS sem boro e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5. Radiação CuK α $\lambda=1,54060$ Å, 40kV, 30 mA, passo angular 0,05°, passo de tempo 15s.



Por meio do tratamento térmico a 1500 °C, pôde-se observar mais intensamente a cristalização das cerâmicas CFTS (Figura 41).

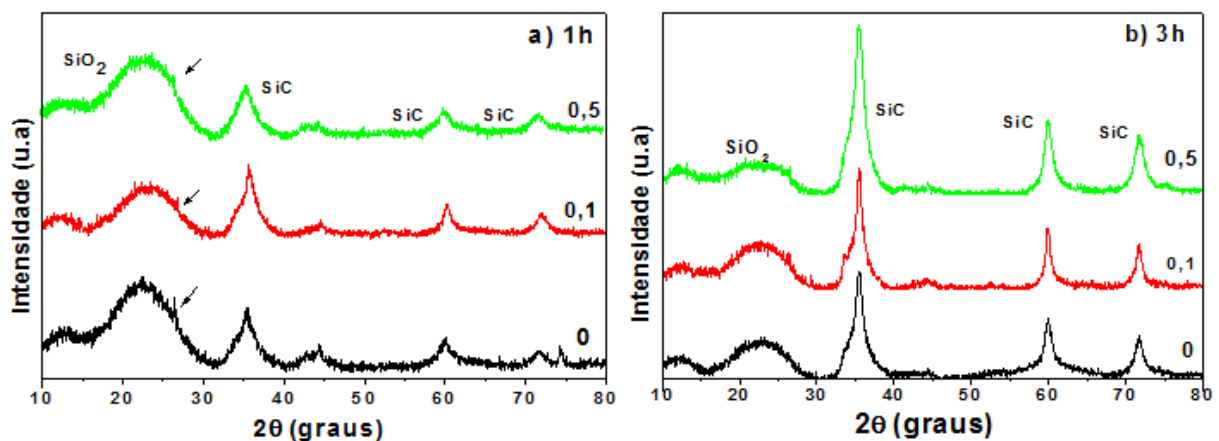
Figura 41 - Difratoogramas de raios X dos materiais derivados de FTS obtidos por pirólise a 1500 °C, durante (a)1h e (b)3h, CFTS sem boro e nas razões atômicas B/Si=0; 0,1 e 0,5. Radiação CuK α $\lambda=1,54060$ Å, 40kV, 30 mA, passo angular 0,05°, passo de tempo 15s.



Houve um considerável aumento de cristalinidade para o conjunto de CFTS em relação às cerâmicas CMTS. Picos mais intensos atribuídos à fase de SiC, juntamente com o desaparecimento de porções amorfas (halo em $2\theta = 24^\circ$) e diminuição pronunciada da região de baixo grau de ordenação (sinal amplo em $2\theta = 12^\circ$) foram observados. A grafitação de carbono nanocristalino em SiBOC a 1500°C , com auxílio de boro, foi relatada por Peña-Alonso et al. (2007). A literatura propõe que os átomos de C nas folhas hexagonais de grafeno sejam substituídos pelos átomos de B resultando em unidades BC_3 , apesar de seu mecanismo não ser completamente compreendido [96]. Portanto, a adição de boro associada ao carbono disponível para cerâmicas CFTS contribuiu para a cristalização das fases SiC e carbono residual em diferentes graus. Uma interpretação qualitativa não demonstrou mudanças pronunciadas nos padrões de XRD, de acordo com o teor de boro e o tempo de recozimento investigados individualmente, para estas cerâmicas.

De acordo com a Figura 42, surgem nas CVMS, assim como para CMTS sem boro, as distribuições radiais como um halo de intensidade média em torno de 24° (2θ), mais relevantes para as cerâmicas em 1500°C por 1h.

Figura 42 - Difratomogramas de raios X dos materiais derivados de VMS obtidos por pirólise a 1500°C , durante (a) 1h e (b) 3h, CVMS sem boro e nas razões atômicas B/Si=0; 0,1 e 0,5. Radiação $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$, 40kV, 30 mA, passo angular $0,05^\circ$, passo de tempo 15s



Perfis de cristalinidade intermediários para cerâmicas CVMS foram observados comparando os três sistemas cerâmicos investigados. Os mesmos picos de difração e sinais atribuídos às fases de SiC e carbono, bem como às porções amorfas e de baixo grau de ordenação foram detectados, mas com padrões de XRD exatamente compreendidos entre CMTS e cerâmica CFTS. Parece que a quantidade de boro, mas principalmente o tempo de recozimento, contribuiu para um crescimento mais efetivo da fase SiC em relação à mesma comparação para os outros dois conjuntos de amostras cerâmicas.

Uma investigação quantitativa sobre os diferentes comportamentos cristalinos considerando a análise da linha de alargamento, de acordo com a equação de Scherrer, foi realizada no pico de difração de SiC em $35,5^\circ$ (2θ) e permite estimar seus tamanhos médios de cristalito, conforme compilado na Tabela 8 para todas as cerâmicas preparadas.

Tabela 8- Valores médios de tamanhos de cristalito de SiC (t) estimados a partir da análise da linha de alargamento, de acordo com a equação de Scherrer no pico de difração a $35,5^\circ$ (2θ) para cerâmicas CMTS, CFTS e CVMS com e sem pirólise de boro a 1500°C por 1 e 3 h de recozimento isotérmico.

CERÂMICA	t (nm)
CMTS 0 1h	0.87
CMTS 0,1 1h	2.63
CMTS 0,5 1h	7.44
CMTS 0 3h	0.65
CMTS 0,1 3h	2.40
CMTS 0,5 3h	7.72
CFTS 0 1h	13.40
CFTS 0,1 1h	18.51
CFTS 0,5 1h	13.81
CFTS 0 3h	14.01
CFTS 0,1 3h	11.42
CFTS 0,5 3h	15.42
CVMS 0 1h	2.49
CVMS 0,1 1h	4.39
CVMS 0,5 1h	4.94
CVMS 0 3h	7.28
CVMS 0,1 3h	9.73
CVMS 0,5 3h	9.47

Fonte: Própria Autora (2019)

De fato, o conjunto de cerâmicas CFTS apresentou os maiores cristalitos de SiC, seguido pelos sistemas cerâmicos CVMS e CMTS, conforme afirmado anteriormente a partir de padrões de XRD [155]. Esta tendência pode ser explicada pelas diferentes quantidades de carbono residual (C_{livre}) produzidas após a pirólise, de acordo com o substituinte orgânico na estrutura do precursor do alcoxissilano. Espera-se a seguinte ordem decrescente em relação aos conteúdos de C_{livre} em função dos grupos orgânicos selecionados: fenil > vinil > metil. Portanto, a maior disponibilidade de carbono obtida nos precursores contendo grupos fenil possivelmente contribuiu para uma produção mais eficaz da fase SiC, resultando em cristalitos maiores, uma vez que os átomos de carbono na vizinhança dos átomos de silício auxiliam na formação de ligações Si-C, bem como pela reação de redução carbotérmica ou carborredução.

Na composição SiBCO, átomos de C das camadas grafiticas apenas se conectam aos átomos de Si e átomos de Si formam ligações mistas com átomos de C e O com uma geometria de tetraedro. O aumento do teor de carbono aumenta a quantidade de tetraedros com alto percentual de C, enquanto diminui a proporção de tetraedros Si-O₄, justificando a formação in-situ de domínios ricos em ligações Si-C.

Cerâmicas contendo B mostraram cristalitos de SiC maiores em comparação com amostras cerâmicas sem B. Em altas temperaturas, normalmente em torno de 1400 e 1500 °C, a presença de B nos materiais de oxiacetato de silício favorece o consumo das unidades de Si e B para formar SiBOC, dando origem a uma separação de fase em aglomerados de SiC₄ e borossilicato. O aumento proporcional de cristalitos de SiC conforme o teor de boro aumenta foi mais pronunciado para CMTS, seguido pela cerâmica CVMS. Essas cerâmicas revelaram principalmente, um efeito de desestabilização na rede de oxiacetato de silício devido aos seus menores teores de C_{livre} . Portanto, um consumo mais eficaz de suas unidades mistas de Si e B provavelmente ocorreu, intensificando a ação do boro com a produção de nanocristais de SiC maiores. Em contraste, variações não proporcionais sobre os tamanhos de cristalito com a

quantidade de boro para cerâmicas CFTS podem ser explicadas a partir de seus perfis mais cristalinos, juntamente com as maiores quantidades de carbono livre que estabilizam a estrutura de oxycarbeto de silício em 1500 °C, influenciando diretamente o mecanismo de atuação do boro.

Em geral, foram obtidos maiores cristalitos de SiC para cerâmicas recozidas a 1500 °C durante 3 h, com destaque para as cerâmicas CVMS, embora algumas amostras tenham revelado um resultado oposto (Tabela 8). Sorarù et al. (2012) relataram maiores cristalitos de SiC (2,8 nm a 3,5 nm) e evolução estrutural da fase residual de carbono, variando entre estruturas turbostráticas e grafíticas, após tempos de espera de 1 e 10 h, respectivamente a 1400 °C. Desta forma, os comportamentos opostos em relação aos tamanhos de cristalito de SiC verificados para essas cerâmicas contendo B e livre de B podem estar relacionados aos mecanismos de degradação térmica e, posteriormente, aos processos de separação de fases ocorridos em precursores estruturalmente distintos, produzindo unidades de silício em diferentes extensões [178].

5.4.4 Espectroscopia Raman

Para confirmar a presença da fase C_{livre} na matriz cerâmica e compreender sua evolução/organização, empregou-se, para as cerâmicas, a espectroscopia Raman, com destaque para a análise das bandas D e G. A banda D usualmente ocorre em torno de 1350 cm^{-1} , sendo observada em carbono amorfo ou nanocristalino. Exibe simetria A_{1g} que corresponde ao modo de respiração de anéis aromáticos e está geralmente relacionada à presença de desordem estrutural, assinalada pela diminuição do tamanho de cristalitos. Já a banda G ocorre em torno de 1600 cm^{-1} , de energia superior sendo atribuída às vibrações do modo de simetria E_{2g} no grupo espacial D_{4h} do grafite monocristalino. Corresponde à fase de carbono ordenado, presente em estruturas cíclicas e/ou lineares sendo ativa para os sítios de Csp^2 [152].

Assim, de acordo com o modelo proposto por Tuinstra e Koenig em 1970 [179], modelo TK, partindo-se de grafite perfeito, a razão das intensidades $I(D)/I(G)$ aumenta proporcionalmente à quantidade de carbono desordenado e inversamente ao tamanho médio dos domínios de carbono (L_a), conforme Equação (10) a seguir:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (10)$$

Sendo $C(\lambda)$ a constante que depende do comprimento de onda da radiação monocromática utilizada (neste caso, para 532 nm, C corresponde a $0,62 \text{ nm}^{-2}$): L_a o tamanho médio dos domínios de carbono na direção dos planos de grafite, I a intensidade de cada banda e a razão $I(D)/I(G)$ é obtida pela razão entre as alturas das bandas D e G [180].

Porém, quando o sistema inicial contém domínios de carbono mais desordenados que decrescem tornando-se menores, decresce conseqüentemente a $I(D)$ em relação a $I(G)$ e a relação proposta no modelo TK passa a não ser válida. Assim, Ferrari e Robertson [149] propuseram que em materiais carbonáceos, na qual a fase de carbono é majoritariamente desordenada é verificado o aumento na organização dos domínios de carbono à partir do aumento de $I(D)$ (referente à formação de anéis de seis membros), assim como o deslocamento da banda G para maiores valores de números de onda (referente à diminuição da quantidade sítios de C_{sp^3}), determinando assim o processo de ordenamento da fase de C_{livre} .

Para este modelo passa a valer a seguinte Equação (11) [181]:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C(\lambda)L_a^2 \quad (11)$$

Assim, as etapas de amorfização dividem-se em três estágios determinados segundo a representação a seguir:

C grafite (0% C_{sp^3}) $\xleftrightarrow{1}$ Cg nanocristalino (0% C_{sp^3}) $\xleftrightarrow{2}$ C amorfo (20% C_{sp^3}) $\xleftrightarrow{3}$ C amorfo tetraédrico (85% C_{sp^3}).

Desta maneira, a espectroscopia Raman permite caracterizar as diferentes formas de carbono livre presentes nas cerâmicas, o processo de organização das fases e estimar defeitos estruturais após etapa de pirólise [92].

Assim, sítios de Csp^3 são substituídos por domínios Csp^2 que aumentam de tamanho, podendo se ordenar em anéis aromáticos, aumentando a razão (ID/IG). Com o decorrer do processo de grafitação, a tendência é uma banda D proibida, pois estes anéis unem-se a fim de formarem uma estrutura de carbono mais ordenada. Em sistemas ricos em carbono há maior possibilidade de formação de domínios de carbono aromáticos enquanto que para sistemas com baixo teor de carbono podem precipitar carbono distribuído na matriz cerâmica de forma homogênea [149 152].

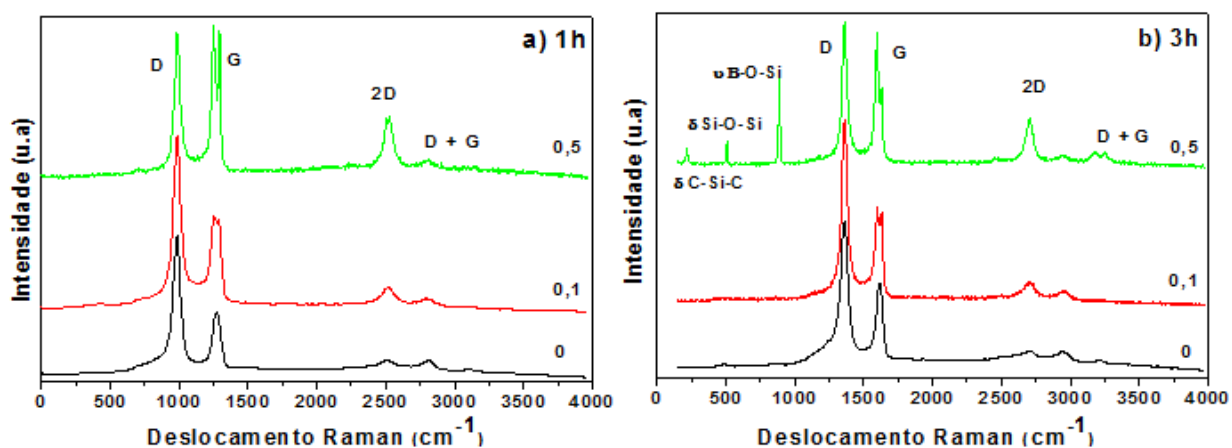
Conforme os anéis aromáticos se unem, formando fases maiores (a partir de cristalitos maiores que 2 nm), há o aumento da intensidade relativa da banda D indicando maior organização da fase de carbono. Com o aumento da temperatura, os domínios crescem e podem coalescer formando uma rede interconectada no interior da matriz. Os domínios de carbono então, se assemelham ao arranjo cristalino mais ordenado e a banda D torna-se proibida.

Diante do exposto, os três sistemas cerâmicos obtidos a 1500 °C por 1 e 3 horas, representados pelas Figuras 43, 44 e 45, se enquadram no estágio 2 proposto por Ferrari e Robertson, no qual envolve a transição entre carbono nanocristalino (0% Csp^3) e carbono amorfo (até 20% Csp^3). Os espectros apresentaram as bandas D e G em torno de 1350 e 1580 cm^{-1} , respectivamente, como apresentados na Figura 43. Aparecem também no espectro duas outras bandas, derivadas das bandas de primeira ordem D e G e de menor intensidade, a banda 2D em $\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ e a banda de combinação D + G em $\sim 2945\text{ cm}^{-1}$ [180].

Observa-se para as CMTS 0,1 e 0,5, o surgimento de uma banda ao lado da banda G em $\sim 1627\text{ cm}^{-1}$, a qual é derivada da banda D e atribuída ao modo D' do grafite [182,183]. Este comportamento pode ser explicado devido à substituição de C por átomos de B, formando

unidades de BC_3 entre as folhas de grafite [184]. Este atua como defeito da estrutura cristalina aumentando assim a intensidade de ambas as bandas D e D' [185]. A cerâmica CFTS 0,5 3h apresentou bandas 213, 510 e 880 cm^{-1} referentes as ligações CSiC, SiOSi e BOSi, respectivamente.

Figura 43 - Espectros Raman das cerâmicas obtidas a 1500 °C a partir de MTS, sem boro (0), B/Si=0,1 e 0,5; (a) 1h e (b) 3h (laser de excitação 532 nm, amostra em pó).



Os dados espectrais Raman obtidos a partir das cerâmicas são: posições e largura à meia altura das bandas D e G (W_D e W_G), razão entre intensidades das bandas D e G [$I(D)/I(G)$] e razão $I(2D)/I(G)$ e La . Estes foram extraídos pelo modelo matemático Lorentziano e estão apresentados na Tabela 9. Os espectros ajustados estão apresentados no Anexo 2.

Tabela 9 - Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman como posições das bandas D e G e respectivas largura à meia altura (W_D e W_G), razão $I(D)/I(G)$, razão $I(2D)/I(G)$ e La , para todas as cerâmicas derivadas de MTS.

CERÂMICA	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	W_D (cm^{-1})	W_G (cm^{-1})	$I(D)/I(G)$	$I(2D)/I(G)$	La (nm)
CMTS 0 1h	1360	1614	52,10	56,33	2,22	0,63	1,89
CMTS 0 3h	1360	1615	61,58	57,11	1,68	0,49	1,64
CMTS 0,1 1h	1362	1598	56,00	60,87	2,09	0,69	1,83
CMTS 0,1 3h	1361	1598	49,47	45,54	2,20	1,06	1,88
CMTS 0,5 1h	1363	1596	42,44	32,75	1,04	1,47	1,29
CMTS 0,5 3h	1361	1595	44,00	32,33	1,08	1,83	1,32

Fonte: Própria Autora (2019)

As CMTS apresentaram valores um tanto contraditórios entre si, Tabela 9. Dentre as cerâmicas derivadas de MTS, registrou-se valores para banda G acima de 1600 cm^{-1} apenas para as cerâmicas sem adição de boro, indicando possível grafitação destes materiais. A relação ID/IG e conseqüentemente o tamanho de clusters de carbono, diminuiram com a maior proporção adicionada de boro, quando comparadas às demais cerâmicas. Assim entende-se que o teor de boro e tempo de recozimento não influenciaram diretamente na evolução do processo de organização da fase de carbono. [152,180].

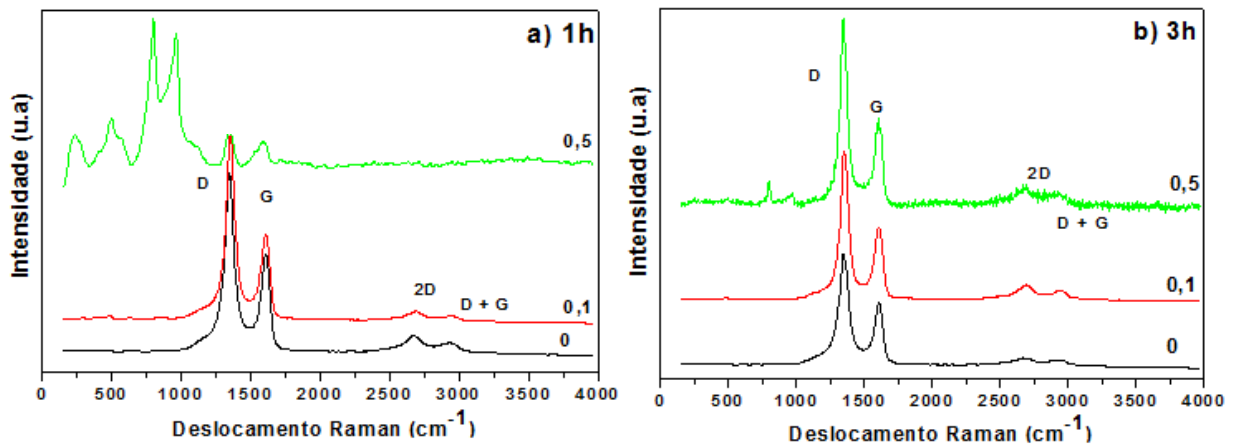
Porém, a razão I2D/IG é apresentada mais intensa para as cerâmicas com razão B/Si = 0,5.

De acordo com Miranzo et al, o aumento da razão I2D / IG ocorre devido ao crescimento epitaxial, isto é, deposição das folhas de grafeno em camadas de forma ordenada [186].

A maior proporção de boro pode estar presente como aglomerados de óxidos na superfície, preenchendo os poros no material ou as camadas das folhas de carbono, atuando mais efetivamente na ordem dos nanodomínios que correspondem a fase C_{livre} [187, 188].

Os espectros Raman para CFTS também apresentaram as bandas de G e D, com um parênteses para o espectro CFTS 0,5 1h. Esta amostra foi repetida algumas vezes, porém manteve-se o mesmo perfil demonstrado na Figura 44.

Figura 44 - Espectros Raman das cerâmicas obtidas a 1500 °C a partir de FTS, sem boro (0), B/Si=0,1 e 0,5; (a) 1h e (b) 3h (laser de excitação 532 nm, amostra em pó).



A proporção B/Si = 0,5 para os dois tempos de pirólise apresentaram diferenças dos demais. A cerâmica CFTS 0,5 3h, assim como para a CMTS 0,5 3h apresenta bandas em 510 e 880 cm^{-1} referentes as ligações SiOSi e BOSi, respectivamente.

As cerâmicas derivadas de FTS na razão atômica B/Si = 0,1 e 0,5, com aumento do tempo de pirólise (3h) também apresentaram um maior ordenamento dos nanodomínios de carbono no interior da matriz cerâmica. Este comportamento também pode ser verificado pela maior razão I2D/IG (Tabela 10).

Tabela 10 - Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman como posições das bandas D e G e respectivas largura a meia altura (W_D e W_G), razão I(D)/I(G), razão I(2D)/I(G) e L_a , para as todas cerâmicas derivadas de FTS.

CERÂMICA	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	W_D (cm^{-1})	W_G (cm^{-1})	I(D)/I(G)	I(2D)/ I(G)	L_a (nm)
CFTS 0 1h	1348	1613	55,59	50,10	1,93	0,78	1,76
CFTS 0 3h	1352	1612	59,26	45,40	2,12	0,29	1,85
CFTS 0,1 1h	1355	1613	55,89	50,99	2,44	0,50	1,98
CFTS 0,1 3h	1355	1611	52,48	51,83	2,23	1,03	1,90
CFTS 0,5 1h	1348	1613	55,92	49,43	2,01	1,08	1,80
CFTS 0,5 3h	1349	1613	56,14	48,99	2,06	1,11	1,82

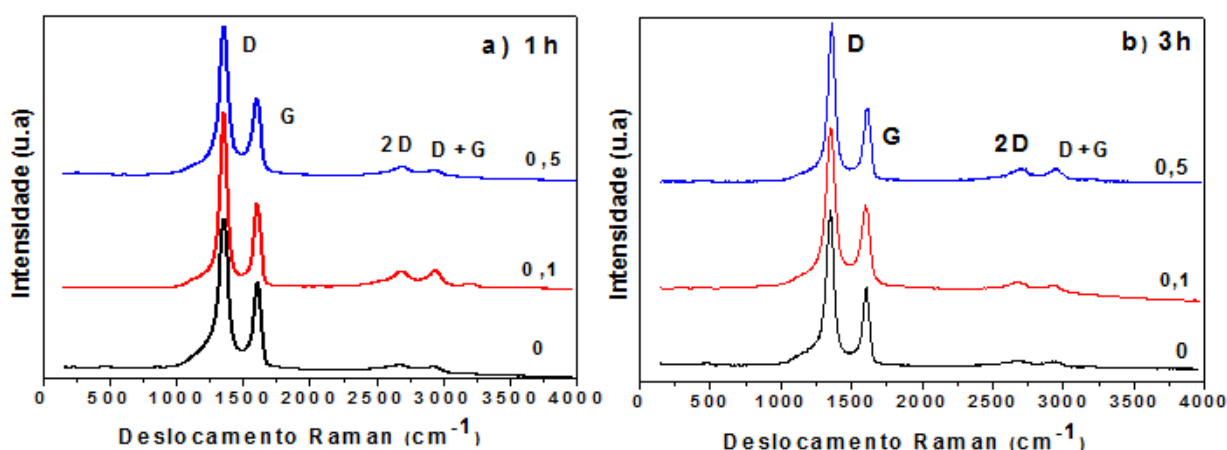
Fonte: Própria Autora (2019)

Para este sistema, a posição da banda G foi obtida em valores acima de 1600 cm^{-1} , o que indica efetiva grafitização de todos os materiais.

Os valores de largura de banda para as cerâmicas foram muito próximos indicando que apesar da evolução da organização da fase de carbono este processo não foi influenciado diretamente pelo teor de boro e tempo de recozimento.

Os espectros Raman para as cerâmicas derivadas de VMS estão apresentados na Figura 45. Apresentam bandas de G e D semelhantes entre si, sendo os dados espectrais representados na Tabela 11.

Figura 45 - Espectros Raman das cerâmicas obtidas a 1500 °C a partir de VMS, sem boro (0), B/Si=0,1 e 0,5; (a) 1h e (b) 3h (laser de excitação 532 nm , amostra em pó).



Dentre as cerâmicas derivadas de VMS, também registrou-se valores para banda G acima de 1600 cm^{-1} , efetivando a grafitização destes materiais. Assim como anteriormente relatado, observa-se os valores muito próximos de largura de banda e entende-se que o teor de boro e tempo de recozimento não influenciaram diretamente na evolução do processo de organização da fase de carbono. Porém, a relação ID/IG e consequentemente o tamanho de clusters de carbono, na maioria dos casos aumenta com a adição de boro, quando comparadas às cerâmicas sem boro. Neste caso pode ter havido influência deste elemento para grafitização das cerâmicas.

Tabela 11- Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman como posições das bandas D e G e respectivas largura a meia altura (W_D e W_G), razão $I(D)/I(G)$ razão $I(2D)/I(G)$ e La , para as todas cerâmicas derivadas de VMS.

CERÂMICA	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	W_D (cm^{-1})	W_G (cm^{-1})	$I(D)/I(G)$	$I(2D)/I(G)$	La (nm)
CVMS 0 1h	1354	1612	59,47	47,13	1,63	0,98	1,62
CVMS 0 3h	1358	1614	49,49	44,47	1,89	0,91	1,75
CVMS 0,1 1h	1359	1614	49,68	47,27	2,12	1,81	1,85
CVMS 0,1 3h	1352	1604	56,28	47,99	2,44	2,28	1,98
CVMS 0,5 1h	1354	1604	55,63	49,87	2,16	1,42	1,87
CVMS 0,5 3h	1359	1614	46,16	47,34	1,94	1,45	1,77

Fonte: Própria Autora (2019).

Comparando-se os três sistemas cerâmicos apenas com os resultados obtidos pela técnica Raman, não pode-se afirmar que a adição de boro e o tempo de recozimento em 1500 °C contribuíram efetivamente para a organização das fases de carbono livre no interior da matriz cerâmica. Por tratar-se de uma técnica pontual, os resultados obtidos em sua região de alcance necessitam de correlação com as demais análises, como por exemplo: difratometria de raios X, realizadas anteriormente (Figuras 40, 41 e 42).

5.4.5 Fisiossorção de Gás Nitrogênio a 77K

Por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , foi possível avaliar área específica (AS), região de micro e mesoporos, volume e tamanho médio de poros de cada sistema de cerâmicas derivadas de MTS, FTS e VMS a 1500°C por 1 e 3h [189]. Não foi possível obter isotermas de adsorção com resultados consideravelmente mensuráveis para CMTS. Os valores são muito baixos, não se encaixando na classificação de isotermas padrão de fisiossorção da IUPAC [190], fato este demonstrado pelos dados obtidos na Tabela 12.

Na Tabela 12, a seguir, estão distribuídos valores de área específica (AS) de cada cerâmica, volume de gás adsorvido (V) e o tamanho médio de poros (D), de acordo com as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Tabela 12 - Dados texturais de área específica (AS), volume (V) e diâmetro médio de poros (D) obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos materiais cerâmicos derivados de CMTS a 1500 °C por 1 e 3h, sem boro e nas razões atômicas B/Si 0,5.

CERÂMICA	AS ^a (m ² g ⁻¹)	V ^b 10 ⁻³ (cm ³ g ⁻¹)	D ^b (nm)
CMTS 0 1h	0,37	0,47	5,12
CMTS 0 3h	0,52	0,43	3,27
CMTS 0,1 1h	0,03	0,15	19,26
CMTS 0,1 3h	0,16	0,55	13,08
CMTS 0,5 1h	0,08	0,78	13,85
CMTS 0,5 3h	0,08	0,26	12,64

^(a) Área superficial específica calculada pelo método B.E.T (Brunauer-Emmet-Teller) (150)

^(b) Volume e diâmetro médio de poros calculados pelo método B.J.H (Barret-Joyner-Halenda) (151)

Fonte: Própria Autora (2019)

Segundo observado, as cerâmicas apresentaram valores de área específica e volume de poros extremamente baixos. Maiores áreas e volumes de poros foram observados para as cerâmicas sem adição de boro, podendo assim supor que as estruturas com boro atuam ocupando os espaços existentes. Durante o processo de pirólise há liberação de compostos orgânicos voláteis, dentre eles o grupo CH₃, que por seu pequeno tamanho degrada mais efetivamente ou é liberado na forma de gás. De acordo com Thommes et al., baixos valores de AS, podem estar associados à falta de condensação capilar durante a análise e fraca interação adsorvente-adsorvato [190].

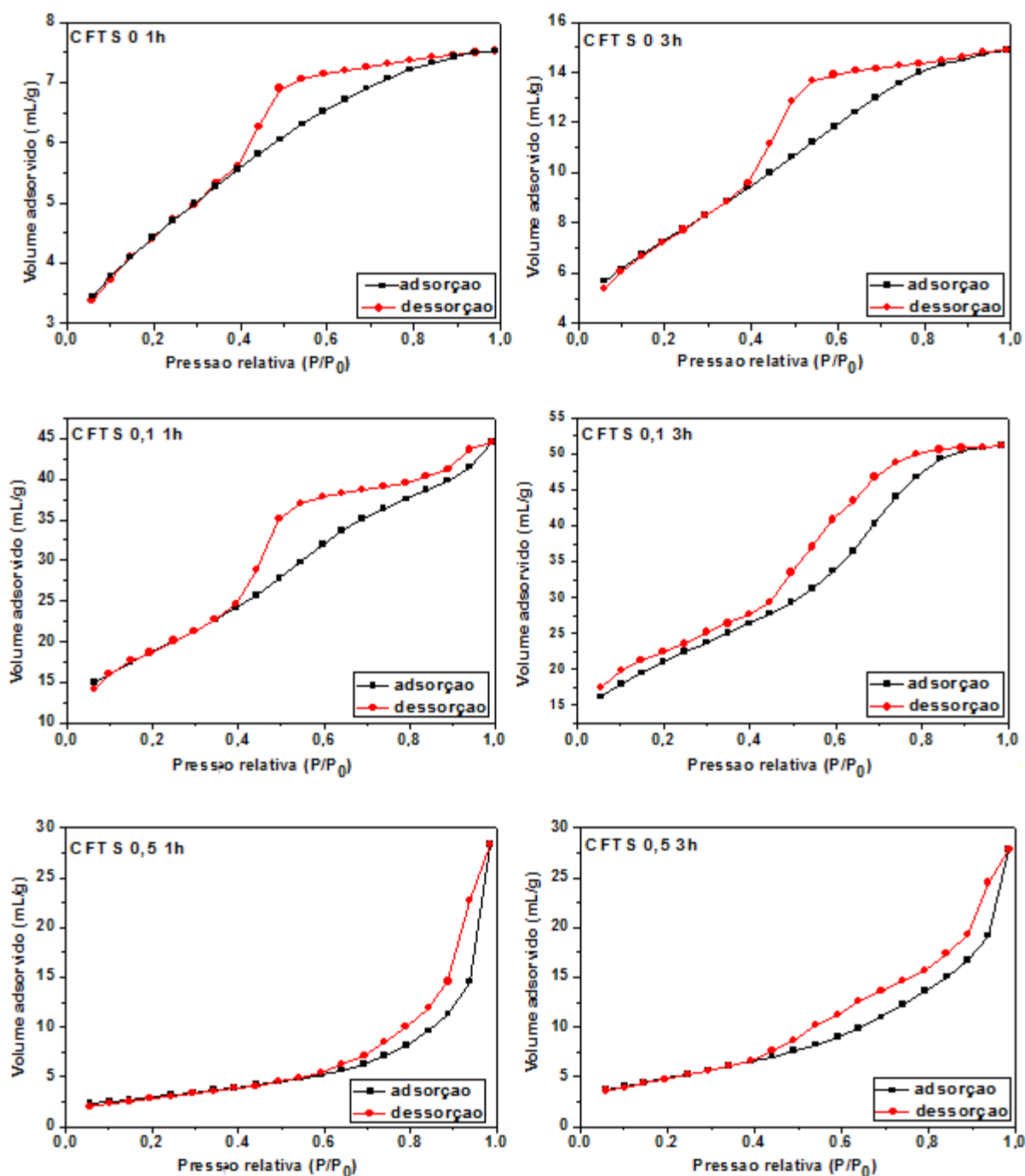
De acordo com a IUPAC, o tamanho e formato de poros determinam o tipo de histerese obtida para cada cerâmica, que podem ser observados na Figura 46. A presença de histerese (condensação capilar) sugere materiais mesoporosos [189-191].

Os materiais cerâmicos derivados de FTS sem boro, assim como na razão 0,1 com apenas 1h em 1500 °C, se encaixam no tipo H2a. Neste caso, o tamanho e formato de poros não são bem definidos, possuem geralmente abertura estreita, porém, com estrutura larga, classificados como materiais mesoporosos. A CFTS 0,1 3h apresentou uma mudança no perfil, indicando ainda não completa definição de poros, porém, mais alargados, encaixando na histerese do tipo H2b. Segundo Thommes, este efeito atribuído ao maior tempo em 1500 °C.

Para CFTS com maior razão atômica de boro (Si/B= 0,5), obteve-se histerese tipo H3 que difere da anterior por apresentar poros mais achatados [190], possivelmente devido à maior proporção de boro adicionada.

Todas apresentaram histerese cujo tipo mudou com a maior proporção de boro e tempo a 1500°C. Os maiores sítios criados pela eliminação das estruturas fenil facilitam maior entrada das estruturas de boro no meio, potencializando tais diferenças.

Figura 46 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das cerâmicas derivadas de FTS obtidas a 1500 °C em 1 e 3h, CFTS sem boro e nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5. Degaseificação: 350°C, 4h; 77,3K, área transversal molecular 0,162 nm².



De acordo com a Tabela 13, por meio das isotermas observou-se que as CFTS possuem área específica e tamanho de poros superiores quando comparadas ao conjunto de CMTS, visto que este sistema possui uma rede polimérica mais aberta por conta do volume vazio da estrutura cíclica dos grupos fenil. Há, portanto, uma perda de massa considerável

deixando a cerâmica mais porosa, assim como discutido anteriormente para a análise termogravimétrica.

A maior área específica e volumes de poros foi encontrada para a cerâmica pura. Em geral, a adição do boro causou uma diminuição na área específica do material, já quando comparados os tempos em 1500 °C o que se observa é que o período de 3h ocasionou num aumento de poros. Há aumento do diâmetro de poros para o conjunto com maior proporção de boro, principalmente CFTS 0,5 1h, pois os poros presentes nos contornos de grãos se fundem para o crescimento dos cristalitos [35, 192]. Por isso, este aumento pode estar associada à diminuição da área específica destas cerâmicas [193].

Tabela 13 - Dados texturais de área específica (AS), volume (V) e diâmetro médio de poros (D), obtidos das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos materiais cerâmicos derivados de FTS a 1500 °C por 1 e 3h, CFTS sem boro e nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5.

CERÂMICA	AS ^a (m ² g ⁻¹)	V ^b (cm ³ g ⁻¹)	D ^b (nm)
CFTS 0 1h	159,41	0,11	2,97
CFTS 0 3h	676,07	0,59	3,53
CFTS 0,1 1h	85,78	0,21	4,13
CFTS 0,1 3h	204,03	0,09	4,29
CFTS 0,5 1h	85,00	0,34	16,32
CFTS 0,5 3h	168,51	0,40	9,63

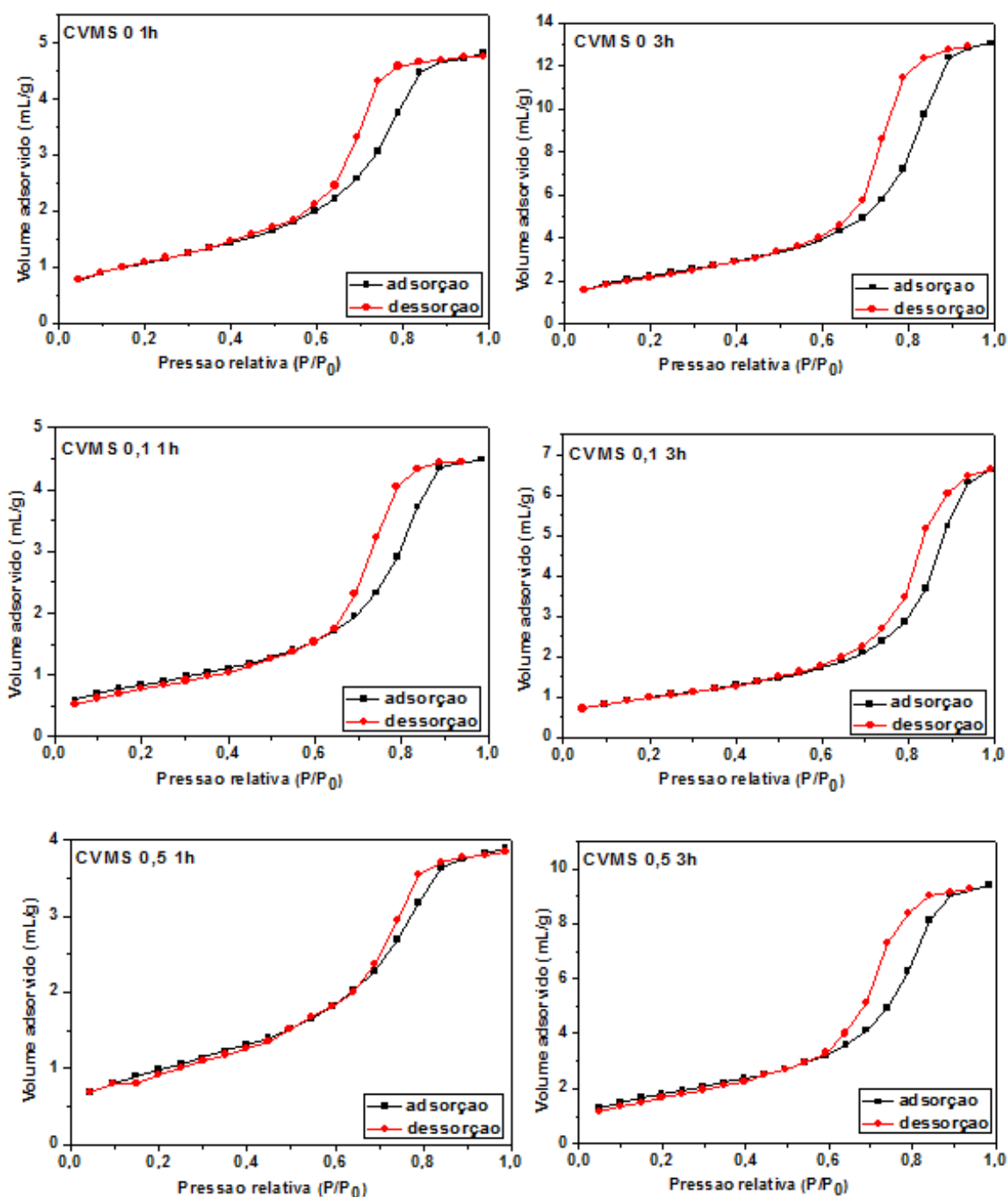
(a) Área superficial específica calculada pelo método B.E.T (Brunauer-Emmet-Teller) [150]

(b) Volume e diâmetro médio de poros calculados pelo método B.J.H (Barret-Joyner-Halenda) [151]

Fonte: Própria Autor (2019)

De acordo com a IUPAC, as cerâmicas derivadas de VMS identificam-se com histerese do tipo H1, cujos poros possuem uma estreita distribuição de tamanhos, sendo relativamente mais uniformes que os demais (Figura 47).

Figura 47 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas a partir das cerâmicas derivadas de VMS obtidas a 1500 °C por 1 e 3h, CVMS sem boro e nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5. Degaseificação: 350 °C, 4h; 77,3K, área transversal molecular 0,162 nm².



Na Tabela 14 observam-se valores de área específica maiores que as cerâmicas de MTS, assim como volume adsorvido. As CVMS's puras e na razão atômica B/Si= 0,5; pirolisadas por 3h em 1500°C apresentaram maiores valores de área específica, sendo que as

cerâmicas puras apresentaram também os maiores valores de volume de poros. De maneira geral, a adição de boro na cerâmica com 1h de tratamento térmico não causou diferença nos valores de áreas, entretanto revelou diminuição dos valores após tratamento por 3h em relação à cerâmica pura [194].

Tabela 14 - Dados texturais de área superficial específica (AS), volume (V) e diâmetro médio de poros (D) obtidos das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos materiais cerâmicos derivados de VMS a 1500 °C por 1 e 3h, cerâmica pura e nas razões atômicas B/Si 0,1 e 0,5.

CERÂMICA	AS ^a (m ² g ⁻¹)	V ^b 10 ⁻¹ (cm ³ g ⁻¹)	D ^b (nm)
CVMS 0 1h	5,16	0,99	7,68
CVMS 0 3h	16,37	0,41	10,02
CVMS 0,1 1h	5,61	0,12	9,15
CVMS 0,1 3h	4,94	0,14	11,43
CVMS 0,5 1h	5,97	0,10	6,73
CVMS 0,5 3h	11,84	0,26	8,92

(a) Área superficial específica calculada pelo método B.E.T (Brunauer-Emmet-Teller) [150]

(b) Volume e diâmetro médio de poros calculados pelo método B.J.H (Barret-Joyner-Halenda) [151]

Fonte: Própria Autor (2019)

Segundo Duan, Ma e Chen (2013) [195], pode-se correlacionar a transformação da estrutura dos poros das cerâmicas ao processo de decomposição térmica dos polissiloxanos, como separação de fases, por exemplo, já que, este processo depende essencialmente da temperatura de pirólise.

Para este conjunto cerâmico houve um aumento no diâmetro de poros para todos os tempos de 3h em 1500°C, sendo este fundamental para a fusão dos poros e crescimento dos cristalitos [35].

Todas as cerâmicas apresentaram característica de material mesoporoso com diâmetros entre de 2 nm a 50 nm (500Å) [196, 197]. De acordo com os dados obtidos, percebe-se que os valores para área específica estão diretamente relacionados ao grupo lateral de cada material, MTS < VMS < FTS. Este último, quando comparado aos demais apresenta maior

perda de massa durante o processo. Para cada conjunto, o tempo de 3h em 1500 °C também apresentou as maiores áreas específicas.

A adição de boro não promoveu expressiva diferença entre as cerâmicas. Este, em geral, promove uma maior reticulação de rede e conseqüente menor mobilidade podendo interferir na não diferenciação no tamanho dos poros [198].

5.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DE TERC – BUTIL HIDROQUINONA (TBHQ) NAS CERÂMICAS SIBCO E SICO.

Após a caracterização das cerâmicas derivadas dos três diferentes precursores e a partir das informações obtidas referentes à formação da fase SiC e comportamento da fase C_{livre}, tais materiais foram inicialmente investigados como possíveis sensores eletroquímicos para determinação de TBHQ. Este antioxidante apresenta a espécie oxidada e reduzida caracterizando-se como sistema eletroquimicamente quase-reversível ou nernstiniano, governada pela equação de Nernst.

Assim, a técnica de voltametria cíclica foi selecionada para este sistema eletroquimicamente reversível. Para obtenção dos parâmetros envolvidos neste processo utilizou-se a Equação 12 abaixo [199].

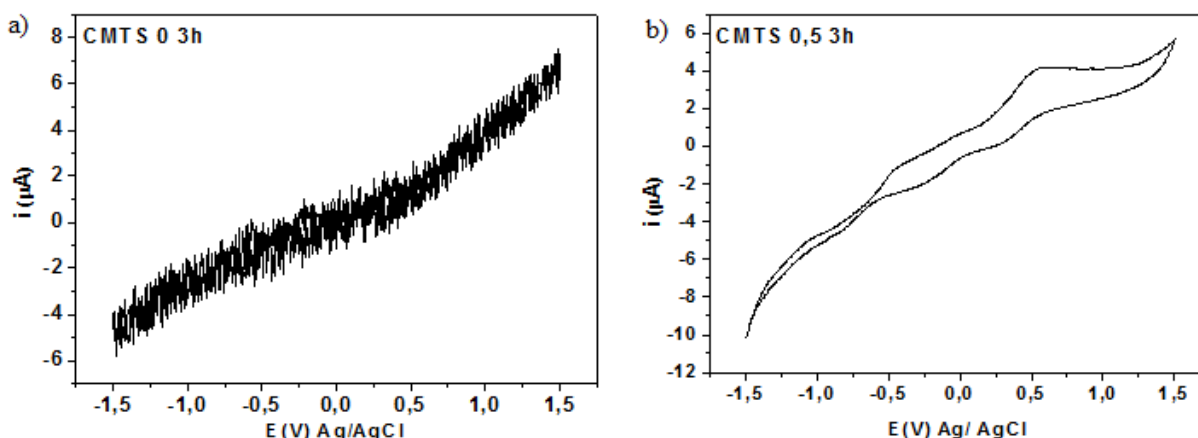
$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n \quad (12)$$

Sendo ΔE , com valor de 0,059 V, a diferença de potencial anódico e catódico, E_{pa} e E_{pc} , respectivamente e n o número de elétrons envolvidos no processo.

As pastas cerâmicas derivadas de MTS, quando analisadas, não apresentaram perfil voltamétrico definido. A Figura 48 apresenta os resultados obtidos a partir das análises das pastas contendo CMTS sem boro e na proporção B/Si = 0,5 por 3h.

Na ausência de boro foram obtidos apenas ruídos de baixa amplitude, demonstrando ausência de eletroatividade. À medida que as proporções de boro foram adicionadas, iniciou-se um voltamograma, porém, sem definição. Esta situação indica que a cerâmica em questão, mesmo com adição de boro, não permitiu a passagem de corrente para a efetiva transferência de elétrons na interface eletrodo-solução, sendo assim muito resistivas e não adequadas para uso como sensores eletroquímicos. Também, pode-se relacionar com a hidrofobicidade do material cerâmico, ou seja, molhabilidade da pasta pela solução da cela eletroquímica. Neste caso, o analito presente na solução não efetua as reações de troca eletrônica pois não alcança a superfície do eletrodo, não originando, portanto, picos de oxidação e redução. Para confirmar esta característica foram realizadas medidas de ângulo de contato da superfície do eletrodo com solução aquosa, para as cerâmicas com melhores respostas, que serão apresentadas posteriormente.

Figura 48 - Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodos de pasta cerâmica:Nujol, na proporção 70:30 (% m/m), preparada com CMTS para análise de TBHQ, a) sem boro e b) razão B/Si = 0,5 a 1500 °C por 3h. Condições: eletrólito de suporte tampão TrisHCl 0,05 molL⁻¹ (pH 7,0), 50 mVs⁻¹, TBHQ 0,1 mmol L⁻¹, 3° ciclo



Assim, seguiram-se as análises voltamétricas para os dois conjuntos cerâmicos CFTS e CVMS, obtendo-se picos de oxidação e redução (0,15 e -0,09 V, respectivamente). A partir destas melhores respostas, as cerâmicas derivadas de FTS e VMS foram submetidas ao tratamento com HF (20%), com a finalidade de aumentar a porosidade do material minimizando

ou extraindo grande parte das fases isolantes e deixando mais expostas as fases condutoras presentes no material.

Na Figura 49, estão ilustrados os voltamogramas cíclicos de CFTS antes e após tratamento com HF em comparação ao eletrodo de carbono vítreo. As cerâmicas sem o tratamento apresentaram valores de corrente anódica maiores, inclusive que do carbono vítreo,. Além disso, este mesmo sistema apresentou os menores valores de variação nos potenciais, demonstrando que provavelmente, os processos de oxidação e redução aconteceram mais rapidamente para o mesmo, indicando efeito eletrocatalítico no material, Tabela 15.

Após o tratamento com HF, o perfil dos voltamogramas tornou-se mais alargado, apresentando picos de oxidação e redução apenas para as amostras com 3 horas de recozimento. Uma exceção para CFTS HF 0 3h, que apresentou ganho significativo de corrente. O perfil alargado se deve a elevada corrente capacitiva gerada pelo acúmulo de elétrons na superfície do eletrodo de pasta cerâmica [200], Tabela 16.

Figura 49 - Voltamogramas cíclicos para análise de TBHQ ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) obtidos com eletrodos de pasta das cerâmicas:Nujol, na proporção 70:30 (% m/m), para CFTS (a) CFTS após tratamento com HF (b) e eletrodo de carbono vítreo (CV). Condições: eletrólito de suporte tampão trisHCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$ (pH 7,0), 50 mVs^{-1} , 3° ciclo.

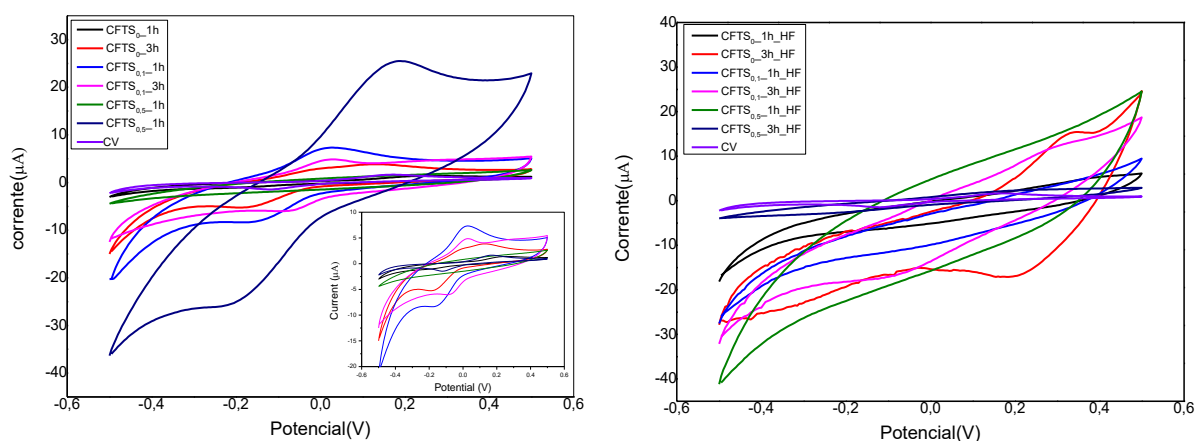


Tabela 15 - Potenciais de picos catódico (E_c) e anódico (E_a), intensidade de picos anódico (I_a) e catódico (I_c) para os eletrodos comercial de carbono vítreo (CV) e os de pasta preparados com as cerâmicas CFTS.

CERÂMICA	I_a (μA)	E_a (V)	I_c (μA)	E_c (V)
CFTS 0 1h	2.602	0.135	-1.527	-0.176
CFTS 03h	2.089	0.233	-1.590	-0.218
CFTS 0,1 1h	8.842	0.110	-5.236	-0.158
CFTS 0,1 3h	4.168	0,032	-2.060	-0.950
CFTS 0,5 1h	-	-	-	-
CFTS 0,5 3h	12.690	0.056	-7.800	-0.127
CV	1.190	0.163	-0.949	-0.113

Fonte: Própria Autor (2020)

Tabela 16 - Potenciais de picos catódico (E_c) e anódico (E_a), intensidade de picos anódico (I_a) e catódico (I_c) para os eletrodos comercial de carbono vítreo (CV) e os de pasta preparados com as cerâmicas CFTS com tratamento com HF.

CERÂMICA	I_a (μA)	E_a (V)	I_c (μA)	E_c (V)
CFTS0 1h HF	-	-	-	-
CFTS0 3h HF	4,201	0,335	-11,728	-0,115
CFTS0,1 1h HF	-	-	-	-
CFTS0,1 3h HF	1,228	0,295	-2,757	-0,083
CFTS0,5 1h HF	-	-	-	-
CFTS0,5 3h HF	0,621	0,190	-0,472	-0,233
CV	1.190	0.163	-0.949	-0.113

Fonte: Própria Autor (2020)

Onde potenciais de pico anódico (E_a) e catódico (E_c), intensidades de corrente de picos anódicos (I_a) e catódicos (I_c).

Como já mencionado anteriormente, o tratamento químico com solução aquosa de HF foi empregado com o objetivo de remover/lixiviar fases isolantes que poderiam encobrir fases semicondutoras (SiC) e condutoras ($C_{grafite}$) formadas na matriz cerâmica.

Os voltamogramas referentes às pastas de CVMS encontram-se na Figura 50. Diferentemente das CFTS, os voltamogramas obtidos a partir do material eletrodico constituído de CVMS sem tratamento não atingiram desempenho eletroanalítico satisfatório (valor superior ao carbono vítreo apenas para CVMS 0 1h), e sim um perfil mais alargado, com pouca

diferenciação de picos de oxidação e redução, Tabela 17. Nas cerâmicas pós-tratamento, houve um aumento considerável da corrente capacitiva tornando não mensuráveis estes valores, por isso apresentam-se apenas valores de pasta cerâmica sem tratamento com HF.

Figura 50 - Voltamogramas cíclicos para análise de TBHQ ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) obtidos com eletrodos de pasta de cerâmica:Nujol na proporção 70:30 (% m/m), para CVMS sem tratamento com HF e eletrodo de carbono vítreo (CV). Condições: eletrólito de suporte tampão trisHCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$ (pH 7,0), 50 mVs^{-1} , 3º ciclo.

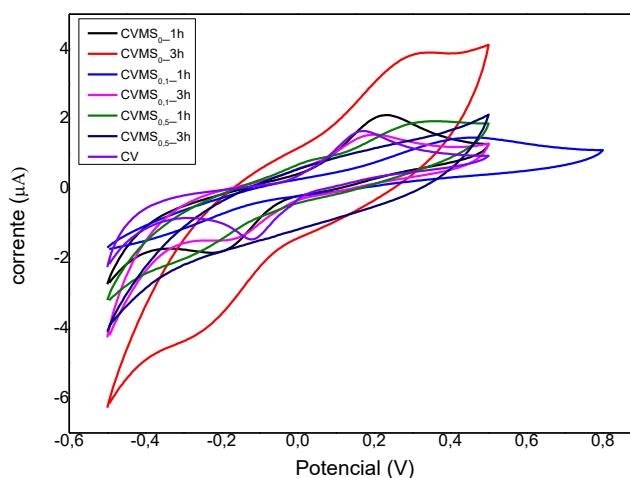


Tabela 17 - Potenciais de picos catódico (E_c) e anódico (E_a), intensidade de picos anódico (I_a) e catódico (I_c) para os eletrodos comercial (CV) e os de pasta preparados com as cerâmicas derivadas de VMS sem HF.

CERÂMICA	I_a (μA)	E_a (V)	I_c (μA)	E_c (V)
CVMS 0 1h	1.584	0.224	-1.113	-0.205
CVMS 0 3h	0.911	0.280	-0.530	-0.229
CVMS 0,1 1h	0.715	0.432	-	-
CVMS 0,1 3h	0.689	0.190	-0.398	-0.157
CVMS 0,5 1h	0.445	0.300	-0.190	-0.260
CVMS 0,5 3h	-	-	-	-
CV	1.190	0.163	-0.949	-0.113

Fonte: Própria Autora (2020)

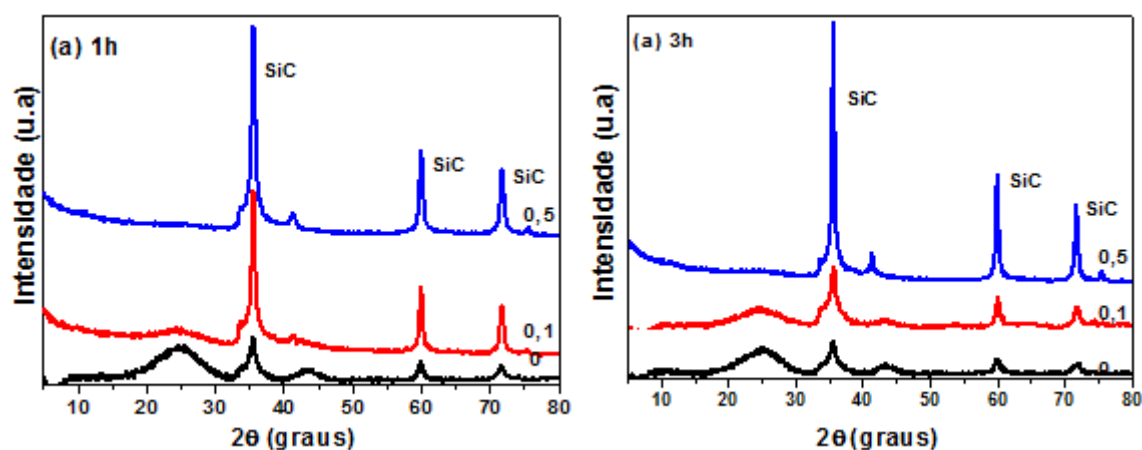
Além da exceção já mencionada, os perfis voltamétricos da cerâmica VMS pura (3h) e na presença de boro apresentam intensidade de correntes menores do valor que o verificado para o eletrodo de carbono vítreo, de acordo com a Tabela 17. Assim, apenas apresentam-se dados referentes às pastas cerâmicas sem tratamento com HF.

A partir destas respostas, as cerâmicas tratadas com HF foram também analisadas por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia Raman, a fim de investigar a eficiência deste tratamento para obtenção de fases condutoras no material.

Nas Figuras 51 e 52, estão apresentados análises de DRX para as cerâmicas derivadas de FTS após tratamento com HF.

Bem como os materiais não tratados, os picos a 35,5, 60 e 72 ° (2 θ) também foram identificados referentes aos planos cristalográficos (111), (220) e (311) característicos da fase SiC. Além disso, identifica-se um halo na região de 24 ° (2 θ), atribuído à matriz aleatória de oxicarbeto de silício misto ($\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$, $1 \leq x \leq 3$) e ($\text{BO}_y\text{C}_{3-y}$, $1 \leq y \leq 2$), além de uma protuberância em torno de 43 ° (2 θ) atribuída à fase de carbono desordenada.

Figura 51 - Difratoogramas de raios X dos materiais derivados de FTS obtidos por pirólise a 1500 °C, durante (a)1h e (b)3h: CFTS sem boro e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5 após tratamento químico com HF. Radiação $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,54060$ Å, 40kV, 30 mA, passo angular 0,05°, passo de tempo 15s.



Cerâmicas com maior razão molar B/Si = 0,5 apresentaram picos mais intensos referentes ao SiC, se comparados aos demais, indicando cristalização mais efetiva destes materiais, podendo-se atribuir à quantidade de boro adicionada. Além disso, o pico mais intenso em 43° (2θ), plano (100) associado a uma maior quantidade de carbono residual, devido ao maior teor de insaturação dos anéis aromáticos dos precursores [201]. O halo em 24° (2θ) é quase imperceptível, sugerindo organização da fase amorfa.

Os valores de tamanho médio de cristalitos β -SiC, obtidos por meio da equação de Scherrer, apresentam-se na Tabela 18.

Tabela 18 - Tamanho médio de cristalitos β -SiC para as cerâmicas derivadas de FTS após tratamento químico com HF, a 1500°C durante 1 e 3 h: CMTS sem boro e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5.

CERÂMICA	TAMANHO MÉDIO CRISTALITO β -SiC (nm) ^a
CFTS 0 1h HF	8,72
CFTS 0 3h HF	6,75
CFTS 0,1 1h HF	16,13
CFTS 0,1 3h HF	11,14
CFTS 0,5 1h HF	18,23
CFTS 0,5 3h HF	20,55

^a Valores calculados pela equação de Scherrer.

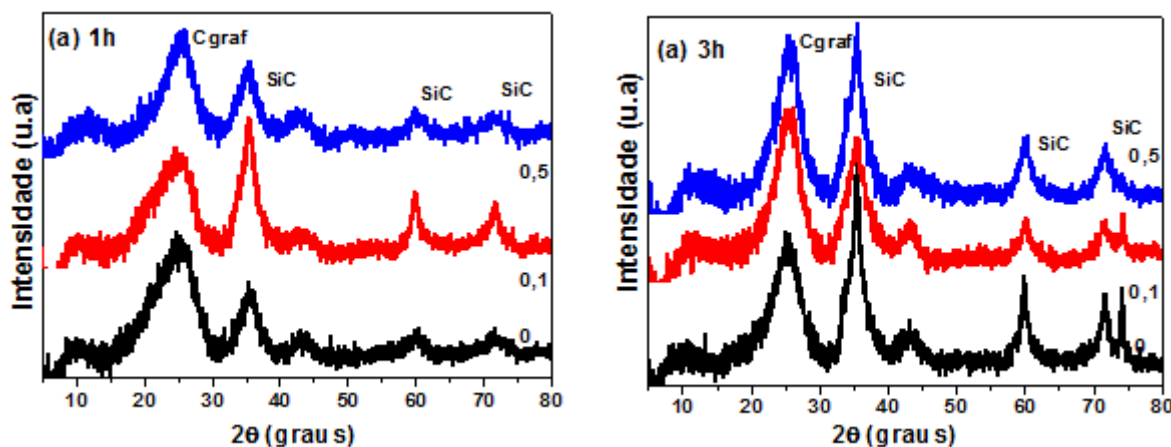
Fonte: Própria Autora (2019)

De forma geral, após o tratamento químico com solução aquosa de HF observa-se aumento esperado no tamanho de cristalitos, devido à quantidade de carbono na matriz, que colabora para a evolução dos cristais. Este, age extraíndo domínios ricos em ligações Si-O causando alívio de tensão entre as folhas de grafeno, possibilitando melhor acomodação das estruturas e organização espacial da fase de carbono grafite [196, 197].

Dentre os materiais, CFTS 0,5 1h e 3h, apresentaram os valores mais altos, confirmando a cristalização mais eficaz destes materiais.

Na Figura 52, estão apresentadas análises de DRX para as cerâmicas derivadas de VMS após tratamento com HF.

Figura 52 - Difratoogramas de raios X dos materiais derivados de FTS obtidos por pirólise a 1500 °C, durante (a)1h e (b)3h: CVMS sem boro e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5 após tratamento químico com HF. Radiação CuK α λ =1,54060 Å, 40kV, 30 mA, passo angular 0,05°, passo de tempo 15s.



Os difratogramas das CVMS indicam menos cristalização do que CFTS, podendo-se justificar pelo menor teor de insaturação do precursor VMS e menos carbono no reagente inicial, dificultando a reação de carbonização durante a pirólise.

Comparando as cerâmicas de SiCO e SiBCO antes e depois do tratamento químico com solução aquosa de HF observa-se um aumento de um halo centrado em 24° (2θ) evidenciando intenso processo de amorfização destas cerâmicas. Segundo Biasetto et al (2008) [123], como a matriz cerâmica de SiOC é constituída de arranjos entre átomos de carbono e sítios tetraédricos de silício em diferentes proporções e disposições espaciais, alguns sítios de Si-O podem ser protegidos pelas ligações mistas Si-C e pela camada de carbono, havendo assim uma barreira ao ataque do íon fluoreto [121].

Os valores de tamanho médio de cristalitos β SiC, obtidos por meio da equação de Scherrer, apresentam-se na Tabela 19.

Tabela 19 - Tamanho médio de cristalitos β -SiC para as cerâmicas derivadas de VMS após tratamento químico com HF, a 1500 °C durante 1 e 3 h: CVMS sem boro e nas razões atômicas B/Si = 0,1 e 0,5.

CERÂMICA	TAMANHO MÉDIO CRISTALITO β -SiC (nm) ^a
CVMS 0 1h HF	2,39
CVMS 0 3h HF	5,11
CVMS 0,1 1h HF	4,43
CVMS 0,1 3h HF	3,22
CVMS 0,5 1h HF	2,78
CVMS 0,5 3h HF	3,41

^a Valores calculados pela equação de Scherrer.

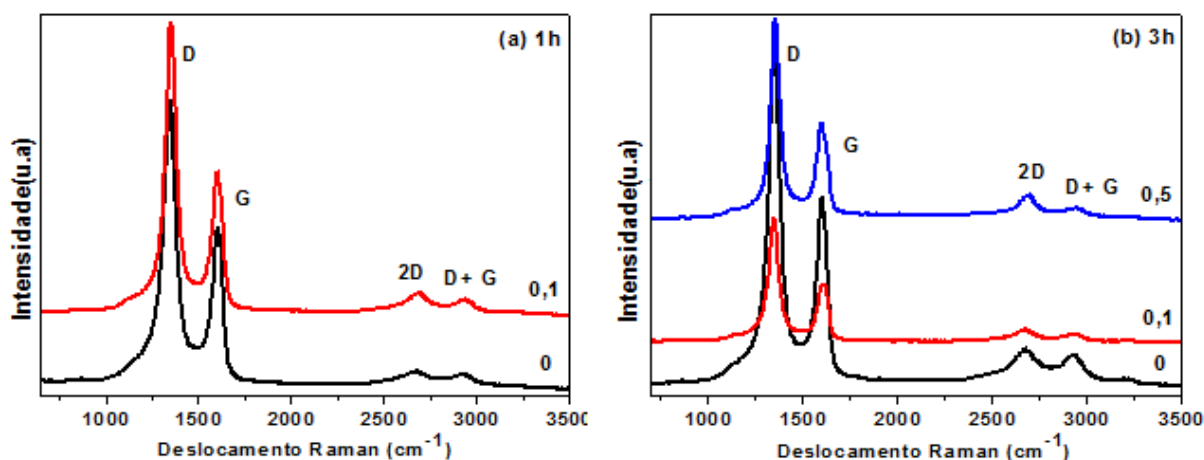
Fonte: Própria Autora (2019)

Comparando-se aos materiais não tratados, estas cerâmicas pós tratamento químico com HF apresentaram menor tamanho de cristalito e pouca diferenciação entre eles. O ataque do íon fluoreto causou maior amorfização deste material, já mencionada anteriormente pelo aumento do halo, a estrutura química deste material pode ter agido mais efetivamente como barreira para o ataque [121].

Assim, para verificar o desempenho do tratamento químico no comportamento da fase de carbono dispersa nas cerâmicas utilizou-se espectroscopia Raman. A Figura 53 apresenta os espectros referentes às cerâmicas derivadas de FTS após tratamento com HF.

Os espectros apresentaram as bandas D e G em torno de 1350 e 1600 cm^{-1} , respectivamente. Aparecem também no espectro duas outras bandas, derivadas das bandas de primeira ordem D e G e de menor intensidade a banda 2D em $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ e a banda de combinação D + G em $\sim 2945 \text{ cm}^{-1}$ [180].

Figura 53 - Espectros Raman das cerâmicas obtidas a 1500 °C a partir de FTS, sem boro (0), B/Si=0,1 e 0,5; (a) 1h e (b) 3h após tratamento após HF (laser de excitação 532 nm, amostra em pó).



Os dados espectrais Raman obtidos a partir das cerâmicas são: posições e largura à meia altura das bandas D e G (W_D e W_G), razão entre intensidades das bandas D e G [$I(D)/I(G)$], razão $I(2D)/I(G)$ e La . Estes foram extraídos pelo modelo matemático Lorentziano e estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman como posições das bandas D e G e respectivas largura à meia altura (W_D e W_G), razão $I(D)/I(G)$, razão $I(2D)/I(G)$ e La , para todas as cerâmicas derivadas de FTS após tratamento com HF.

CERÂMICA	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	W_D (cm ⁻¹)	W_G (cm ⁻¹)	$I(D)/I(G)$	$I(2D)/I(G)$	La (nm)
CFTS 0 1h HF	1347	1608	56,11	44,01	1,93	0,085	1,76
CFTS 0 3h HF	1350	1607	51,88	45,62	2,07	0,13	1,83
CFTS 0,1 1h HF	1353	1608	50,62	47,73	2,37	0,17	1,96
CFTS 0,1 3h HF	1347	1612	46,29	49,90	1,80	0,19	1,70
CFTS 0,5 1h HF	1360	1616	43,09	44,87	2,31	0,20	1,93
CFTS 0,5 3h HF	1355	1607	42,61	53,71	2,03	0,21	1,81

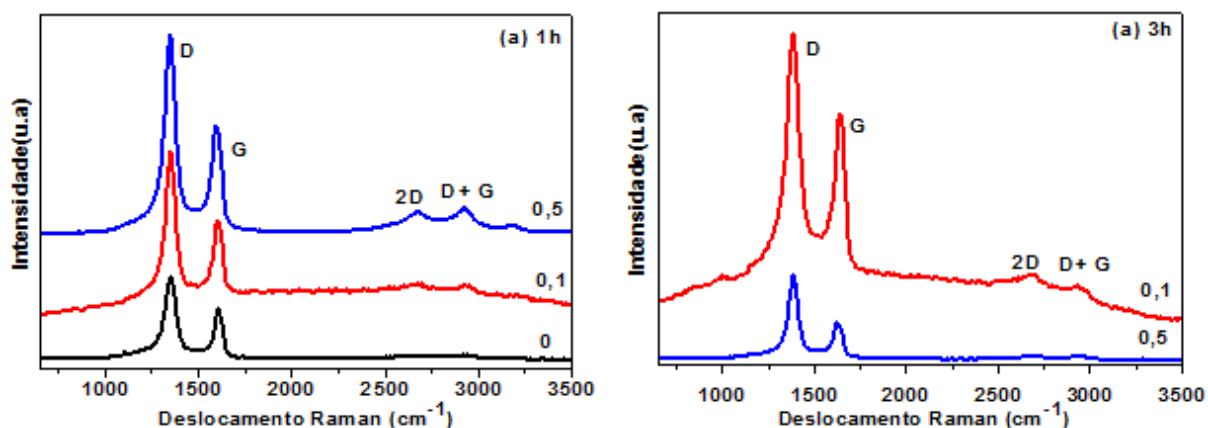
Fonte: Própria Autora (2019)

Após o tratamento químico com HF, Tabela 20, as cerâmicas apresentaram características muito semelhantes às cerâmicas não tratadas, com processos muito semelhantes de grafitação e organização de fases de carbono [152, 181].

As relações ID/IG, I2D / IG e tamanho de clusters de carbono não diferiram muito entre si. Assim, entende-se que o tratamento químico não influenciou efetivamente para o processo de grafitação destas cerâmicas [186].

Os espectros Raman para as cerâmicas derivadas de VMS após tratamento com HF estão apresentados na Figura 54. Os dados espectrais estão representados na Tabela 21.

Figura 54 - Espectros Raman das cerâmicas obtidas a 1500 °C a partir de VMS após tratamento com HF, sem boro (0), B/Si=0,1 e 0,5; (a) 1h e (b) 3h (laser de excitação 532 nm, amostra em pó).



É importante notar que as CVMS tratadas com HF apresentaram valores ligeiramente maiores de razão ID/IG e La com 3h de recozimento, indicando um processo de maior grafitação destas cerâmicas em particular.

Tabela 21 - Parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman como posições das bandas D e G e respectivas largura a meia altura (W_D e W_G), razão $I(D)/I(G)$ razão $I(2D)/I(G)$ e L_a , para todas as cerâmicas derivadas de VMS após tratamento com HF.

CERÂMICA	D(cm^{-1})	G(cm^{-1})	W_D (cm^{-1})	W_G (cm^{-1})	$I(D)/I(G)$	$I(2D)/I(G)$	L_a (nm)
CVMS 0 1h HF	1353	1613	54,44	38,24	1,82	0,06	1,71
CVMS 0 3h HF	1355	1611	52,20	49,74	2,11	-	1,84
CVMS 0,1 1h HF	1354	1607	47,92	47,42	1,75	2,22	1,68
CVMS 0,1 3h HF	1355	1612	52,61	51,50	2,28	1,20	1,92
CVMS 0,5 1h HF	1351	1602	51,15	44,24	1,91	0,16	1,76
CVMS 0,5 3h HF	1352	1601	47,92	46,38	2,42	0,09	1,98

Fonte: Própria Autora (2019)

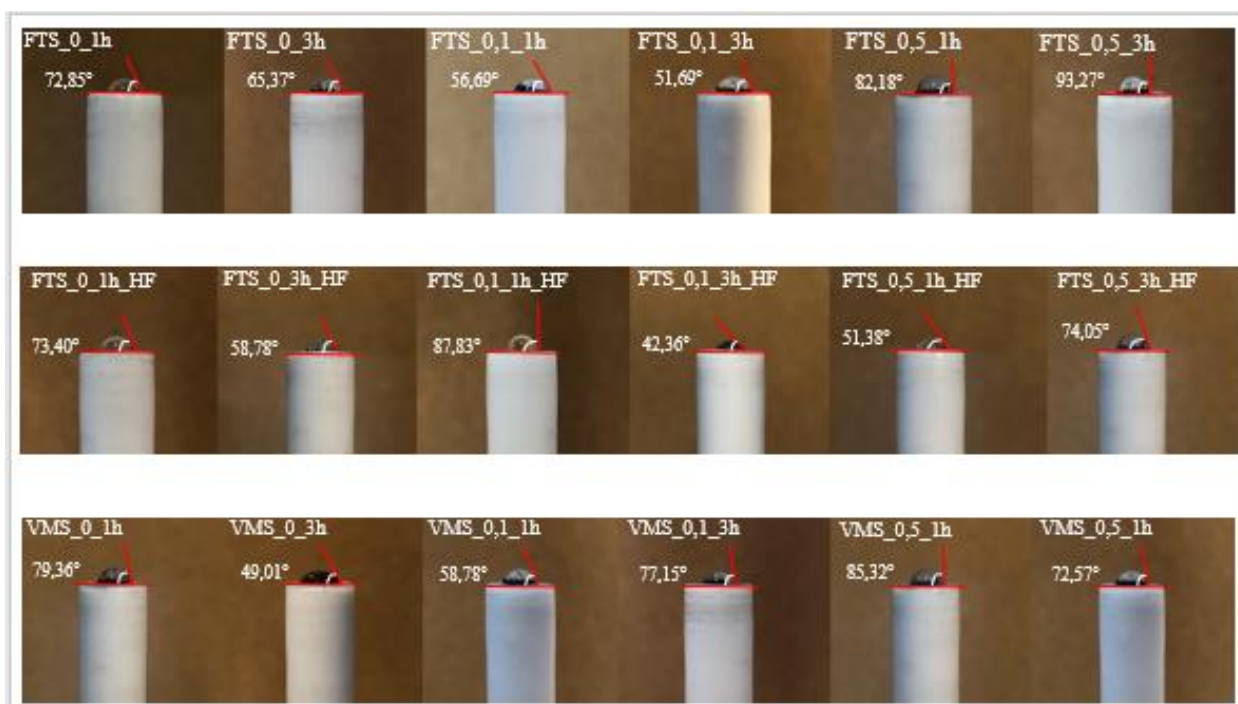
Segundo a pontualidade apresentada pela espectroscopia Raman, somada às peculiaridades dos dois sistemas, pôde-se observar que o tratamento químico foi mais presente e acentuado para as CVMS. Por se tratar de uma matriz complexa, o tratamento com HF pode não ter agido na dissolução dos sítios SiO (SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3) de forma completa, ocasionando os resultados obtidos.

5.5.1 Molhabilidade da Superfície dos Eletrodos de Pasta Cerâmica

A fim de esclarecer o desempenho dos eletrodos preparados com as cerâmicas CFTS e CVMS, foram realizadas medidas de ângulo de contato da solução aquosa na superfície dos eletrodos de trabalho. Neste experimento foi utilizado como tampão solução aquosa de TBHQ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0, mesmo eletrólito utilizado nas análises de voltametria cíclica e a gota de solução foi depositada na superfície da pasta de cerâmica com Nujol. Estas condições simulam o mais idêntico possível o ambiente da cela eletroquímica, onde ocorreu a reação de troca de elétrons.

A Figura 55 mostra as fotos obtidas nos ensaios de molhabilidade utilizando os eletrodos de pastas cerâmicas, incluindo o delineamento da gota aquosa e medida do ângulo de contato. Ângulos mais agudos formados entre as interfaces líquido/eletrodo e líquido/ar, indicam maior afinidade do eletrodo com a solução - características hidrofílicas, enquanto que para ângulos mais obtusos a afinidade do eletrodo com a solução diminui - materiais mais hidrofóbicos.

Figura 55 - Fotos da gota de solução aquosa de tampão TBHQ na superfície dos eletrodos de cerâmicas de SiOC derivadas de FTS e VMS, obtidas a 1500 °C por 1 e 3h de recozimento.



Em geral, todos os eletrodos demonstraram afinidade com a solução. Dentre elas, as cerâmicas FTS 0,1 3h, FTS 0,1 3h HF e VMS 0 3h apresentaram ângulos mais agudos que das demais cerâmicas do mesmo grupo. Esse resultado concorda com o desempenho voltamétrico das cerâmicas uma vez que a maior hidroflicidade possibilita maior contato da superfície do eletrodo com a solução, permitindo troca de elétrons mais eficiente na interface e melhor desempenho eletroquímico.

Uma maior solvatação e molhabilidade do material pode ter sido proporcionada pela interação das moléculas iônicas do solvente com as ligações Si-O de caráter mais iônico que as ligações Si-C e C-C presente nas cerâmicas em maior quantidade. Ainda acentuando mais o caráter iônico há os dois pares de elétrons não-ligados nos átomos de oxigênio. Porém, a presença de ligações Si-O desfavorecem a condução elétrica.

No geral, a propriedade física de molhabilidade somada às demais caracterizações pode ser apresentada como justificativa para os estudos voltamétricos principalmente para as CFTS.

5.5.2 Determinação da área eletroativa e do coeficiente de difusão

Depois de obtidos os voltamogramas anteriores, as melhores respostas foram selecionadas para determinação do cálculo da área eletroativa, assim como estudo da velocidade de varredura. Para determinação da área eletroativa, empregou-se o par redox ferrocianeto de potássio, com tampão tris- HCl em pH 7 para medidas voltamétricas. Observa-se pela Equação 12 abaixo que os estados de oxidação do ferro transitam entre 3⁺ e 2⁺.

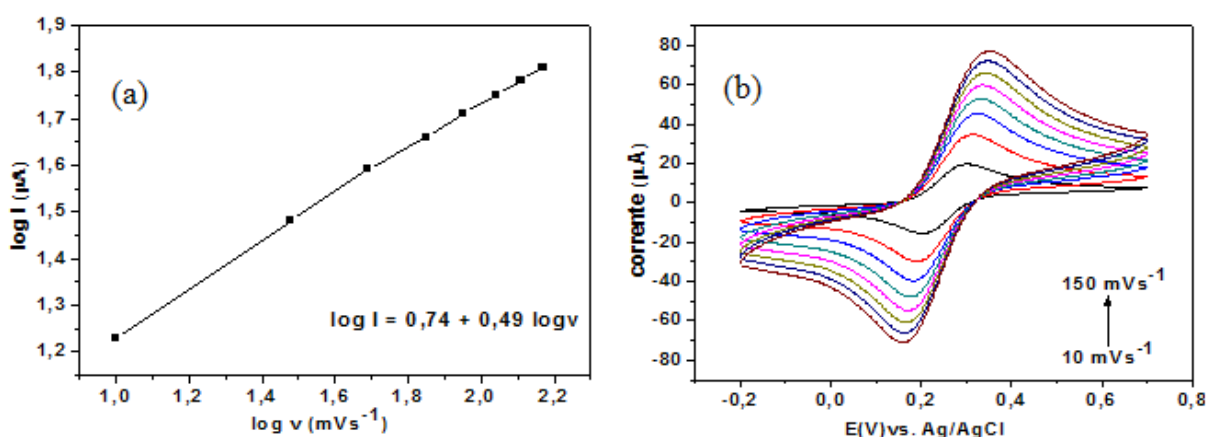


Primeiramente escolheu-se as cerâmicas derivadas de FTS sem o tratamento com HF uma vez que não foram obtidos resultados consideráveis entre as amostras tratadas. Em seguida foram refeitas medidas voltamétricas nas seguintes velocidades de varredura: 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130 e 150 mVs⁻¹. A partir dos dados obtidos construíram-se gráficos de log da corrente (pico anódico) em função do log da velocidade (Log[Ia] versus Log[v]). A literatura descreve materiais com inclinação próxima a 0,5 como sistemas controlados por difusão, enquanto aqueles próximos a 1,0 controlados por adsorção [204]. Assim, a maioria dos

eletrodos apresentou inclinações mais próximas a 0,5, sendo então controlados por difusão enquanto que apenas o sistema CFTS 0,1 3h apresentou inclinação próximo a 1, indicando ser controlado por adsorção.

A Figura 56 apresenta os resultados mencionados anteriormente para o eletrodo de pasta contendo CFTS 0 1h. Os resultados das demais amostras estão apresentados no Anexo 3.

Figura 56 - Relação Log[I_{pa}] versus Log[v] (a) e Voltamogramas cíclicos (b) obtidos variando a velocidade de varredura para o eletrodo de pasta cerâmica derivadas de FTS, obtidas a 1500°C por 1h, sem adição de boro (CFTS 0 1h).

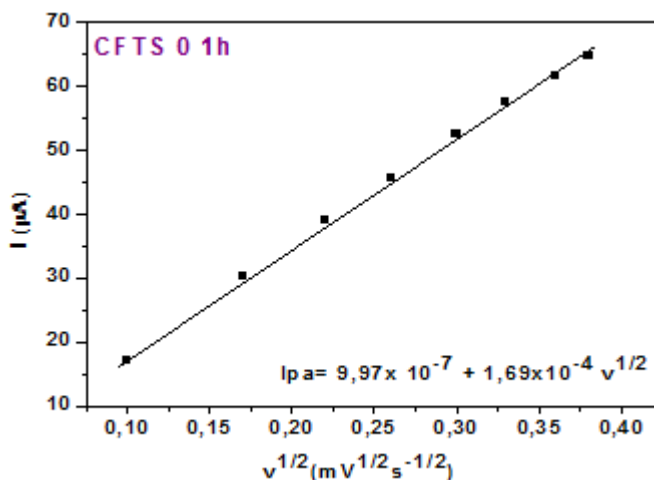


Em seguida, construiu-se um gráfico (Figura 57) da corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade ($v^{1/2}$), para, a partir do coeficiente angular da reta, associados à equação de Randles Sevcik (Equação 12), calcular a área eletroativa dos materiais [204]. Os demais gráficos obtidos estão apresentados no Anexo 4.

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (12)$$

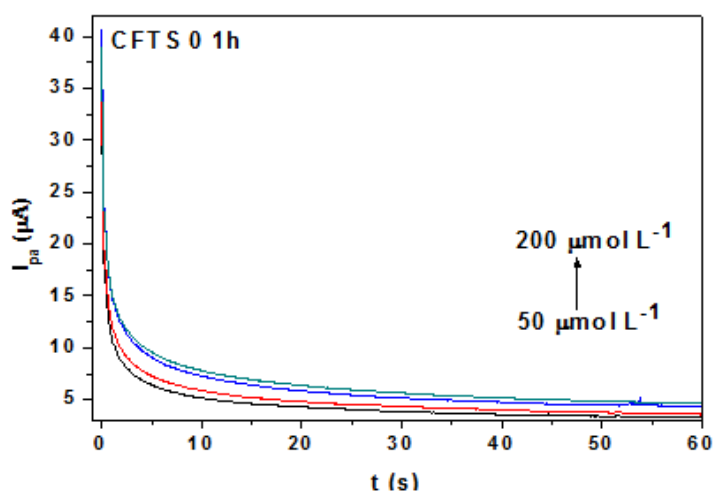
Sendo I_{pa} a intensidade de corrente de pico (A), v a velocidade de varredura ($V s^{-1}$), c a concentração da molécula sonda $K_4[Fe(CN)_6] = 2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, n o número de elétrons envolvidos na reação redox ($1e^-$), A a área eletroativa do eletrodo (cm^2) e D o coeficiente difusional da molécula sonda ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 s^{-1}$).

Figura 57 - Relação I_{pa} versus $v^{1/2}$ para o eletrodo de pasta cerâmica derivadas de FTS, obtida a 1500 °C por 1h, sem adição de boro (CFTS 0 1h).



Portanto, para determinar o coeficiente de difusão da molécula de TBHQ frente às pastas cerâmicas, medidas cronoamperométricas nas concentrações (50,100,150 e 200 µmol/L) foram realizadas, no intervalo de tempo de 60 segundos e potencial máximo de oxidação do analito (0,15 V). A Figura 58 ilustra os cronoamperogramas obtidos nestas condições para a amostra CFTS 0 1h. Os gráficos para as demais amostras estão apresentados no Anexo 5.

Figura 58 - Cronoamperogramas obtidos para a pasta cerâmica contendo a amostra CFTS 0 1h na presença de TBHQ (0,1 mmol L⁻¹), eletrólito de suporte tampão tris HCl 0,05 mol L⁻¹ (pH 7,0).



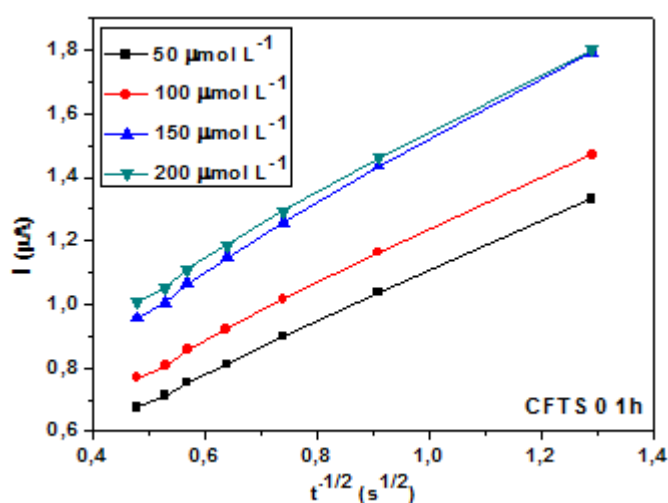
Com base nestes cronoamperogramas, foram obtidos gráficos de corrente (I) pelo inverso da raiz quadrada do tempo ($t^{-1/2}$) conforme ilustrados na Figura 58. Estes tempos foram

escolhidos aleatoriamente, porém anteriores ao equilíbrio (0,6; 1,2; 1,8; 2,4; 3,0; 3,6 e 4,2 segundos). Assim como anteriormente, a média dos coeficientes angulares de cada equação da reta foi utilizada na equação de Cottrell, apresentada na Equação 13 [206].

$$I = \frac{n F A_e C_0 D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (13)$$

Sendo n o número de elétrons ($2e^-$) para TBHQ, calculado pela equação $E_p - E_{p/2} = 59 \text{ mV}/n$ de acordo com a literatura, F a constante de Faraday (96500 C mol^{-1}) e A_e a área eletroativa dos eletrodos, determinada anteriormente [206]. Os demais gráficos obtidos estão apresentados no Anexo 6.

Figura 59 - Relação linear de I versus $t^{-1/2}$ para o eletrodo de pasta cerâmica contendo a amostra CFTS 0 1h, obtida a partir do respectivo cronoamperograma.



A Tabela 22 apresenta os eletrodos de pasta formados pelas cerâmicas derivadas de CFTS, seus respectivos valores de áreas eletroativas e coeficientes de difusão.

Tabela 22 - Valores de área eletroativa e coeficiente de difusão para os eletrodos de trabalho contendo as cerâmicas CFTS.

PASTA CERÂMICA	Área Eletroativa (cm ²)	D ₀ (cm ² s ⁻¹)
CV	0,007	1,29 x10 ⁻⁵
CFTS 0 1h	0,012	3,52 x10 ⁻⁷
CFTS 0 3h	0,011	6,63 x10 ⁻⁶
CFTS 0,1 1h	0,017	1,05 x10 ⁻⁵
CFTS 0,1 3h	0,080	3,84 x10 ⁻⁴
CFTS 0,5 1h	-	-
CFTS 0,5 3h	0,050	8,84 x10 ⁻⁸

Fonte: Própria Autora (2019)

Primeiramente é possível notar que os valores de área eletroativa dos eletrodos de pasta cerâmica foram todos superiores do carbono vítreo, o que corrobora com os valores de correntes também superiores [207-209]. Além disso, o desempenho voltamétrico do material CFTS 0,1 3h também pode ser associado ao maior valor de Ae entre os demais materiais.

Os valores dos coeficientes de difusão obtidos para a maioria dos eletrodos são próximos aos valores encontrados na literatura para TBHQ, como em Karthikeyan et al (2019) e Ziyatdinova et al (2020), que apresentou valores D₀ de $9,1 \times 10^{-6}$ e $1,19 \times 10^{-5}$ respectivamente. Contudo, o eletrodo do material CFTS 0,5 3h, que atingiu o maior valor de corrente, apresentou D₀ menor que os demais e da literatura [210,211]. Como anteriormente concluído que o sistema predominante para este material é difusional, o valor D₀ e o desempenho voltamétrico alto indicam que a relação entre o eletrodo e o seio da solução não oferece uma expressiva resposta eletroanalítica. Também, o material CFTS 0,1 3h apresentou um valor D₀ superior aos demais, que também confirma o estudo anterior mostrando que o sistema é controlado por adsorção.

Os maiores valores de área eletroativa devem-se aos sítios ou áreas eletródicas presentes na superfície do material, onde ocorrem as transferências eletrônicas do analito, associadas, portanto, à corrente de pico.

5.5.3. Determinação dos parâmetros cinéticos

Com o objetivo de contribuir ainda mais para a avaliação do uso de materiais CFTS como sensores eletroanalíticos, dois parâmetros também foram determinados, elucidando questões sobre cinética do processo de oxidação e redução do TBHQ para cada sensor.

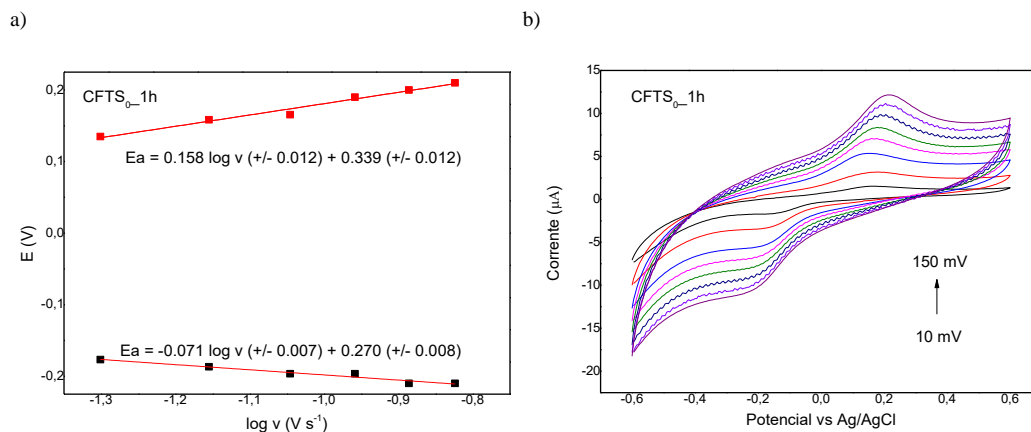
A partir do estudo da velocidade de varredura, realizado anteriormente para os eletrodos de trabalho, determinou-se o coeficiente de transferência de carga (α) e a constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s).

Os coeficientes de transferência de carga anódico (α) foram obtidos pela associação aos coeficientes angulares das relações lineares dos potenciais de corrente de pico (E_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) e da Equação 14. O gráfico referente ao eletrodo de trabalho contendo a cerâmica CFTS 0 1h pode ser observado na Figura 60, e os demais gráficos, no Anexo 7.

$$\frac{E_p}{\log v} = \frac{2,3RT}{(1-\alpha \text{ anódico}).n.F} \quad (14)$$

Sendo E o potencial de corrente de pico, v a velocidade de varredura ($V s^{-1}$), R a constante geral dos gases ($R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1}$), T a temperatura ($T = 298 K$), n número de elétrons envolvidos no processo, F a constante de Faraday ($F = 96500 C mol^{-1}$) e α o coeficiente de transferência de carga.

Figura 60 - Relação linear dos potenciais de corrente de pico (E) em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) (a) e voltamograma cíclico (b) obtidos variando a velocidade de varredura para o eletrodo de pasta cerâmica derivadas de FTS, obtidas a 1500 °C por 1h, sem adição de boro (CFTS 0 1h).



Fonte: Própria Autora (2020)

A constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s) foi determinada pela Equação 15 denominada equação de Laviron [212].

$$\log K_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \frac{RT}{nFv} - \frac{(1 - \alpha)\alpha n F \Delta E_p}{2,3RT} \quad (15)$$

Na qual K_s é a constante de velocidade de transferência eletrônica, α o coeficiente de transferência de carga, R a constante geral dos gases ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura (298 K), n o número de elétrons envolvidos no processo, F a constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$), v a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e ΔE_p a diferença de potencial entre os picos anódicos e catódicos.

Desse modo, os valores obtidos para os parâmetros cinéticos citados acima estão organizados na Tabela 23.

Tabela 23 - Coeficiente de transferência de carga (α) e constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s) para os eletrodos de pasta preparados com os compósitos cerâmicos e carbono vítreo.

PASTA CERÂMICA	Processo predominante	α	K_s (s^{-1})
C.V	Difusional	0.400	0.011
CFTS0 1h	Difusional	0.653	0.113
CFTS0 3h	Difusional	0.524	0.024
CFT0.1 1h	Difusional	0.721	0.178
CFT0.1 3h	Adsorativo	0.942	0.202
CFT0.5 3h	Difusional	0.607	0.353

Fonte: Própria Autor (2020)

De acordo com a literatura, eletrodos com valores de α abaixo de 0,5 apresentam alta energia para processos anódicos, indicando que a espécie oxidada está em maior proporção na solução. Por sua vez, sistemas com α superiores possuem alta energia para processos catódicos e uma maior proporção de espécies reduzidas.

Tendo em vista estas informações e os dados apresentados na Tabela 22, é possível observar que os eletrodos apresentaram valores de coeficiente de transferência de carga (α) superiores a 0,5 indicando baixo valor de energia de ativação para processos anódicos e alto valor de energia de ativação para processos catódicos, além de conter maior proporção de espécie reduzida em solução, contrário ao comportamento do carbono vítreo, mais favorável aos processos anódicos [213].

Em relação ao coeficiente de velocidade de transferência eletrônica (K_s), os eletrodos de pasta cerâmica apresentaram valores superiores ao carbono vítreo. Além disso, CFTS 0,5 3h, que atingiu o maior valor de corrente também apresentou o maior valor de K_s . Estes fatos indicam que a velocidade de transferência contribuiu para o desempenho eletroanalítico dos eletrodos na detecção de TBHQ.

5.5.4 Dependência Estrutural no Desempenho Voltamétrico das Cerâmicas

As cerâmicas derivadas dos três precursores MTS, FTS e VMS apresentaram diferentes microestruturas já que se distinguem em composição e estrutura química. Conseqüentemente, estes materiais proporcionaram distintos comportamentos voltamétricos do TBHQ.

O comportamento apresentado pelas cerâmicas MTS concordou com os respectivos resultados de caracterização estrutural. Os difratogramas de raios X dessas amostras apresentaram perfil compatível com materiais mais amorfos, distribuições radiais e sinais de difração mais alargados referentes a SiC. As ligações químicas mistas presentes na parte amorfa da matriz cerâmica não permitem transferência eletrônica, além de apresentaram baixíssimos valores de área específica, comparados aos demais materiais. Fato comprovado na voltametria cíclica, onde estes materiais não apresentaram perfil característico, na maioria das cerâmicas apenas ruídos. Por estas características, estes materiais não foram empregados para cálculos de área eletroativa nem coeficiente de difusão. Obteve-se maior fase ordenada de carbono para as cerâmicas com razão molar B/Si = 0,5, bem identificados pela técnica Raman.

Por outro lado, os materiais cerâmicos derivados de FTS apresentaram características mais adequadas para avaliação como materiais eletródicos, pois exibiram maior cristalinidade, caracterizada pela presença da fase semicondutora SiC. A presença de boro promoveu reação de carborredução nas cerâmicas derivadas de FTS e grafitização em menor grau que para CMTS enquanto para VMS prevaleceu o tratamento térmico de 3h em 1500°C.

Fases semicondutoras também contribuem para o processo de condução elétrica, justificando as melhores respostas voltamétricas para as cerâmicas derivadas de FTS.

O perfil obtido para os eletrodos das cerâmicas FTS tratadas quimicamente com HF apresentou-se semelhante às cerâmicas sem tratamento, as CVMS HF apresentaram perfis

muito resistivos e com elevada corrente capacitiva, impedindo a transferência eletrônica na superfície e/ou a passagem de corrente pelo sistema. Estes resultados, não adequados para avaliação como sensores eletroquímicos, porém adequam-se à aplicação como materiais armazenadores de energia.

6 CONCLUSÃO

A pirólise controlada dos precursores poliméricos derivados de metiltrietóxisilano (MTES), feniltrietóxisilano (FTES) e viniltrimetóxisilano (VTMS), com diferentes proporções de boro e temperaturas distintas, gerou as respectivas cerâmicas. Esses materiais apresentaram diferentes características estruturais e texturais, além de diferentes comportamentos eletroquímicos.

Com as caracterizações dos materiais e medidas eletroquímicas, o sistema CFTS apresentou um desempenho eletroanalítico superior aos outros materiais cerâmicos (CMTS, CVMS, CVMS HF e CFTS HF). Além disso, dentro do sistema CFTS, o material cerâmico CFTS 0,5 3h se destacou entre os demais devido aos seus elevados valores de corrente (I_a e I_c) além de apresentar um efeito catalítico no processo de reação da molécula TBHQ. Este sistema também apresentou um maior grau de cristalinidade em seu XRD, com maior tamanhos da fase semicondutora SiC e maior eficácia na formação de C_{sp^2} (condutor) em seu C_{livre} de acordo com as medidas XPS [19].

Essas evidências demonstram que a presença de grupos orgânicos (R^1) com maiores níveis de C, maior teor de B e tempo de recozimento mais longo tendem a favorecer a formação das fases condutoras e semicondutoras, fundamentais para as propriedades condutoras das cerâmicas de SiBOC.

De maneira geral, pode-se afirmar que o trabalho em questão obteve sucesso na utilização de materiais cerâmicos SiBOC como sensores eletroanalíticos para análise de TBHQ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SEGATELLI, M.G. et al. **Investigation of the morphological changes promoted by heating of Si-C-O ceramics derived from a phenyl-rich hybrid polymer. Effect of Ni in the polymeric precursor.** Journal of the European Ceramic Society. n.15, v.29, p. 3279–3287, 2009.
2. GERVAIS, C. et al. **Sol-Gel-Derived Silicon-Boron Oxycarbide Glasses Containing Mixed Silicon Oxycarbide ($\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$) and Boron Oxycarbide ($\text{BC}_y\text{O}_{3-y}$) Units.** Journal Of The American Ceramic Society. n.10, v. 84, p. 2160–64, 2001.
3. MORETTO, H.H.; SCHULZE, M.; WAGNER, G. In **“Silicones”.** Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. New York, v. A-24, p. 57, 1989.
4. SORARÙ, G.D. et al. **Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses.** J. Am. Ceram. Soc. n.6, v. 85, p.1529–36, 2002.
5. KLEEBE, H.J.; BLUM, Y.D. **SiOC ceramic with high excess free carbon.** J. Eur. Cer. Soc., v.28, p. 1037-1042, 2008.
6. DIBANDJO, P. et al. **Influence of the polymer architecture on the high temperature behavior of SiCO glasses: A comparison between linear- and cyclic-derived precursors.** Journal of Non-Crystalline Solids. n.3, v. 356, p. 132–140, 2010.
7. SIQUEIRA, R.L. et al. **Poly(borosiloxanes) as precursors for carbon fiber ceramic matrix composites.** Materials Research. n.2, v. 10, p. 147–151, 2007.
8. LABRUQUÈRE, S., BLANCHARD, H., PAILLER, R., NASLAIN, R. **Enhancement of the oxidation resistance of interfacial area in C/C composites. Part I: oxidation resistance of B–C, Si–B–C and Si–C coated carbon fibres.** Journal of the European Ceramic Soc. n.7, v. 22, p.1001-1009, 2002.
9. DIBANDJO, P. et al. **Lithium Insertion into Dense and Porous Carbon-Rich Polymer-Derived SiOC Ceramics.** J. Eur. Ceram. Soc., v. 32, p.2495-2503, 2012.
10. ALFAYA, A.A.S.; KUBOTA, L.T. **A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores.** Quím. Nova. n.5, v. 25, p.835-841, 2002.
11. SORARÙ, G.D. et al. **Structural Characterization and High Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si-H Bonds.** Journal of the American Ceramic Society . n.2, v. 78, p.379–387, 1995.
12. LIAO, N. et al. **Molecular dynamics investigation of structure and high-temperature mechanical properties of SiBCO ceramics.** J. Alloys & Compounds.v. 610, p.45-49, 2014.
13. SORARÙ, G.D. et al. **The Role of Precursor Molecular Structure on the Microstructure and High Temperature Stability of Silicon Oxycarbide Glasses Derived from Methylene-Bridged Polycarbosilanes.** Chem. Mater. v.10, p.4047–54, 1998.
14. KLEIN, L.C. (ed.). In: **The Sol-Gel Techonology for Thin Films, fibres, Preforms Eletronics and Specialty Shapes.** New Jersey: William Andrew Publishing, 260p., 1988.
15. PRADEEP, V.S. et al. **New insights in to the lithium storage mechanism in polymer derived SiOC anode materials.** Electrochimica Acta. v. 119, p.78-85, 2014.
16. KASPAR, J.; GRACZYK-ZAJAC, M.; RIEDEL, R. **Carbon-rich SiOC anodes for lithium-ion batteries: Part II. Role of thermal cross-linking.** Solid State Ionics. v. 225, p. 527-531, 2012.

17. LIU, X. et al. **The relationship between the electrochemical performance and the composition of Si–O–C materials prepared from a phenyl-substituted polysiloxane utilizing various processing methods.** *Electrochimica Acta*, v.59, p.304-309, 2012.
18. WILAMOWSKA, M. et al. **Tailoring of SiOC composition as a way to better performing anodes for Li-ion batteries.** *Solid State Ionics*.v.260, p.94-100, 2014.
19. GODOY, N.V. et al. **Influence of activated charcoal on the structural and morphological characteristics of ceramic based on silicon oxycarbide (SiOC): a promising approach to obtain a new electrochemical sensing platform.** *Mat. Chem. Phys.*, v.175, p.33-45, 2016.
20. SORARÙ, G.D.; PENA-ALONSO, R.; LEONI, M. **C-rich micro/mesoporous Si(B)OC: In situ diffraction analysis of the HF etching process.** *Microporous and Mesoporous Materials*. v.172, p.125–130, 2013.
21. YAN, X.; SAHIMI, M; TSOTSIS, T.T. **Fabrication of high-surface area nanoporous SiOC ceramics using pre-ceramic polymer precursors and a sacrificial template: Precursor effects.** *Microporous and Mesoporous Materials*.v.241, p.338–345, 2017.
22. SCHIAVON, M. et al. **Vidros de oxicarbeto de silício obtidos a partir de polissiloxanos.** *Química Nova*. v. XY, p.1-8, 2015.
23. ROCHA, R.M. **Obtenção e Caracterização de Cerâmicas no Sistema Si-Al-O-N-C Empregando Pirólise de Misturas de Polissiloxano e Cargas.** Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo: Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2004.
24. RICE, R.W. **Ceramic from Polymer Pyrolysis, Opportunities and Needs- A Materials Perspective.** *Am. Ceram. Soc. Bull.* v.62, p. 889-892, 1983.
25. GREIL, P. **Polymer derived engineering ceramics.** *Adv. Eng. Mat.* v.2, p.339-348, 2000.
26. PHELPS, G.W.; WACHTMAN, J.B. **Traditional and Advanced Ceramics.** In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* . New York: VCH, 1986.
27. GREIL, P. **Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers.** *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, p.835, 1995.
28. BARROSO, G.S.; KRENKEL, W.; MOTZ, G. **Low thermal conductivity coating system for application up to 1000 C by simple PDC processing with active and passive fillers.** *Journal of the European Ceramic Society*. 35, v. 12, p.3339-48, 2015.
29. ERA, G. et al. **Ceramic nanocomposites from tailor-made preceramic polymers.** *Nanomaterials*. n.2, v.5, p.468-540, 2015.
30. BARROSO, G. et al. **Functional coatings based on preceramic polymers.** *Advanced Engineering Materials*. n.18, v.5, p.746-753, 2016.
31. RIBEIRO, L.F.B. et al. **A novel PAN/silazane hybrid polymer for processing of carbon-based fibres with extraordinary oxidation resistance.** *Journal of Materials Chemistry*, n.5, v. 2, p.720-729, 2017.
32. SHAWGI, N.; LI, S.X.; WANG, S. **A Novel method of synthesis of high purity nano plated boron carbide powder by a solid-state reaction of poly (vinyl alcohol) and boric acid.** *Ceramics International*. n.43, v.13, p.10554-58, 2017.
33. YAJIMA, S., HAYASHI, J.; OMORI, M. **Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength.** *Chemistry Letters*. n.9, v.5, p.931–934, 1975.

34. YAJIMA, S. et al. **Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fiber Using an Organosilicon Polymer Precursor.** *Nature.*, v.273, p.525-527, 1978.
35. RIEDEL, R. et al. **Silicon-based polymer-derived ceramics: synthesis properties and applications. a Review.** *Journal of the American Ceramic Society.* v.114, p.425- 444, 2006.
36. COLOMBO, P. et al. **Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics.** *J. Am. Ceram. Soc.* 7, v.93, p.1805-1837, 2010.
37. LIPOWITZ, J. et al. **Composition and structure of ceramic fibers prepared from polymer precursors.** *Advanced Ceramic Materials.* n.2, v.2, 1987.
38. HURWITZ, F.I.; MEADOR, M.A.B. **Tailoring silicon oxycarbide glasses for oxidative stability.** *Journal of sol-gel science and technology.* n.1, v.14 , p.75-86, 1999.
39. CHI, F.K. **Carbon-containing monolithic glasses via the sol-gel process.** 7th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings. v.4, p.704-717, 2009.
40. MUTIN, P.H. **Control of the composition and structure of silicon oxycarbide and oxynitride glasses derived from polysiloxane precursors.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* v.14 , p.27-38, 1999.
41. MARTINS, C.R.; LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B. **Organic compound solubility.** *Química Nova.* n.8, v.36, p.1248-1255, 2013.
42. KUMAR, B.V.M.; KIM, Y.W. **Processing of Polysiloxane-Derived Porous Ceramics: a Review.** *Sci. Technol. Adv. Mater.* v.11, 2010.
43. SCHIAVON, M.A., SORARÙ, G.D.; YOSHIDA, I.V.P. **Synthesis of a polycyclic silazane network and its evolution to silicon carbonitride glass.** *Journal of Non-Crystalline Solids.* n.1-3, v.304, p.76-83, 2002.
44. ERNY, T. et al. **Microstructure Development of Oxycarbide Composites during Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis.** *Journal of the American Ceramic Society.* n.1, v.76, p. 207-213, 1993.
45. CAMINO, G.; LOMAKIN, S.M.; LAGEARD, M. **Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms.** *Polymer,* v.43, p. 2011-15, 2002.
46. BABONNEAU, F.; THORNE, K.; MACKENZIE, J.D. **Dimethyldiethoxysilane/tetraethoxysilane copolymers: precursors for the Si-C-O system.** *Chemistry of Materials.* n.5, v.1, p.554-558, 1989.
47. LEWIS, L. N. et al. **Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry - Their Synthesis and Activity in Hydrosilylation.** *Platinum Metals Rev.* n.2, v.41, p. 66-75, 1997.
48. CHALK, A.J.; HARROD, J.F. **Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilylation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes.** *J. Am. Chem. Soc.* n.1, v.87, p.16-21, 1964.
49. SAKAKI, S.; MIZOE, N.; SUGIMOTO, M. **Theoretical Study of Platinum(0)Catalyzed Hydrosilylation of Ethylene. Chalk-Harrod Mechanism or Modified ChalkHarrod Mechanism.** *Organometallics.* v. 17, p.2510-23, 1998.
50. ITAMI, K. et al., et al. **Metal-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes Using Dimethyl(pyridyl)silane.** *J. Org. Chem.,* v.67, p. 2645-52, 2002.
51. RATNER, B.D., et al. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicin.** s.l: Elsevier, 2004.
52. BRUICE, P.Y. **Química Orgânica.** 4^a. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, v.2, 2006.

53. ARKLES, B. **Reactive Silicones: Forging New Polymer Links**. Gelest: Inc. Morrisville, 70p., 2016.
54. RIEDEL, R.; DRESSLER, W. **Chemical Formation of Ceramics**. Ceramics. Internacional, n.3, v.22, p.233-239, 1996.
55. HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química**. Química Nova, v.18, p.171-180, 1995.
56. FERREIRA, H.S.; RANGEL, M.C. **Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise**. Química Nova, n.7, v.32, p.1860-70, 2009.
57. EBELMEN, M. **Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers**. Annales de Chimie et de Physique., v.16, p.129-166, 1846.
58. GRAHAM, T. **On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances**. Journal of the Chemical Society. v.17, p.318-327, 1864.
59. HENCH, L.L.; WEST, J.K. **The sol-gel process**. Chemical reviews. n.1, v.90, p.33-72, 1990.
60. KISTLER, S.S. **Coherent expanded-aerogels**. The Journal of Physical Chemistry. n.1, v.36, p.52-64, 1932.
61. ROY, D.M.; ROY, R. **An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals**. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. n.11-12, v.39, p. 957-975, 1954.
62. NOVAK, M. **Hybrid Nanocomposites Materials—Between Inorganic Glasses and Organic Polymers**. Adv. Mater. n.6, v.5, p.422-433, 1954.
63. SEVERIN-VANTILT, M.M.E.; OOMEN, E.W.J.L. **The incorporation of Rhodamine B in silica sol-gel layers**. Journal of non-crystalline solids. n.1-2, v.159, p.38-48, 1993.
64. SORARÙ, G.D.; DALLAPICCOLA, E.; D'ANDREA, G. **Mechanical Characterization of Sol–Gel-Derived Silicon Oxycarbide Glasses**. Journal of the American Ceramic Society. n.8, v.79, p.2074-80, 1996.
65. BENVENUTTI, E.V. et al. **Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel**. Química Nova. n.7, v.32, p.1926-1933, 2009.
66. JONES, J.R. **Sol-gel derived glasses for medicine. Bio-glasses: an introduction**. West Sussex, UK: John Wiley and Sons Ltda, 2012.
67. SCHNITZLER, D.C. **Síntese, caracterização e propriedades de híbridos orgânico/inorgânicos formados entre a polianilina e nanopartículas de diferentes óxidos de Titânio obtidos pelo método sol-gel**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química (UFPR). 2003.
68. KUMAR, A. et al. **Sol-Gel Derived Nanomaterials and It ' s Applications : A Review**. Research Journal of Chemical Sciences. n.12, v.5, p. 98–105, 2015.
69. BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Ac. Press, Inc. p.907, 1990.
70. JOSÉ, N.M.; PRADO, L.A.S.A. **Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações**. Quím. Nova. n.2, v.28, p. 281-288, 2005.
71. MILEA, C.A.; BOGATU, C. **The influence of parameters in silica sol-gel process**. **Bulletin of the Transilvania**. University of Brasov Series I: Engineering Science. n.1, v.4, 2011.

72. KLEEBE, H.J. et al. **Evolution of C-rich SiOC ceramics. Part I. Characterization by integral spectroscopic techniques: Solid-state NMR and Raman spectroscopy.** International Journal of Materials. v.97, p.699-709, 2006.
73. MUNDIAL, G. **Fundamentos do Processo Sol-Gel.** p. 23–32, 1950.
74. BLUM, Y.D.; MACQUEEN, D.B.; KLEEBE, H.J. **Synthesis and characterization of carbon-enriched silicon oxycarbides.** Journal of the European Ceramic Society. n.2–3, v.25, p. 143–149, 2005.
75. LI, J. et al. **Preparation of Micro-/Mesoporous SiOC Bulk Ceramics.** J. Am. Ceram. Soc. n.6, v.98, p.1753–61, 2015.
76. SOUSA, B.F. et al. **Silicon oxycarbide glasses derived from polymeric networks with diferente molecular architecture prepared by hydrosilylation reaction.** J. Mat. Sci. n.5, v.48, p.1911-19, 2013.
77. PAN, J. et al. **Synthesis of Hierarchical Porous Silico Oxycarbide Ceramics from Preceramic Polymer and Wood Biomass Composites.** J. Eur. Ceram. Soc. n.34, 249-256, 2014.
78. SAHA, A.; RAJ, R. **Crystallization maps for SiCO amorphous ceramics.** Journal of the American Ceramic Society. v.90, p. 578-583, 2007.
79. KALFAT, R. et al. **²⁹Si MAS NMR Investigation of the Pyrolysis Process of Cross-Linked Polysiloxanes Prepared from Polymethylhydrosiloxane.** J. Mater. Chem. n.10, v.6, p.1673-78, 1996.
80. CORRIU, R.J.P. et al. **Preparation and Structure of Silicon Oxycarbide Glasses Derived from Polysiloxane Precursors.** Journal of Sol-Gel Science and Technology. n.1–3, v.8, p.327–330, 1997.
81. DAHN, J.R., ZHENG, T., LIU, Y., XUE, J.S. **Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials.** Science. n.5236, v.270, p.590–593, 1995.
82. PRADEEP, V.S. **Study of Silicon Oxycarbide (SiOC) as Anode Materials for Li-ion Batteries.** Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Trento: University of Trento. 178f., 2013.
83. ZHANG, X. et al. **Sol-Gel derived SiBOC ceramic with highly graphitized free carbon.** Ceramics International. v.41, p.15292-96, 2015.
84. TAVAKOLI, A.H., et al. **Energetics and structure of polymer-derived Si-(B-)O-C glasses: effect of the boron content and pyrolysis temperature.** J. Am. Ceram. Soc, v.97, p.303–309, 2014.
85. XIE, S. et al. **A simply prepared flexible SiBOC ultrafine fiber mat with enhanced high-temperature stability and chemical resistance.** RSC Advances. n.80, v.5, p. 64911-17, 2015.
86. KLONCZYNSKI, A. et al. **Influence of boron on the microstructure of polymer derived SiCO ceramics.** Advanced Engineering Materials. n.1-2, v.6, p.64-68, 2004.
87. HENGLEIN, V.F.A.; LANG, R.; SCHEINOET, K. **Über polyborylformale und polyborsäuresilylester.** Die Makromolekulare Chemie. n.1, v.15, p.177–187, 1955.
88. VORONKOV, M.G.; ZGONNIK, V.N. **Organosilicon derivatives of boric acid: tris (trialkyl) borates and polyboron organosiloxanes.** Zh. Org. Khim. n.11, v.27, p.1476, 1957.
89. VALE, R.L. **452 The synthesis and irradiation of polyborosiloxanes.** Journal of the Chemical Society (Resumed). p.2252-57, 1960.

90. REIKHSFEL'D, V.O., KHANKHODZHAYEVA, D.A. **Synthesis of boron-containing methylhydropolysiloxanes**. Polymer Science U.S.S.R. n.3, v.9, p.714–722, 1967.
91. GRIDINA, V.F., et al. **Synthesis of borosiloxane polymers by opening the cyclic or linear siloxane bond with organoboron compounds**. Polymer Science USSR. n.2, v.11, p.482-488, 1969.
92. SCHIAVON, M.A. et al. Crystallization behavior of novel silicon boron oxycarbide glasses. Journal of the American Ceramic Society. n.2, v.87, p. 203-208, 2004.
93. PENA-ALONSO, M.G.; GERVAIS, C.; BABONNEAU, F.; SORARÙ G.D. **New Insights on the High-Temperature Nanostructure Evolution of SiOC and B-Doped SiBOC Polymer-Derived Glasses**. Chem. Mater. n.23, v.19, p.5694–702, 2007.
94. BREWER, C.M. et al. Insights into the oxidation chemistry of SiOC ceramics derived from silsesquioxanes. J. Sol-Gel Science & Tec. n.1, v.14, p. 49-68, 1999.
95. ISCHENKO, V et al. **Influence of the precursor cross-linking route on the thermal stability of Si-B-C-O ceramics**. Chem. Mat., v.84, p. 7148-56, 2008.
96. PENA-ALONSO, R.; SORARU, G.D. **Synthesis and characterization of hybrid borosiloxane gels as precursors for Si–B–O–C fibers**. Journal of sol-gel science and technology. n.3, v.43, p.313-319, 2007.
97. BAI, H.W. et al. **Synthesis and structural characterization of SiBOC ceramic fibers derived from single-source polyborosiloxane**. Journal of the European Ceramic Society. n.5, v.31, p.931–940, 2011.
98. LI, X. et al. **Large-scale Synthesis of SiBOC Fibers Produced by Electrospinning**. Physics Procedia . v.25, p.189–193, 2012.
99. SREEJITH, K.J.; FEY, T.; GREIL, P. **Siliconboronoxycarbide (SiBOC) foam from methyl borosiloxane**. Ceram. Trans. v.243, p. 47–60, 2014.
100. SMILGYS, B. et al. **Confecção e calibração de filmes finos de boro para a medida da taxa da reação $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha) ^7\text{Li}$ na terapia por captura de nêutrons pelo boro**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”. Campinas: Unicamp, 2012.
101. RANGEL, M.C. **Membranas inorgânicas e reatores catalíticos**. Química Nova. n.5, v.20, 1997.
102. OKAMURA, K. **Ceramic fibres from polymer precursors**. Composites. v.18, p.107–120, 1987.
103. COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry – a comprehensive text**. 4 ed.: John Wiley & Sons. p. 290-297, 1980.
104. SREEJITH, K.J. et al. **Vinyl-functionalized poly(borosiloxane) as precursor for SiC/SiBOC nanocomposite**. Ceramics International. n.14, v.42, p.15285–93, 2016.
105. AMBADAS, G.; PACKIRISAMY, S.; NINAN, K.N. **Synthesis, characterization and thermal properties of boron and silicon containing preceramic oligomers**. Journal of materials science letters. n.13, v.21, p. 1003-05, 2002.
106. DEVAPAL, D. et al. **Synthesis, characterization and ceramic conversion studies of borosiloxane oligomers from phenyltrialkoxysilanes**. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. n.4, v.20, p.666-674, 2010.
107. WANG, Q. et al. **Preparation and properties of borosiloxane gels**. Journal of Applied Polymer Science. n.3, v.99, p.719–724, 2005.

108. ANTADZE, M. et al. **Metal-ceramics based on nanostructured boron carbide**. *Solid State Sciences*. v.14, p.1725-1728, 2012.
109. SURI, A.K. et al. **Synthesis and consolidation of boron carbide: a review**. *International Materials Reviews*. n.1, v.55, p.4-40, 2010.
110. KALANDADZE, G.I.; SHALAMBERIDZE, S.O.; PEIKRISHVILI, A.B. **Sintering of boron and boron carbide**. *Journal of Solid State Chemistry*. n.1, v.154, p.194-198, 2000.
111. XIE, K.Y. et al. **Microstructural characterization of boron-rich boron carbide**. *Acta Materialia*. v.136, p.202-214, 2017.
112. VIJAY, S.K. et al. **Synthesis of nanocrystalline boron carbide by sucrose precursor method-optimization of process conditions**. *Ceramics International*. n.5, v.44, p.4676-84, 2018.
113. KALANDADZE, G.I.; SHALAMBERIDZE, S.O.; PEIKRISHVILI, A.B. **Sintering of Boron and Boron Carbide**. *Journal of Solid State Chemistry*. n.1, v.154, p.194-198, 2000.
114. IRWIN, A.D., et al. **Spectroscopic investigations of borosiloxane bond formation in the sol-gel process**. *Journal of Non-Crystalline Solids*. n.1, v.89, p.191-205, 1987.
115. IRWIN, A. D.; HOLMGREN, J. S.; JONAS, J. **Solid state ^{29}Si and ^{11}B NMR studies of sol-gel derived borosilicate**. *Journal of Non-Crystalline Solids*. n.2, v.101, p.249-254, 1988.
116. SHAWGI, N. et al. **Synthesis of nano particles and fiber-like shape boron carbide powder from ploy (vinyl alcohol) and boric acid . Journal of Sol-Gel Science and Technology**. n.2, v.82, p.450-457, 2017.
117. PANTANO, C.G.; SINGH, A.K.; ZHANG, H. **Silicon Oxycarbide Glasses - Springer**. *Journal of Sol-Gel Science And Technology*. n.1, v.14, p.7-25, 1999.
118. NGOUMENI-YAPPI, R.C. et al. **Tuning of the rheological properties and thermal behavior of boron- containing polysiloxanes**. *J. Chem. Mater.*, v.20, p.3601-08, 2008.
119. VAN WÜLLEN, L.; MÜLLER-WARMUTH, W. **^{11}B MAS NMR spectroscopy for characterizing the structure of glasses**. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. n.5, v.2, p.279-84, 1993.
120. GAO, Y. et al. **Effect of demixing and coarsening on the energetics of poly (boro)silazane-derived amorphous Si-(B)-C-N ceramics**. *Scripta Materialia*. n.5, v.69, p.347-350, 1993.
121. ASSEFA, D. et al. **Polymer-derived SiOC aerogel with hierarchical porosity through HF etching**. *Ceramics International*. n.42, v.10, p.11805-09, 2016.
122. SORARÙ, G.D. et al. **Processing and characterization of polymer derived SiOC foam with hierarchical porosity by HF etching**. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. n.124, v.10, p.1023-29, 2016.
123. BIASETTO, L. et al. **Etching of SiOC Ceramic Foams**. *Adv. Appl. Ceram*. n.2, v.107, p.106-110, 2008.
124. KURIHARA, L.A. et al. **Copper (II) adsorbed on $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ obtained by the sol-gel processing method: application as electrochemical sensor for ascorbic acid**. *Journal of colloid and interface science*. n.2, v.274, p.579-586, 2004.
125. SKEIKA, T. et al. **Otimização das condições de preparação de eletrodos à base de carbono cerâmico utilizando-se planejamento fatorial**. *Química Nova*. n.3, v.33, p.629-633, 2010.

126. MÓDOLO, M. L. et al. **Carbon ceramic electrodes obtained by basic catalysis of sol-gel process.** *Electrochimica Acta.* v.112, p.783–790, 2013.
127. NOSSOL, E. **Novos Eletrodos Construídos a Partir de Diferentes Nanoestruturas de Carbono.** Tese de Doutorado . Curitiba/PR: Universidade Federal do Paraná. 133f., 2009.
128. CANEVARI, T.C. **Construção de sensores eletroquímicos utilizando como matriz materiais cerâmicos SI 'O IND. 2' / 'M IND. X' 'O IND. Y', e materiais cerâmicos eletricamente condutores SI 'O IND. 2' / C/'M IND. X' 'O IND. Y', preparados pelo processo sol-gel.** Tese de Doutorado. Campinas/SP: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 86 p., 2012.
129. VIEIRA, M.A., et al. **Estudo através de RMN de ¹³C no estado sólido sobre a síntese de óxido de grafite utilizando diferentes precursores grafíticos.** *Quim. Nova.*, v.40, p.1164-71, 2017.
130. MORILLO, A.C.V. et al. **Eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de prata estabilizadas em heparina aplicado na determinação de ácido clorogênico.** TCC (graduação). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis/ SC: Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. 52p., 2017.
131. ABDALLA, A.J. et al. **Development of Silicon Carbide Substrates for Aerospace Applications.** *MRS Proceedings Library Archive.* v.1373, 2012.
132. IZHEVSKYI, V.A., et al. **Silicon carbide. Structure, properties and processing.** *Cerâmica.* n.297, v.46, p.4-13, 2000.
133. RAMALHO, V.C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos.** *Química Nova.* v.29, p.755-760, 2006.
134. SILVA, A.M.O. et al. **Efeito do extrato aquoso de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) sobre o estresse oxidativo em ratos diabéticos.** *Revista de Nutrição.* n.1, v.24, p.121–130, 2011.
135. NAGAI, F. et al. **Formation of 8-hydroxydeoxyguanosine in calf thymus DNA treated with tert-butylhydroquinone, a major metabolite of butylated hydroxyanisole.** *Toxicology letters.* n.2, v.89, p.163-167, 1996.
136. KASHANIAN, S.; DOLATABADI, J.E.N. **DNA binding studies of 2-tert-butylhydroquinone (TBHQ) food additive.** *Food Chemistry.* n.3, v.116, p.743-747, 2009.
137. ESKANDANI, M.; HAMISHEHKAR, H.; DOLATABADI, J.E.N. **Cytotoxicity and DNA damage properties of tert-butylhydroquinone (TBHQ) food additive.** *Food Chemistry.* v.153, p.315-320, 2014.
138. DOLATABADI, J.E.N.; KASHANIAN, S. **A review on DNA interaction with synthetic phenolic food additives.** *Food Research International.* n.5, v.43, p.1223-30, 2010.
139. HESS, M.A., et al. **Effect of Antioxidant Addition on NOx Emissions from Biosiesel.** *Energy & Fuels.* v.19, p.1749-54, 2005.
140. YUE, X. et al. **In situ surface electrochemical co-reduction route towards controllable construction of AuNPs/ERGO electrochemical sensing platform for simultaneous determination of BHA and TBHQ.** *Electrochimica Acta.* v.182, p. 847-855, 2015.
141. CARAMIT, R.P. et al. **A new voltammetric method for the simultaneous determination of the antioxidants TBHQ and BHA in biodiesel using multi-walled carbon nanotube screen-printed electrodes.** *Fuel.* v.105, p.306-313, 2013.

142. LI, X. et al. **Determination of synthetic phenolic antioxidants in essence perfume by high performance liquid chromatography with vortex-assisted, cloud-point extraction using AEO-9.** Chinese Chemical Letters. n.8, v.25, p.1198-1202, 2013.
143. GOULART, L.A. et al. **Development of an analytical method for the determination of tert-butylhydroquinone in soybean biodiesel.** Fuel. v.115, p.126-131, 2014.
144. BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. **Phenolic compounds in plants and agro-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence and potential uses.** Food Chemistry. Barking. n.1, v.99, p.191-203, 2006.
145. SREEJITH, K. J.; PRABHAKARAN, P. V.; LALY, K. P.; DIMPLE, R.; PACKIRISAMY, S. **Vinylfunctionalized poly(borosiloxane) as precursor for SiC/SiBOC nanocomposite.** Ceram. Int. v.42, p.15285-15293, 2016.
146. BAI HW, WEN G, HUANG XX, HAN ZX, ZHONG B, HU ZX, ZHANG XD. **Synthesis and structural characterization of SiBOC ceramic fibers derived from single-source polyborosiloxane.** J Eur Ceram Soc. v.31, p.931-940, 2011.
147. KLONCZYNSKI A, SCHNEIDER G, RIEDEL R, THEISSMANN R. **Influence of boron on the microstructure of polymer derived SiCO ceramics.** Adv Eng Mater. v.6, p.64-8, 2004.
148. RIETVELD, H.M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.** Journal of Applied Crystallography. n.2, v.2, p.65-71, 1969.
149. WILLIAMSON, G.; HALL, W. **X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram.** Acta Metallurgica. n.1, v.1, p.22-31, 1953.
150. SCHERER, G.W.; DREXHAGE, M.G. **Stress in Leached Phase-Separated Glass.** Journal of the American Ceramic Society. n.8, v.68, p.419-426, 1985.
151. CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction.** Addison-Wesley. s.l.: Reading, MA, 1979.
152. FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.** Physical Review B. n.20, v.61, p.14095-107, 2000.
153. BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. e TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** J. Am. Chem. Soc. v.60, p.309-319, 1938.
154. BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. **The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.** J. Am. Chem. Soc. v.73, p. 373-380, 1951.
155. BONI, A.C., et al. **Cobalt phthalocyanine as a biomimetic catalyst in the amperometric quantification of dipyrone using FIA.** Talanta. n.4, v.85, p.2067-73, 2011.
156. DUARTE, E.H.; KUBOTA, L.T.; TARLEY, C.R.T. **Carbon Nanotube Based Sensor for Simultaneous Determination of Acetaminophen and Ascorbic Acid Exploiting Multiple Response Optimization and Measures in the Presence of Surfactant.** Electroanalysis. n.12, v.24, p.2291-2301, 2012.
157. KASGOZ, A.; MISONO, T.; ABE, Y. **Sol-gel preparation of borosilicates.** Journal of Non-Crystalline Solids. n. 2-3, v.243, p.168-174, 1999.
158. LEE Y-J, JOO H-J, RADOVIC LR. **Preferential distribution and oxidation inhibiting / catalytic effects of boron in carbon fiber reinforced carbon (CFRC) composites.** Carbon.; n. 41, v.13, p.2591-2600, 2003.

159. CHRUSCIEL, J. J., JANOWSKA, G., & FEJDYŚ, M. **Thermal properties of polymethylvinylborosiloxanes.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, n.109, v.2, p.1049–1058, 2012.
160. ORHAN, J.-B., PARASHAR, V. K., FLUECKIGER, J., & GIJS, M. A. M. **Internal Modification of Poly(dimethylsiloxane) Microchannels with a Borosilicate Glass Coating.** *Langmuir*, n.24, v.16, p.9154–9161, 2008
161. SCHIAVON, M.A. et al. **Polissiloxanos polissilazanos como precursores de materiais ceramicos e suas aplicações na obtenção de compositos de matriz ceramica.** Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas/ SP: s.n., 2002.
162. ERB, D.; LU, K. **Influence of vinyl bonds from PDMS on the pore structure of polymer derived ceramics.** *Materials Chemistry and Physics*. v.209, p.217–226, 2018.
163. BELYAEVA, E.I. et al. **The peculiarities of transformation of organosilicon polymer into ceramic products under mechanochemical treatment.** *Journal of the European Ceramic Society*. n.4, v.25, p.521-528, 2005.
164. CORRIU, R.J.P. et al. **Organosilicon polymers: pyrolysis chemistry of poly[(dimethylsilylene)diacetylene].** *Organometallics*. n.7, v.11, p.2507-13, 1992.
165. GENCER, A.; OKSAL, B.S. **Synthesis and characterization of novel SiBOC ceramics: comparison of microwave and ultrasonic application on gelation time.** *J. Sol-Gel Science & Tec.*, v.73, p.171-180, 2015.
166. SORARÙ, G. D.; BABONNEAU, F.; GERVAIS, C. **Hybrid $\text{RSiO}_{1.5}$ / B_2O_3 Gels from Modified Silicon Alkoxides and Boric Acid.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. n.1, v.18, p.11–19, 2000.
167. NASSAR, E.J. et al. **Fenilsilicato dopado com Eu III obtido pelo método sol-gel.** *Química Nova*. n.7, v.30, p.1567–1572, 2007.
168. WANG, G. et al. **High-temperature structural evolution and hydrolytic stability of poly(phenylborosiloxane).** *Pigment & Resin Technology*. n.4, v.47, p.308–314, 2018.
169. SORARÙ, G.D. et al. **Organically Modified $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ Gels displaying a High Content of Boron siloxane (=B-O-Si=) Bonds.** *Chemistry of Materials*. n. 4, v.11, p. 910-919, 1999.
170. SENTANIN, F.C. **Preparação e caracterização de filmes finos de SnO_2 : Sb pelo processo de sol-gel.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos/ SP: Universidade de São Paulo, 2008.
171. DEMIRSAR, Y. **Investigation of the reaction of boron oxide with aluminium powder and method development for boron determination in the reaction mixture.** Master's Thesis. s.l.: İzmir Institute of Technology, 2007.
172. BELLAMY, L.J. et al. **481. Infrared spectra of boron compounds.** *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p.2412-15, 1958.
173. ANDREWS, L.; BURKHOLDER, T.R. **Infrared spectra of molecular $\text{B}(\text{OH})_3$ and HOB0 in solid argon.** *The Journal of Chemical Physics*. n.10, v.97, p.7203–10, 1992.
174. CHUKANOV, N.V.; CHERVONNYI, A.D. **Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds.** 2016.
175. SABATA, A.; VAN O.W.J.; YASUDA, H.K. **Plasma-polymerized films of trimethylsilane deposited on cold-rolled steel substrates. Part 1. Characterization by XPS, AES and TOF-SIMS.** n.20, v.10, p. 845-859, 1993.
176. SOUZA, B.F. et al. **Silicon oxycarbide glasses derived from polymeric networks with different molecular architecture prepared by hydrosilylation reaction.** *Journal of Materials Science*. n.5, v.48, p.1911-19, 2012.

177. DIBANDJO, P. et al. **New insights into the nanostructure of high-C SiOC glasses obtained via polymer pyrolysis.** *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology - Part A.* n.4, v.49, p.175-178, 2008.
178. Sorarù, G. D., Pena-Alonso, R., & Kleebe, H.-J. (2012). The effect of annealing at 1400°C on the structural evolution of porous C-rich silicon (boron)oxycarbide glass. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(8), 1751–1757.
179. TUINSTR, F.; KOENIG, J.L. **Raman spectrum of graphite.** *Journal of Chemical Physics.* v.53, p.1126-30, 1970.
180. JIANG, T. e al., et. **Quantitative Raman Analysis of Free Carbon in Polymer-Derived Ceramics.** *J. Am. Ceram. Soc.*, v.92, p.2455-58, 2009.
181. FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. **Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond.** *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* n.1824, v.362, p.2477-2512, 2004.
182. ENDO, M. et al. **Structural analysis of the B-doped mesophase pitch-based graphite fibers by Raman spectroscopy.** *Physical review B.* n.14, v.58, p. 89-91, 1998.
183. KIM, C. et al. **Structural and Electrochemical Properties of Pristine and B Doped Materials for the Anode of Li Ion Secondary Batteries.** *Journal of the Electrochemical Society.* n.4, v.147, p. 1265-70, 2000.
184. KIM, K.J. et al. **Effects of Carbon Addition on the Electrical Properties of Bulk Silicon Oxycarbide Ceramics.** *J. Eur. Ceram. Soc.* n.11, v.36, p.2705-11, 2016.
185. SADEZKY, A. et al. **Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information.** *Carbon.* n.8, v. 43, p.1731–42, 2005.
186. MIRANZO, P.; BELMONTE, M.; OSENDI, M.I. **From bulk to cellular structures: A review on ceramic/graphene filler composites.** *Journal of the European Ceramic Society.* n.12, v.37, p.3649-72, 2017.
187. TAMAYO, A. et al. **Synthesis and characterization of boron silicon oxycarbide glass fibers.** *Journal of Non-Crystalline Solids.* n.2, v.358, p.155–162, 2012.
188. GHEERAERT, E. et al. **Effect of boron incorporation on the “quality” of MPCVD diamond films.** *Diamond and Related Materials.* n.5-7, v.2, p. 742–745, 1993.
189. SING, K.S.W. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984).** *Pure and applied chemistry.* n.4, v.57, p.603-619, 1985.
190. THOMMES, M. et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** *Pure and Applied Chemistry.* n.9-10, v.87, p.1051-69, 2015.
191. LOWELL, S.; SHIELDS, J.E.; THOMMES, M. **Characterization of Porous Solids and Powers: Surface, Area, Pore Size and Density.** Dordrecht. Kluwer Academic Publishers. 2004.
192. AZEVEDO, A.G.S.; STRECKER, K.; GORGULHO, H.F. **Efeito da temperatura em processos de sinterização de pós de hidroxiapatita.** *Cerâmica.* n.61, v.357, p.52–59, 2015.
193. KROEKER, S.; STEBBINS, J.F. **Three-coordinated boron-11 chemical shifts in borates.** *Inorganic Chemistry.* n.24, v.40, p.6239–46, 2001.

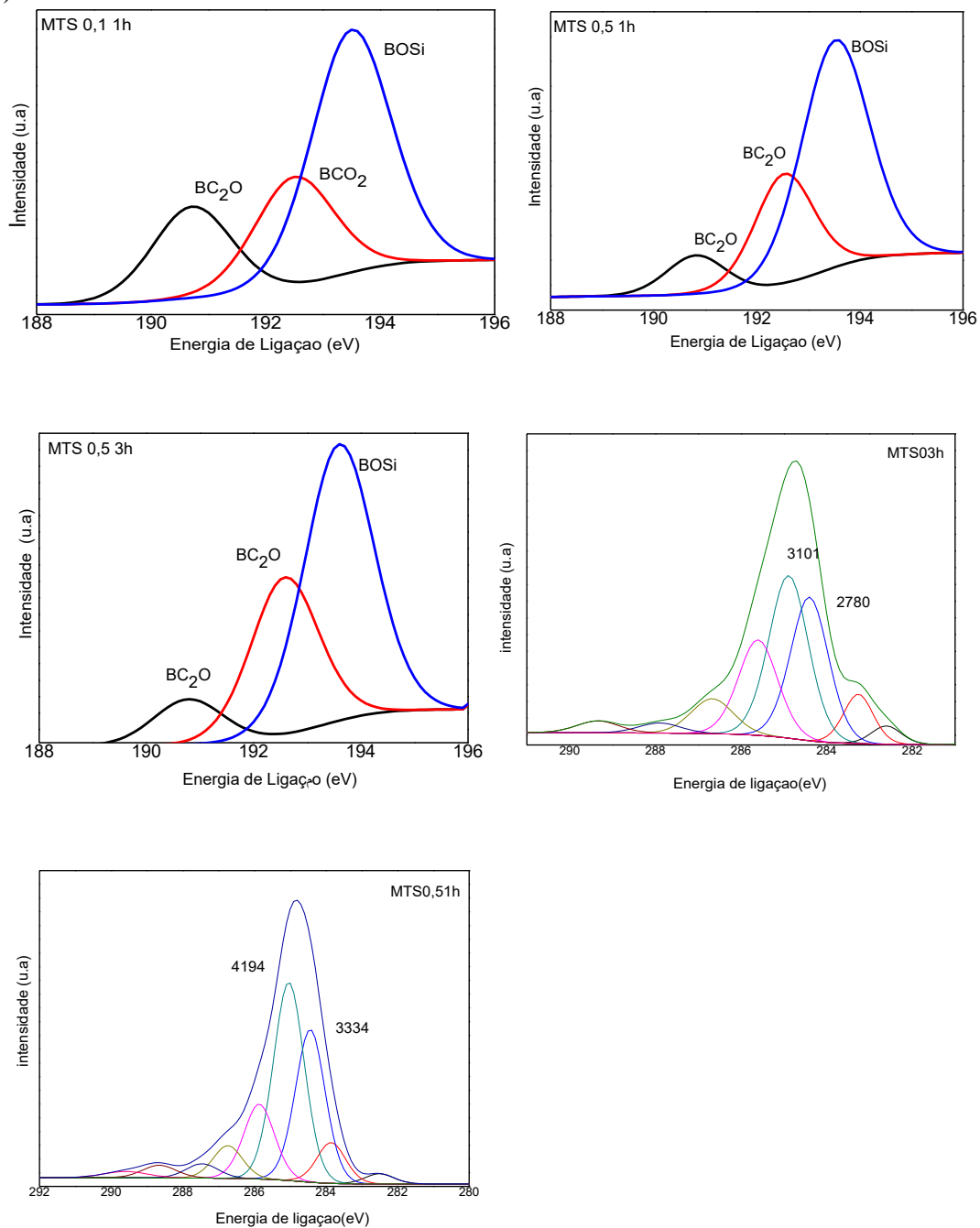
194. DUAN, L.; MA, Q.; CHEN, Z. **Preparation and characterization of mesoporous silicon oxycarbide ceramics without free carbon from polysiloxane.** Journal of the European Ceramic Society. n.4, v.33, p.841–846, 2013.
195. ERB, D.; LU, K. **Additive and pyrolysis atmosphere effects on polysiloxane-derived porous SiOC ceramics.** Journal of the European Ceramic Society. n.15, v.37, p.4547–57, 2017.
196. AMGARTEN, D.R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso.** 80f. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas. Campinas: s.n., 2006.
197. PAGLARINI, C. et al. **Análise da histerese em isotermas de equilíbrio de amêndoas de cumbaru (*Dipteryx alata* Vogel).** Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais. n.1, v.15, p.1–6, 2013.
198. SORARÙ, G.D.; PENA-ALONSO, R.; KLEEBE, H.J. **The effect of annealing at 1400°C on the structural evolution of porous C-rich silicon (boron) oxycarbide glass.** Journal of the European Ceramic Society. n.8, v.32, p.1751–57, 2012.
199. BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications** (2^aed.). Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
200. KIM, B.K. et al. **Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion.** Handbook Of Clean Energy Systems, p.1-25, 2015.
201. LI, J.; LU, K. **Highly Porous SiOC Bulk Ceramics with Water Vapour Assisted Pyrolysis.** J. Am. Ceram. Soc. n.6, v.85, p.2357-65, 2015.
202. PENÃ-ALONSO, R.; SORARÙ, G.D.; RAJ, R. **Preparation of Ultrathin-Walled Carbon-Based Nanoporous Structures by Etching Pseudo-Amorphous Silicon Oxycarbide Ceramics.** J. Am. Ceram. Soc. n.89, v.8, p.2473-80, 2006.
203. BUKOWSKA, B.; KOWALSKA, S. **Phenol and catechol induce prehemolytic and hemolytic changes in human erythrocytes.** Toxicology Letters. n.152, v.1, p.73-84, 2004.
204. GORLA, F.A. et al. **Electrochemical study for the simultaneous determination of phenolic compounds and emerging pollutant using an electroanalytical sensing system based on carbon nanotubes/surfactant and multivariate approach in the optimization.** Microchemical Journal. v.124, p.65-75, 2016.
205. MORETTI, E.S. et al. **A nanocomposite based on multi-walled carbon nanotubes grafted by molecularly imprinted poly(methacrylic acid–hemin) as a peroxidase-like catalyst for biomimetic sensing of acetaminophen.** RSC Adv. n.34, v.6, p.28751–60, 2016.
206. CARAMIT, R.P. **Determinação voltamétrica simultânea de antioxidantes em biodiesel empregando eletrodos impressos de carbono/nanotubos de carbono.** Tese Doutorado – Campo Grande, Brasil: Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. 2012.
207. BAILO, J.A.F.; RAMOS, L.A.; CAVALHEIRO, E.T.G. **Construção de eletrodo de grafite retirado de pilha comum: aplicações didáticas.** Quim. Nova. n.37, v.6, p.1078-84, 2014.
208. IASTRENSKI, M.F. **Síntese, Caracterização e Avaliação das Potencialidades de Cerâmicas de Oxidato de Silício como Materiais Eletrônicos em Medidas Voltamétrica.** 123p. Londrina : Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Londrina (UEL), 2018.

209. OLIVEIRA, G.G. **Desenvolvimento de eletrodos de carbono vítreo modificados com nanotubos de carbono para a determinação de analitos de interesse farmacêutico.** 106f. São Carlos/ SP: Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2013.
210. KARTHIKEYAN, R., NELSON, D. J., AJITH, A., JOHN, S. A. **Hetero atoms doped carbon dots modified electrodes for the sensitive and selective determination of phenolic anti-oxidant in coconut oil.** Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 848, 113297, 2019.
211. ZIYATDINOVA, G., GUSS, E., BUDNIKOV, H. **Amperometric sensor based on MWNT and electropolymerized carminic acid for the simultaneous quantification of TBHQ and BHA.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v.859, 113885, 2020.
212. LAVIRON, E. **General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, n. 1, v. 101, p. 19-28, 1979.
213. DEON, M. **Sílica mesoporosa organofuncionalizada aplicada na imobilização de ftalocianina tetrassulfurada de cobre II para desenvolvimento de sensor eletroquímico.** Dissertação de Mestrado (Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Rio Grande do Sul, 2015.

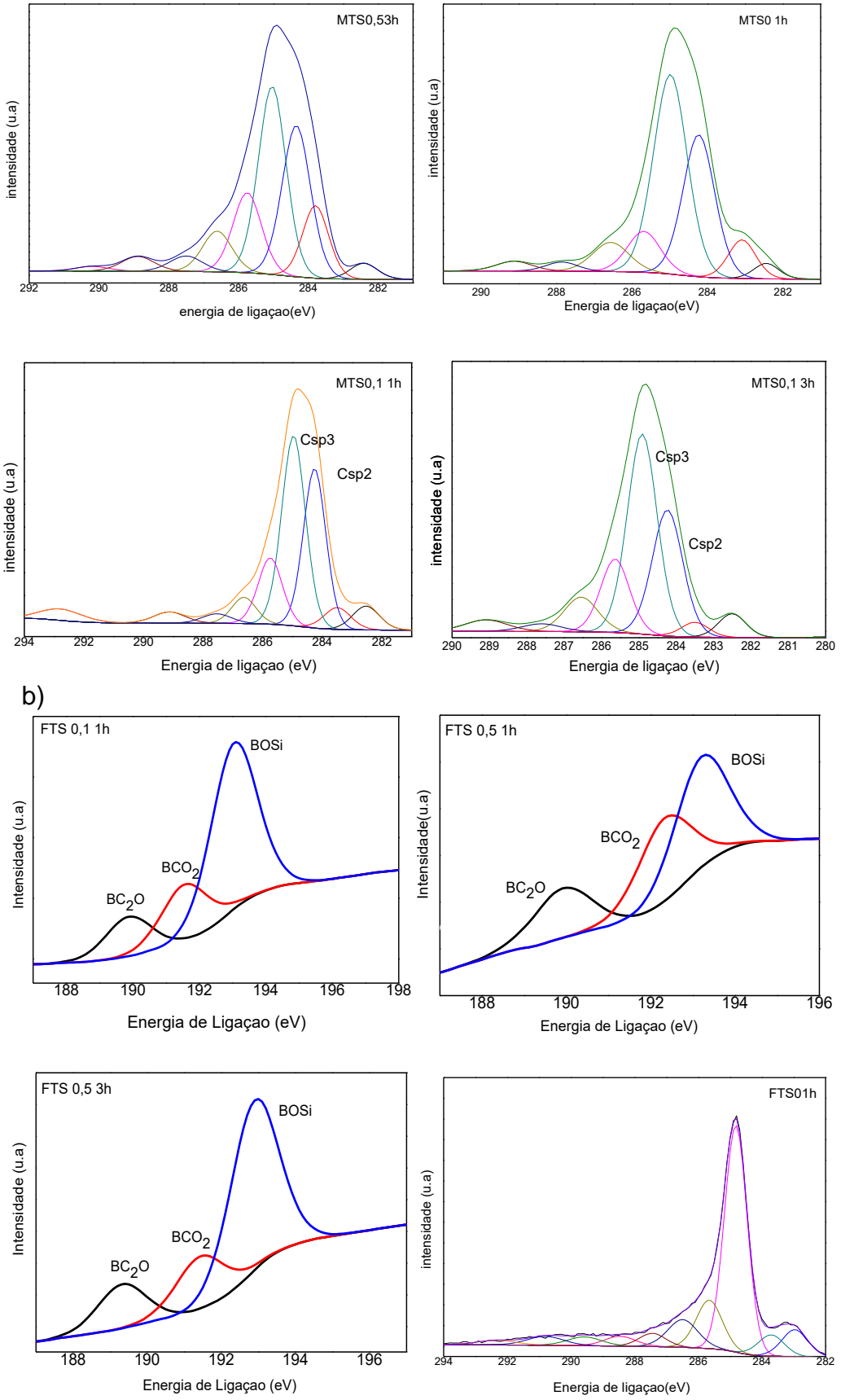
ANEXOS

Anexo 1 – Espectros XPS para as cerâmicas derivadas de (a) MTS, (b) FTS e (c) VMS.

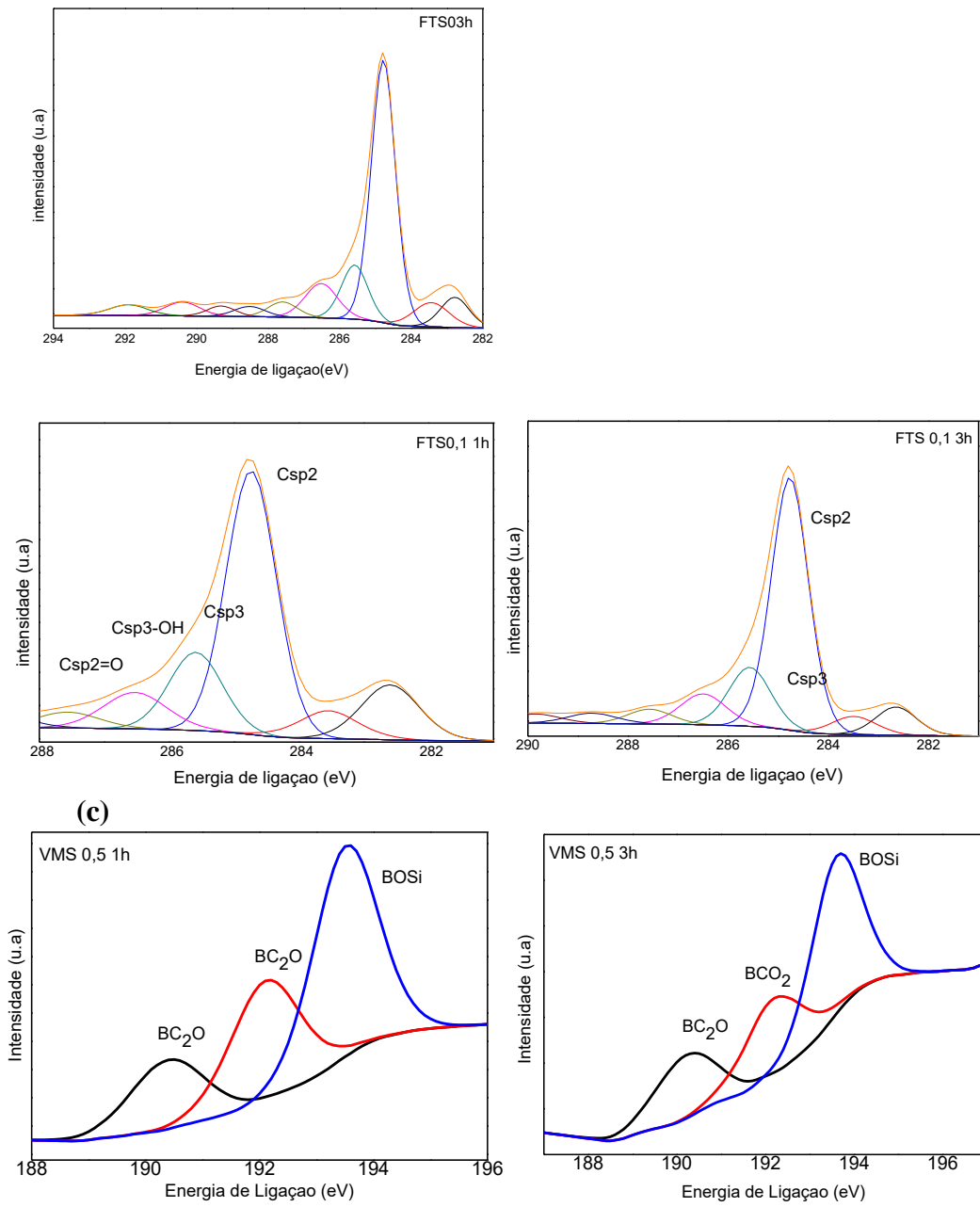
(a)



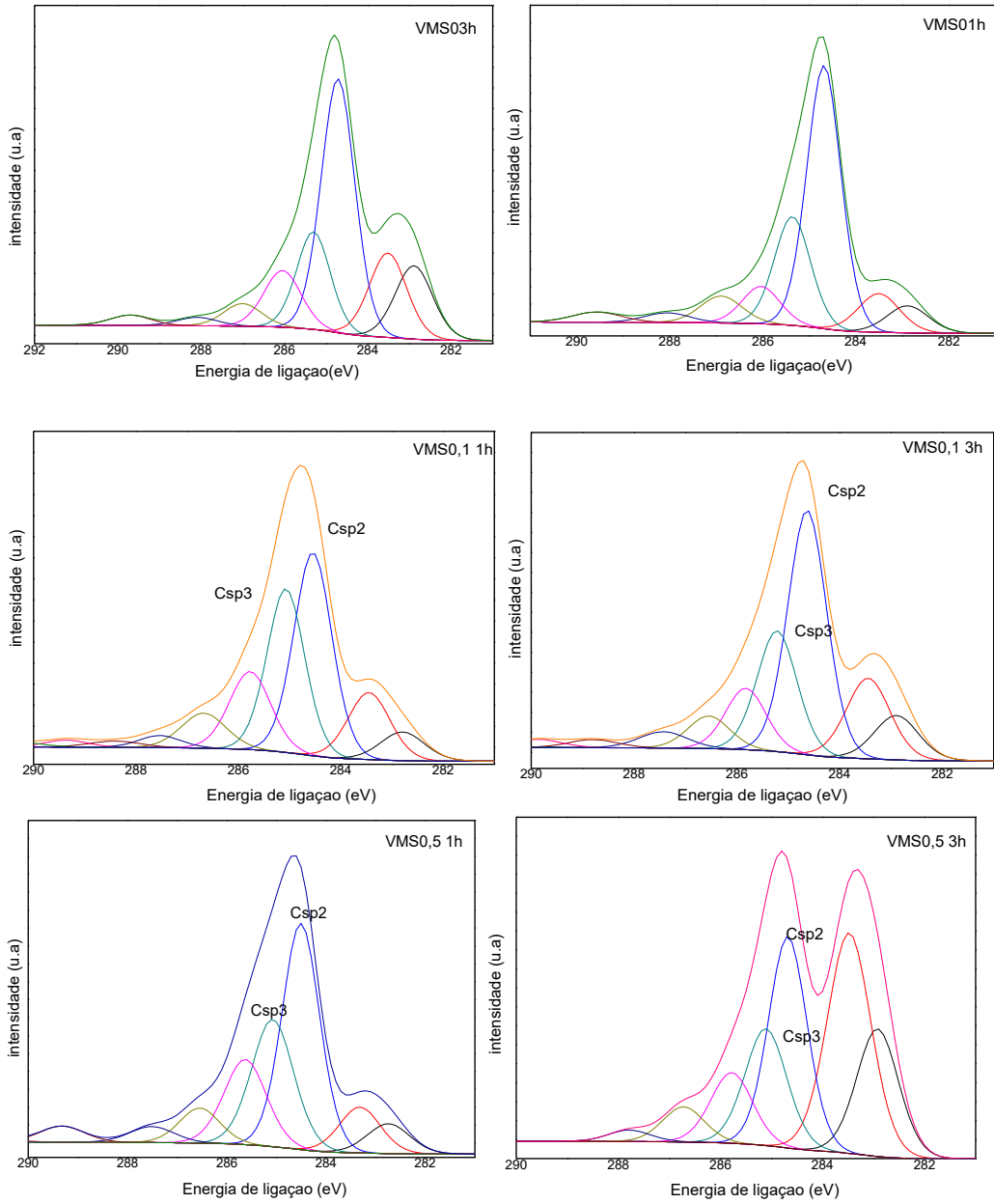
Fonte: Própria Autora



Fonte: Própria Autora

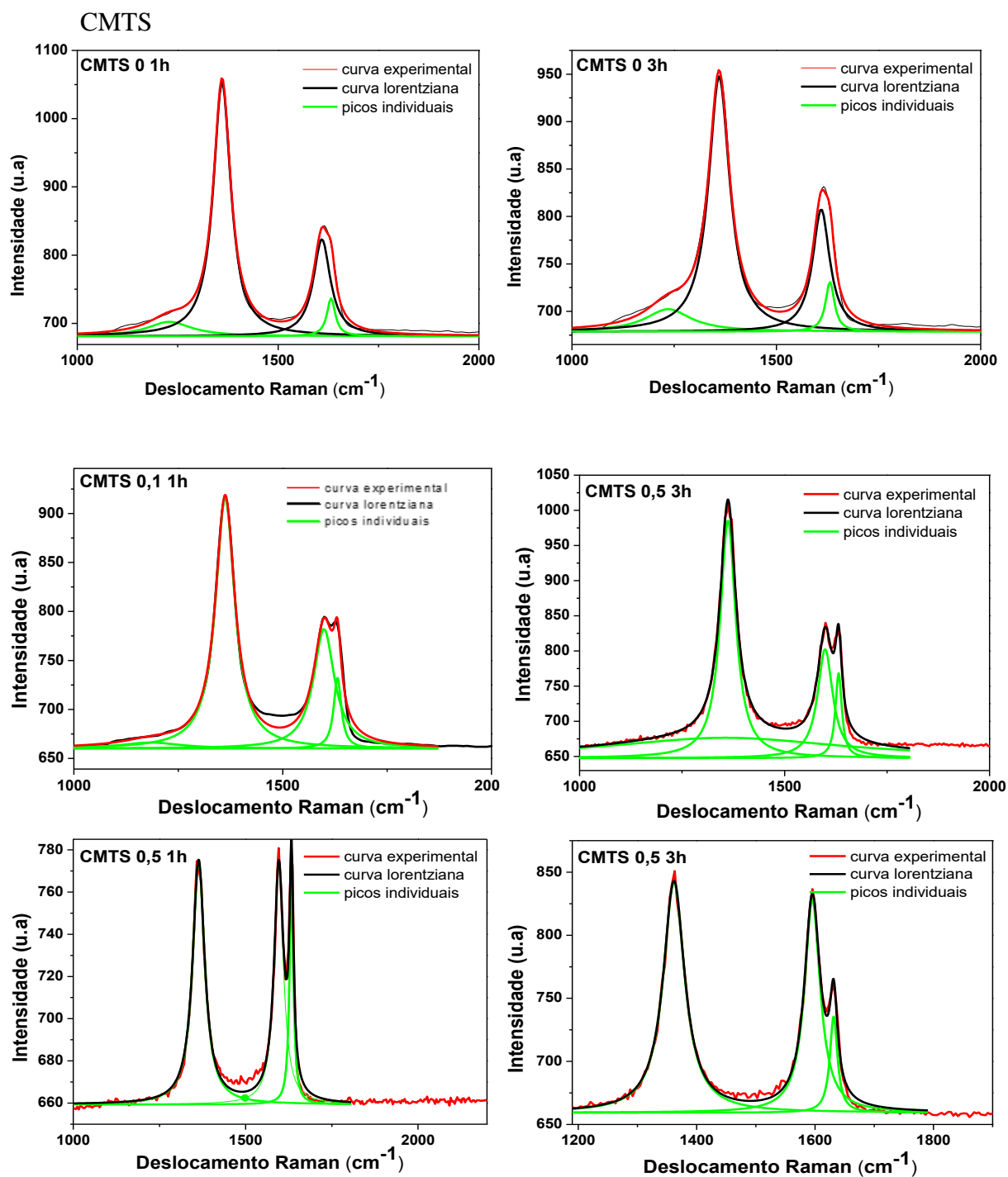


Fonte: Própria Autora



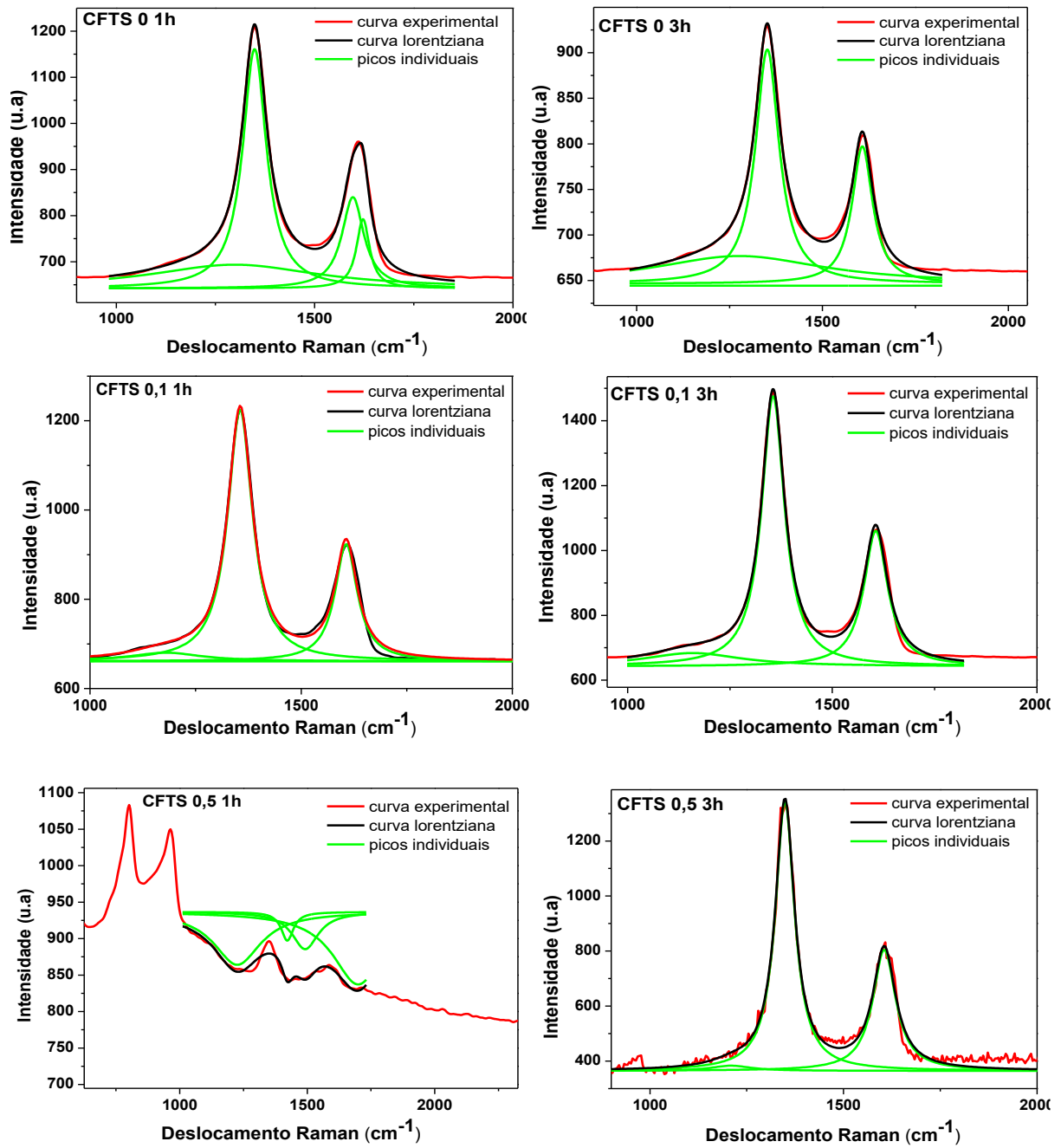
Fonte: Própria Autora

Anexo 2 - Curvas ajustadas dos espectros Raman.

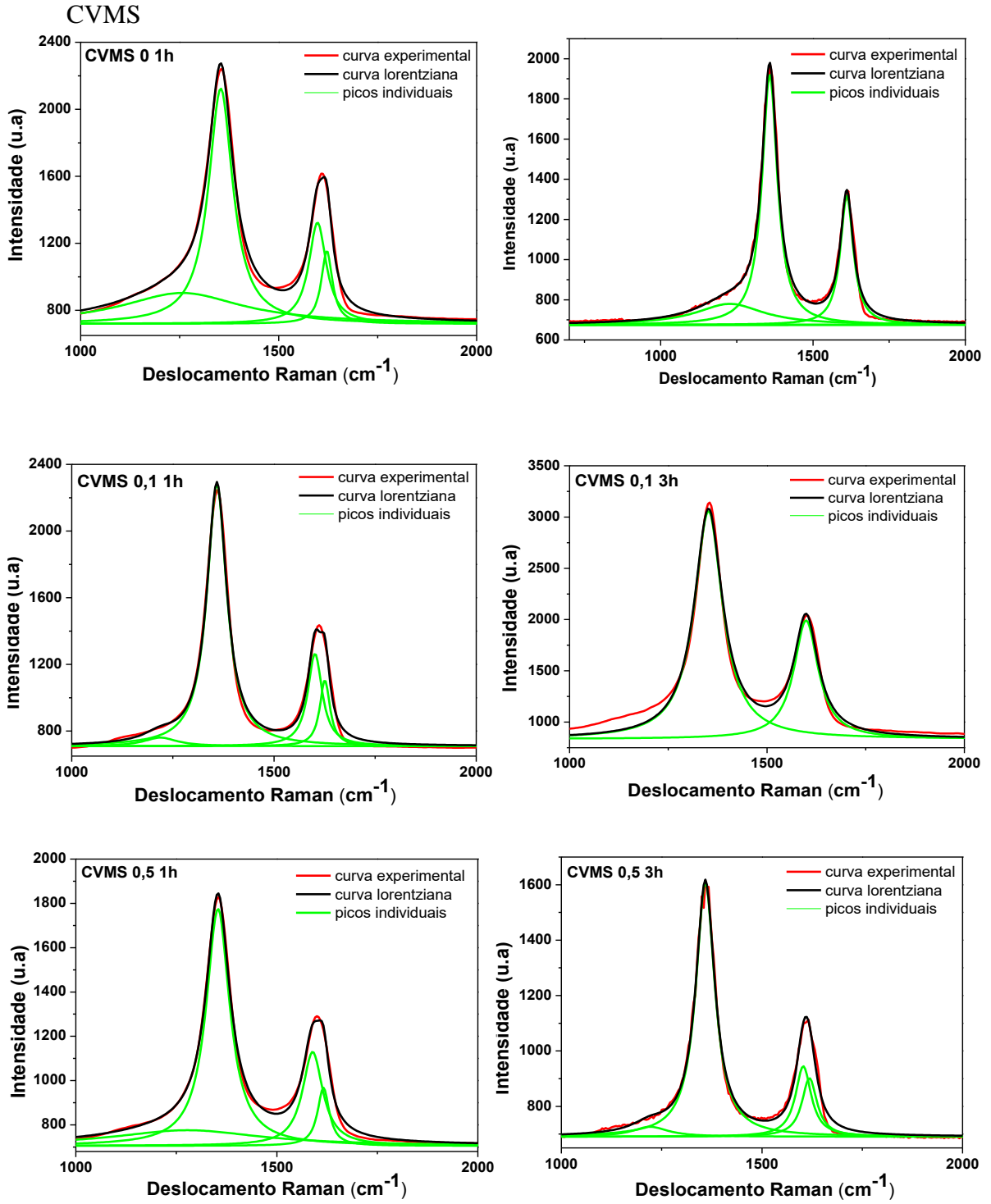


Fonte: Própria Autora

CFTS

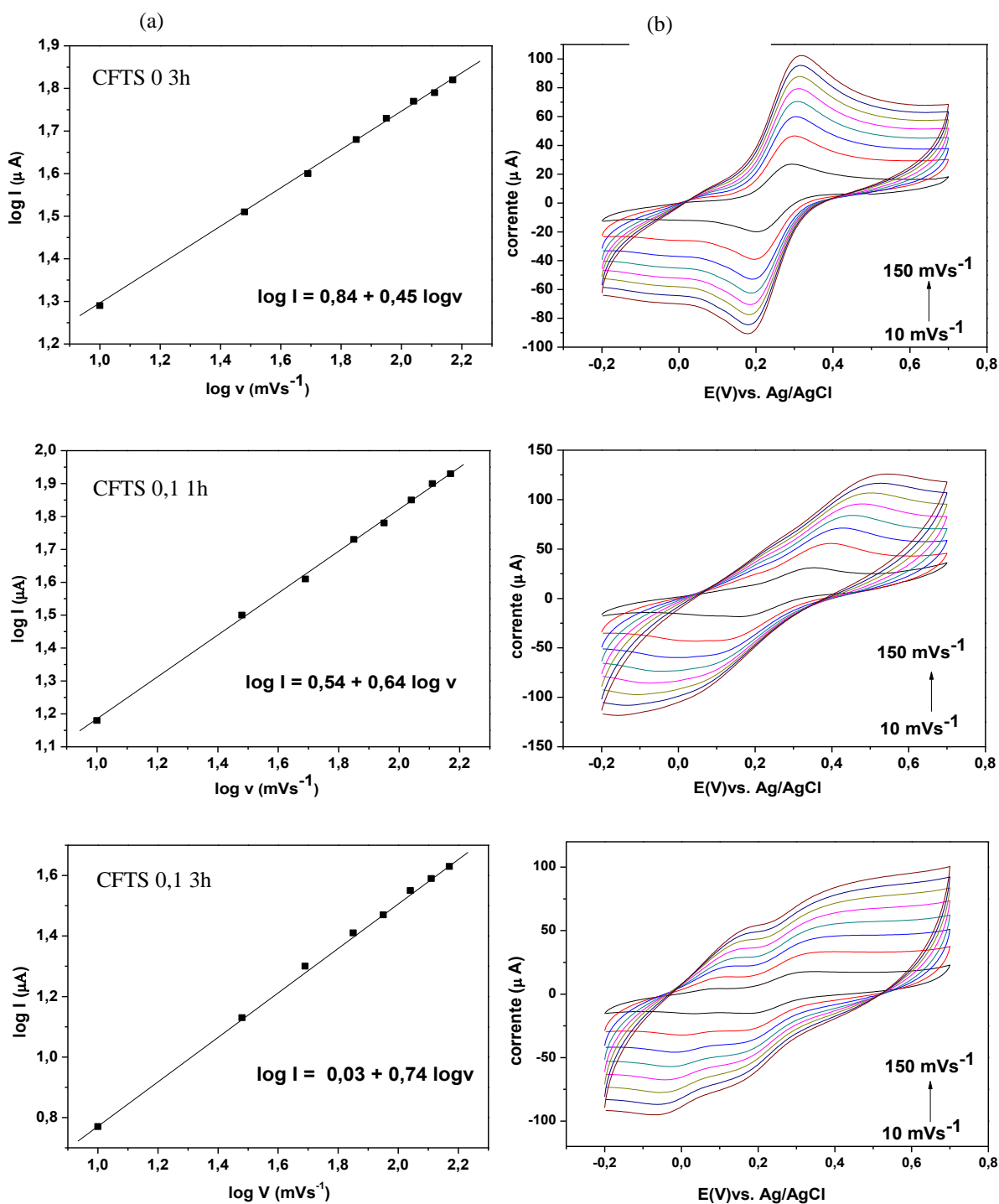


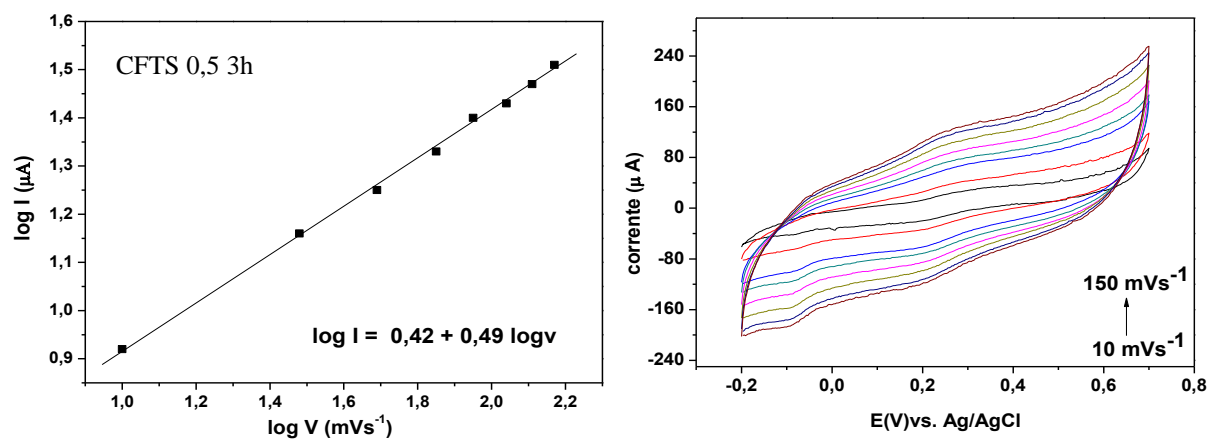
Fonte: Própria Autora



Fonte: Própria Autora

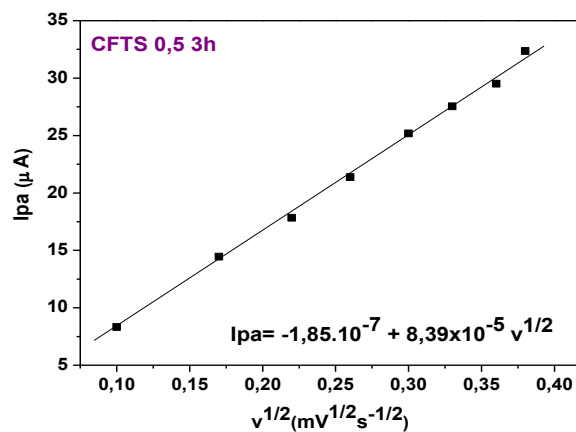
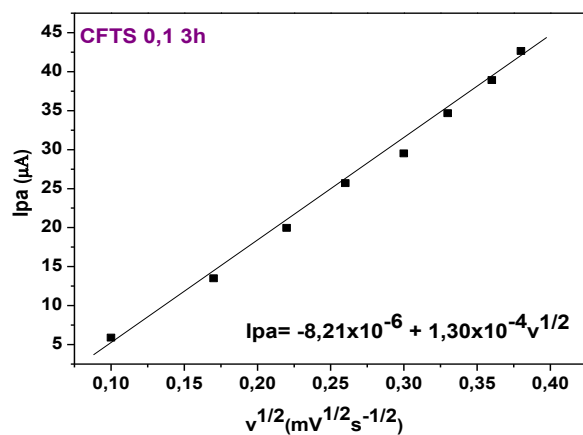
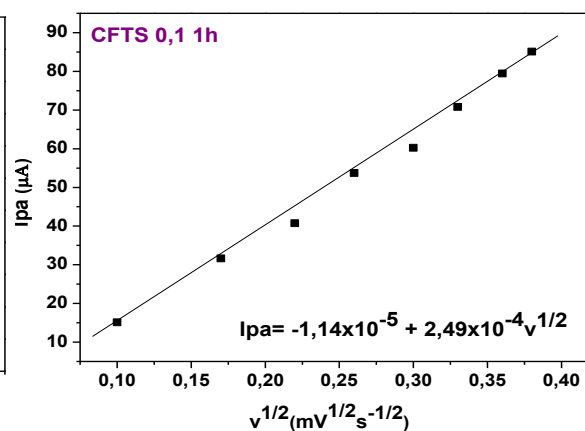
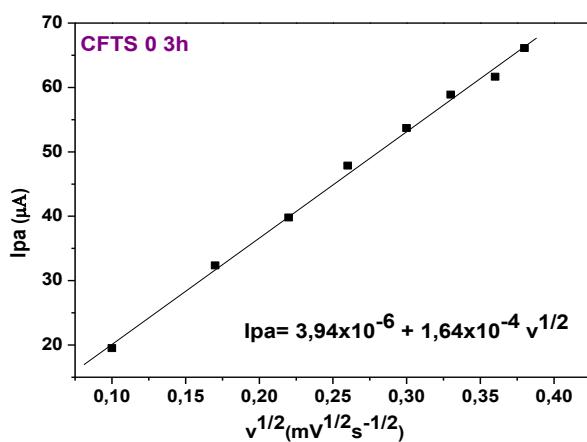
Anexo 3 - Relação Log[I_{pa}] versus Log[v] (a) e Voltamogramas cíclicos (b) obtidos variando a velocidade de varredura para os eletrodos de pasta cerâmica derivadas de FTS, obtidas a 1500°C.





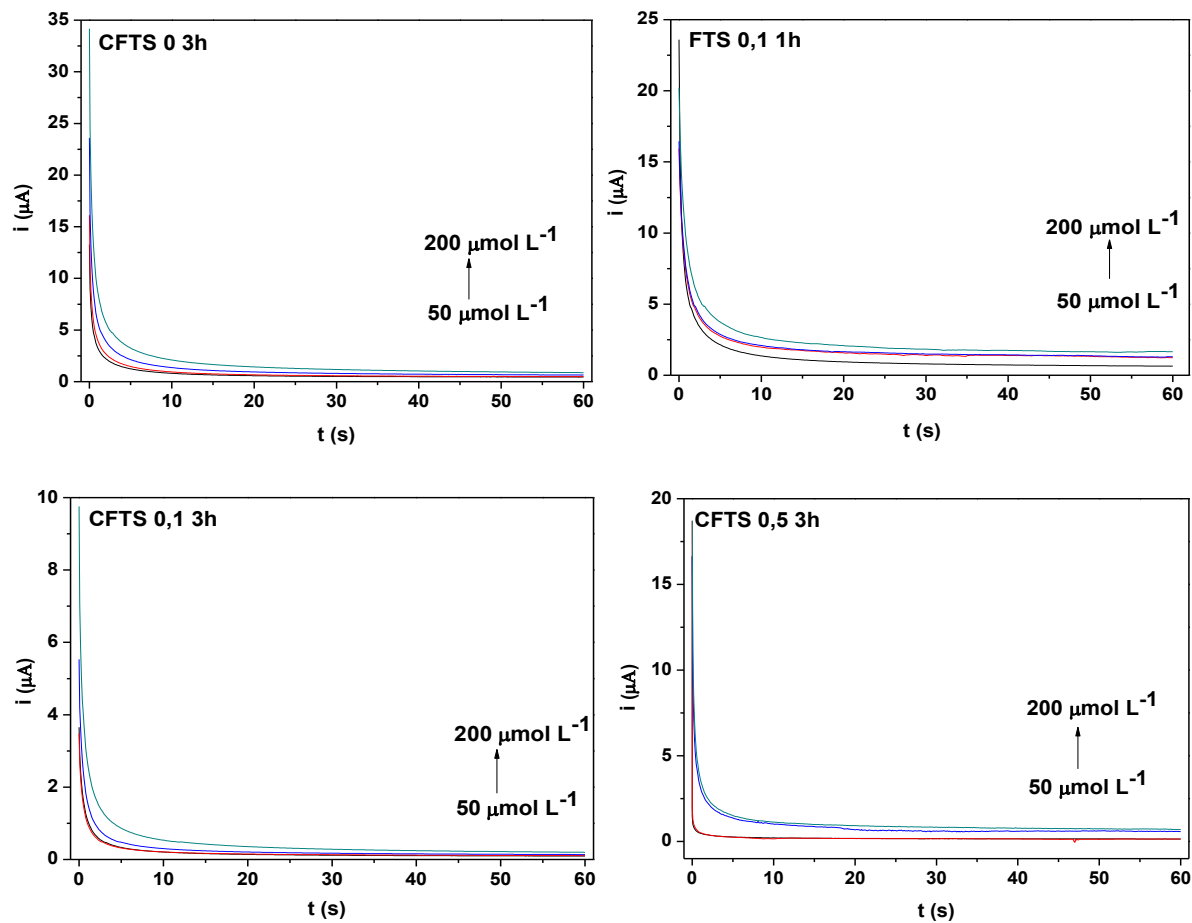
Fonte: Própria Autora

Anexo 4 - Relação I_{pa} versus $v^{1/2}$ para os eletrodos de pasta cerâmica derivadas de FTS sem boro e nas proporções atômicas B/Si = 0,1 e 0,5, obtidas a 1500°C por 1 e 3h.



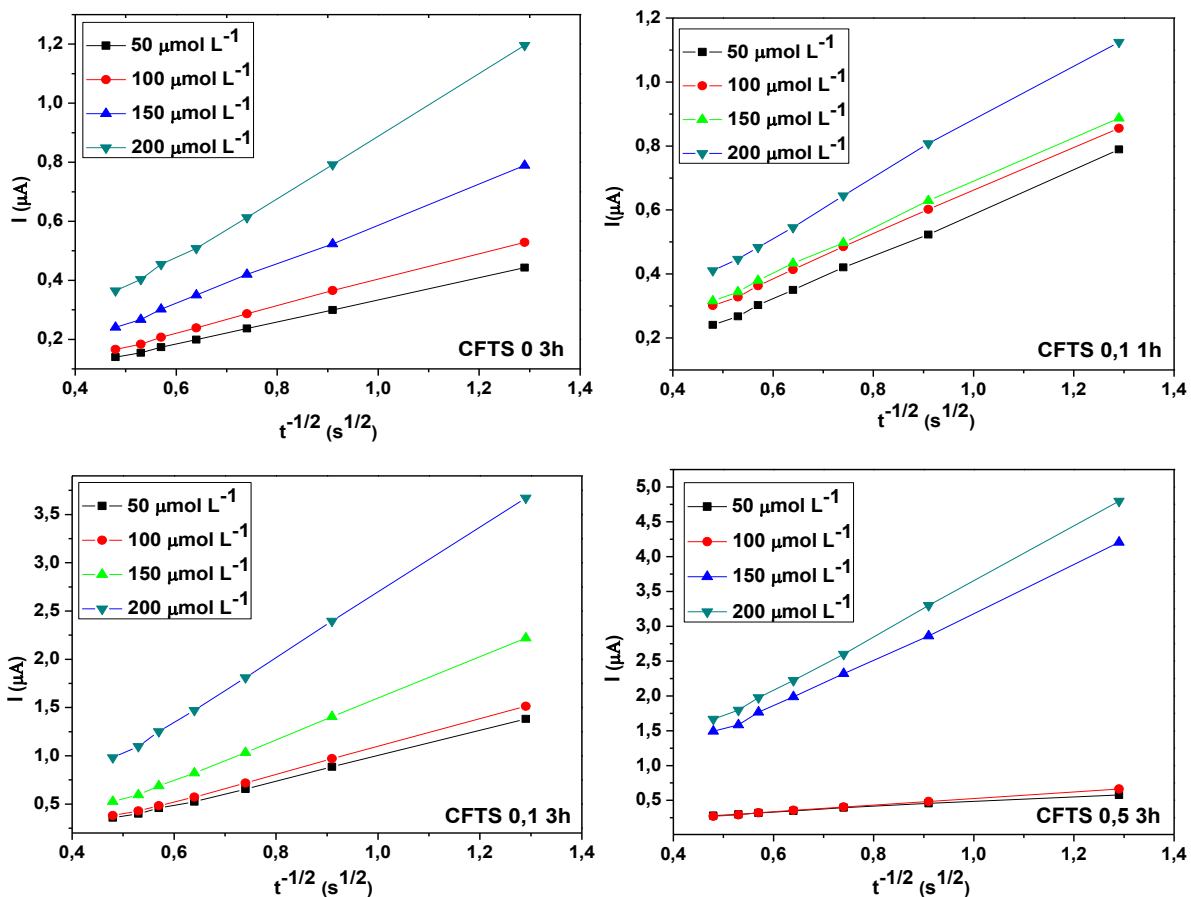
Fonte: Própria Autora

Anexo 5 - Cronoamperogramas obtidos para a pasta cerâmica contendo a amostra derivadas de FTS e obtidas a 1500 °C, na presença de TBHQ (0,1 mmol L⁻¹), eletrólito de suporte tampão tris HCl 0,05 mol L⁻¹ (pH 7,0).



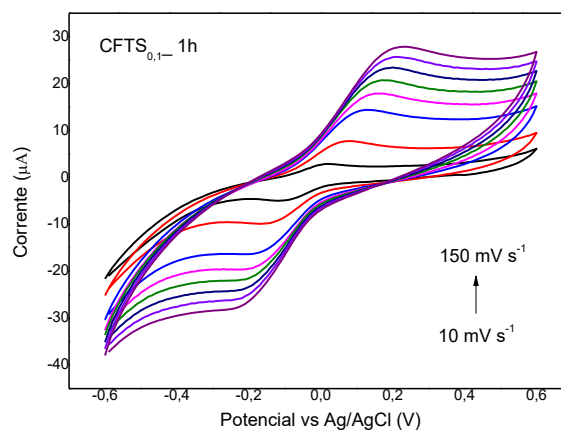
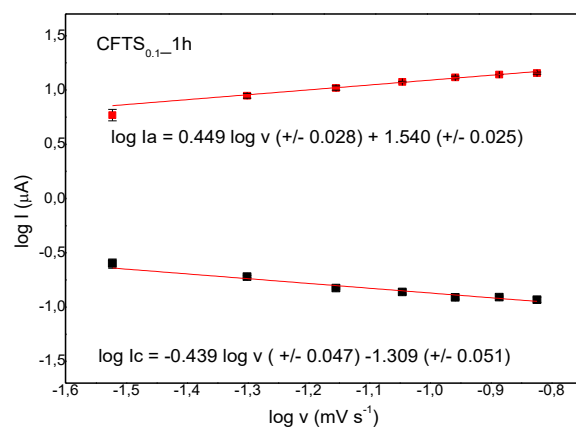
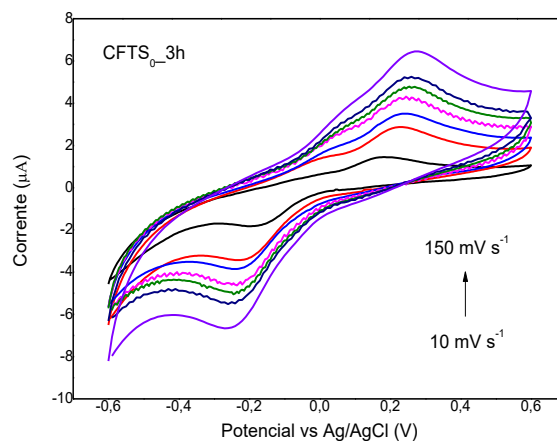
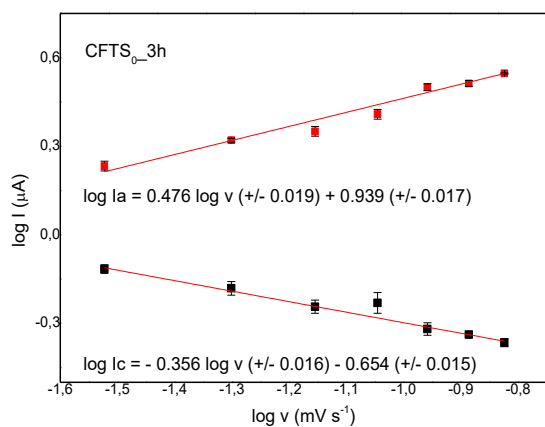
Fonte: Própria Autora

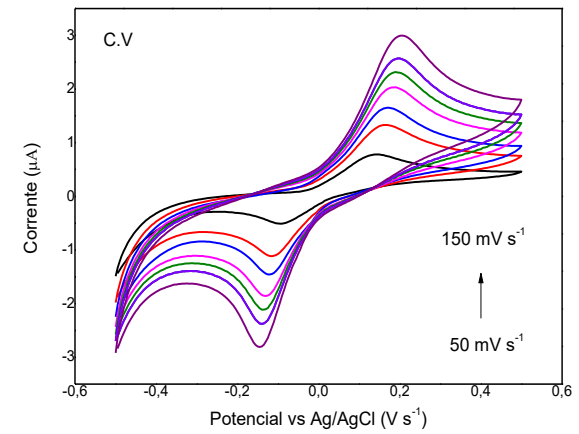
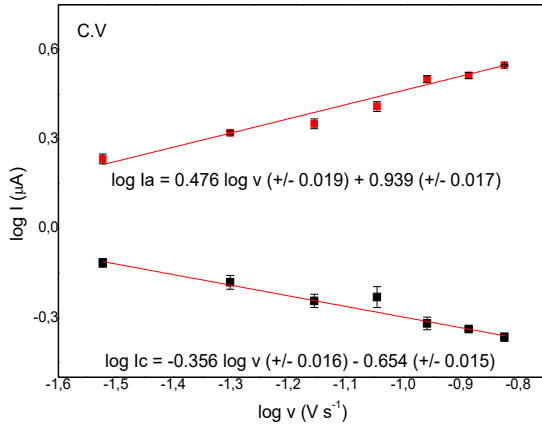
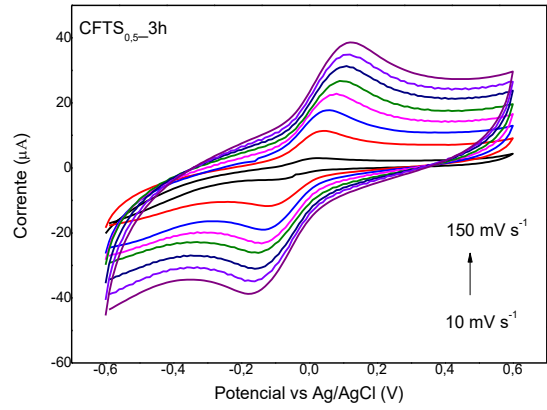
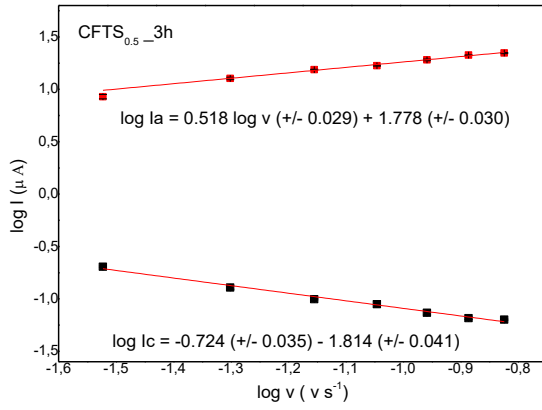
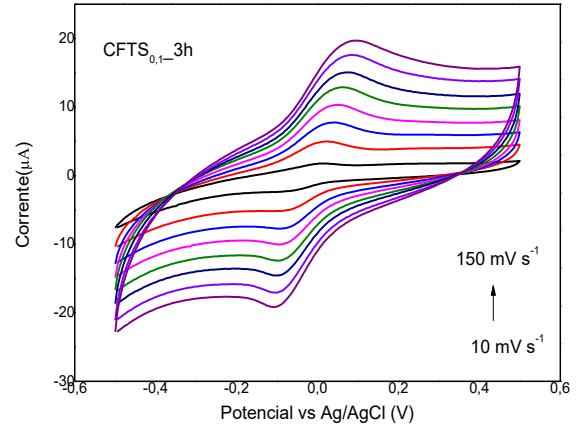
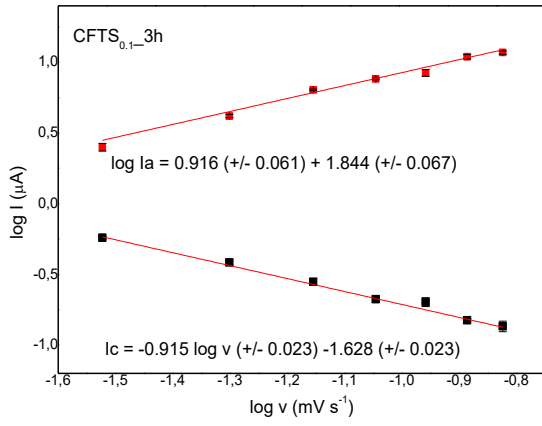
Anexo 6 - Relação linear de I versus $t^{-1/2}$ para os eletrodos de pasta cerâmica contendo a amostra CFTS, obtida a partir do respectivo cronoamperograma.



Fonte: Própria Autora

Anexo 7 – Relação linear dos potenciais de corrente de pico (E) em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) e voltamograma cíclico (b) obtidos variando a velocidade de varredura para o eletrodo de pasta cerâmica.





Fonte: Própria Autora