



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

KAREN LAÍSSA BALBINO DOS SANTOS

**OBTENÇÃO DE CERÂMICAS BINÁRIAS NÃO ÓXIDAS DE
CARBETO DE SILÍCIO ENRIQUECIDAS COM CARBONO
(C-SiC) E AVALIAÇÃO COMO SENSORES
ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO
VOLTAMÉTRICA DE GUAIACOL**

KAREN LAÍSSA BALBINO DOS SANTOS

**OBTENÇÃO DE CERÂMICAS BINÁRIAS NÃO ÓXIDAS DE
CARBETO DE SILÍCIO ENRIQUECIDAS COM CARBONO
(C-SiC) E AVALIAÇÃO COMO SENSORES
ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO
VOLTAMÉTRICA DE GUAIACOL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli.

Londrina

2026

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

Balbino dos Santos, Karen Laíssa.

OBTENÇÃO DE CERÂMICAS BINÁRIAS NÃO ÓXIDAS DE CARBETO DE SILÍCIO ENRIQUECIDAS COM CARBONO (C-SiC) E AVALIAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE GUAIACOL / Karen Laíssa Balbino dos Santos. - Londrina, 2026.
130 f. : il.

Orientador: Mariana Gava Segatelli.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2026.
Inclui bibliografia.

1. Sensor eletroquímico - Tese. 2. Policarbossilano - Tese. 3. Carbono livre - Tese. I. Gava Segatelli, Mariana. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

KAREN LAÍSSA BALBINO DOS SANTOS

**OBTENÇÃO DE CERÂMICAS BINÁRIAS NÃO
ÓXIDAS DE CARBETO DE SILÍCIO ENRIQUECIDAS
COM CARBONO (C-SiC) E AVALIAÇÃO COMO
SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA
DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE GUAIACOL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli
Universidade Estadual de Londrina - UEL

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

Profa. Dra. Roberta Antigo Medeiros
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 28 de maio de 2026.

A minha mãe,
ao meu pai e as minhas avós,
ao meu namorado,
a minha família e amigos.
A vocês dedico.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Mariana Gava Segatelli, por me acolher no Grupo de Materiais Poliméricos e Cerâmicos (GMPC), pela orientação paciente e por todo o conhecimento compartilhado.

Ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley, pelas valiosas contribuições, ensinamentos e pela disponibilidade constante.

Aos meus colegas de laboratório e amigos, Mayara, Alexandre, Cauan, Arielly e Maria, pela parceria diária nas bancadas e por tornarem a rotina de pesquisa muito mais leve. A minha mãe, Elisa, por ser minha maior incentivadora e por acreditar em mim incondicionalmente.

Ao meu pai, João, e às minhas avós, Geralda e Nair, por estarem sempre ao meu lado com todo amor e suporte emocional.

Ao meu namorado, João, pelo companheirismo, por todo o amor e paciência, e por ser meu apoio em cada desafio, mesmo à distância.

A Ana, minha melhor amiga, e aos meus grandes amigos Talita e Fabrício, por estarem comigo em todas as horas, pela torcida vibrante e por todo o apoio que me fortaleceu nesta jornada.

A todos os amigos, professores e colegas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e finalização deste trabalho.

A Universidade Estadual de Londrina (UEL) e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de formação e por todo o suporte administrativo e infraestrutura disponibilizados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado, fundamental para a minha dedicação a esta pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro e auxílio à mobilidade, que foram essenciais para as minhas viagens e vivências acadêmicas ao longo deste ciclo.

Meu muito obrigada.

“Não tivemos como peça de evidência,
senão as memórias”

Jeffrey Eugenides, *As virgens suicidas*

SANTOS, Karen Laíssa Balbino. **Obtenção de Cerâmicas Binárias Não Óxidas de Carbetto de Silício Enriquecidas com Carbono (C-SiC) e Avaliação como Sensores Eletroquímicos para Determinação Voltamétrica de Guaiacol.** Universidade Estadual de Londrina, 2026.

RESUMO

O carbeto de silício (SiC) é um material de elevado desempenho, caracterizado por alta dureza, baixa densidade, resistência à corrosão e à oxidação e boa condutividade térmica e elétrica. Quando obtido pela rota de cerâmicas derivadas de polímeros (PDCs), sua microestrutura pode conter uma fase de carbono livre (C_{livre}) dispersa na matriz cerâmica, cujas proporções e grau de organização estrutural dependem da composição do precursor polimérico e das condições de pirólise. Este trabalho teve como objetivo obter cerâmicas binárias não óxidas de C-SiC a partir da pirólise de um polímero precursor rico em carbono, sintetizado por hidrossililação entre difenilsilano (DFS) e divinilbenzeno (DVB) na proporção de 50% em massa, e avaliar seu desempenho como sensor eletroquímico para a determinação voltamétrica de guaiacol (GUA). O precursor foi pirolisado sob argônio a 1000, 1300 e 1500 °C, este com tempos de isoterma de 1, 3 e 5 h, originando cinco materiais (1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5). A caracterização por FT-IR confirmou a hidrossililação; o TGA revelou degradação em múltiplos estágios; os ensaios de intumescimento indicaram caráter predominantemente apolar da rede polimérica. O DRX evidenciou carbono turbostático a 1000 °C, início da cristalização do β -SiC a 1300 °C e consolidação desta fase a 1500 °C. A espectroscopia Raman indicou reorganização progressiva da fase C_{livre} com o aumento da temperatura e do tempo de isoterma. As análises BET/BJH e SEM revelaram variações significativas de área superficial e microestrutura em função das condições térmicas. CHNS e XPS confirmaram a presença e a evolução do carbono livre na matriz cerâmica. A avaliação eletroquímica por voltametria cíclica com uma solução de $K_4[Fe(CN)_6]$, demonstrou maior área eletroativa e intensidade de corrente dos eletrodos cerâmicos em comparação ao eletrodo de carbono vítreo (ECV), com exceção da amostra 1000. Na determinação de GUA, o eletrodo 1500_5 apresentou o melhor desempenho e foi selecionado para otimização. O estudo do pH indicou valor 5,0 como ideal, com tampão Britton-Robinson (BR) 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. Os parâmetros da voltametria de onda quadrada (SWV) foram otimizados univariadamente, e selecionados frequência de 25 Hz, amplitude de 70 mV e step de 10 mV. O método desenvolvido apresentou faixa linear de 10 a 100 μ mol L⁻¹, limite de detecção de 2,62 μ mol L⁻¹ e limite de quantificação de 8,75 μ mol L⁻¹, com boa estabilidade, reprodutibilidade e precisão intra e interdia. Os resultados demonstram que cerâmicas C-SiC derivadas de polímeros possuem propriedades estruturais e eletroquímicas ajustáveis pelas condições de pirólise, configurando-se como materiais eletródicos robustos e promissores para sensores eletroquímicos voltados à determinação de compostos fenólicos.

Palavras-chave: Sensor eletroquímico; policarbosilano; carbono livre.

SANTOS, Karen Laíssa Balbino. **Synthesis of Carbon-Enriched Non-Oxide Binary Silicon Carbide (C–SiC) Ceramics and Their Evaluation as Electrochemical Sensors for the Voltammetric Determination of Guaiacol.** State University of Londrina, 2026.

ABSTRACT

Silicon carbide (SiC) is a high-performance material characterized by high hardness, low density, corrosion and oxidation resistance, and good thermal and electrical conductivity. When produced via the polymer-derived ceramics (PDCs) route, its microstructure may contain a free carbon phase (C_{free}) dispersed within the ceramic matrix, whose proportion and degree of structural organization depend on the precursor composition and pyrolysis conditions. This study aimed to obtain binary non-oxide C–SiC ceramics from the pyrolysis of a carbon-rich polymeric precursor synthesized by hydrosilylation between diphenylsilane (DFS) and divinylbenzene (DVB) at a 50 wt% ratio, and to evaluate their performance as electrode materials for the voltammetric determination of guaiacol (GUA). The precursor was pyrolyzed under argon at 1000, 1300, and 1500 °C, this last temperature with isothermal holding times of 1, 3, and 5 h, yielding five materials designated 1000, 1300, 1500_1, 1500_3, and 1500_5. FT-IR confirmed the hydrosilylation reaction; TGA revealed multistep thermal degradation, swelling tests indicated a predominantly apolar polymeric network. XRD showed turbostratic carbon at 1000 °C, onset of β -SiC crystallization at 1300 °C, and consolidation of this phase at 1500 °C. Raman spectroscopy indicated progressive structural reorganization of the C_{free} phase toward more ordered sp^2 domains with increasing temperature and isothermal time. BET/BJH and SEM analyses revealed significant changes in specific surface area and microstructure as a function of thermal conditions. CHNS and XPS confirmed the presence and evolution of free carbon within the ceramic matrix. Electrochemical evaluation by cyclic voltammetry using a $K_4[Fe(CN)_6]$ solution, demonstrated good performance of the ceramic electrodes compared to the glassy carbon electrode (GCE), except for the 1000 sample. In GUA determination, the 1500_5 electrode showed the best electroanalytical performance and was selected for optimization. The pH study indicated pH 5.0 as optimal, with 0.1 mol L⁻¹ Britton–Robinson (BR) buffer as the supporting electrolyte. Square wave voltammetry (SWV) parameters were optimized univariately, using frequency of 25 Hz, amplitude of 70 mV, and potential increment of 10 mV. The developed method showed a linear range from 10 to 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, a limit of detection (LOD) of 2.62 $\mu\text{mol L}^{-1}$, and a limit of quantification (LOQ) of 8.75 $\mu\text{mol L}^{-1}$, with good stability, reproducibility, and intra and interday precision. The results demonstrate that polymer-derived C–SiC ceramics exhibit structural and electrochemical properties tunable through pyrolysis conditions, establishing them as robust and promising electrode materials for electrochemical sensors applied to the determination of phenolic compounds.

Keywords: Electrochemical sensor; polycarbosilane; free carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do mecanismo envolvido em uma reação de hidrossililação catalisada por metal (M).	24
Figura 2 – Estrutura química da molécula GUA.	33
Figura 3 – Representação da confecção dos eletrodos de trabalho contendo o material cerâmico e Nujol, na proporção 80:20 (m/m) cerâmica:Nujol.	47
Figura 4 – Representação dos experimentos envolvendo as medidas voltamétricas utilizando célula eletroquímica contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho de pasta cerâmica:Nujol (80:20, m/m), eletrodo de referência (Ag/AgCl 3,0 mol L ⁻¹) e eletrodo auxiliar de fio de platina.	49
Figura 5 – Fotografia do polímero precursor obtido por reação de hidrossililação entre DFS e DVB utilizando complexo de platina(0) como catalisador.	53
Figura 6 – Representação esquemática da estrutura molecular idealizada do polímero precursor obtido por reação de hidrossililação entre DFS e DVB usando complexo de platina(0) como catalisador.	54
Figura 7 – Espectros FT-IR dos reagentes DFS e DVB (a) e do polímero precursor (b).	55
Figura 8 – Curvas TGA (a) e DTG (b) do polímero precursor obtido por reação de hidrossililação entre DFS e DVB.	57
Figura 9 – Imagens de SEM da superfície de fratura do polímero precursor.	59
Figura 10 – Fotografias dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	60
Figura 11 – Espectros FT-IR dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	62
Figura 12 – DRX dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	63
Figura 13 – Espectros Raman dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	65
Figura 14 - Espectros de absorção óptica UV-Vis dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	70
Figura 15 – Gráficos de Tauc ($\alpha h\nu$) ² em função da energia do fóton com extrapolação linear para determinação da largura de band gap dos materiais cerâmicos 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos por tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	72
Figura 16 – Largura de band gap (E_g) dos materiais cerâmicos 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos por tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	73

Figura 17 – Imagens de SEM da superfície de fratura das cerâmicas 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidas a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	76
Figura 18 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	79
Figura 19 – Espectros de XPS dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	82
Figura 20 – Deconvolução do pico C_{1s} no espectro de XPS dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	85
Figura 21 – Deconvolução do pico Si_{2p} no espectro de XPS dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	88
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos referentes a solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ 1 mmol L ⁻¹ em KCl 1,0 mol L ⁻¹ (pH 7,00) e velocidade de varredura de 50 mVs ⁻¹ obtidos em sensores cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 e ECV	92
Figura 23 – Comportamento voltamétrico de $K_4[Fe(CN)_6]$ 1,0 mmol L ⁻¹ em KCl 1,0 mol L ⁻¹ (pH 7,00), em função de diferentes velocidades de varredura, no sensor cerâmico 1500_1 (a) e relação linear entre os valores de I_{pa} versus $v^{1/2}$ para o sensor 1500_1 (b).....	94
Figura 24 – Voltamograma cíclico do GUA a 100 µmol L ⁻¹ em 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,00) e velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ no sensor ECV, entre -1,0 e 1,2 V (a) e voltamogramas cíclicos sobrepostos do GUA, nas mesmas condições, nos sensores cerâmicos e ECV (b).	95
Figura 25 – Voltamogramas cíclicos referentes a GUA 100 µmol L ⁻¹ em tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ , em pH 2,00, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00, 7,00 e 8,00, no sensor cerâmico 1500_5 (a) e gráfico de barras das correntes de pico anódico em função do pH (b).	97
Figura 26 -Dependência linear do potencial de pico anódico (E_{pa}) do GUA 100 µmol L ⁻¹ em função do pH, obtida por voltametria cíclica em tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ , no sensor cerâmico 1500_5.	98
Figura 27 – Voltamogramas cíclicos referentes a GUA 100 µmol L ⁻¹ em soluções tampão BR, acetato de sódio/ácido acético e fosfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,00) e velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ no sensor cerâmico 1500_5 (a) e gráfico de barras das correntes de pico anódico em função do pH (b).	100
Figura 28 – Voltamogramas cíclicos referentes a GUA 100 µmol L ⁻¹ em diferentes concentrações de tampão BR (pH 5,00) e velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ no sensor cerâmico 1500_5 (a) e gráfico de barras das correntes de pico anódico em função do pH (b).	101
Figura 29 – Voltamograma cíclico do GUA 100 µmol L ⁻¹ em tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,00) e velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ no sensor cerâmico 1500_5.....	102

Figura 30 – Mecanismo de eletrooxidação do GUA.....	102
Figura 31 – Voltamogramas de SWV obtidos para GUA 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão Britton–Robinson 0,1 mol L^{-1} (pH 5,0), utilizando o eletrodo cerâmico 1500_5, em diferentes valores de amplitude (20, 30, 50, 70 e 100 mV).	104
Figura 32 – Voltamogramas de SWV obtidos para guaiacol 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão Britton–Robinson 0,1 mol L^{-1} (pH 5,0), utilizando o eletrodo cerâmico 1500_5, em diferentes frequências (10, 20, 25, 30 e 40 Hz).	105
Figura 33 - Voltamogramas de SWV obtidos para GUA 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão Britton–Robinson 0,1 mol L^{-1} (pH 5,0), utilizando o eletrodo cerâmico 1500_5, em diferentes valores de step de potencial (3, 5, 8, 10 e 12 mV).	106
Figura 34 – Estudo de estabilidade do eletrodo cerâmico 1500_5 na determinação voltamétrica de GUA 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão Britton–Robinson 0,1 mol L^{-1} (pH 5,0), avaliado por medidas sucessivas ao longo do tempo....	107
Figura 35 – Estudo de reprodutibilidade do preparo do sensor cerâmico 1500_5 para a determinação voltamétrica de GUA 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR 0,1 mol L^{-1} (pH 5,00), empregando a técnica SWV nas condições otimizadas (frequência de 25 Hz, step de potencial de 10 mV e amplitude de 70 mV), utilizando oito sensores cerâmicos preparados de forma independente sob as mesmas condições.	108
Figura 36 – Voltamogramas obtidos pela técnica SWV para diferentes concentrações de GUA (10 a 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão BR 0,1 mol L^{-1} (pH 5,00), no sensor cerâmico 1500_5, nas condições otimizadas (frequência de 25 Hz, step de potencial de 10 mV e amplitude de 70 mV) (a) e curva analítica correspondente de I_{pa} / A versus $[\text{GUA}] / \text{mol L}^{-1}$ (b).....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Código dos materiais cerâmicos C-SiC obtidos em diferentes temperaturas de pirólise e tempos de tratamento térmico.	41
Tabela 2 – Valores de intensidades relativas referentes aos $\nu\text{Si—H}$ e $\nu\text{Si—Ph}$, razão entre $\nu\text{Si—H}$ e $\nu\text{Si—Ph}$ e porcentagens de ligações Si—H disponíveis para DFS e polímero precursor.....	56
Tabela 3 – Valores de PI para o polímero precursor após experimentos de intumescimento utilizando os solventes etanol anidro, hexano, tolueno e água.	58
Tabela 4 – Porcentagem de produto cerâmico (%), massa inicial do polímero precursor e massa final das cerâmicas obtidas após pirólise dos materiais 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5, obtidos a partir do tratamento térmico em atmosfera de argônio.	61
Tabela 5 – Valores de posição das bandas G e 2D, larguras à meia altura das bandas D, G e 2D (W_D , W_G e W_{2D}), razão das intensidades das bandas I_D/I_G e I_{2D}/I_G e tamanho médio lateral de domínio de carbono (L_a), extraídos dos espectros médios após deconvolução por Gaussiana dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	67
Tabela 6 – Valores de área específica (AE), volume médio de poros (VMP) e diâmetro médio de poros (DMP) dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	80
Tabela 7 – Porcentagens atômicas (%) dos elementos C, Si e O, calculadas a partir da integração dos sinais C_{1s} , Si_{2p} e O_{1s} nos espectros de XPS, e H, obtidas por análise de CHNS para os materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	83
Tabela 8 – Porcentagens de ligações envolvendo átomos de carbono (C—Si, C—C e C=C em relação ao carbono total obtido por integração do pico C_{1s} no espectro de XPS dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	86
Tabela 9 – Porcentagem das ligações Si—C, SiO_xC_y e Si—O em relação ao silício total, obtidas por deconvolução do pico Si_{2p} nos espectros de XPS dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	89
Tabela 10 – Porcentagens em massa de carbono e hidrogênio obtidas por análise elementar CNHS dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.	90
Tabela 11 – Diferença de potencial entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) e corrente de pico anódico (I_{pa}) obtidos dos voltamogramas dos materiais cerâmicos obtidos a 1000, 1300 e 1500 °C (1, 3 e 5 h).	93

Tabela 12 – Comparação entre os valores de LD, LQ e faixa linear obtidos com o sensor cerâmico 1500_5 desenvolvido neste trabalho e demais sensores reportados na literatura para a determinação eletroquímica de GUA. 110

Tabela 13 – Resultados do estudo de precisão interdia e intradia para a determinação de GUA no sensor cerâmico 1500_5 por SWV em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,00), nas condições otimizadas..... 112

LISTA ABREVIações E SIGLAS

Ae	Área eletroativa
C _{livre}	Carbono livre
PDC	Cerâmica derivada de polímero (do inglês, <i>polymer derived ceramic</i>)
DVB	Divinilbenzeno
DFS	Difenilsilano
CV	Voltametria cíclica (do inglês, <i>cyclic voltammetry</i>)
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
GUA	Guaiacol
TGA	Análise termogravimétrica
FT-IR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier
XRD	Difratometria de raios X
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
B.E.T.	Brunauer-Emmett-Teller
B.J.H.	Barrett-Joyner-Halenda
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
BDD	Boron-doped diamond (diamante dopado com boro)
DPV	Differential pulse voltammetry (voltametria de pulso diferencial)
MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes (nanotubos de carbono de parede múltipla)
SWV	Square wave voltammetry (voltametria de onda quadrada)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Materiais cerâmicos: classificação e propriedades gerais	20
2.2 SiC: estrutura, propriedades e aplicações	21
2.3 Métodos de síntese de SiC	22
2.4 Cerâmicas derivadas de polímeros (PDCs)	25
2.5 Conversão de polímeros em cerâmicas SiC	27
2.6 Cerâmicas C–SiC para aplicações eletroquímicas	29
2.7 Guaiacol: propriedades e importância analítica	33
3 OBJETIVOS	38
3.1 Objetivo geral:	38
3.2 Objetivos específicos:	38
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.1 Reagentes	39
4.2 Preparação do polímero precursor	40
4.3 Obtenção dos materiais cerâmicos C-SiC	40
4.4 Código dos materiais cerâmicos C-SiC	41
4.5 Caracterização dos materiais	41
4.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	42
4.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) ...	42
4.5.3 Experimentos de Intumescimento	42
4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	43
4.5.5 Difractometria de Raios X (XRD)	43
4.5.6 Espectroscopia de Espalhamento Raman	44
4.5.7 Band Gap (Método de Tauc)	45
4.5.8 Análise de Fisissorção de Gás Nitrogênio a 77 K	45
4.5.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	46
4.5.10 Análise Elementar CHNS	46
4.6 Caracterizações Eletroquímicas	47
4.6.1 Preparo do eletrodo de trabalho	47
4.6.2 Procedimento eletroquímico	47
4.6.3 Investigação dos parâmetros da técnica de Voltametria de Onda Quadrada (SWV)	50
4.6.4 Estudos de repetibilidade das medidas voltamétricas	50
4.6.5 Estudos de reprodutibilidade do preparo do eletrodo cerâmico	51
4.6.6 Determinação das figuras de mérito para o método proposto	51

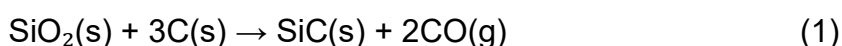
4. 6.7 Estudos de precisão intra e interdia	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Polímero precursor	53
5.1.1 Características gerais.....	53
5.1.2 FT-IR	54
5.1.3 TGA.....	56
5.1.4 Experimentos de intumescimento	57
5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	59
5.2 Materiais cerâmicos C—SiC	60
5.2.1 Características gerais das cerâmicas.....	60
5.2.2 Caracterização estrutural	62
5.2.3 Caracterização morfológica.....	74
5.2.4 Caracterização da porosidade.....	78
5.2.5 Caracterização da Composição	81
5.2.5.1 XPS	81
5.2.5.2 CHNS	90
5.3 Caracterizações Eletroquímicas	92
5.3.3 Influência do potencial hidrogeniônico no processo de eletrooxidação do GUA	96
5.3.4 Estudo dos eletrólitos suportes	99
5.3.5 Voltametria de onda quadrada	103
5.3.6 Estudo de estabilidade	106
5.3.7 Estudo de reprodutibilidade do preparo do sensor cerâmico	107
5.3.8 Determinação das figuras de mérito para o método proposto	108
5.3.9 Estudo de precisão.....	112
6 CONCLUSÃO	114
7 REFERÊNCIAS.....	116
8 ANEXOS	127

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas são materiais inorgânicos caracterizados por elevada dureza, resistência ao desgaste, altos pontos de fusão e notável estabilidade térmica e química. Esses materiais podem ser classificados em cerâmicas tradicionais e avançadas, sendo estas últimas desenvolvidas para aplicações de alto desempenho e constituídas principalmente por óxidos, nitretos e carbetos. Dentre elas, destaca-se o carbetos de silício (SiC), material de interesse deste trabalho (Colombo et al., 2010; Rahaman, 2017).

O SiC é um composto covalente semicondutor de banda larga, reconhecido por sua elevada dureza, estabilidade térmica e química, além de apresentar diferentes polítipos cristalinos e propriedades eletrônicas que o tornam atrativo para aplicações tecnológicas, incluindo dispositivos eletrônicos de potência (Choyke; Matsunami; Pensl, 2003; Ulrich et al., 1997; Kimoto; Cooper, 2014; Baliga, 2023; Yuan, 2017; Barsoum, 2019; Callister Jr.; Rethwisch, 2020).

Historicamente, a produção industrial de SiC é realizada pelo processo Acheson, baseado na reação entre sílica e carbono em temperaturas que podem atingir aproximadamente 2500 °C. Embora amplamente empregado para produção em larga escala, esse método apresenta limitações relacionadas ao elevado consumo energético e ao controle da microestrutura do material. A reação global do processo é apresentada na Equação 1 (Acheson, 1893).



Em função dessas limitações, diversas rotas alternativas têm sido desenvolvidas, incluindo a deposição química de vapor (CVD), o método sol-gel e a pirólise de precursores poliméricos (Acheson, 1893; Guichelaar, 1997; Barsoum, 2019; Greil, 2000; Mera et al., 2015; Xia et al., 2020; Zhou; Lu, 2023).

A rota de pirólise de polímeros, conhecida como Polymer Derived Ceramics (PDCs), utiliza precursores organossilícicos que, após reticulação e tratamento térmico controlado, são convertidos em materiais cerâmicos contendo SiC e carbono livre. A incorporação de agentes reticulantes orgânicos possibilita a obtenção de cerâmicas enriquecidas em carbono (C-SiC), cuja fase carbonácea residual pode contribuir para o aumento da condutividade elétrica do material (Colombo et al., 2010;

Greil, 2000; Ackley et al., 2023; Zhou; Lu, 2023; Barrios; Zhai, 2020; Li et al., 2008; Chen; Zhou, 2015).

Durante a conversão polímero-cerâmica ocorre a formação de uma matriz amorfa, seguida pela cristalização progressiva da fase β -SiC e pela reorganização estrutural do carbono livre em temperaturas mais elevadas. A presença simultânea de uma fase cerâmica quimicamente estável e de domínios carbonáceos eletricamente condutores torna esses materiais particularmente interessantes para aplicações eletroquímicas. Além disso, cerâmicas à base de SiC apresentam elevada resistência química, ampla estabilidade em diferentes meios eletrolíticos e robustez mecânica superior à observada em diversos materiais carbonáceos convencionais (Colombo et al., 2010; Greil, 2000; Barrios; Zhai, 2020; Ren; Mujib; Singh, 2021; Yang et al., 2014; Oliveros; Guiseppi-Elie; Sadow, 2013; Bard; Faulkner; White, 2022).

Embora o SiC tenha sido investigado em aplicações como dispositivos semicondutores, biossensores, supercapacitores e sensores eletroquímicos, grande parte dos estudos reporta seu uso na forma de filmes finos, materiais modificadores ou compósitos. Em comparação, a utilização direta de cerâmicas massivas obtidas pela rota PDC como materiais eletródicos ainda permanece pouco explorada (Ojha et al., 2022; Oliveros; Guiseppi-Elie; Sadow, 2013; Silva et al., 2022).

Nesse contexto, o guaiacol (GUA) foi selecionado como molécula modelo para avaliação eletroquímica. Esse composto fenólico apresenta relevância ambiental por estar associado à queima de biomassa e a efluentes industriais, além de possuir comportamento eletroquímico bem estabelecido, o que o torna adequado para estudos de desempenho analítico (Samet; Abdelhedi; Savall, 2002; Bard; Faulkner; White, 2022; Cesarino et al., 2012).

Dessa forma, este trabalho propõe a obtenção de matrizes cerâmicas binárias não óxidas de carbetos de silício enriquecidas com carbono livre (C-SiC) por meio da pirólise de precursores poliméricos, com ênfase na correlação entre condições de processamento, desenvolvimento estrutural e propriedades eletroquímicas. Adicionalmente, busca-se avaliar o potencial desses materiais como sensores eletroquímicos para a determinação de guaiacol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais cerâmicos: classificação e propriedades gerais

Os materiais cerâmicos são definidos como sólidos inorgânicos constituídos por elementos metálicos e ametálicos ligados predominantemente por ligações iônicas e/ou covalentes. A natureza dessas ligações químicas, associada à organização estrutural dos átomos na rede cristalina ou amorfa, confere às cerâmicas um conjunto de propriedades distintivas, como elevada dureza, alta resistência ao desgaste, estabilidade térmica, resistência à corrosão química e elevados pontos de fusão. Essas características tornam os materiais cerâmicos adequados para aplicações em ambientes severos, nos quais materiais metálicos ou poliméricos apresentam limitações significativas (Colombo et al., 2010; Rahaman, 2017).

Do ponto de vista tecnológico e industrial, os materiais cerâmicos são tradicionalmente classificados em cerâmicas convencionais e cerâmicas avançadas. As cerâmicas convencionais são obtidas a partir de matérias-primas naturais abundantes, como argilas, sílica e feldspatos, sendo processadas por técnicas relativamente simples, como conformação e sinterização. Esses materiais são amplamente empregados na fabricação de louças, porcelanas, tijolos, telhas e materiais refratários, destinando-se principalmente em aplicações voltadas para o uso cotidiano, nas quais o controle refinado da microestrutura não é um requisito essencial (Callister; Rethwisch, 2018; Barsoum, 2019).

Em contrapartida, as cerâmicas avançadas são desenvolvidas a partir de matérias-primas sintéticas ou altamente purificadas, com composição química e microestrutura cuidadosamente controladas ao longo de todas as etapas de processamento. Essa classe de materiais é projetada para aplicações de alto desempenho, envolvendo condições extremas de temperatura, pressão, corrosão ou solicitações elétricas e eletrônicas (Callister Jr.; Rethwisch, 2020; Barsoum, 2019; Rahaman, 2017). Entre as principais categorias de cerâmicas avançadas destacam-se os óxidos, nitretos e carbetos, os quais apresentam propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas superiores às observadas nas cerâmicas convencionais (Barsoum, 2019; Padture; Gell; Jordan, 2002; Karadimas; Salonitis, 2023).

Nesse contexto, as cerâmicas não óxidas, especialmente os carbetos, têm recebido destaque crescente devido à combinação de elevada resistência mecânica e estabilidade em ambientes severos. Dentre esses materiais, SiC tem sido foco de diversos estudos em virtude de sua elevada dureza, excelente estabilidade térmica,

alta resistência química e propriedades eletrônicas favoráveis. Fibras de SiC têm sido extensivamente empregadas como reforço em compósitos de matriz cerâmica, explorando sua excepcional resistência mecânica e dureza (Naslain, 2004; Xu et al., 2024). Revestimentos e filmes de SiC têm demonstrado eficácia como barreiras protetoras contra oxidação e corrosão em altas temperaturas, inclusive em meios agressivos (Oliveros; Guiseppi-Elie; Saddow, 2013; Quan et al., 2022). No campo da eletrônica, SiC tem sido empregado no desenvolvimento de sensores de alta temperatura, dispositivos MEMS (*do inglês, Micro-Electro-Mechanical Systems*) e biossensores eletroquímicos, devido sua estabilidade química e propriedades semicondutoras (Oliveros; Guiseppi-Elie; Saddow, 2013; Zhang et al., 2024). Essas características ampliam o campo de aplicação do SiC, abrangendo desde componentes estruturais até dispositivos eletrônicos e eletroquímicos.

2.2 SiC: estrutura, propriedades e aplicações

O SiC é um composto covalente constituído por átomos de silício e carbono ligados predominantemente por ligações do tipo sp^3 , formando uma rede cristalina altamente estável do ponto de vista termodinâmico. A forte ligação covalente entre silício e carbono, com energia de ligação de 4,6 eV (equivalente a aproximadamente 444 kJ mol^{-1}) e comprimento de $1,89 \text{ \AA}$ (Kimoto; Cooper, 2014; Oliveros; Guiseppi-Elie; Saddow, 2013), confere ao material elevada dureza, resistência ao desgaste e excelente estabilidade térmica e química, características que posicionam o SiC entre os materiais cerâmicos de maior desempenho conhecidos (Kimoto; Cooper, 2014).

Uma das principais particularidades estruturais do SiC é a existência de diferentes polítipos cristalinos, os quais se distinguem pela sequência de empilhamento dos planos atômicos ao longo da direção cristalográfica. Os polítipos mais comuns incluem o 3C-SiC, de estrutura cúbica, e os polítipos hexagonais 4H-SiC e 6H-SiC, frequentemente agrupados sob a denominação α -SiC. O polítipo cúbico é geralmente obtido em temperaturas inferiores a $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ e apresenta maior simetria estrutural, maior densidade de defeitos e maior quantidade de sítios ativos superficiais, conferindo-lhe desempenho eletroquímico superior em relação às fases hexagonais, enquanto os polítipos hexagonais são formados em temperaturas superiores a $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ e apresentam maior estabilidade térmica e band gap mais elevado, o que implica menor mobilidade de portadores de carga e menor reatividade eletroquímica superficial (Choyke; Matsunami; Pensl, 2000; Kimoto; Cooper, 2014).

Do ponto de vista de propriedades mecânicas, SiC apresenta elevada dureza e resistência ao desgaste abrasivo, justificando sua ampla utilização em abrasivos industriais, ferramentas de corte e componentes estruturais sujeitos a elevadas tensões mecânicas. Sob o aspecto térmico, o material se destaca por sua alta condutividade térmica aliada a um baixo coeficiente de expansão térmica, o que reduz a ocorrência de tensões térmicas e o torna adequado para aplicações em trocadores de calor, sistemas de combustão e componentes de reatores nucleares (Zhang et al., 2019).

Quimicamente SiC apresenta elevada resistência à corrosão e à oxidação, mesmo em ambientes agressivos e em temperaturas elevadas. Essa estabilidade química amplia sua aplicabilidade em sistemas submetidos a meios ácidos, básicos ou oxidantes. Além disso, SiC é classificado como um semicondutor de banda larga, com valores de *band gap* que variam conforme o polítipo cristalino. Os polítipos 3C-SiC, 4H-SiC e 6H-SiC apresentam valores de band gap de aproximadamente 2,3 eV, 3,2 eV e 3,0 eV, respectivamente (Choyke; Matsunami; Pensl, 2000; Kimoto; Cooper, 2014). Essa variação confere ao material alta rigidez dielétrica e excelente estabilidade eletrônica em altas temperaturas (Kimoto; Cooper, 2014).

A combinação dessas propriedades mecânicas, térmicas, químicas e eletrônicas torna o SiC um material estratégico para aplicações avançadas, incluindo eletrônica de potência, sensores, dispositivos semicondutores e componentes estruturais operando sob condições extremas. Adicionalmente, a integração do SiC com fases condutoras como, por exemplo, carbono grafitico, consiste em estratégia promissora para ampliar seu potencial para aplicações eletroquímicas, especialmente no desenvolvimento de eletrodos robustos e duráveis em medidas voltamétricas.

2.3 Métodos de síntese de SiC

SiC pode ser obtido por diferentes rotas de síntese, cuja escolha está diretamente relacionada à aplicação final do material, ao grau de pureza requerido, à morfologia desejada e ao controle microestrutural necessário. De modo geral, os métodos de síntese podem ser classificados em rotas tradicionais em estado sólido e rotas químicas, estas últimas caracterizadas por maior controle composicional e estrutural (Barsoum, 2019; Callister Jr.; Rethwisch, 2020; Soltys et al., 2023).

O método industrial mais tradicional para a obtenção de SiC envolve o processo Acheson (Acheson, 1893), patenteado no final do século XIX, que consiste na reação

em estado sólido entre dióxido de silício (SiO_2) e carbono em fornos elétricos resistivos, em temperaturas superiores a 2000°C . Apesar de ser amplamente empregado na produção em larga escala, sobretudo para abrasivos e materiais refratários, esse processo apresenta elevado consumo energético, além de limitações quanto ao controle da pureza e da microestrutura do material obtido (Kimoto; Cooper, 2014). Tais limitações tornam o método Acheson pouco adequado para aplicações que demandam propriedades funcionais específicas, como dispositivos eletrônicos ou eletroquímicos.

Em função dessas restrições, diversas rotas químicas alternativas têm sido desenvolvidas, destacando-se a deposição química de vapor (CVD), a síntese sol-gel e a pirólise de precursores poliméricos. O método CVD é amplamente utilizado para a produção de filmes finos e substratos semicondutores de alta pureza, especialmente para aplicações em eletrônica de potência, enquanto o método sol-gel permite um controle composicional em nível molecular, resultando em materiais homogêneos, porém frequentemente limitados em termos de densificação e escalabilidade (Gates, 1996).

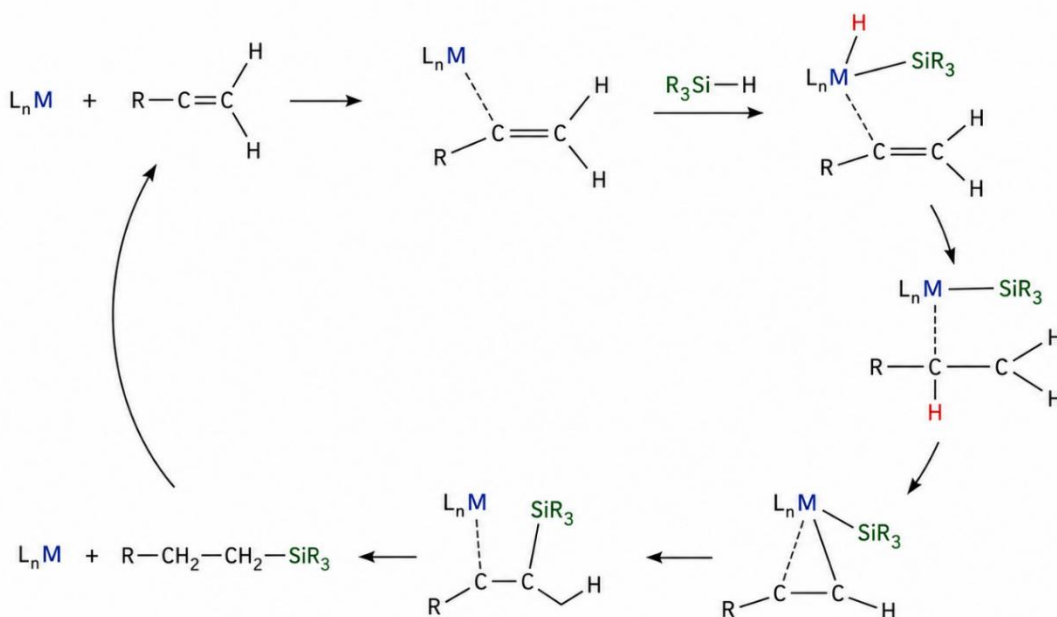
Dentre essas alternativas, a pirólise de precursores poliméricos tem se destacado como uma das estratégias mais versáteis para a obtenção de cerâmicas à base de SiC. Esse método permite não apenas o controle da composição química, mas também da microestrutura, da morfologia e da distribuição de fases no material final. Nessa abordagem, monômeros, oligômeros e/ou pré-polímeros organossilanos são submetidos a reações de polimerização, moldados e posteriormente convertidos em cerâmica por meio de tratamento térmico em atmosfera inerte, possibilitando a obtenção de materiais em diferentes formatos como monólitos, membranas, fibras ou compósitos com propriedades ajustáveis (Greil, 2000; Mera et al., 2015).

Um aspecto central dessa rota é a etapa de síntese do polímero precursor, que define a estrutura e composição da cerâmica resultante. Entre as reações conhecidas na literatura destaca-se a hidrossililação, amplamente empregada na produção de precursores à base de poli(organossilanos) (Chalk; Harrod, 1965; Speier, 1979; Kang; Yang, 1998).

A hidrossililação consiste na adição de ligações Si—H de um organossilano a ligações C=C presentes em moléculas orgânicas insaturadas, sendo tipicamente catalisada por metais de transição, como platina, níquel ou paládio. O modelo clássico de Chalk–Harrod propõe as etapas de adição oxidativa da ligação Si—H ao centro

metálico, seguida de coordenação do alceno, inserção de C=C na ligação M–H, e eliminação redutiva com formação da ligação Si–C. Entretanto, evidências experimentais têm sustentado o modelo de Chalk–Harrod modificado, no qual a ordem das etapas é alterada: o alceno inicialmente coordena-se ao metal antes da adição da ligação Si–H, o que é consistente com a metodologia empregada neste trabalho, na qual DVB foi adicionado ao catalisador de platina previamente à adição do DFS, como mostra a Figura 1. Nesse modelo modificado, a inserção ocorre na ligação M–Si em vez da M–H, resultando em um intermediário diferente do modelo original (Chalk; Harrod, 1965; Chaudhary et al., 2022).

Figura 1 – Representação do mecanismo envolvido em uma reação de hidrossililação catalisada por complexo de platina(0), de acordo com o mecanismo de Chalk–Harrod modificado



Fonte: Adaptado de Chalk; Harrod, 1965; Chaudhary et al., 2022

No contexto da síntese de precursores cerâmicos, a reação de hidrossililação é frequentemente utilizada combinando-se monômeros de organossilanos contendo grupos Si–H, como difenilsilano, com reticulantes contendo ligações C=C presentes em organossilanos com ligações Si–CH=CH₂ assim como em moléculas orgânicas como divinilbenzeno. Esse processo promove a formação de uma rede polimérica com grau de reticulação dependente da quantidade de ligações reativas, na qual os grupos orgânicos aromáticos são incorporados covalentemente à matriz (Chalk; Harrod, 1965; Speier, 1979; Kang; Yang, 1998). A hidrossililação é uma reação eficiente por

gerar estruturas densamente reticuladas e sem evolução de subprodutos, o que minimiza a contração volumétrica do material. Adicionalmente, esta reação favorece a retenção de carbono na rede polimérica, gerando estruturas precursoras ricas em carbono (Greil, 2000; Colombo et al., 2010; Ackley et al., 2023).

A presença de reticulantes aromáticos introduzidos via hidrossililação exerce papel fundamental no processo de conversão polímero-cerâmica, uma vez que esses grupos atuam como fontes internas de carbono. Durante o tratamento térmico, a decomposição controlada dessas estruturas favorece a formação de carbono livre (C_{livre}), fase que consiste em domínios contendo hibridizações sp^3 e sp^2 , podendo evoluir para estruturas grafiticas em temperaturas mais elevadas. Esse comportamento influencia diretamente propriedades como condutividade elétrica, estabilidade térmica e desempenho eletroquímico das cerâmicas obtidas por precursores poliméricos (Greil, 2000; Mera et al., 2015).

Assim, a rota de síntese baseada em precursores poliméricos, aliada à reação de hidrossililação, constitui uma estratégia eficiente para obtenção de cerâmicas SiC enriquecidas em carbono (C–SiC) com propriedades ajustáveis. A possibilidade do controle da química do precursor, densidade de reticulação e condições de pirólise, características deste método químico, permite modular a proporção elementar entre a fase cerâmica e o C_{livre} , possibilitando o desenvolvimento de novos materiais com desempenho potencializado para aplicações estruturais, eletrônicas e eletroquímicas.

2.4 Cerâmicas derivadas de polímeros (PDCs)

Cerâmicas derivadas de polímeros (do inglês, *Polymer Derived Ceramics*, PDCs) têm sido exploradas em uma ampla gama de aplicações tecnológicas, devido à versatilidade conferida pelo controle composicional e microestrutural durante a etapa de síntese do precursor. Cerâmicas à base de oxycarbeto de silício (SiOC) têm encontrado aplicação como revestimentos protetores em altas temperaturas e componentes de eletrônica de potência; cerâmicas de nitreto de silício com carbono (SiCN) têm sido utilizadas como materiais resistentes à fluência (creep) em elevadas temperaturas e como membranas de separação de gases; cerâmicas SiC têm sido empregadas em fibras estruturais de alto desempenho, semicondutores, sensores eletroquímicos e absorvedores de micro-ondas; e sistemas SiBOC têm demonstrado potencial como cerâmicas ultrarresistentes à oxidação e ao choque térmico (Greil, 2000; Colombo et al., 2010; Mera et al., 2015; Ren; Mujib; Singh, 2021).

PDCs constituem uma classe de materiais obtidos a partir da conversão térmica de precursores orgânico-inorgânicos que contêm elementos formadores de cerâmicas, como silício, carbono, oxigênio e nitrogênio. Essa abordagem diferencia-se das rotas convencionais de obtenção de cerâmicas por permitir que a estrutura e a composição do material final sejam definidas ainda na etapa de síntese do polímero precursor, oferecendo certo grau de controle sobre as propriedades estruturais e funcionais da cerâmica obtida (Chowdhury et al., 2020; Greil, 2000; Bernauer et al., 2024).

Entre os principais precursores utilizados na rota PDCs destacam-se os polissilanos, polycarbossilanos, polissilazanos e polissiloxanos, os quais contêm as respectivas ligações Si—Si, Si—(C)_n—Si, Si—N—Si e Si—O—C na cadeia principal do polímero. A escolha do tipo de polímero influencia diretamente a estequiometria atômica do material cerâmico, permitindo a produção de cerâmicas SiC, nitreto de silício (Si₃N₄) ou oxycarbeto de silício (SiOC). De maneira geral, precursores ricos em carbono favorecem a formação de cerâmicas com maior quantidade de C_{livre}, enquanto sistemas com maior teor de oxigênio tendem a originar fases amorfas ou ricas em sílica, assim como domínios ricos em ligações Si—O (Greil, 2000; Godoy, 2010).

Uma característica intrínseca das PDCs é a formação de C_{livre} durante a etapa de pirólise. A fase C_{livre} origina-se da degradação incompleta de grupos orgânicos presentes no precursor, especialmente aqueles de natureza aromática ou com elevada estabilidade térmica. Dependendo das condições de tratamento térmico e da composição do precursor, C_{livre} pode apresentar diferentes graus de organização estrutural, variando desde estruturas altamente desordenadas, com caráter amorfo, até domínios parcialmente grafitizados com hibridização predominantemente sp² (Ferrari; Robertson, 2000; Barrios; Zhai, 2020; Yu et al., 2020; Chowdhury et al., 2020).

A presença de C_{livre} disperso na matriz cerâmica exerce influência sobre as propriedades do material final. Do ponto de vista estrutural, o carbono pode atuar como fase secundária capaz de acomodar tensões térmicas, reduzindo a fragilidade típica de cerâmicas puras. Do ponto de vista funcional, a presença de domínios de carbono sp² contribui para o aumento da condutividade elétrica, uma vez que essas estruturas possibilitam a delocalização de elétrons π ao longo da rede carbonácea (Greil, 2000; Barrios; Zhai, 2020; Stabler et al., 2018; Ferrari; Robertson, 2000; Yu et al., 2020; Chowdhury et al., 2020).

Além disso, a quantidade, a distribuição e o grau de organização da fase C_{livre} estão diretamente relacionados à composição química do precursor, grau de reticulação da rede polimérica e temperatura de pirólise. Sistemas poliméricos reticulados via hidrossililação, especialmente aqueles que incorporam reticulantes aromáticos, favorecem a retenção de carbono durante o tratamento térmico, minimizando perdas por volatilização e promovendo a formação de uma rede carbonácea mais uniformemente distribuída (Greil, 2000).

Sob essa perspectiva, PDCs ricas em carbono emergem como materiais particularmente interessantes para aplicações eletroquímicas, uma vez que combinam a estabilidade química e térmica da matriz cerâmica com a condutividade elétrica proporcionada pelos domínios carbonáceos. Essa combinação é essencial para o desenvolvimento de materiais eletródicos capazes de operar em ambientes agressivos e sob ampla faixa de potenciais elétricos.

2.5 Conversão de polímeros em cerâmicas SiC

A conversão de precursores poliméricos em cerâmicas à base de SiC ocorre por meio de um tratamento térmico controlado em atmosfera inerte, processo conhecido como pirólise. Esse processo envolve uma sequência de transformações químicas e estruturais que determinam o desenvolvimento de fases nas matrizes cerâmicas (Greil, 2000; Colombo et al., 2010; Ren; Mujib; Singh, 2021).

Inicialmente, entre 200 e 500 °C, ocorre a etapa de polimerização e pós-cura da estrutura do polímero precursor, resultando na formação de uma rede tridimensional densamente reticulada e termicamente estável. Em temperaturas intermediárias, entre ~ 500 e 800 °C, inicia-se a degradação dos grupos orgânicos laterais, acompanhada da liberação de espécies voláteis e da formação de uma matriz cerâmica amorfa (Danko et al., 2000; Chen; Zhou, 2015). Durante essa etapa, parte do carbono oriundo de grupos orgânicos não é eliminada, permanecendo no material na forma de domínios finamente dispersos de C_{livre} , com estrutura ainda desordenada e contendo contribuições sp^3 e sp^2 (Chen; Zhou, 2015; Greil, 2000).

Com o aumento da temperatura para valores superiores a 1000–1200 °C, ocorre a reorganização estrutural da matriz cerâmica e o início da cristalização da fase β -SiC. Paralelamente, a fase C_{livre} é submetida a um processo progressivo de reorganização estrutural, no qual estruturas desordenadas evoluem para domínios ricos em carbono sp^2 . Esse fenômeno, conhecido como grafitização parcial, é

fortemente dependente da temperatura de pirólise, do tempo de isoterma e da composição do precursor (Colombo et al., 2010).

A grafitação da fase C_{livre} desempenha papel central na definição das propriedades elétricas das cerâmicas C–SiC. À medida que domínios de carbono sp^2 crescem e se conectam, pode ocorrer a formação de uma rede de percolação condutora. Quando a fração de carbono organizado atinge um valor crítico, o transporte de carga deixa de ser dominado por mecanismos de salto entre estados localizados e passa a ocorrer predominantemente por condução eletrônica ao longo da rede carbonácea (Ferrari; Robertson, 2000; Chowdhury et al., 2020; Yu et al., 2020; Mukherjee; Ren; Singh, 2018; Greenough et al., 2021).

Do ponto de vista eletroquímico, a presença simultânea da fase semicondutora β -SiC e de carbono grafitado resulta em um sistema híbrido particularmente favorável. O carbono livre (C_{livre}) contribui para o aumento da condutividade elétrica e da área eletroativa do material. Contudo, a maior área eletroativa observada em cerâmicas C–SiC em relação a eletrodos de carbono vítreo (ECV) pode estar associada à microestrutura porosa gerada durante a pirólise e ao aumento de rugosidade superficial, e não exclusivamente ao teor de C_{livre} (Godoy et al., 2008; Mukherjee; Ren; Singh, 2018). A matriz SiC, por sua vez, confere elevada estabilidade química, resistência mecânica e ampla janela de potencial eletroquímico. Estudos com eletrodos de SiC relatam janelas de trabalho de até ± 3 V em soluções aquosas, superiores às observadas para ECV convencional (Uchiyama; Yamamoto; Einaga, 2021; Yang et al., 2011). Essa combinação estrutural permite a obtenção de materiais eletródicos com desempenho superior quando comparados a eletrodos convencionais, como o ECV, especialmente em aplicações eletroquímicas que exigem robustez química e ampla faixa de operação de potencial (Uchiyama; Yamamoto; Einaga, 2021; Yang et al., 2011; Ferrari; Robertson, 2000).

Além disso, o controle das condições de pirólise possibilita ajustar a proporção entre β -SiC e C_{livre} , permitindo modular propriedades como condutividade elétrica e capacitância eletroquímica. Dessa forma, a rota PDCs se apresenta como uma estratégia eficiente para o desenvolvimento racional de materiais C–SiC voltados a aplicações eletroquímicas (Ren; Mujib; Singh, 2021).;

2.6 Cerâmicas C–SiC para aplicações eletroquímicas

O desenvolvimento de materiais eletródicos capazes de operar de forma estável em condições eletroquímicas severas tem impulsionado a busca por alternativas aos eletrodos convencionais, como o ECV e os metais nobres. Nesse contexto, o SiC tem se destacado como material promissor para aplicações eletroquímicas, em razão de propriedades que o diferenciam substancialmente dos materiais carbonáceos tradicionais, em particular sua ampla janela de potencial eletroquímico, elevada resistência à corrosão química e excelente estabilidade estrutural sob aplicação de potenciais elevados. Estudos com eletrodos de SiC reportam janelas de potencial de até ± 3 V em soluções aquosas (Uchiyama; Yamamoto; Einaga, 2021; Yang et al., 2011) e de até 2,8 V em solução tampão fosfato (Nguyen et al., 2022), valores superiores aos observados para o ECV ($\sim 1,5$ – $2,0$ V), para eletrodos de Au ($\sim 1,5$ V) e Pt ($\sim 1,2$ – $1,5$ V) em soluções aquosas, e comparáveis aos do BDD, que apresenta janelas de até 3,0–3,5 V (Compton; Banks, 2007; Swain, 2004). Essa ampla janela de potencial é particularmente relevante para aplicações analíticas envolvendo espécies eletroativas que oxidam ou reduzem em potenciais extremos, ampliando o escopo de analitos passíveis de determinação eletroquímica (Compton; Banks, 2007; Kothandam et al., 2023).

Diversas estratégias têm sido desenvolvidas para a aplicação de SiC em sensores eletroquímicos, envolvendo diferentes arquiteturas de eletrodo. Uma abordagem amplamente explorada consiste na modificação direta da superfície do ECV com nanopartículas ou nanoestruturas de SiC. Ghavami, Salimi e Navaee (2011) empregaram nanopartículas de SiC para modificar a superfície do ECV e desenvolveram um biossensor para a determinação simultânea de bases púricas e pirimídicas do DNA (adenina, guanina, citosina e timina) por voltametria de pulso diferencial. O sensor resultante apresentou separação eficiente dos picos de oxidação das quatro bases, algo difícil de alcançar com o ECV sem modificação, evidenciando a capacidade das nanopartículas de SiC de aumentar a área eletroativa e favorecer processos de adsorção seletiva. Em outra abordagem, Bakytcarim et al. (2021) prepararam nanocompósitos de SiC e óxido de cobre (SiC@CuO-NPs) depositados sobre ECV para a detecção indireta e não enzimática do pesticida malationa por voltametria de pulso diferencial. Sob condições otimizadas, a reação redox do CuO foi monitorada para detectar a inibição causada pelo malationa, com faixa linear de 0,03 a 3,0 nM e limite de detecção de 0,01 nM. O desempenho analítico foi atribuído à

elevada afinidade do SiC pelo analito, que favorece a pré-concentração local e o transporte de massa na interface eletrodo/solução.

A combinação de SiC com materiais carbonáceos como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e grafeno representa outra estratégia investigada na literatura, visando explorar a sinergia entre a estabilidade química do SiC e a condutividade elétrica do carbono. Rajkumar et al. (2023) desenvolveram uma nanotinta condutora composta por CNT, nanopartículas de SiC e nanopartículas de prata (AgNPs), depositada sobre eletrodo de carbono impresso por serigrafia, para a detecção voltamétrica do pesticida paraoxon por voltametria de pulso diferencial, demonstrando que o SiC atua como substrato de adsorção enquanto CNT fornecem os caminhos condutores. Ma e Wang (2025) integraram nanocompósitos de óxido de grafeno e SiC (GO-SiC) sobre ECV para um imunossensor de cortisol em suor, no qual as nanolâminas de GO contribuíram com condutividade elétrica superior e as nanoestruturas de SiC reforçaram a estabilidade mecânica e a biocompatibilidade do eletrodo, permitindo a quantificação de cortisol na faixa de relevância fisiológica para monitoramento de estresse em atletas.

Eletrodos com impressão molecular (MIP, do inglês molecularly imprinted polymer) contendo SiC representam uma abordagem que combina seletividade aprimorada com robustez química do substrato. Roushani et al. (2017) desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em ECV modificado com nanopartículas de SiC sobre o qual foi depositado um polímero com impressão molecular para a determinação seletiva da loratadina, exibindo faixa linear de 1 a 33 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de detecção de 0,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ por voltametria cíclica, com boa reprodutibilidade em amostras reais. O papel do SiC nessa plataforma foi servir como substrato de ancoragem para o MIP, aumentando a área eletroativa disponível e favorecendo a cinética de transferência de carga. Mais recentemente, Hu e Jiang (2025) propuseram uma plataforma vestível para monitoramento contínuo de cortisol em suor baseada em nanocompósito de SiC decorado com nanopartículas de ouro e funcionalizado com β -ciclodextrina como sítio de reconhecimento molecular, exibindo limite de detecção de 2,8 ng mL⁻¹ e faixa linear de 5 a 45 ng mL⁻¹.

A fabricação de eletrodos por serigrafia e técnicas de impressão incorporando SiC tem ganhado crescente atenção como alternativa escalável para a produção de sensores descartáveis e portáteis. Chuasontia et al. (2023) demonstraram que a

deposição de nano-tintas à base de SiC/CNT/AgNPs sobre eletrodos de carbono serigrafados (SPCEs) constitui estratégia simples e de baixo custo para a detecção de agrotóxicos, permitindo fabricação em larga escala sem necessidade de equipamentos especializados para a modificação superficial. Wadhwa et al. (2025) reportaram a fabricação de sensores de umidade flexíveis e altamente sensíveis à base de nanopartículas de 3C-SiC por impressão serigráfica sobre substratos de poliimida (Kapton®), evidenciando a viabilidade do SiC como tinta funcional compatível com processos de impressão escaláveis em substratos flexíveis.

Adicionalmente, eletrodos de SiC têm sido explorados no desenvolvimento de biossensores eletroquímicos de alta especificidade. Nguyen et al. (2022) desenvolveram sistemas bioeletrônicos transparentes à base de 3C-SiC sobre vidro para aplicações em endoscopia, com janela de potencial de 2,8 V superior à do diamante dopado com boro e à dos metais nobres, habilitando a detecção de analitos sem interferência da corrente de fundo provocada pela eletrólise da água. Montero-Arevalo et al. (2023) validaram eletrodos de 4H-SiC para a detecção de amiloide- β 42 ($A\beta_{42}$), biomarcador do Alzheimer, demonstrando pela primeira vez a capacidade do SiC de servir como transdutor em imunoenaios para neurodiagnóstico. Fathi et al. (2023) fabricaram o primeiro eletrodo monocristalino de 4H-SiC dopado com nitrogênio para a detecção seletiva de dopamina por voltametria cíclica, com faixa linear de 50 nmol L⁻¹M a 10 μ mol L⁻¹ e limite de detecção de 0,05 μ mol L⁻¹, demonstrando boa seletividade frente ao ácido ascórbico e ao ácido úrico.

A diversidade composicional e estrutural das cerâmicas C-SiC favorece diferentes tipos de interações entre o material eletródico e os analitos. Domínios de carbono sp² possibilitam interações do tipo π - π com moléculas aromáticas, enquanto sítios associados à matriz cerâmica podem contribuir com interações de natureza polar ou eletrostática. Essas interações auxiliam na adsorção controlada do analito na superfície do eletrodo, influenciando positivamente a cinética das reações redox e a eficiência da transferência de carga (Ojha et al., 2022; Kangmennaa; Forkuo; Agorku, 2024).

Embora os sistemas descritos acima tenham demonstrado desempenhos analíticos satisfatórios, o processo de fabricação da maioria desses eletrodos demanda múltiplas etapas de modificação superficial, deposição de filmes, funcionalização química ou síntese separada de componentes. Procedimentos como imobilização de anticorpos, eletropolimerização de MIPs e síntese de nano-tintas

envolvem protocolos relativamente longos, com variáveis experimentais sensíveis que podem comprometer a reprodutibilidade entre bateladas e dificultar a escalabilidade industrial ou o uso em laboratórios de análises de rotina (Compton; Banks, 2007; Randviir; Banks, 2013).

Uchiyama, Yamamoto e Einaga (2021) desenvolveram eletrodos de carbeto de silício dopado com boro (SiC:B) com o objetivo de superar a baixa condutividade elétrica característica do SiC não dopado. O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi avaliado por voltametria cíclica, sendo comparado diretamente com o de eletrodos de ECV. Os resultados indicaram que o SiC:B apresenta respostas voltamétricas comparáveis às do ECV, com boa cinética de transferência de carga e elevada estabilidade química. O estudo demonstrou que a dopagem constitui uma estratégia eficiente para viabilizar o uso do SiC como material eletródico, destacando seu potencial para aplicações eletroquímicas que exigem robustez e durabilidade.

No estudo de Yang et al. (2011), o eletrodo de SiC consistiu em um filme fino de carbeto de silício cúbico (3C-SiC) nanocristalino, obtido por deposição química a vapor sobre substrato condutor. Diferentemente de cerâmicas maciças, esse tipo de eletrodo apresenta geometria planar e transporte eletrônico típico de materiais semicondutores. O eletrodo de 3C-SiC exibiu ampla janela de potencial eletroquímico de ± 3 V em solução aquosa, baixa corrente de fundo e boa estabilidade química, avaliada pela ausência de degradação morfológica e de perda de resposta eletroquímica após sucessivos ciclos voltamétricos em condições agressivas. Apesar de apresentar condutividade elétrica inferior à do ECV, característica inerente ao comportamento semicondutor do SiC, o desempenho global do eletrodo evidenciou o potencial desse material em aplicações analíticas que demandam ampla faixa de operação de potencial.

A rota PDC, por sua vez, permite obter cerâmicas C–SiC com composição e microestrutura ajustáveis em uma única etapa de pirólise do polímero precursor, sem necessidade de modificação superficial adicional. A fase C_{livre} gerada in situ durante a pirólise confere condutividade elétrica intrínseca ao material, enquanto a matriz SiC garante a estabilidade química necessária para operação em ambientes eletroquímicos severos.

Godoy et al. (2008) demonstraram que eletrodos de C–SiOC derivados de polímeros apresentam área eletroativa superior à do ECV, relacionada à microestrutura porosa desenvolvida durante a pirólise, sem necessidade de etapas de

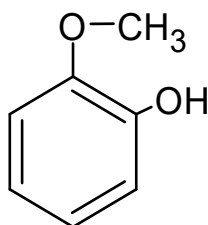
modificação adicionais. Mukherjee, Ren e Singh (2018) apresentaram que o controle das condições de pirólise em cerâmicas PDC à base de SiC permite modular a condutividade elétrica e a capacitância eletroquímica do material, abrindo caminho para aplicações em supercapacitores. Silva et al. (2022) exploraram cerâmicas SiOC derivadas de polímeros como eletrodos para a detecção voltamétrica de compostos fenólicos antioxidantes (TBHQ e BHA), demonstrando desempenho eletroquímico superior ao ECV mediante otimização das condições de pirólise e da arquitetura do precursor.

A estratégia PDC representa, portanto, uma vantagem significativa em termos de simplicidade e reprodutibilidade do processo de fabricação, posicionando as cerâmicas C–SiC como plataformas versáteis e tecnologicamente atrativas para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos robustos, sensíveis, estáveis e fácil preparação.

2.7 Guaiacol: propriedades e importância analítica

O guaiacol (2-metoxifenol, $C_7H_8O_2$) (GUA) é um composto aromático pertencente à classe dos fenóis, caracterizado pela presença simultânea de um grupo hidroxila ($-OH$) e um grupo metoxi ($-OCH_3$) ligados ao anel benzênico em posições orto. Essa configuração estrutural confere ao GUA propriedades físico-químicas particulares, como polaridade moderada, capacidade de formar ligações de hidrogênio e reatividade eletroquímica, especialmente associada ao grupo fenólico (Ibarra et al., 2005; Azadfar et al., 2015; Pubchem, 2024).

Figura 2 – Estrutura química da molécula GUA.



Fonte: A autora.

O GUA é amplamente encontrado como produto da degradação térmica da lignina durante processos de combustão e pirólise de biomassa, sendo considerado um importante marcador químico de queima de material lignocelulósico. Além disso, pode estar presente em efluentes industriais provenientes das indústrias de papel e

celulose, petroquímica e de processamento de biomassa, o que desperta interesse quanto ao seu monitoramento ambiental. O composto apresenta massa molar de $124,14 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de fusão próximo a 29°C e ponto de ebulição em torno de 205°C , além de solubilidade moderada em água e elevada solubilidade em solventes orgânicos polares (Simoneit, 2002; Pubchem, 2024; Chen et al., 2025; Wang et al., 2019).

Do ponto de vista eletroquímico, GUA é classificado como um composto oxidável devido à presença do grupo fenólico, que atua como centro eletroativo. A oxidação eletroquímica de fenóis, de maneira geral, ocorre por meio da remoção de elétrons do anel aromático, acompanhada da perda de prótons, resultando na formação de espécies radicalares ou quinonoides. Esse comportamento torna os fenóis alvos frequentes de estudos voltamétricos, tanto para fins analíticos quanto para investigações mecanísticas (Compton; Banks, 2007; Mao et al., 2020; Samet, et al., 2002).

O mecanismo de eletrooxidação do GUA envolve, inicialmente, a oxidação do grupo hidroxila fenólico, com a transferência de um elétron para o eletrodo e a formação de um radical fenóxi. Em etapas subsequentes, ocorre a perda de prótons e rearranjos eletrônicos no anel aromático, podendo resultar na formação de espécies do tipo o-quinona ou estruturas polimerizadas adsorvidas na superfície do eletrodo. A sequência exata de eventos depende das condições experimentais, como pH do meio, potencial aplicado e natureza da superfície eletródica (Cesarino et al., 2012; Cheng et al. 2002).

Em meios aquosos, a oxidação do GUA é fortemente dependente do pH, uma vez que a desprotonação do grupo fenólico facilita a transferência de carga. Em valores de pH próximos ou superiores ao pK_a do grupo fenólico ($\sim 10,0$ para o GUA), a espécie fenolato apresenta maior densidade eletrônica no anel aromático, reduzindo a energia necessária para a oxidação. Em contrapartida, em meios mais ácidos, o processo oxidativo tende a ocorrer em potenciais mais elevados, podendo favorecer a formação de produtos adsorvidos e a passivação parcial da superfície do eletrodo (Compton; Banks, 2007; Samet et al., 2002).

A natureza do material eletródico exerce influência sobre a cinética da eletrooxidação do GUA. Superfícies ricas em carbono sp^2 favorecem a adsorção do analito por meio de interações π - π entre o anel aromático do GUA e os domínios grafíticos do eletrodo. Essas interações aumentam a concentração local do analito na

interface eletrodo/solução, favorecendo a cinética de transferência de carga, tendo como resultado picos de oxidação mais definidos e, portanto, maiores correntes anódicas (Ojha et al., 2022; Kangmennaa; Forkuo; Agorku, 2024).

A determinação analítica de GUA tem sido realizada por diferentes técnicas. Métodos cromatográficos como HPLC com detecção UV ou eletroquímica (HPLC-ECD) oferecem elevada seletividade, porém demandam instrumentação complexa, etapas de preparação de amostra elaboradas e maior tempo de análise (Hayes et al., 2021). Métodos espectroscópicos, como espectrofotometria UV-Vis, têm sido aplicados em matrizes simples, mas sofrem de interferências espectrais em amostras complexas. Técnicas eletroanalíticas, como voltametria cíclica (CV) e voltametria de onda quadrada (SWV), destacam-se como alternativas atrativas por apresentarem baixo custo instrumental, rapidez, elevada sensibilidade e possibilidade de miniaturização, tornando-se adequadas para análises de campo e rotina laboratorial (Compton; Banks, 2007; Mao et al., 2020).

Hayes et al. (2021) desenvolveram um método para a determinação eletroquímica de GUA empregando eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) acoplado a uma coluna cromatográfica, utilizando a técnica de HPLC com detecção eletroquímica (HPLC-ECD) em tampão fosfato pH 6,00. O sistema apresentou elevada sensibilidade, com faixa linear de 10 e 30 nM, evidenciando o excelente desempenho do BDD como sensor eletroquímico para a oxidação de compostos fenólicos. A estratégia de acoplamento com HPLC permitiu maior seletividade analítica, embora envolva instrumentação mais complexa quando comparada a métodos voltamétricos diretos.

Kalaiyarasi et al. (2017) reportaram a modificação de um ECV com nanofolhas de grafeno para a determinação voltamétrica simultânea de GUA e vanilina por voltametria de pulso diferencial (DPV), utilizando tampão acetato pH 4,50 como eletrólito suporte. O sensor apresentou limite de detecção (LD) de $0,98 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, faixa linear de $0,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $46 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $R^2 = 0,9994$, indicando elevada sensibilidade e boa linearidade. Os autores atribuíram o desempenho analítico à elevada área específica e à excelente condutividade elétrica do grafeno, que favoreceram a transferência de carga durante o processo de oxidação dos analitos.

Wu et al. (2014) investigaram a determinação de GUA utilizando um eletrodo de ECV modificado com folhas de grafeno reduzido (RGO), empregando a técnica de DPV em tampão fosfato pH 6,50. O sensor apresentou faixa linear de 0,5 a 500 μmol

L^{-1} e limite de detecção de $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($\text{S/N} = 3$), conforme reportado no texto do artigo. Ressalta-se que a curva analítica apresentada na Figura 11 do artigo original vai até $200 \mu\text{mol L}^{-1}$, aparente inconsistência interna do trabalho. O desempenho analítico foi atribuído ao efeito de reforço superficial do RGO sobre o sinal de oxidação do GUA, verificado qualitativamente pela comparação entre as respostas voltamétricas do ECV sem modificação, do eletrodo modificado com óxido de grafeno (GO) e do eletrodo RGO/ECV. Os autores descrevem que o RGO proporcionou o maior incremento de corrente anódica entre os materiais investigados, embora sem apresentar valores quantitativos de condutividade ou área eletroativa para os eletrodos sem e com modificação.

Hayes et al. (2020) utilizaram um eletrodo BDD modificado com Nafion contendo α -ciclodextrina, visando a determinação eletroquímica de GUA por voltametria de onda quadrada (SWV), em tampão fosfato pH 7,00. O sistema apresentou LD de 10 nmol L^{-1} , um dos valores mais baixos reportados na literatura para determinação eletroquímica de GUA, superando a maioria dos sistemas descritos. A presença da α -ciclodextrina contribuiu para maior seletividade, devido à formação de complexos de inclusão com o GUA.

Kushwaha et al. (2024) desenvolveram um sensor baseado em um eletrodo de ECV modificado com nanoestruturas de SnS_2 , TS(I)@ECV , para a determinação eletroquímica de cafeína, teofilina e GUA. O eletrodo TS(I)@GCE apresentou faixa linear de $0,10$ a $0,20 \mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de detecção de $11,2 \text{ nmol L}^{-1}$ para o GUA indicando alta sensibilidade em baixas concentrações. O desempenho foi associado à sinergia entre o material modificador e a superfície do eletrodo, favorecendo a adsorção do analito e a cinética de transferência de carga.

Nesse contexto, eletrodos à base de cerâmicas C–SiC apresentam características particularmente favoráveis para a determinação eletroquímica de GUA. A presença da fase C livre, constituída por domínios de átomos de carbono com hibridização sp^2 , proporciona caminhos eficientes para o transporte eletrônico, enquanto as matrizes inorgânicas à base de SiC e SiOC conferem elevada estabilidade química (Uchiyama; Yamamoto; Einaga, 2021; Godoy et al., 2008). Essa combinação permite a realização de medidas eletroquímicas reproduzíveis, mesmo após sucessivos ciclos de oxidação do analito, minimizando os efeitos de incrustação superficial (*fouling*) comumente observados em eletrodos carbonáceos convencionais, fenômeno bem documentado para o ECV e a platina durante a

eletrooxidação de compostos fenólicos, que resulta na deposição de um filme polimérico sobre a superfície do eletrodo e na consequente perda da resposta analítica (Gattrell; Kirk, 1993; Wang et al., 1991; Compton; Banks, 2007).

Dessa forma, o GUA composto fenólico presente em efluentes das indústrias de papel e celulose, petroquímica e de processamento de biomassa, é considerado marcador químico de queima de material lignocelulósico, constitui um alvo analítico relevante para avaliar o desempenho eletroquímico de eletrodos cerâmicos C–SiC, permitindo correlacionar a resposta voltamétrica obtida com as propriedades estruturais do material cerâmico.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral:

Obter cerâmicas binárias não óxidas de carbeto de silício enriquecidas com carbono (C-SiC) por meio da rota de pirólise de polímeros e avaliar o comportamento dos materiais como sensores eletroquímicos na determinação de guaiacol.

3.2 Objetivos específicos:

- Sintetizar o polímero precursor a partir de reação de hidrossililação entre difenilsilano (DFS) e divinilbenzeno (DVB) na razão molar 1:1, considerando as ligações reativas dos reagentes;
- Obter materiais cerâmicos por pirólise controlada do polímero precursor em atmosfera de argônio a 1000, 1300 e 1500 °C, utilizando 1, 3 e 5 h de isoterma para a última temperatura;
- Caracterizar o polímero precursor e os materiais cerâmicos obtidos por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA), ensaios de intumescimento, difratometria de raios X (XRD), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise elementar (CHNS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e fisissorção de N₂;
- Avaliar a influência da temperatura de pirólise e do tempo de isoterma no desenvolvimento de fases cristalinas, organização estrutural do carbono livre e propriedades texturais e morfológicas das cerâmicas;
- Fabricar eletrodos de pasta cerâmicos e determinar suas áreas eletroativas por voltametria cíclica utilizando K₄[Fe(CN)₆];
- Comparar o comportamento eletroquímico dos eletrodos cerâmicos com o eletrodo de carbono vítreo (ECV);
- Selecionar o eletrodo cerâmico de melhor desempenho eletroanalítico para a determinação de guaiacol;
- Otimizar as condições experimentais para a detecção voltamétrica de guaiacol, incluindo pH, eletrólito suporte e parâmetros da voltametria de onda quadrada (SWV);
- Estabelecer o método voltamétrico desenvolvido, determinando as figuras de mérito.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

O polímero precursor foi obtido por meio da reação de hidrossililação entre difenilsilano (DFS) $[(C_6H_5)_2SiH_2]$ (CAS 775-12-2, pureza 97%), com massa molar de $184,1 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $0,993 \text{ g mL}^{-1}$, e o agente reticulante orgânico divinilbenzeno (DVB) 50% $[C_6H_4(CH=CH_2)_2]$ (CAS 1321-74-0, pureza 80%), com massa molar de $130,19 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $0,914 \text{ g mL}^{-1}$. O catalisador utilizado na reação foi 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina(0) $[O[Si(CH_3)_2CH=CH_2]_2Pt]$ (CAS 68478-92-2, solução em xileno contendo aproximadamente 2% de Pt), com massa molar de $381,48 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $0,98 \text{ g mL}^{-1}$. Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich Co. Ltda.

O guaiacol ($C_7H_8O_2$) (CAS 90-05-1, pureza $\geq 98\%$), com massa molar de $124,14 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $1,12 \text{ g mL}^{-1}$, foi adquirido da Thermo Fisher Scientific Co. Ltda.

Hexacianoferrato(II) de potássio ($K_4[Fe(CN)_6]$) (CAS 13943-58-3, pureza $\geq 98\%$), com massa molar de $368,35 \text{ g mol}^{-1}$, e cloreto de potássio (KCl) (CAS 7447-40-7, pureza $\geq 99\%$), com massa molar de $74,55 \text{ g mol}^{-1}$, foram adquiridos da Sigma-Aldrich Co. Ltda.

O tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,00) foi preparado a partir de fosfato de sódio monobásico monoidratado ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) (CAS 10049-21-5, pureza $\geq 99\%$) e fosfato de sódio dibásico heptaidratado ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$) (CAS 7782-85-6, pureza $\geq 98\%$).

O tampão Britton–Robinson (BR) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparado a partir de ácido acético glacial (CH_3CO_2H) (CAS 64-19-7, pureza $\geq 99,7\%$), com massa molar de $60,05 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $1,049 \text{ g mL}^{-1}$, ácido fosfórico (H_3PO_4) (CAS 7664-38-2, pureza $\geq 85\%$) com massa molar de $97,99 \text{ g mol}^{-1}$, e ácido bórico (H_3BO_3) (CAS 10043-35-3, pureza $\geq 99,5\%$), com massa molar de $61,83 \text{ g mol}^{-1}$, todos de grau analítico e procedência Sigma-Aldrich Co. Ltda. O pH foi ajustado com solução de hidróxido de sódio (NaOH) (CAS 1310-73-2, pureza $\geq 98\%$), com massa molar de $40,00 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich Co. Ltda.

Os solventes utilizados nos experimentos de intumescimento foram água ultrapura, etanol anidro (CAS 64-17-5, pureza $\geq 99,8\%$, massa molar $46,07 \text{ g mol}^{-1}$, densidade $0,789 \text{ g mL}^{-1}$), hexano (CAS 110-54-3, pureza $\geq 95\%$, massa molar

86,18 g mol⁻¹, densidade 0,659 g mL⁻¹) e tolueno (CAS 108-88-3, pureza ≥ 99,5%, massa molar 92,14 g mol⁻¹, densidade 0,865 g mL⁻¹), todos de grau analítico e procedência Sigma-Aldrich Co. Ltda.

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade ≥ 18,2 MΩ cm, sistema Milli-Q, Millipore).

4.2 Preparação do polímero precursor

O polímero precursor foi preparado de acordo com a metodologia descrita por Pereira et al. (2016) e Jin et al. (2024), com algumas modificações. A reação foi iniciada pela mistura de 3,00 mL (2,74 g; 21,0 mmol) de DVB e 5 µL do catalisador de platina(0) sob agitação magnética durante 20 minutos à temperatura ambiente. Após este intervalo de tempo, adicionou-se 4,20 mL (4,17 g; 22,7 mmol) de DFS à mistura sob atmosfera inerte de N₂, mantendo razão molar DVB:DFS de 1:1 em relação às ligações reativas (C=C e Si—H). Terminada a adição, a solução foi colocada em banho de glicerina a 100 °C e mantida sob agitação constante até atingir o ponto de gel, sendo então transferida para molde de Teflon®. O sistema obtido foi submetido à etapa de cura em temperatura ambiente durante 24 horas e pós-cura térmica a 100 °C durante 5 horas, originando o polímero precursor.

4.3 Obtenção dos materiais cerâmicos C-SiC

Para a obtenção dos materiais cerâmicos baseados em SiC, o polímero precursor foi submetido a 5 (cinco) pirólises controladas, utilizando um forno de alta temperatura (EDG equipamentos e controles Ltda – modelo: F1800-SINTER-10P), adaptado com tubo de alumina, sob fluxo contínuo de argônio até as temperaturas finais de 1000, 1300 e 1500 °C. O procedimento de pirólise consistiu no aquecimento do material polimérico partindo-se da temperatura ambiente até 1000, 1300 e 1500 °C, utilizando razão de aquecimento/resfriamento de 5 °C min⁻¹, sendo que os materiais obtidos a 1500 °C também foram submetidos a 3 (três) tratamentos isotérmicos. Abaixo estão descritas as etapas de preparação dos 5 (cinco) materiais cerâmicos nas diferentes condições de programação:

1ª pirólise (material a 1000 °C): aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C; isoterma de 60 min e resfriamento até temperatura ambiente.

2ª pirólise (material a 1300 °C): aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C; isoterma de 60 min em 1000 °C; aquecimento até 1300 °C; isoterma de 60 min em 1300 °C e resfriamento até temperatura ambiente.

3ª pirólise (material a 1500 °C por 1 hora): aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C; isoterma de 60 min em 1000 °C; aquecimento até 1500 °C; isoterma de 60 min em 1500 °C e resfriamento até temperatura ambiente.

4ª pirólise (material a 1500 °C por 3 horas): aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C; isoterma de 60 min em 1000 °C; aquecimento até 1500 °C; isoterma de 180 min em 1500 °C e resfriamento até temperatura ambiente.

5ª pirólise (material a 1500 °C por 5 horas): aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C; isoterma de 60 min em 1000 °C; aquecimento até 1500 °C; isoterma de 300 min em 1500 °C e resfriamento até temperatura ambiente.

Após as preparações, o polímero precursor e os materiais cerâmicos foram macerados e posteriormente peneirados em peneira com malha 106 µm de abertura para posterior caracterização.

4.4 Código dos materiais cerâmicos C-SiC

A identificação das cerâmicas foi feita a partir das temperaturas seguida do número referente ao tempo de tratamento térmico (em horas), para as cerâmicas obtidas a 1500 °C que foram submetidas a esta última condição. A Tabela 1 resume as condições de tratamento térmico (temperatura e tempo) e os respectivos códigos dos materiais cerâmicos.

Tabela 1 – Código dos materiais cerâmicos C-SiC obtidos em diferentes temperaturas de pirólise e tempos de tratamento térmico.

Temperatura (°C)	Tempo de tratamento térmico (horas)	Código das cerâmicas
1000	1	1000
1300	1	1300
1500	1	1500_1
1500	3	1500_3
1500	5	1500_5

Fonte: A autora

4.5 Caracterização dos materiais

O polímero precursor foi submetido a experimentos de intumescimento e caracterizado por Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). As cerâmicas foram

caracterizadas por FT-IR, Difratometria de Raios X (XRD), Espectroscopia de Espalhamento Raman, Espectroscopia UV-Vis (band gap), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Fisissorção de Gás Nitrogênio a 77 K (BET/BJH), Análise Elementar (CHNS), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e pelos métodos eletroquímicos de Voltametria Cíclica (CV) e Voltametria de Onda Quadrada (SWV).

4.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

O comportamento de degradação térmica do polímero precursor foi avaliado em um analisador termogravimétrico TGA, 4000 da Perkin Elmer, entre 40 e 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de gás nitrogênio com vazão de 20 mL min⁻¹. A massa do precursor utilizada durante a análise foi de ~10 mg. A análise TGA foi feita no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia da Universidade Estadual de Londrina (ESPEC).

4.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros foram registrados em um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier IRPrestige-21, Shimadzu. Os espectros dos reagentes líquidos DFS e DVB foram adquiridos em modo de absorção entre 4000 e 400 cm⁻¹, utilizando o acessório de ATR (Reflectância Total Atenuada) (ZnSe 45 graus, Shimadzu). As amostras sólidas (polímero precursor e cerâmicas) foram analisadas pelo método convencional de pastilhas de KBr, utilizando rigorosamente 1% em massa de amostra e 99% em massa de KBr. Os espectros foram registrados no modo de transmissão entre 4000 e 400 cm⁻¹, com resolução espectral de 4 cm⁻¹. Estas análises foram feitas no ESPEC.

4.5.3 Experimentos de Intumescimento

Os ensaios de intumescimento foram realizados no polímero precursor com o objetivo de avaliar o caráter polar/apolar da rede polimérica. Os experimentos foram conduzidos de acordo com metodologia reportada por Prete et al. (2019) e Mitula et al. (2022), com modificações. O estudo foi realizado em triplicata: 100 mg do polímero precursor foram agitadas em 10,0 mL de solvente durante 24 horas à temperatura ambiente. Os solventes utilizados foram água ultrapura, etanol anidro, hexano e tolueno. Após 24 horas de agitação, as amostras foram rapidamente filtradas em

membranas de Nylon® sob vácuo e pesadas em balança analítica ainda intumescidas. As massas iniciais (massa seca) e finais (massa intumescida) foram utilizadas para determinar o percentual de intumescimento (PI), conforme a Equação 2.

$$PI = \frac{\text{massa intumescida} - \text{massa seca}}{\text{massa seca}} \times 100 \quad (2)$$

4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A caracterização morfológica das amostras cerâmicas foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), utilizando o microscópio Quanta 200 FEI, operando sob uma tensão de aceleração de 25 kV, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

A técnica foi empregada com o objetivo de avaliar as características morfológicas da superfície e distribuição de tamanho das partículas dos materiais cerâmicos obtidos sob diferentes condições de pirólise. Previamente às análises, as amostras foram fixadas em suportes metálicos adequados, utilizando fita condutiva de carbono, e recobertas com uma fina camada de ouro (Au), por meio de metalização, a fim de minimizar efeitos de carregamento eletrônico durante a aquisição das imagens. As análises foram feitas na superfície de fratura, e também nas amostras previamente pulverizadas.

4.5.5 Difractometria de Raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X das cerâmicas pulverizadas foram obtidos no difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. O intervalo de varredura utilizado foi de 5 a 90° (2 θ) e passo angular de 0,04° (2 θ). As amostras foram giradas ciclicamente durante 6,0 segundos, em cada ponto amostral. Foram determinados os tamanhos de cristalitos β -SiC de acordo com a equação 3 de Scherrer (Cullity e Smoluchowski, 1957). As análises foram feitas no Laboratório Multiusuário de Análises por Técnicas de Raios X (LARX) da UEL.

$$L_{\alpha} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

em que L_{α} é o tamanho médio do cristalito (nm), λ o comprimento de onda da radiação

$\text{CuK}\alpha$ (0,15406 nm), β a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração em radianos, θ corresponde à metade do ângulo 2θ e K é uma constante que depende da morfologia da partícula, variando de 0,89 a 1,39. Como os cristalitos obtidos neste estudo não possuem forma definida, adotou-se $K = 1$, valor que corresponde ao tamanho de volume médio aparente independente da morfologia específica (Cullity e Smoluchowski, 1957).

4.5.6 Espectroscopia de Espalhamento Raman

As cerâmicas em pó foram submetidas à análise no espectrômetro confocal SENTERRA, Bruker utilizando laser em 532 nm com resolução de 8 cm^{-1} . Os espectros Raman foram obtidos em 5 (cinco) regiões diferentes da amostra, gerando um espectro médio, entre 500 e 3500 cm^{-1} . Os espectros foram submetidos a tratamento matemático utilizando a função Gaussiana para obter mais precisamente os valores de área, intensidade e largura à meia altura das principais bandas D e G (Kunc; Rejhon, 2020; Katsiaounis et al., 2021). Estas análises foram adquiridas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

De acordo com Ferrari e Robertson (2000), os materiais cerâmicos derivados de polímeros organossilícicos ricos em carbono se enquadram no Estágio 2 da classificação estrutural proposta pelos autores, correspondente a materiais predominantemente amorfos com domínios de carbono nanocristalino em grafite desordenado (conforme detalhado na Seção 5.2.3). Nesta etapa, o tamanho médio dos cristalitos de carbono na direção dos planos de grafite (L_α) foi estimado por meio da Equação 4.

$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda)L_\alpha^2 \quad (4)$$

Sendo L_α o tamanho médio de cristalito de carbono no plano de grafite (em nm), $C'(\lambda)$ uma constante dependente do comprimento de onda do laser de excitação, e para o laser de 532 nm tem valor $0,62 \text{ nm}^{-2}$ e a razão I_D/I_G é calculada pela razão entre as alturas das bandas D e G (Ferrari; Robertson, 2000).

4.5.7 Band Gap (Método de Tauc)

O coeficiente de absorção óptica (α) e o gap de energia (E_g) das cerâmicas foram determinados a partir de espectros de absorbância obtidos no espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2600 (ESPEC/UEL), na faixa de 200 a 800 nm. Para o preparo das amostras, aproximadamente 0,02 g de cada cerâmica foram dispersos em 2,0 mL água:etanol de 2:1 sob agitação manual por 1 minuto, e a absorbância da suspensão foi medida em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, utilizando água:etanol de 2:1 como branco de referência (Yang et al., 2009, Tarasenko et al., 2022).

O coeficiente de absorção óptica (α) foi calculado a partir dos valores de absorbância (A) pela Lei de Lambert-Beer adaptada para materiais sólidos em suspensão (Equação 5): $\alpha = 2,303 \times A / d$, sendo A a absorbância (adimensional) e d o caminho óptico da cubeta (d = 1 cm) (Tauc, 1966; Makula; Pacia; Macyk, 2018). A energia do fóton ($h\nu$) foi calculada pela relação $h\nu = hc / \lambda$, sendo h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s), c a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^8$ m s⁻¹) e λ o comprimento de onda (nm).

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (5)$$

sendo B uma constante dependente do material, E_g é o gap de energia (eV) e n é um expoente que depende do tipo de transição eletrônica: $n = 1/2$ para transições diretas permitidas e $n = 2$ para transições indiretas permitidas (Tauc, 1966; Makula; Pacia; Macyk, 2018). Neste trabalho foi adotado $n = 1/2$ (transição direta), adequado para cerâmicas C-SiC.

O valor de E_g foi obtido pela extrapolação linear da região linear do gráfico de Tauc, construído a partir da plotagem de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton ($h\nu$), ao eixo das abscissas $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (Tauc, 1966; Makula; Pacia; Macyk, 2018).

4.5.8 Análise de Fisissorção de Gás Nitrogênio a 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas no analisador de área específica Quantachrome (Nova, 1200e), localizado no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química da UEL. Previamente às análises, todas as amostras foram submetidas à secagem a 350 °C por 90 min sob vácuo. Os tubos contendo as

amostras foram preenchidos com gás nitrogênio. A área específica total foi determinada por meio das isotermas de adsorção utilizando-se o método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) (Thommes et al., 2015). A distribuição de tamanho de poros foi determinada empregando-se a isoterma de dessorção, segundo o método de Barret, Joyner e Halenda (B.J.H.) (Thommes et al., 2015).

4.5.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE) do Instituto de Química da UNESP (Araraquara-SP), utilizando sistema modular de Ultra Alto Vácuo (UNI-SPECS UHV Surface Analysis System, SPECS, Berlim) equipado com fonte de raios X monocromática de $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV). As amostras cerâmicas em pó foram analisadas sob vácuo da ordem de 10^{-9} mbar. Os espectros de survey foram adquiridos na faixa de 0 a 1200 eV e os espectros de alta resolução das regiões Si 2p e C 1s foram coletados para determinação da composição química e estados de ligação.

Os espectros foram tratados no software XPSPEAK® 4.1 e as deconvoluções necessárias foram feitas utilizando a função mista Gaussiana-Lorentziana. A porcentagem atômica de silício e carbono foi estimada por meio da Equação 6 (Chastain; King Jr, 1992).

$$C(x) = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum \frac{I_i}{S_i}} \quad (6)$$

Sendo I_x a área da banda atômica de um átomo x, S_x o fator de sensibilidade tabelado referente ao orbital ligante do elemento x, e $\sum \frac{I_i}{S_i}$ configura como a somatória da relação $\frac{I_x}{S_x}$ de acordo com os elementos analisados. Especificamente, neste trabalho, $\sum \frac{I_i}{S_i}$ foi $(ISi2p/SSi2p) + (IC1s/SC1s)$ (Chastain; King Jr, 1992).

4.5.10 Análise Elementar CHNS

A composição elementar de carbono e hidrogênio das cerâmicas foi determinada por análise elementar em analisador CHNS Perkin Elmer modelo 2400 Series II CHNS/O Analyzer, pertencente a Universidade Estadual de Londrina. Aproximadamente 0,04 g de cada amostra pulverizada foram pesados em cápsulas de estanho juntamente com 2,6 g de Thermolite®, utilizado como auxiliar de

combustão. As amostras foram submetidas à combustão a 900 °C em atmosfera de oxigênio, seguida de detecção por condutividade térmica. Utilizou-se cistina como padrão de calibração. Os teores de carbono e hidrogênio foram quantificados diretamente, enquanto o silício foi estimado por diferença de massa ($\text{Si}\% = 100\% - \text{C}\% - \text{H}\%$), uma vez que o equipamento não quantifica silício diretamente.

4.6 Caracterizações Eletroquímicas

4.6.1 Preparo do eletrodo de trabalho

Os eletrodos de trabalho foram produzidos a partir de cada cerâmica obtida a 1000, 1300 e 1500 °C (1, 3 e 5 h). Foram confeccionados eletrodos de pasta contendo 20 mg de cerâmica em pó e 4 mg de óleo mineral Nujol, resultando em 24 mg de pasta, correspondente à proporção 80:20 (m/m) cerâmica:Nujol, a qual foi fixada para cada pasta preparada. Os componentes foram misturados em placa de Petri, com o auxílio de uma espátula metálica para homogeneização. A pasta foi inserida dentro da cavidade (3 mm de diâmetro por 1 mm de profundidade) de um tubo de Teflon (7 mm de diâmetro por 7 cm de comprimento), contendo contato elétrico com a cavidade. A superfície da pasta foi compactada e polida, a fim de se obter uma superfície lisa e, posteriormente lavada com água ultrapura. O esquema do procedimento de construção do eletrodo cerâmico está ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Representação da confecção dos eletrodos de trabalho contendo o material cerâmico e Nujol, na proporção 80:20 (m/m) cerâmica:Nujol.



Fonte: A autora.

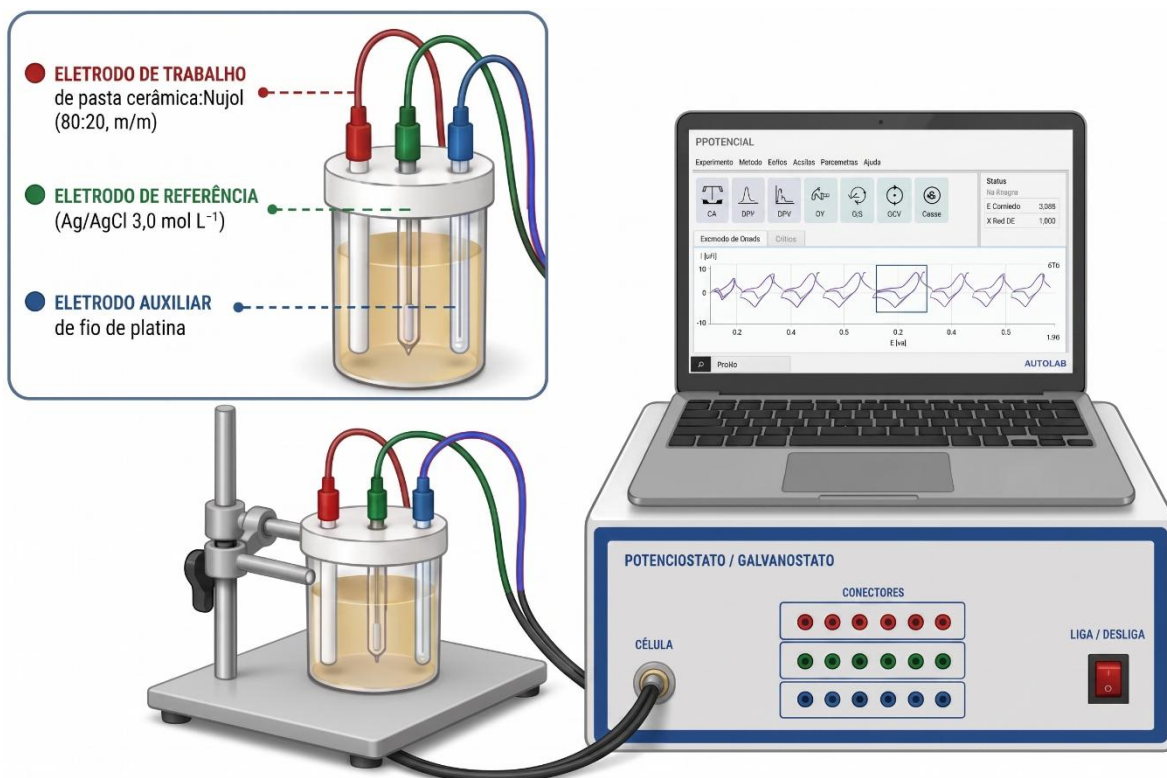
4.6.2 Procedimento eletroquímico

Todos os experimentos eletroquímicos foram conduzidos em potenciostato/galvanostato PalmSens (Palm Instruments BV), utilizando célula

eletroquímica convencional de 10 mL com sistema de três eletrodos: eletrodo de trabalho de pasta cerâmica:Nujol (80:20, m/m), eletrodo de referência (Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹) e eletrodo auxiliar de fio de platina. O eletrólito suporte empregado foi tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,00 (Salas-Reys, 2011; Milczarek, 2007). Os ensaios foram realizados no LEEM/UEL.

Inicialmente, o comportamento voltamétrico foi avaliado com K₄[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹ em KCl 1,0 mol L⁻¹ para todos os eletrodos (cerâmicos e ECV) por CV, na faixa de -0,2 a 0,6 V, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Em seguida, a área eletroativa (Ae) dos eletrodos foi determinada a partir de experimentos com K₄[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹ em KCl 1,0 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura, conforme descrito adiante. Posteriormente o comportamento voltamétrico do GUA (100 μmol L⁻¹) foi investigado por CV na faixa de -1,0 a 1,2 V (ECV) e de 0,1 a 1,2 V (sensores cerâmicos), como mostra a Figura 4.

Figura 4 – Representação dos experimentos envolvendo as medidas voltamétricas utilizando célula eletroquímica contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho de pasta cerâmica:Nujol (80:20, m/m), eletrodo de referência (Ag/AgCl 3,0 mol L⁻¹) e eletrodo auxiliar de fio de platina.



Fonte: A autora.

A área eletroativa (A_e) dos eletrodos foi calculada a partir de experimentos com $K_4[Fe(CN)_6]$ 1,0 mmol L⁻¹ em KCl 1,0 mol L⁻¹ (pH 7,00) em diferentes velocidades de varredura (10 a 150 mV s⁻¹). Após a obtenção dos voltamogramas, foram construídos gráficos de I_{pa} versus $v^{1/2}$ e o coeficiente angular das retas foi correlacionado com a equação de Randles-Ševčík, como mostra a Equação 7.

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A_e \cdot c \cdot D_0^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (7)$$

em que I_{pa} é a corrente de pico anódico (A), n o número de elétrons transferidos ($n = 1$ para $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$), A_e a área eletroativa (cm²), c a concentração (mol cm⁻³), D_0 o coeficiente de difusão ($D_0 = 7,60 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ para $K_4[Fe(CN)_6]$) e v a velocidade de varredura (V s⁻¹) (Bard; Faulkner, 2001; Silva et al., 2022).

O efeito do pH no processo de eletrooxidação do GUA foi avaliado no eletrodo cerâmico que apresentou melhor desempenho eletroquímico, utilizando CV. Os

experimentos foram conduzidos em GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão Britton–Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com valores de pH na faixa de 2,00 a 8,00. Em seguida, experimentos para avaliar o tipo e concentração do eletrólito suporte foram conduzidos por CV, sendo investigados os eletrólitos tampão Britton–Robinson, acetato de sódio/ácido acético e fosfato de sódio, todos na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As concentrações avaliadas foram 0,01; 0,1; 0,2 e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$.

A dependência do potencial eletroquímico (E) em função do pH do meio foi avaliada com base na relação termodinâmica entre o potencial do eletrodo e a concentração de íons hidrogênio, descrita pela Equação 8. Essa expressão deriva da equação de Nernst.

$$E = E^{\circ} + 2,303 \frac{mRT}{nF} - \log[H^{+}] \quad (8)$$

em que E é o potencial do eletrodo (V), E° o potencial padrão (V), m o número de prótons, n o número de elétrons transferidos, R a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura absoluta (K) e F a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

4.6.3 Investigação dos parâmetros da técnica de Voltametria de Onda Quadrada (SWV)

A otimização dos parâmetros instrumentais da SWV foi realizada no eletrodo cerâmico que apresentou melhor desempenho frente ao GUA. Os parâmetros investigados foram: (i) amplitude (a), na faixa de 20 a 100 mV; (ii) frequência (f), na faixa de 10 a 40 Hz; e (iii) incremento de potencial (ΔE), na faixa de 3 a 12 mV. Cada parâmetro foi otimizado individualmente, mantendo-se os demais fixos. O eletrólito suporte foi tampão Britton–Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0, contendo GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4. 6.4 Estudos de repetibilidade das medidas voltamétricas

O estudo de repetibilidade foi conduzido a partir de um único eletrodo cerâmico submetido a 60 voltamogramas consecutivos por SWV, nas condições otimizadas, em solução contendo GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,00. As respostas foram monitoradas pela variação da corrente de pico ao longo das medidas.

4. 6.5 Estudos de reprodutibilidade do preparo do eletrodo cerâmico

A reprodutibilidade do preparo do eletrodo cerâmico foi avaliada com 8 (oito) eletrodos de pasta preparados de forma independente, seguindo rigorosamente o mesmo procedimento experimental descrito na Seção 4.6. As respostas voltamétricas obtidas por SWV, nas condições otimizadas, foram comparadas pelos valores de corrente de pico anódico.

4. 6.6 Determinação das figuras de mérito para o método proposto

A curva analítica foi construída por SWV nas condições previamente otimizadas, utilizando soluções de GUA na faixa de 10 a 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão Britton–Robinson (BR) 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0), preparadas em triplicata. A relação entre a corrente de pico (I) e a concentração de GUA foi obtida por regressão linear, descrita pela Equação 9:

$$I = b \cdot [\text{GUA}] + a \quad (9)$$

em que I corresponde à corrente de pico (A), $[\text{GUA}]$ à concentração do analito (mol L^{-1}), b ao coeficiente angular (sensibilidade do método) e a ao intercepto da reta.

O coeficiente angular (b) foi determinado a partir da regressão linear dos dados experimentais, representando a variação da corrente em função da concentração do analito ($\Delta I/\Delta C$). O desvio padrão do intercepto (s) foi obtido a partir da análise estatística da regressão linear.

Os limites de detecção (LD) (Equação 10) e de quantificação (LQ) (Equação 11) foram calculados com base na razão entre o desvio padrão do intercepto e o coeficiente angular da curva analítica, conforme recomendado pela IUPAC (1994):

$$LD = \frac{3s}{b} \quad (10)$$

$$LQ = \frac{10s}{b} \quad (11)$$

em que s corresponde ao desvio padrão do intercepto da regressão linear e b ao coeficiente angular da curva analítica.

4. 6.7 Estudos de precisão intra e interdia

A precisão do método proposto foi avaliada por estudos intra e interdia, empregando SWV. Para o estudo intradia, foram realizadas três medidas em triplicata no mesmo dia para três concentrações de GUA: 25, 50 e 85 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O estudo interdia foi conduzido em três dias consecutivos com o mesmo procedimento analítico. A precisão foi expressa em RSD%, calculado para cada concentração, conforme IUPAC (1994), EURACHEM (2014) e ANVISA (2017).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Polímero precursor

5.1.1 Características gerais

O polímero precursor obtido por reação de hidrossililação entre DFS e DVB apresentou cor amarela e aparência maciça como pode ser visualizado na Figura 5.

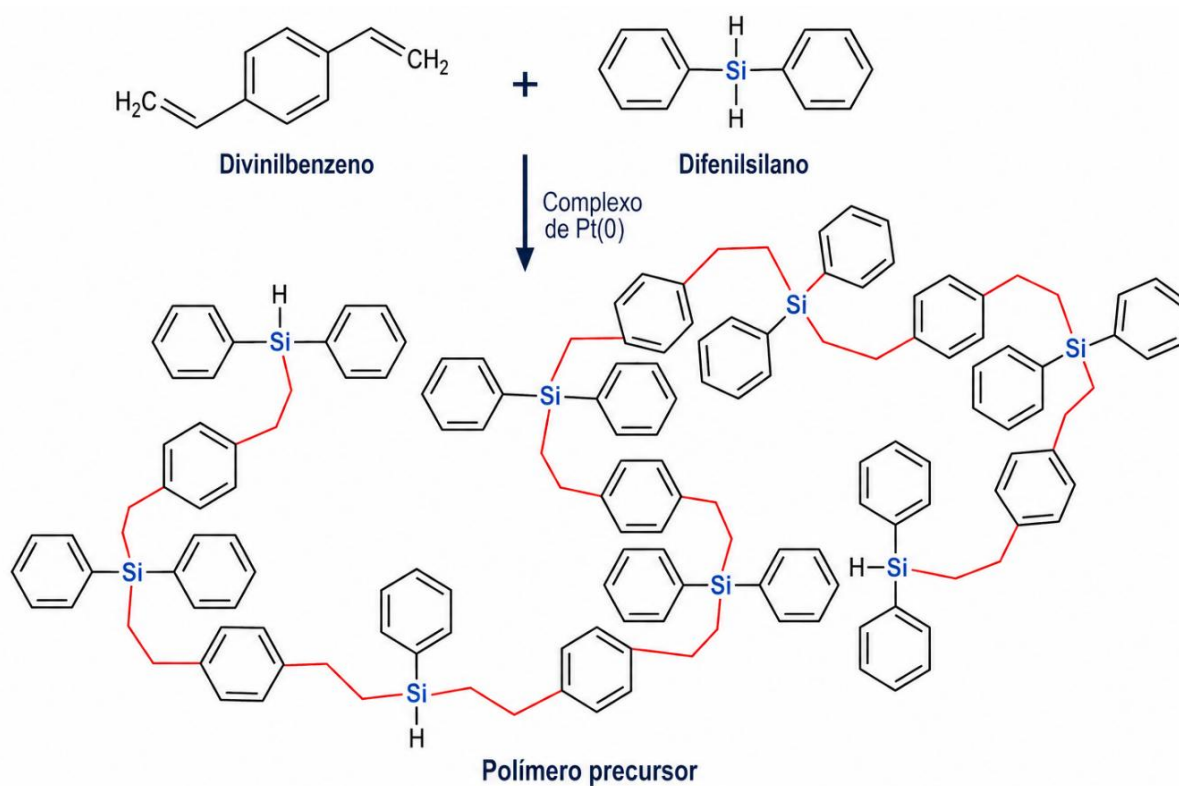
Figura 5 – Fotografia do polímero precursor obtido por reação de hidrossililação entre DFS e DVB utilizando complexo de platina(0) como catalisador.



Fonte: A autora.

A estrutura composta por funções hidretos em grupos Si—H e anéis aromáticos, com alta densidade de anéis aromáticos idealizada do polímero precursor é apresentada na Figura 6. No processo de hidrossililação, conforme o mecanismo de Chalk–Harrod modificado (Figura 1), o alceno coordena-se inicialmente ao centro metálico de platina(0), seguido pela adição oxidativa da ligação Si—H ao metal. A inserção do alceno na ligação M—Si gera um intermediário alquil-silil-metal, o qual sofre eliminação redutiva, resultando na formação da ligação Si—C e na regeneração do catalisador. Dessa forma, o átomo de silício se adiciona a um carbono da ligação dupla do DVB e o hidrogênio da ligação Si—H ao outro carbono, proporcionando um precursor rico em carbono (Chalk; Harrod, 1965; Speier, 1979; Chaudhary et al., 2022).

Figura 6 – Representação esquemática da estrutura molecular idealizada do polímero precursor obtido por reação de hidrossililação entre DFS e DVB usando complexo de platina(0) como catalisador.

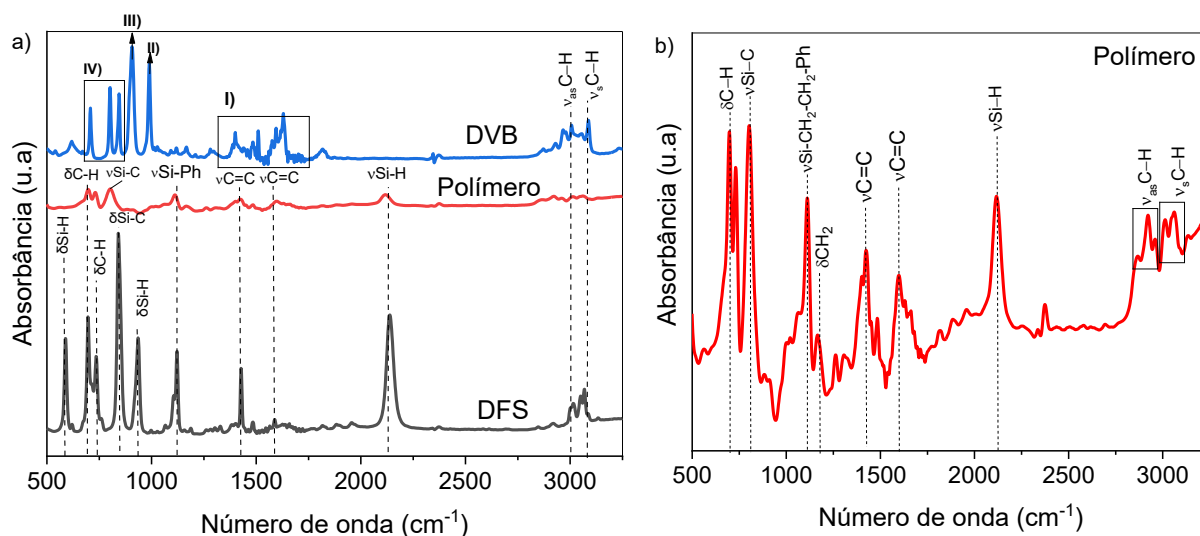


Fonte: A autora.

5.1.2 FT-IR

Esta técnica foi utilizada para verificar a efetividade da reação de hidrossililação na formação do polímero precursor. Os espectros FT-IR dos reagentes DFS e DVB, assim como do polímero precursor são apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Espectros FT-IR dos reagentes DFS e DVB (a) e do polímero precursor (b).



Fonte: A autora.

O espectro de FT-IR do DFS revelou bandas características associadas à sua estrutura organossilânica e aromática. As bandas em ~ 3018 e 3074 cm^{-1} são atribuídas aos modos $\nu(\text{C-H})$ de carbonos sp^2 presentes nos anéis aromáticos. A banda mais intensa do espectro, em $\sim 843 \text{ cm}^{-1}$, é atribuída ao modo $\delta(\text{Si-C})$ da ligação silício-carbono. Os modos $\gamma(\text{C-H})$ dos anéis aromáticos são observados em ~ 695 e 737 cm^{-1} . As ligações reativas Si-H do DFS são evidenciadas pela banda intensa $\nu(\text{Si-H})$ em $\sim 2138 \text{ cm}^{-1}$ e pelo modo $\delta(\text{Si-H})$ em $\sim 592 \text{ cm}^{-1}$, além de uma banda de menor intensidade em $\sim 934 \text{ cm}^{-1}$, também atribuída a modos vibracionais envolvendo Si-H. A banda em $\sim 1121 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo $\nu(\text{Si-C})$ associado especificamente aos grupos Si-Ph. As bandas em ~ 1426 e 1585 cm^{-1} correspondem às vibrações do esqueleto aromático, atribuídas principalmente ao modo $\nu(\text{C=C})$ dos anéis benzênicos (Boo, 2011; Liu, 2021; Dibandjo et al., 2012; Greenough et al., 2021; Duan et al., 2019; Li et al., 2008).

Para o DVB, os padrões vibracionais foram classificados como: (I) vibrações do anel aromático (C_6H_4); (II) modos $\delta(\text{Csp}^3\text{-H})$; (III) modos $\delta(\text{Csp}^2\text{-H})$; e (IV) modos $\nu(\text{C-H})$ aromáticos, com bandas também observadas na região de $3018\text{--}3074 \text{ cm}^{-1}$. A multiplicidade de bandas associadas ao DVB está relacionada à presença de isômeros meta e para deste reagente (Colthup et al., 1990; Gadwdzik; Osypiuk, 2001).

O espectro do polímero confirma a formação da rede polimérica via reação de hidrossililação. A evidência principal é o aparecimento da banda em $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$,

atribuída ao modo $\nu(\text{Si}-\text{C})$ associado à formação da ligação $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$. Observa-se o fortalecimento da banda em $\sim 843 \text{ cm}^{-1}$, que passa a refletir predominantemente o caráter $\nu(\text{Si}-\text{C})$ após o consumo das ligações $\text{Si}-\text{H}$ e a incorporação das unidades vinilbenzênicas. Outro aspecto importante é a redução pronunciada da intensidade das bandas $\nu(\text{Si}-\text{H})$ ($\sim 2138 \text{ cm}^{-1}$) e $\delta(\text{Si}-\text{H})$ ($\sim 592 \text{ cm}^{-1}$), evidenciando o consumo dessas ligações durante a reação e confirmando a ocorrência da hidrossililação. Esse comportamento é consistente com a formação de uma rede tridimensional baseada em ligações $\text{Si}-\text{C}$, resultante da adição dos grupos $\text{Si}-\text{H}$ às duplas ligações do DVB (Kar, 2024; Boo, 2011).

A comprovação quantitativa da reação de hidrossililação foi feita por meio da comparação entre a razão da intensidade relativa do $\nu\text{Si}-\text{H}$ em relação ao $\nu\text{Si}-\text{Ph}$, nos espectros do DFS e polímero precursor (Tabela 2), sendo a banda $\nu\text{Si}-\text{Ph}$ completamente inativa para esta reação (Liu, 2022; Costa et al., 2023).

Tabela 2 – Valores de intensidades relativas referentes aos $\nu\text{Si}-\text{H}$ e $\nu\text{Si}-\text{Ph}$, razão entre $\nu\text{Si}-\text{H}$ e $\nu\text{Si}-\text{Ph}$ e porcentagens de ligações $\text{Si}-\text{H}$ disponíveis para DFS e polímero precursor.

Material	Intensidade relativa $\nu\text{Si}-\text{H}$	Intensidade relativa $\nu\text{Si}-\text{Ph}$	$\nu\text{Si}-\text{H}/\nu\text{Si}-\text{Ph}$	% de ligações $\text{Si}-\text{H}$ disponíveis
DFS	0,56	0,39	1,4	100
Polímero precursor	0,020	0,050	0,48	34

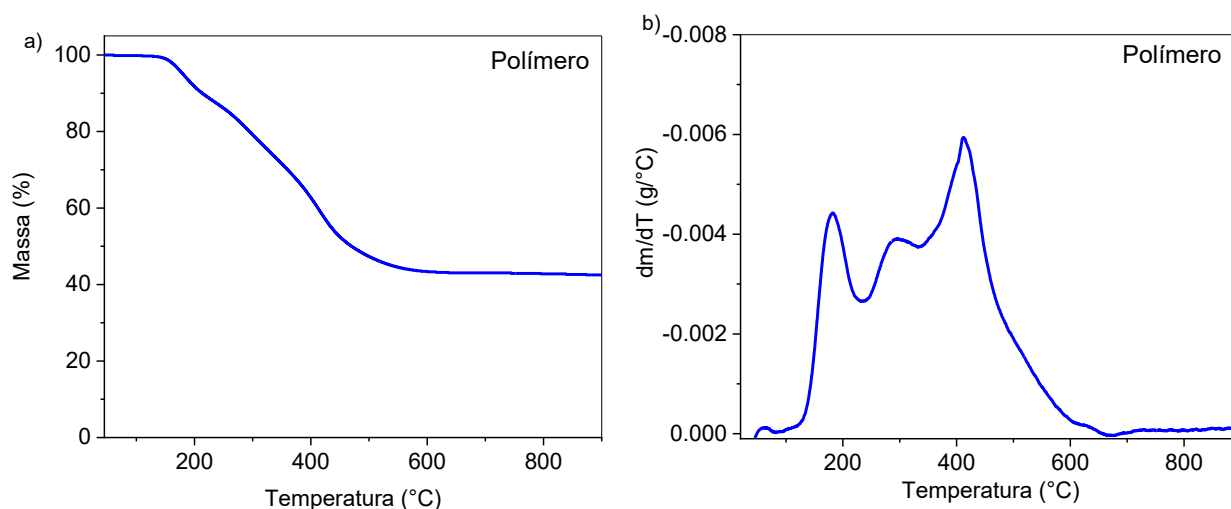
Fonte: A autora.

Antes da reação, DFS possui 100% de ligações $\text{Si}-\text{H}$ disponíveis. Após a reação e períodos de cura e pós-cura, o polímero precursor apresentou 34% de ligações $\text{Si}-\text{H}$ disponíveis, comprovando a ocorrência da reação de polimerização por hidrossililação e formação do polímero precursor rico em carbono.

5.1.3 TGA

A análise termogravimétrica foi realizada para observar o comportamento de degradação térmica do polímero precursor, como ilustrado na Figura 8. O T_{90} foi observado em 210°C , com 42% de massa residual a 900°C . Os valores não elevados de estabilidade térmica e massa residual são justificados pela pronunciada fração orgânica e caráter bidimensional da rede polimérica (Wang et al., 2020; Chen; Zhou, 2015).

Figura 8 – Curvas TGA (a) e DTG (b) do polímero precursor obtido por reação de hidrossililação entre DFS e DVB.



Fonte: A autora.

Foram observados cinco eventos de degradação térmica (Figura 8b) com $T_{\max}$ (temperatura com velocidade máxima de degradação) em ~60, 180, 290, 410 e 650 °C. O primeiro e segundo eventos estão respectivamente relacionados à evaporação de água adsorvida e substâncias não ligadas à rede polimérica. O terceiro evento em ~290 °C está associado a reações de de-hidrogenação, devido à liberação de H_2 de grupos Si—H residuais. O quarto evento mais pronunciado com $T_{\max}$ em 410 °C se refere à degradação de grupos orgânicos da rede polimérica, principalmente CH_2 . O último evento, menos pronunciado em ~650 °C, caracteriza a degradação parcial de anéis aromáticos e transição orgânica-inorgânica, típica do processo de mineralização, resultando na formação de material constituído por ligações Si—C (Chen; Zhou, 2015; Wang et al., 2020).

5.1.4 Experimentos de intumescimento

Os ensaios de intumescimento permitem avaliar a capacidade absorviva dos materiais, sendo que aquele que incha/intumescce implica em menor compactação de estruturas. Outra interpretação que pode ser obtida a partir destes experimentos é sobre o caráter polar ou apolar dos materiais (Leite, 2013; Mitula et al., 2022; Ying et al., 2016). Neste trabalho, os solventes utilizados foram água, etanol anidro, hexano e tolueno. A porcentagem de intumescimento (PI), cujo valor permitiu estimar o caráter polar ou apolar do polímero precursor, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de PI para o polímero precursor após experimentos de intumescimento utilizando os solventes etanol anidro, hexano, tolueno e água.

Material	PI (%)			
	Solventes			
Polímero precursor	Etanol anidro	Hexano	Tolueno	Água
	-16 ± 6	-43 ± 4	$9,5 \pm 2$	$2,5 \pm 0,4$

*Valor médio $\pm$ desvio padrão para triplicata de intumescimento de cada amostra.

Fonte: A autora.

Os resultados apresentados na Tabela 3 evidenciaram que o maior valor de intumescimento foi observado para o tolueno ($9,5 \pm 2\%$), indicando elevada afinidade desse solvente com a estrutura do polímero precursor, sugerindo o caráter predominantemente apolar da rede formada. Essa interação pode ser atribuída principalmente às forças de van der Waals e às interações π – π estabelecidas entre os anéis aromáticos presentes tanto na estrutura do polímero quanto na molécula de tolueno (Atkins; Jones, 2018).

Por outro lado, o etanol anidro apresentou baixo valor de intumescimento ($16,6 \pm 6\%$), compatível com a baixa polaridade do polímero precursor. No caso da água, o baixo valor positivo de PI ($2,5 \pm 0,4\%$) pode estar relacionado à interação entre os átomos de hidrogênio da molécula de água e o caráter δ^- das ligações residuais Si–H expostas na superfície do polímero, além da incompatibilidade entre a natureza polar da água e a estrutura apolar da rede polimérica. Enquanto o hexano resultou em valores negativos pronunciados de PI ($-43,4 \pm 4\%$), indicando perda significativa de massa após o ensaio. Esse comportamento sugere a extração de frações solúveis ou a ocorrência de interações desfavoráveis entre o solvente e a rede polimérica, ao invés de um processo efetivo de intumescimento (Hansen, 2007; Tsumura; Iwahara, 2000; Lee; Park; Whitesides, 2003; Mark, 2004).

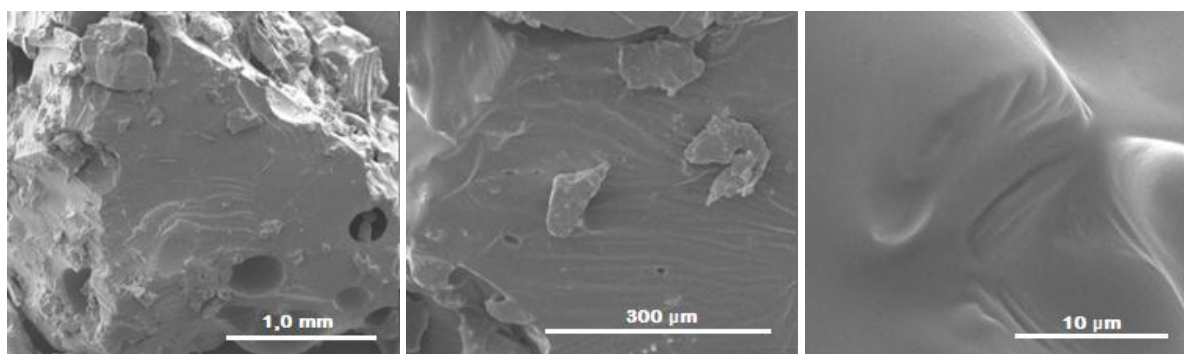
A solubilidade e o comportamento de intumescimento de polycarbossilanos dependem fortemente da natureza dos grupos laterais e da polaridade do solvente. De modo geral, a presença de grupos orgânicos aromáticos e ligações Si–C confere caráter apolar à estrutura polimérica, favorecendo a interação com solventes orgânicos de baixa constante dielétrica. Embora o hexano apresente constante dielétrica inferior à do tolueno (1,88 e 2,38 a 25 °C, respectivamente), sua estrutura alifática limita a ocorrência de interações específicas com a rede polimérica aromática, o que pode justificar a ausência de intumescimento observada (Hansen, 2007; Colombo et al., 2010; Lee; Park; Whitesides, 2003; Tsumura; Iwahara, 1999).

Assim, o ganho de massa observado em tolueno corrobora o caráter apolar e aromático do polímero precursor sintetizado. Em contrapartida, a ausência de intumescimento em hexano, acompanhada de perda de massa, indica que o comportamento de intumescimento em redes poliméricas reticuladas complexas não depende exclusivamente da polaridade do solvente, mas também da arquitetura da rede, do grau de reticulação química e da presença de interações físicas, como forças hidrofóbicas, interações π - π e restrições estéricas impostas pela reticulação tridimensional (Lee; Park; Whitesides, 2003; Tsumura; Iwahara, 1999).

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da superfície de fratura do polímero precursor está apresentada nas imagens de SEM da Figura 9.

Figura 9 – Imagens de SEM da superfície de fratura do polímero precursor.



Fonte: A autora.

Figura 9 evidencia que a superfície do polímero precursor apresenta morfologia predominantemente lisa e homogênea, com presença limitada de aglomerados e poucos espaços vazios, produzidos pela difusão de substâncias voláteis e pela exotermicidade da reação de hidrossililação. De acordo com a literatura, precursores poliméricos sintetizados por hidrossililação tendem a apresentar superfícies mais compactas e homogêneas em razão do elevado grau de reticulação promovido pela formação de ligações Si-C estáveis e pela construção de uma rede tridimensional, o que reduz a mobilidade das cadeias poliméricas e a ocorrência de defeitos estruturais visíveis na superfície (Chalk; Harrod, 1965; Speier, 1979; Launer; Arkles, 1987; Colombo et al., 2010; Ackley et al., 2023).

Esse comportamento é fundamental para garantir estabilidade dimensional e rendimento cerâmico adequado durante as etapas subsequentes de pirólise. A

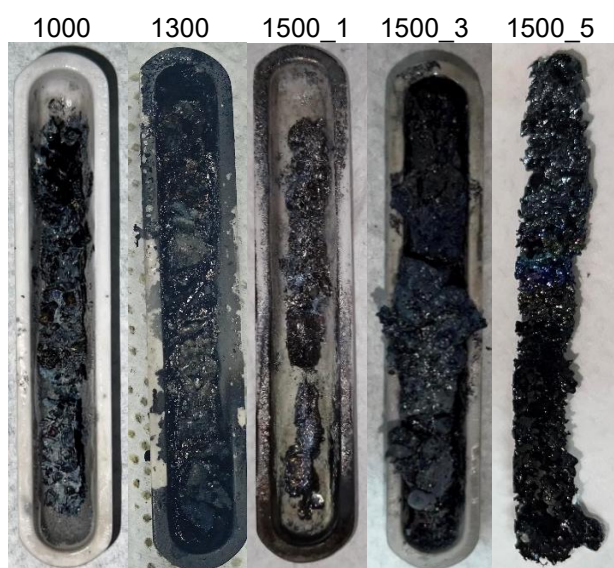
morfologia exibida pelas imagens é, portanto, condizente com o esperado para sistemas reticulados por hidrossililação, sendo a homogeneidade superficial observada um indicativo da eficiência do processo de reticulação para o sistema DFS/DVB estudado.

5.2 Materiais cerâmicos C—SiC

5.2.1 Características gerais das cerâmicas

Os materiais cerâmicos preparados após o processo de pirólise nas diferentes temperaturas são apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Fotografias dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.



Fonte: A autora

Todos os materiais apresentaram cor preta, característica da fase de C_{livre} formada após o processo de degradação térmica de polycarbossilano em atmosfera inerte. Em temperaturas maiores também foi observada cor prata em algumas regiões. No material 1500_5, a furta-cor foi característica, evidenciando o fenômeno de iridescência neste material (Born; Wolf, 2013; Winhard et al., 2024).

Após o processo de tratamento térmico foi calculado o rendimento cerâmico experimental, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Porcentagem de produto cerâmico (%), massa inicial do polímero precursor e massa final das cerâmicas obtidas após pirólise dos materiais 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5, obtidos a partir do tratamento térmico em atmosfera de argônio.

Material	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Produto cerâmico (%)
1000	5,4	1,1	21
1300	5,3	1,2	22
1500_1	3,8	0,78	21
1500_3	5,4	1,1	19
1500_5	3,8	0,83	22

Fonte: A autora.

Os valores variaram entre 19% (1500_3) e 22% (1300), demonstrando que, independentemente da temperatura ou do tempo de patamar isotérmico empregado, a fração de massa retida foi relativamente baixa e bastante similar entre todos os materiais. O material tratado a 1300 °C apresentou a maior perda de massa, temperatura na qual a formação da fase β -SiC é termodinamicamente mais favorável, o que pode estar associado a uma reorganização estrutural mais intensa e à maior liberação de subprodutos voláteis nessa etapa da conversão polímero–cerâmica. Adicionalmente, conforme observado na Figura 10, parte do material pirolisado a 1300 °C pode ter sido projetado para fora do cadinho durante o tratamento térmico, contribuindo para a maior perda de massa registrada nessa amostra. Ainda assim, a proximidade entre os valores de porcentagem de produto cerâmico sugere que a maior parte das perdas de massa ocorre em estágios iniciais da pirólise, associados à eliminação de grupos orgânicos laterais e à liberação de subprodutos voláteis (Greil, 2000; Mera et al., 2015).

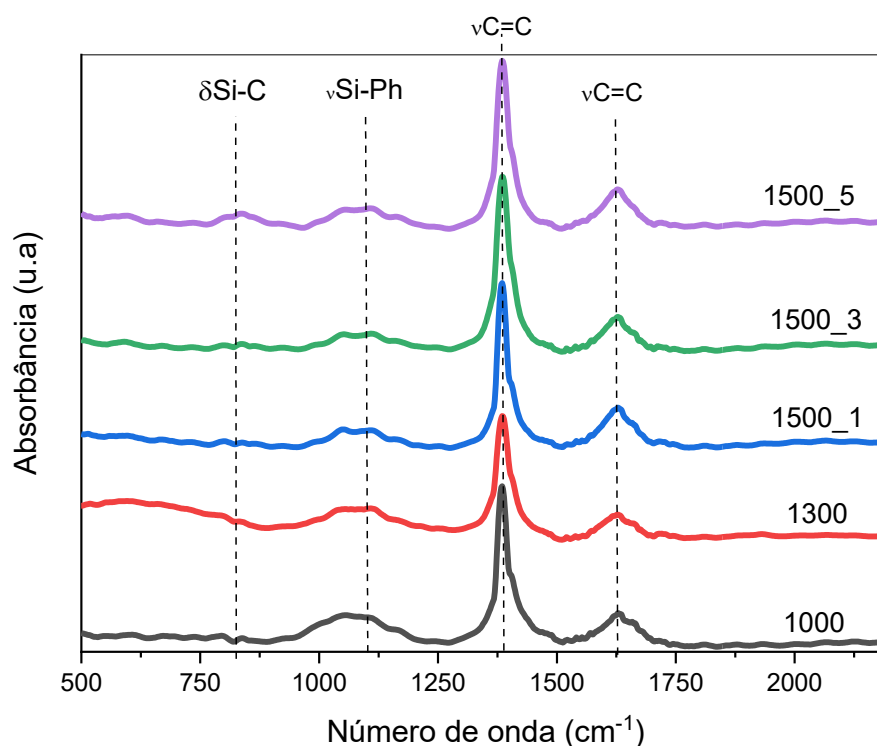
A ausência de uma tendência clara entre a porcentagem de produto cerâmico e as condições de pirólise indica que, nas temperaturas estudadas, o processo de conversão já se encontra em estágio avançado mesmo a 1000 °C, e que o aumento de temperatura ou do tempo de patamar não provoca perdas de massa expressivas adicionais. Esse comportamento é consistente com o caráter termicamente estável das ligações Si–C formadas nas etapas iniciais da pirólise, que conferem rigidez estrutural à rede cerâmica e limitam a volatilização de espécies em temperaturas superiores (Li et al., 2008; Chowdhury et al., 2020).

5.2.2 Caracterização estrutural

5.2.2.1 FT-IR

Os espectros FT-IR entre 750 e 2400 cm^{-1} dos materiais cerâmicos estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Espectros FT-IR dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.



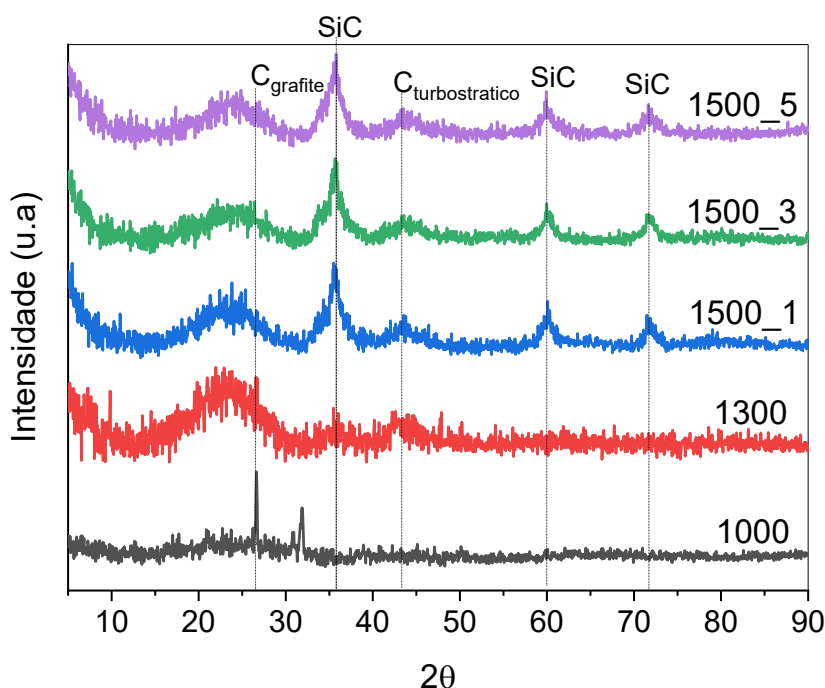
Fonte: A autora.

Todas as cerâmicas revelaram perfis espectrais similares. A banda em $\sim 822 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo $\nu(\text{Si}-\text{C})$, sendo sua presença indicativa da formação de ligações $\text{Si}-\text{C}$ nas matrizes cerâmicas. A banda em $\sim 1098 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao modo $\nu(\text{Si}-\text{C})$ associado aos grupos $\text{Si}-\text{Ph}$ remanescentes da rede polimérica não completamente decompostos durante a pirólise. As bandas em ~ 1388 e $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos modos $\nu(\text{C}=\text{C})$ de domínios carbonáceos aromáticos, evidenciando a presença da fase de C_{livre} nas matrizes cerâmicas. (Boo, 2011; Launer; Arkles, 1987; Liu, 2022).

5.2.2.2 XRD

A técnica de difração de raios X foi selecionada para avaliar o perfil de cristalinidade e formação de fases nas cerâmicas C-SiC, conforme difratogramas exibidos na Figura 12.

Figura 12 – XRD dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.



Fonte: A autora.

Em 1000 °C, observa-se um pico intenso em 26,5° (2θ), atribuído ao plano (002) do carbono turbostrático (JCPDS 01-075-1621), indicando a formação de domínios carbonáceos com organização estrutural incipiente. O sinal de menor intensidade observado em aproximadamente 32° (2θ) não pode ser associado a nenhuma fase cristalina identificável — nem ao carbono grafítico, cujos planos de reflexão característicos (100) e (101) ocorrem em ~42° e ~44° (2θ), nem ao $\beta\text{-SiC}$ — sendo atribuído a ruído de fundo do difratograma. A ausência de picos em ~35,5° e ~60° (2θ), característicos da fase $\beta\text{-SiC}$, confirma que, nessa temperatura, o material permanece predominantemente amorfo, sem evidências da formação de SiC cristalino.

O material obtido a 1300 °C apresentou um halo entre 15 e 30° (2θ), atribuído à fração não cristalina da matriz cerâmica contendo ligações Si-C, e dois sinais de

baixa intensidade em $35,5^\circ$ e $44,5^\circ$ (2θ) referentes aos planos (111) e (200) da fase β -SiC (JCPDS 29-1129) e carbono turbostrático, respectivamente, indicando o início da cristalização da fase β -SiC nessa temperatura (Kang; Yang, 1998; Pradeep, 2024).

Em 1500°C , além do halo e da fase de carbono turbostrático, a matriz cerâmica revelou sinal em $35,5^\circ$ (2θ) mais definido e intenso, juntamente com o aparecimento de outros dois picos em 60° e 72° (2θ), atribuídos aos planos (220) e (311) da fase β -SiC (JCPDS 29-1129), confirmando o avanço da cristalização desta fase com o aumento da temperatura. Os difratogramas dos materiais obtidos a 1500°C nas diferentes isotermas não apresentaram alterações pronunciadas entre si. No entanto, essa temperatura promoveu maior cristalização em relação às amostras tratadas a temperaturas inferiores, principalmente com relação à fase β -SiC. Os tamanhos médios de cristalitos estimados para a fase β -SiC utilizando a equação de Scherrer (Equação 3) e difração em $35,5^\circ$ (2θ) para as cerâmicas 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 foram $4,87 \pm 0,2$; $5,47 \pm 0,2$; $5,52 \pm 0,2$ e $5,64 \pm 0,3$ nm, respectivamente, confirmando a semelhança de cristalinidade para as amostras obtidas a 1500°C e tamanho de cristalito superior em relação àquela preparada a 1300°C (Monshi et al., 2012).

A fase β -SiC, de estrutura cúbica, é caracterizada pela coordenação tetraédrica dos átomos de silício e carbono, formando uma rede tridimensional de ligações covalentes Si-C com alta mobilidade de elétrons. Esta fase é termodinamicamente estável até aproximadamente 1700°C , acima da qual ocorre a transformação polimórfica para a fase α -SiC, de estrutura hexagonal (Chen et al., 2019; Ulrich et al., 1997; Pereira et al., 2020).

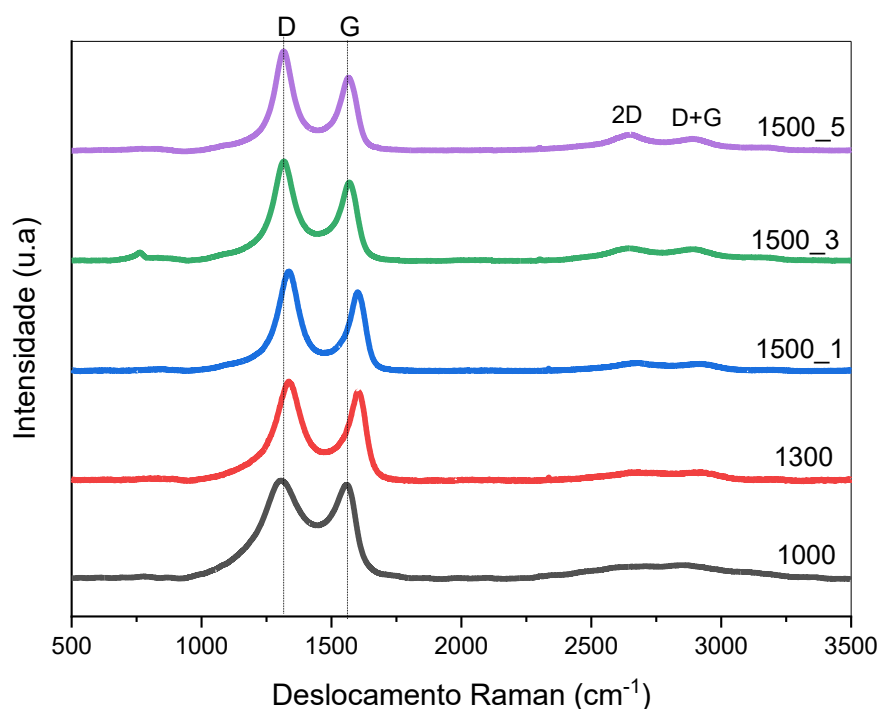
5.2.2.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros Raman das cerâmicas C-SiC estão apresentados na Figura 13. Em todos os espectros são observadas as bandas D e G, em ~ 1350 e $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, características da fase de C_{livre} presente nas matrizes cerâmicas. A predominância da intensidade da banda D sobre a banda G em todas as amostras, indica que a fase C_{livre} possui natureza predominantemente desordenada, com domínios de carbono de dimensões reduzidas e elevada heterogeneidade estrutural (Ferrari; Robertson, 2000; Yuan et al., 2025).

A banda D é atribuída ao modo vibracional de respiração de anéis aromáticos com simetria A_{1g} . Esse modo é proibido por simetria em arranjos grafíticos perfeitos,

tornando-se ativo apenas na presença de desordem estrutural ou bordas de domínio. A banda G está relacionada ao estiramento no plano de pares de Csp^2 , com simetria E_{2g} , sendo característica de carbono grafítico ou de domínios sp^2 organizados. As bandas de segunda ordem observadas em ~ 2650 e $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ correspondem, respectivamente, ao sobretom 2D e à combinação D+G. A banda 2D é tipicamente associada a domínios com menor densidade de defeitos e maior organização estrutural dos clusters sp^2 , enquanto a banda D+G é induzida pela desordem estrutural (Ferrari; Robertson, 2000; Li et al., 2023; Colombo et al., 2010).

Figura 13 – Espectros Raman dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.



Fonte: A autora.

É possível observar que com o aumento da temperatura, o vale entre as bandas D e G aumenta, proporcionando melhor distinção entre si, assim como a banda 2D se torna mais evidente. Estas bandas são características da fase C_{livre} formada nas matrizes cerâmicas, cujo comportamento e evolução é relevante para a compreensão da correlação estrutura-propriedade destes materiais.

A natureza da fase C_{livre} nas cerâmicas C–SiC obtidas neste trabalho enquadra-se no Estágio 2 do modelo proposto por Ferrari e Robertson (2000),

indicando que esta fase carbonácea se encontra em um estado intermediário de organização, entre carbono amorfo e formas parcialmente gráficas. Nessa condição, observa-se a coexistência de átomos de carbono com hibridações sp^3 e sp^2 , com predominância desta última, embora distribuída em domínios predominantemente desordenados.

Para contextualizar esse comportamento, é pertinente descrever os dois primeiros estágios do modelo proposto por Ferrari e Robertson (2000). No Estágio 1, ocorre a transição de grafite altamente ordenado (monocristal) para grafite nanocristalino. No grafite monocristalino observa-se apenas a banda G no espectro Raman em 1580 cm^{-1} , pois a estrutura é altamente ordenada. À medida que surgem defeitos na rede cristalina, passa a ser detectada também a banda D, associada à desordem. Nesse estágio, o aumento da razão ID/IG reflete diretamente o crescimento da densidade de defeitos e a fragmentação dos domínios gráficos (Ferrari; Robertson, 2000; Yuan et al., 2025). Com o aumento na quantidade de defeitos, ocorre uma transformação gradual da estrutura sp^2 para sp^3 , indicando uma evolução para um material mais amorfo. Durante esse processo, a banda G desloca-se de 1580 cm^{-1} para cerca de 1600 cm^{-1} , devido à ativação de novos modos vibracionais possibilitados pela relaxação das regras de seleção causada pela introdução de defeitos estruturais.

No Estágio 2, característico de cerâmicas derivadas de precursores poliméricos, o C_{livre} inicialmente desordenado passa a se reorganizar estruturalmente. Nesse contexto, o aumento de ID/IG não está mais relacionado ao acréscimo de desordem, como ocorre no Estágio 1, mas sim à formação progressiva de novos domínios aromáticos sp^2 na fase desordenada de C_{livre} . Em outras palavras, no Estágio 2, maior ID/IG significa maior presença de anéis aromáticos reorganizados diante da heterogeneidade e do tamanho reduzido desses domínios (Ferrari; Robertson, 2000; Yuan et al., 2025; Kar, 2024). Uma vez que a estrutura atinge um estado amorfo com elevado grau de desorganização, o sistema começa a desenvolver regiões com maior organização local. Esse processo de reorganização é também indicado pelo deslocamento progressivo da banda G para menores números de onda (de aproximadamente 1600 cm^{-1} para 1510 cm^{-1}), associado ao relaxamento dos modos vibracionais nas novas estruturas sp^2 formadas.

A Tabela 5 apresenta as posições das bandas G e 2D, larguras à meia altura das bandas D, G e 2D (W_D , W_G e W_{2D}), razão entre as intensidades das bandas D e

G (I_D/I_G) e 2D e G (I_{2D}/I_G), assim como tamanho médio lateral de domínio de carbono na direção dos planos de grafite (L_α). Os dados foram extraídos dos espectros Raman após ajuste matemático para as bandas D e G de cada amostra utilizando a função Gaussiana. Os espectros ajustados estão apresentados no Anexo I.

Tabela 5 – Valores de posição das bandas G e 2D, larguras à meia altura das bandas D, G e 2D (W_D , W_G e W_{2D}), razão das intensidades das bandas I_D/I_G e I_{2D}/I_G e tamanho médio lateral de domínio de carbono (L_α), extraídos dos espectros médios após deconvolução por Gaussiana dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.

Material	G (cm^{-1})	2D (cm^{-1})	W_D (cm^{-1})	W_G (cm^{-1})	W_{2D} (cm^{-1})	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	L_α (nm)
1000	1561	2668	126	71	540	1,19	0,12	1,39
1300	1604	2696	99	75	314	1,12	0,10	1,34
1500_1	1609	2674	85	70	250	1,24	0,12	1,41
1500_3	1569	2639	83	74	216	1,20	0,16	1,39
1500_5	1566	2642	79	76	174	1,35	0,21	1,48

*Valores referentes ao espectro médio de 5 pontos de cada amostra.

Fonte: A autora.

Os dados da Tabela 5 mostram que a posição da banda G apresentou variação não monotônica em função das condições de tratamento térmico, com aumento de 1561 cm^{-1} (1000 °C) para 1609 cm^{-1} (1500_1), seguido de redução para 1566 cm^{-1} na amostra 1500_5. Ressalta-se que a interpretação desse parâmetro isoladamente é limitada pela ausência de desvio padrão associado aos valores médios obtidos. Os parâmetros que confirmam a reorganização estrutural progressiva da fase C_{livre} são a razão I_{2D}/I_G , a intensidade relativa da banda 2D (I_{2D}/I_G) e o tamanho de domínio L_α , os quais apresentaram tendência crescente com o aumento do tempo de isoterma a 1500 °C. Consistente com o Estágio 2, o aumento de I_D/I_G , que atinge 1,35 na amostra 1500_5, reflete a formação de novos domínios aromáticos organizados (Ferrari; Robertson, 2000; Yuan et al., 2025; Kar, 2024).

O surgimento e o progressivo aumento da intensidade da banda 2D nas amostras tratadas a 1500 °C, acompanhado pelo maior valor de I_{2D}/I_G na amostra 1500_5, são indicativos adicionais de reorganização grafítica com formação de clusters sp^2 mais ordenados à medida que o tempo de isoterma aumenta (Ma, Wang e Chen, 2010; Antunes et al., 2006; Li et al., 2023). Os valores de L_α estimados pela equação de Ferrari e Robertson (2000) para o estágio 2 variaram entre 1,34 e 1,48

nm, sendo compatíveis com esse estágio da evolução estrutural do carbono. A tendência de aumento de $L\alpha$ com o crescimento da razão I_D/I_G sugere reorganização progressiva dos domínios C_{sp^2} com o aumento do tempo de isoterma, atingindo o maior valor de $L\alpha$ na amostra 1500_5 (Kar, 2024; Yuan et al., 2025).

Ressalta-se que as técnicas de DRX e Raman são sensíveis a ordens estruturais em escalas distintas, razão pela qual ambas são complementares e suas informações não devem ser comparadas diretamente (Antunes et al., 2006; Ma, Wang e Chen, 2010; Li et al., 2023). Enquanto o DRX evidencia a cristalização do β -SiC a partir de 1300 °C e detecta a fase de carbono turbostrático como pico largo em todas as amostras, inclusive a 1000 °C, o Raman fornece informações sobre a organização local dos domínios sp^2 da fase C_{livre} em escala nanométrica, independentemente da presença de cristalização macroscópica.

O conjunto de resultados evidencia que o aumento da temperatura de pirólise e, especialmente, o prolongamento do tempo de isoterma a 1500 °C promoveram reorganização estrutural progressiva da fase C_{livre} , consistente com a cristalização mais efetiva da fase β -SiC evidenciada pelos dados de DRX. Dentre os materiais obtidos, a cerâmica 1500_5 apresentou as características estruturais da fase C_{livre} mais favoráveis à investigação do comportamento eletroquímico, com o maior valor de I_D/I_G (1,35), maior I_{2D}/I_G (0,21) e maior $L\alpha$ (1,48 nm), indicadores do maior grau de reorganização local dos domínios sp^2 , conforme interpretado no contexto do Estágio 2, entre as amostras investigadas (Ferrari; Robertson, 2000; Colombo et al., 2010; Li et al., 2023; Kar, 2024).

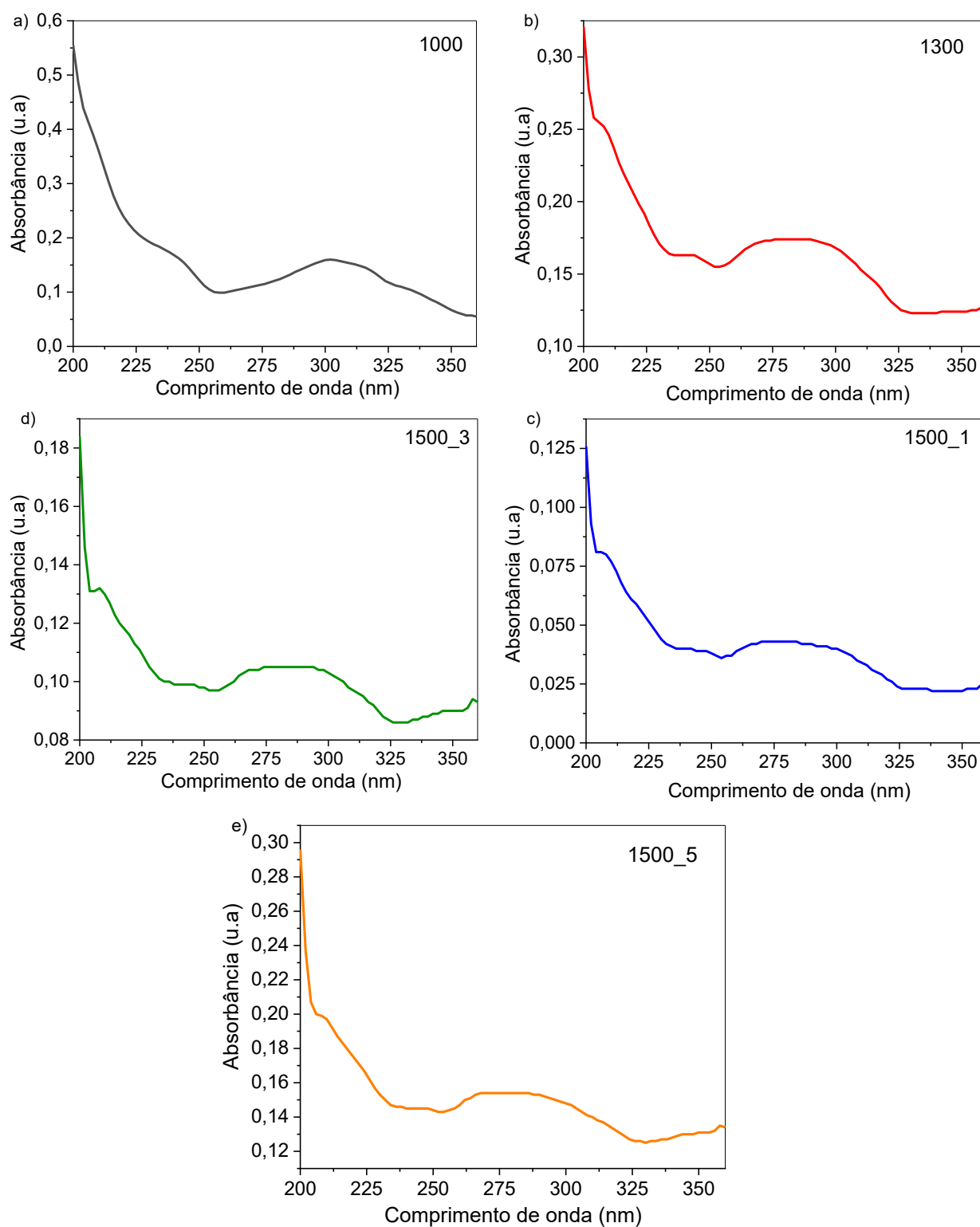
5.2.2.4 Band gap

A espectroscopia UV-Vis associada ao método de Tauc constitui uma abordagem amplamente utilizada para a determinação da largura de band gap (E_g) de materiais semicondutores e cerâmicos. O conhecimento deste parâmetro é relevante para a compreensão das propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais, uma vez que a E_g corresponde à diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, determinando o comportamento elétrico do material e sua resposta à excitação por radiação eletromagnética. Para o SiC, a determinação da E_g é especialmente significativa pois este material apresenta valores de band gap superiores aos do silício convencional, conferindo-lhe características de semicondutor de amplo band gap com potencial para aplicações em condições

extremas de temperatura, tensão e frequência (Weingärtner et al., 2010).

Os espectros de absorção óptica obtidos para as amostras cerâmicas são apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Espectros de absorção óptica UV-Vis dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.



Fonte: A autora.

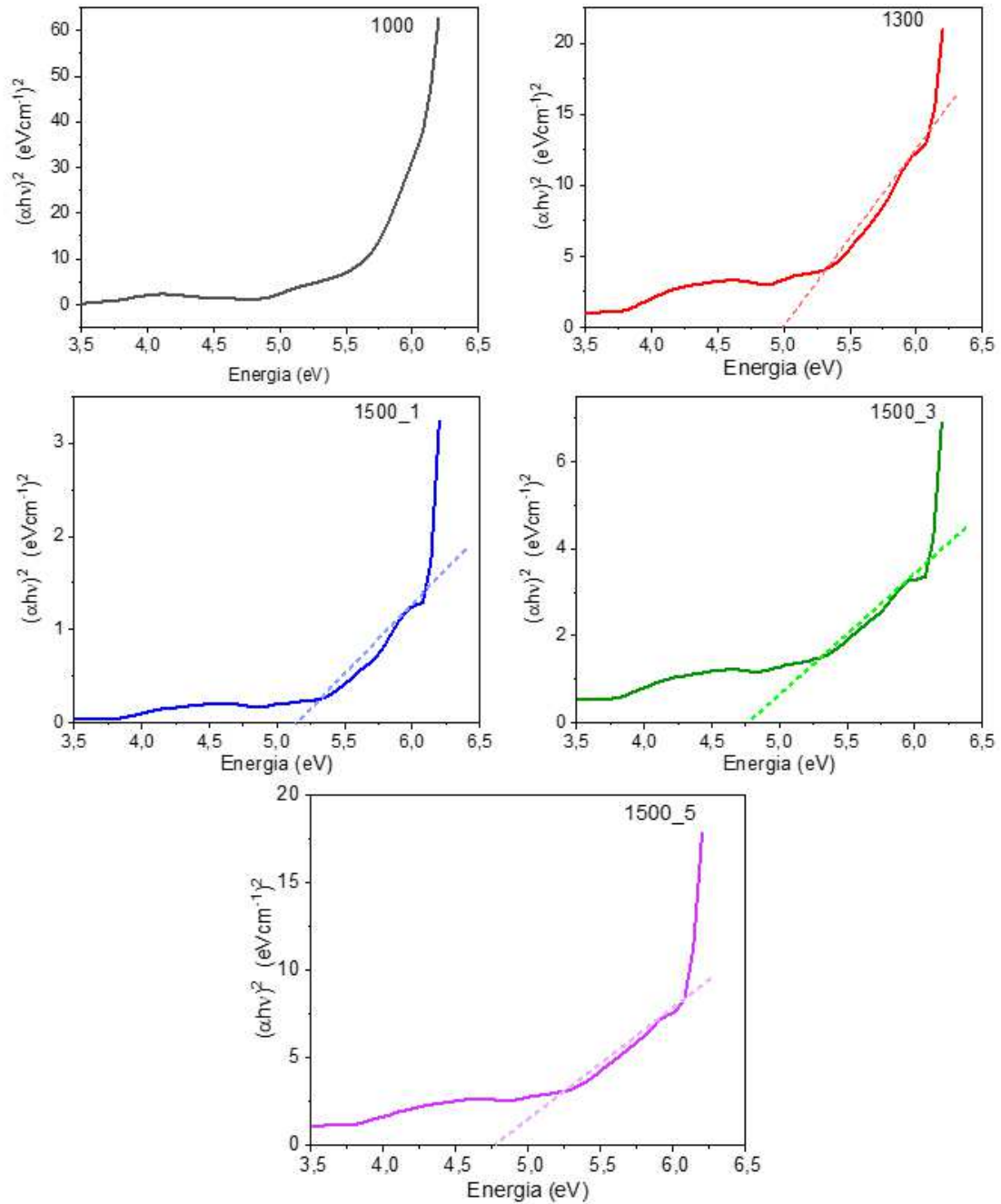
Os espectros foram obtidos por espectroscopia UV-Vis na faixa de 200 a 370 nm, a partir de suspensões dos materiais cerâmicos em solução alcoólica. Todos os

espectros apresentam elevada absorbância na região de menor comprimento de onda, com decaimento progressivo em direção a maiores comprimentos de onda, comportamento característico de materiais semicondutores de amplo band gap com borda de absorção na região UV. A amostra 1000 °C exibe perfil de absorbância distinto das demais, com decaimento mais gradual e presença de uma banda larga na região intermediária, o que pode ser associado à maior desordem estrutural e à presença predominante de carbono amorfo nessa amostra. As amostras tratadas a temperaturas mais elevadas (1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5) apresentam perfis mais similares entre si, com queda mais abrupta da absorbância seguida de um patamar, indicando maior homogeneidade estrutural decorrente da progressiva cristalização da fase β -SiC.

A partir dos espectros de absorção, os gráficos de Tauc foram construídos por meio da relação $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton ($h\nu$). Embora o SiC seja classicamente descrito como um semicondutor de transição indireta, em que a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução envolve, além de um fóton, a absorção ou emissão de um fônon para conservar o momento cristalino, a análise por meio da equação de Tauc para transições diretas tem sido frequentemente adotada na literatura para cerâmicas derivadas de polímeros e materiais SiC nanoestruturados ou com elevado grau de desordem estrutural (Weingärtner et al., 2010). Nesses sistemas, a presença de defeitos, heterogeneidades composicionais, carbono livre e fronteiras de grão introduz estados localizados na estrutura de bandas, que modificam os mecanismos de absorção óptica e condução eletrônica em relação ao SiC cristalino denso, tornando a aproximação de transição direta analiticamente aplicável (Wang et al., 2014; Wang et al., 2015; Ma et al., 2015).

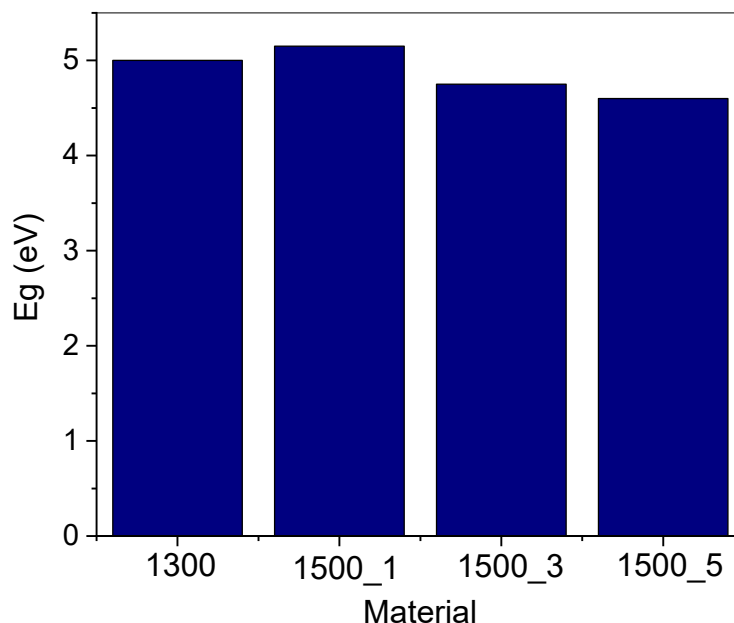
Dessa forma, os gráficos de Tauc foram construídos assumindo transições eletrônicas diretas permitidas, conforme adotado em trabalhos equivalentes da literatura. A extrapolação da região linear de cada curva ao eixo das abscissas fornece o valor de E_g de cada amostra, conforme apresentado na Figura 15, e os valores de E_g obtidos para as amostras cerâmicas são apresentados na Figura 16.

Figura 15 – Gráficos de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton com extrapolação linear para determinação da largura de band gap dos materiais cerâmicos 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos por tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.



Fonte: A autora.

Figura 16 – Largura de band gap (E_g) dos materiais cerâmicos 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos por tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.



Fonte: A autora.

Para a amostra tratada a 1000°C não foi possível determinar o valor de E_g pelo método de Tauc, uma vez que a curva obtida não apresentou a inflexão linear característica necessária para a extrapolação. A amostra tratada a 1300 °C apresentou E_g de 5,0 eV, enquanto a amostra 1500_1 apresentou o maior valor observado, de 5,1 eV, indicando tendência de aumento com a elevação da temperatura de pirólise. As amostras 1500_3 e 1500_5 apresentaram redução nos valores de E_g , atingindo 4,8 e 4,6 eV, respectivamente. Esse comportamento pode ser associado à evolução estrutural dos materiais ao longo do processo de pirólise. Nas amostras tratadas em temperaturas mais baixas, a presença predominante de carbono amorfo associada à formação de SiC parcialmente cristalizado contribui para a redução da largura de E_g , uma vez que a elevada desordem estrutural favorece a geração de estados eletrônicos localizados entre as bandas de valência e condução (Ferrari; Robertson, 2000; Colombo et al., 2010; Xia et al., 2020).

Na amostra 1300 observa-se a progressiva cristalização da fase β -SiC, concomitantemente à eliminação de espécies orgânicas remanescentes e à redução do C_{livre} desordenado, fatores que contribuem para o aumento da largura do *band gap*

em materiais mais organizados estruturalmente (Choyke; Matsunami; Pensl, 2003; Chowdhury et al., 2020).

Nesse contexto, o material 1500_1, que apresentou valor de E_g igual a 5,1 eV, pode ser associado a uma condição de maior grau de cristalização e menor densidade de defeitos entre os estados eletrônicos, favorecendo valores mais elevados de *band gap* quando comparado às amostras tratadas por tempos de isoterma mais longos (Kimoto; Cooper, 2014). Por outro lado, a redução dos valores de E_g observada para as amostras 1500_3 e 1500_5 pode estar relacionada à grafitação progressiva do carbono livre e à possível formação de interfaces condutoras entre o SiC e o C_{livre} (Du et al., 2020; Yu et al., 2020; Greenough et al., 2021; Zanatta, 2009).

É importante ressaltar que os valores de *band gap* determinados experimentalmente neste trabalho superam aqueles tipicamente reportados para o SiC cristalino puro, os quais variam entre aproximadamente 2,3 e 3,3 eV, dependendo do politipo (3C, 4H ou 6H) (Choyke; Matsunami; Pensl, 2003; Kimoto; Cooper, 2014). Essa discrepância é esperada e pode ser atribuída a múltiplos fatores: a natureza amorfa e/ou parcialmente cristalina das fases formadas nas PDCs, a presença de carbono livre desordenado que introduz estados localizados dentro do *gap*, a dispersão de fases na matriz cerâmica e defeitos estruturais residuais. Além disso, o próprio método de Tauc apresenta limitações intrínsecas quando aplicado a materiais com absorção significativa, como é o caso de materiais ricos em carbono sp^2 desordenado, podendo resultar em superestimativa do E_g aparente (Makuła; Pacia; Macyk, 2018; Klein, 2023). Cabe destacar que valores de E_g óptico superiores ao do SiC cristalino também foram reportados para filmes de a-SiC obtidos por outras rotas, como sputtering, reforçando que a natureza do processamento e o estado estrutural do material exercem influência determinante sobre o *gap* aparente (Weingärtner et al., 2010).

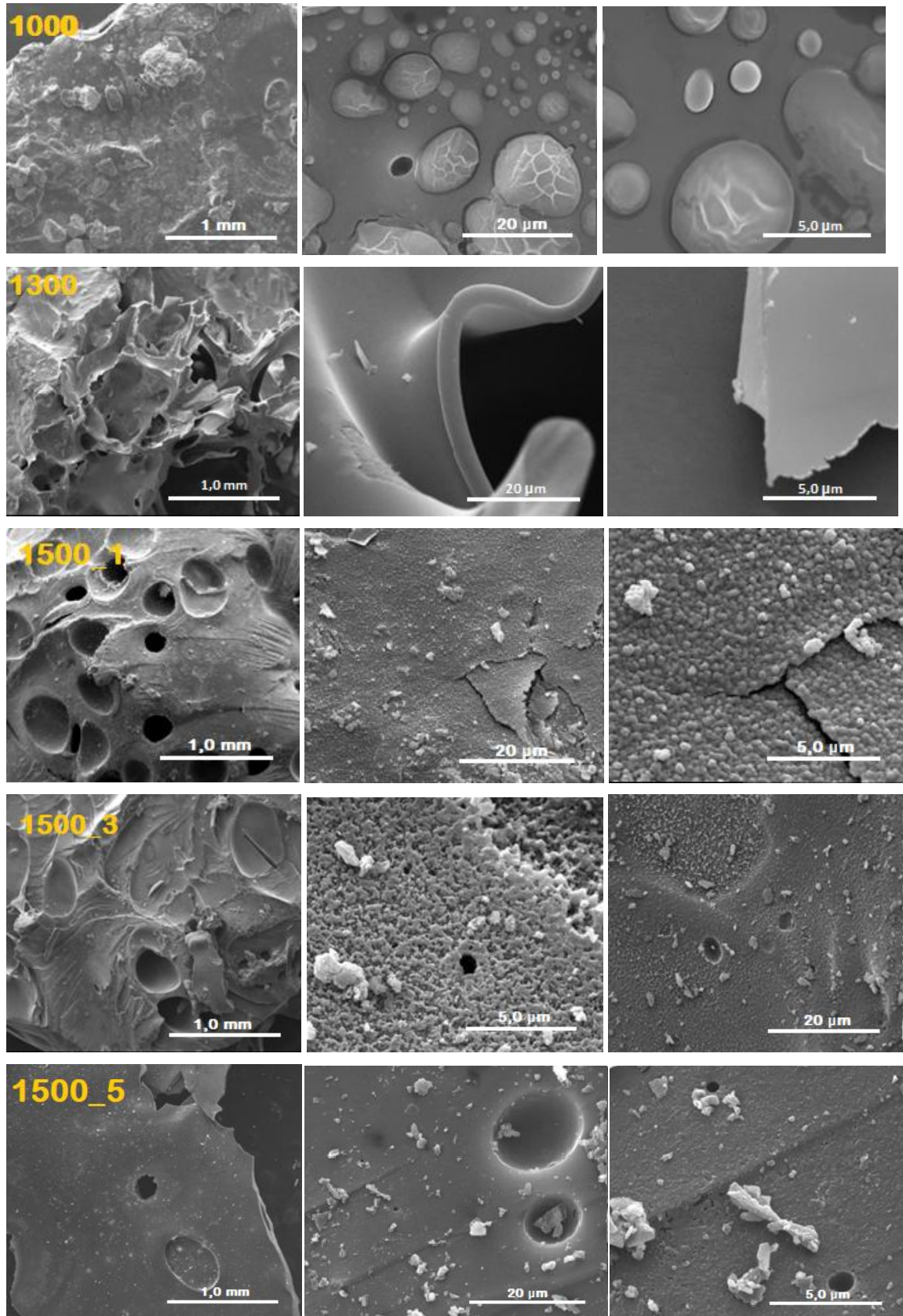
A comparação direta dos valores obtidos com dados de PDCs de SiC da literatura é limitada pela escassez de estudos que reportem E_g por gráfico de Tauc para esse sistema específico, o que reforça o caráter exploratório desta caracterização no contexto das cerâmicas C–SiC derivadas de polímeros.

5.2.3 Caracterização morfológica

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das cerâmicas C-SiC estão apresentadas na Figura 17. As micrografias permitiram

acompanhar a evolução morfológica das amostras em função da temperatura de pirólise e do tempo de isoterma, revelando transformações progressivas compatíveis com os mecanismos de conversão polimérico-cerâmica descritos para sistemas PDC (Greil, 2000; Colombo et al., 2010).

Figura 17 – Imagens de SEM da superfície de fratura das cerâmicas 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidas a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.



Fonte: A autora.

A cerâmica tratada a 1000 °C apresenta superfície de fratura irregular e heterogênea, com cavidades características de bolhas em processo de ruptura, indicando intensa liberação de espécies voláteis, resultantes da decomposição da rede orgânica durante a pirólise. Esse comportamento é amplamente reportado para cerâmicas derivadas de polímeros tratadas em temperaturas inferiores a 1200 °C (Greil, 2000; Colombo et al., 2010; Chen; Zhou, 2015; Ren; Mujib; Singh, 2021). A ausência de partículas globulares e de superfícies mais lisas é consistente com o baixo grau de organização estrutural do SiC e do carbono livre nessa temperatura, característico de sistemas PDC em estágios iniciais de conversão (Barrios; Zhai, 2020; Schiavon et al., 2015; Leonel et al., 2023).

A 1300 °C, a superfície de fratura apresenta pronunciada rugosidade, com morfologia mais irregular em relação ao material anterior. As cavidades observadas estão associadas à contínua liberação de voláteis nessa faixa de temperatura, concomitante ao início da formação da matriz de SiC, processo que tipicamente ocorre entre 1200 e 1300 °C em cerâmicas organossilícicas (Ulrich et al., 1997; Chowdhury et al., 2020). Nas maiores ampliações, a superfície ainda exibe regiões relativamente planas e ausência de partículas globulares, indicando que a cristalização da fase β -SiC está em estágio inicial, com cristalitos de dimensões reduzidas, dispersos em matriz predominantemente amorfa (Pan et al., 2026; Soltys et al., 2023).

As amostras tratadas a 1500 °C revelam a evolução morfológica mais expressiva, com transformações progressivas e sistemáticas em função do tempo de isoterma. Na amostra 1500_1, a superfície de fratura é dominada por bolhas em diferentes estágios de ruptura, reflexo das intensas transformações da matriz e da intensa evolução de voláteis nessa temperatura, comportamento análogo ao reportado para sistemas PDC submetidos a tratamentos térmicos nessa faixa (Greil, 2000; Colombo et al., 2010). Nas maiores ampliações, observam-se partículas globulares de tamanhos e formatos similares, distribuídas de forma relativamente uniforme pela matriz, indicativas do avanço do processo de cristalização da fase β -SiC, com nucleação aproximadamente simultânea em diferentes regiões da matriz (Greil, 2000; Vakifahmetoglu; Zeydanli; Colombo, 2016).

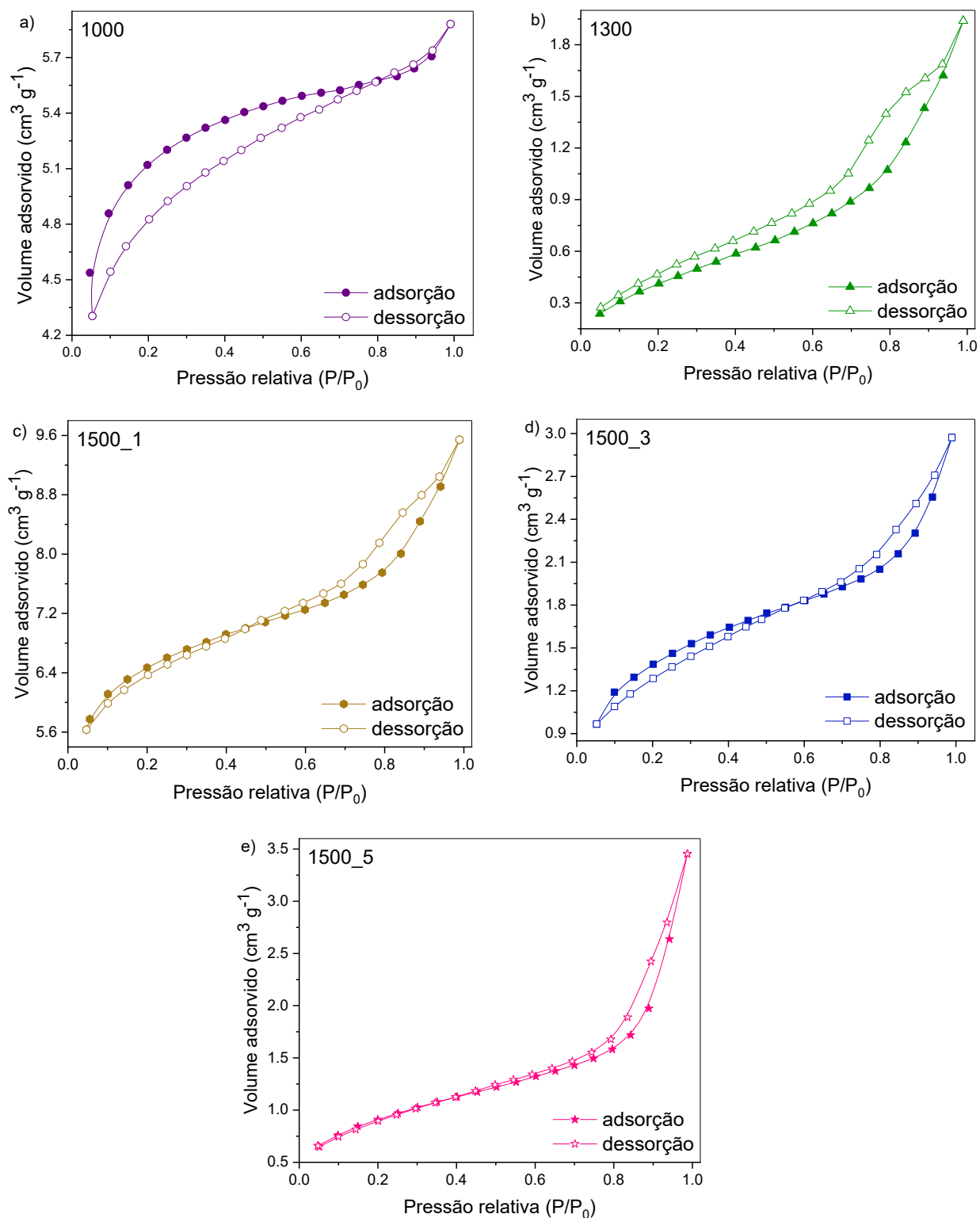
Com o aumento do tempo de isoterma para 3 horas (1500_3), observa-se redução na quantidade de bolhas superficiais e início de coalescência das partículas globulares previamente formadas, atribuída ao avanço do processo de sinterização

com o maior tempo de exposição térmica (Greil, 2000; Colombo et al., 2010; Vakifahmetoglu; Zeydanli; Colombo, 2016). Após 5 horas de isoterma (1500_5), as partículas tornam-se ainda menores e perdem o formato globular definido, resultando em matriz densa e uniforme. Essa progressão morfológica, de partículas globulares bem definidas em 1500_1, passando pela coalescência em 1500_3, até a formação de matriz densa, homogênea e com poros menores em 1500_5, é compatível com o comportamento reportado para cerâmicas C–SiC derivadas de polímeros submetidas a tratamentos térmicos progressivos, nos quais o aumento do tempo de exposição favorece o crescimento de grão, a densificação da matriz e a reorganização das fases cristalinas (Greil, 2000; Colombo et al., 2010; Vakifahmetoglu; Zeydanli; Colombo, 2016; Ulrich et al., 1997; Chowdhury et al., 2020; Soltys et al., 2023).

5.2.4 Caracterização da porosidade

As características texturais dos materiais cerâmicos foram avaliadas por análise de fisissorção de N_2 . Na Figura 18 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e os valores de área específica (AE), volume médio de poros (VMP) e diâmetro médio de poros (DMP) obtidos estão compilados na Tabela 6.

Figura 18 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.



Fonte: A autora.

Tabela 6 – Valores de área específica (AE), volume médio de poros (VMP) e diâmetro médio de poros (DMP) dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.

Material	AE ^a (m ² g ⁻¹)	VMP ^b (10 ⁻³ cm ³ g ⁻¹)	DMP ^b (nm)
1000	—	—	—
1300	3,20±0,2	5,30±0,6	7,64±0,3
1500_1	42,6±0,4	11,7±0,6	3,44±0,6
1500_3	16,6±0,3	10,7±0,6	3,05±0,01
1500_5	7,30±0,4	9,70±0,6	3,39±0,06

*Valor médio ± desvio padrão para triplicata de análise de cada amostra.

a Determinada pelo método BET multipontos

b Determinados pelo método BJH aplicado ao ramo de dessorção.

Fonte: A autora.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas para as cerâmicas C–SiC revelaram perfis distintos em função das condições de pirólise, evidenciando influência tanto da temperatura quanto do tempo de isoterma sobre as características texturais dos materiais.

A amostra 1000 apresentou isoterma fora do padrão esperado para análise de fisissorção de N₂, uma vez que o ramo de dessorção não se manteve superior ao de adsorção ao longo de toda a curva, condição necessária para a classificação do tipo de histerese e para a determinação confiável dos parâmetros texturais pelo método BJH. Em razão dessa irregularidade, os valores de AE, VMP e DMP não foram considerados para essa amostra, e a análise textural por fisissorção de N₂ não foi conclusiva para a cerâmica obtida a 1000 °C.

A cerâmica 1300 apresentou isoterma do tipo II com histerese H3, segundo a classificação da IUPAC (Thommes et al., 2015), com volume adsorvido relativamente baixo e área superficial de 3,2 m² g⁻¹. Esse comportamento é atribuído ao início da cristalização da fase β–SiC e à sinterização incipiente da matriz a 1300 °C, que promovem a densificação parcial da estrutura. O maior diâmetro médio de poros observado nessa amostra (7,64 nm) indica que os poros remanescentes são predominantemente os de maior dimensão, menos susceptíveis ao fechamento por sinterização nessa faixa de temperatura (Thommes et al., 2015; Ulrich et al., 1997; Dai et al., 2024).

A cerâmica 1500_1 apresentou isoterma do tipo II com histerese H3, com área superficial de 42,6 m² g⁻¹, superior à da amostra 1300, apesar da temperatura de pirólise mais elevada. Esse resultado evidencia que a intensa evolução de espécies

voláteis a 1500 °C no estágio inicial de isoterma gera porosidade que compensa parcialmente os efeitos de sinterização da matriz, resultando também no maior volume de poros entre as cerâmicas investigadas ($11,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). A histerese H3 com ramos bem separados na região intermediária de P/P_0 é indicativa de poros em fenda e mesoporosidade desenvolvida (Thommes et al., 2015; Vakifahmetoglu; Zeydanli; Colombo, 2016).

As amostras 1500_3 e 1500_5 apresentaram isotermas do tipo II com histerese H3, com áreas superficiais de 16,6 e 7,3 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. A redução da área específica reflete o colapso da estrutura mesoporosa pelo avanço da sinterização e densificação da matriz cerâmica com o prolongamento do tempo de isoterma a 1500 °C. O aumento do volume de poros nessas amostras em relação à amostra 1300, associado às menores áreas superficiais, é consistente com a preservação ou coalescência dos poros de maior dimensão durante o tratamento térmico prolongado (Thommes et al., 2015; Vakifahmetoglu; Zeydanli; Colombo, 2016; Dai et al., 2024).

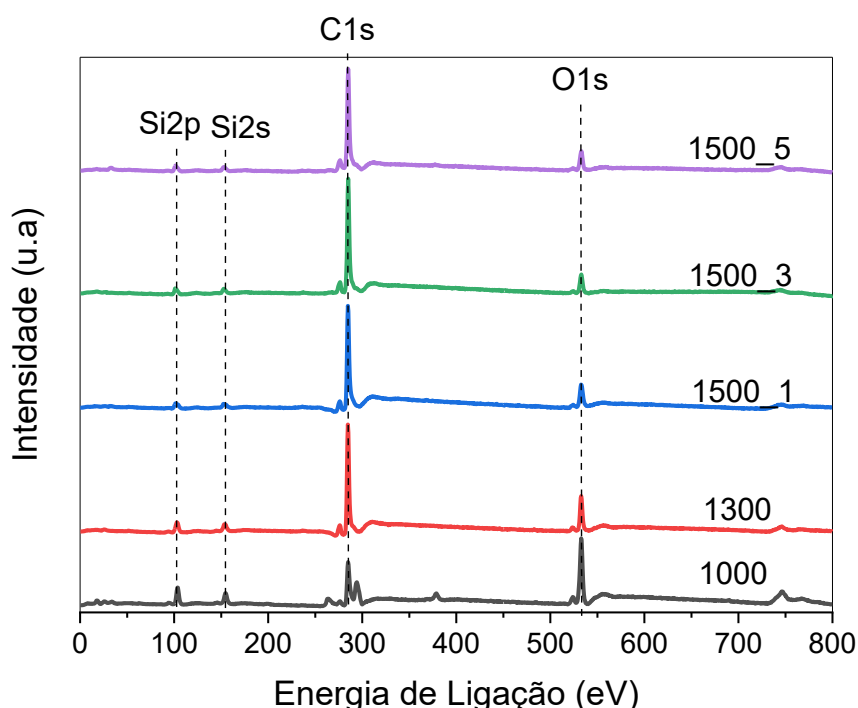
Os resultados de fisissorção de N_2 estão em concordância com os dados de SEM, que evidenciaram redução progressiva das cavidades superficiais com o aumento do tempo de isoterma a 1500 °C, indicando densificação da matriz.

5.2.5 Caracterização da Composição

5.2.5.1 XPS

A avaliação da composição atômica e natureza das ligações nas cerâmicas foi feita utilizando a técnica de XPS. A Figura 19 ilustra os espectros de XPS das cerâmicas C-SiC.

Figura 19 – Espectros de XPS dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.



Fonte: A autora.

Os espectros de varredura ampla obtidos por XPS (Figura 19) permitem a identificação qualitativa dos elementos presentes na superfície das cerâmicas C–SiC obtidas sob diferentes condições de tratamento térmico. Todos os espectros exibem sinais bem definidos associados aos níveis eletrônicos Si2p, Si2s, C1s e O1s, localizados em aproximadamente 104, 155, 285 e 532 eV, respectivamente, indicando que a superfície das amostras é constituída por silício, carbono e oxigênio. A presença do pico Si2p na região de ~104 eV está associada a diferentes ambientes químicos do silício, incluindo ligações Si–C características da formação da fase SiC, bem como contribuições de espécies parcialmente oxidadas presentes na superfície dessas matrizes. O sinal Si2s, em ~155 eV, confirmou a presença de silício na matriz cerâmica. O pico C1s (~285 eV) está relacionado ao carbono presente na estrutura, incluindo ligações Si–C e ligações entre átomos de carbono na fase de C_{livre}, típica de cerâmicas derivadas de polímeros. O sinal O1s (~532 eV) indica a presença de oxigênio na superfície das amostras. Embora os precursores utilizados (DFS e DVB) sejam isentos de oxigênio em sua estrutura molecular e o processo de pirólise tenha sido realizado em atmosfera inerte de argônio, a detecção de oxigênio é atribuída à

oxidação superficial por adsorção de espécies atmosféricas após o processo de pirólise. Esse comportamento decorre de características intrínsecas dessas matrizes: a elevada reatividade superficial dos átomos de silício coordenados de forma incompleta, a natureza porosa e a grande área específica dessas cerâmicas, particularmente pronunciadas nas amostras tratadas em temperaturas mais baixas. A ligação Si–C apresenta energia de dissociação de 435 kJ mol^{-1} , valor inferior ao da ligação Si–O (798 kJ mol^{-1}), o que indica que a ligação Si–C é mais fraca e, portanto, mais susceptível à substituição por Si–O quando exposto ao ar, processo termodinamicamente favorecido pela maior estabilidade da ligação formada com o oxigênio. Esses fatores combinados resultam na formação espontânea de uma fina camada de óxido de silício ou oxicarbeto de silício mesmo após tratamento térmico em atmosfera inerte, fenômeno amplamente reportado para cerâmicas no sistema SiC (Colombo et al., 2010; Fares et al., 2020; Wu et al., 2025).

A quantificação elementar foi realizada a partir das áreas dos picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade relativos (RSF), permitindo determinar a porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras. Os resultados obtidos, juntamente com os dados de hidrogênio por análise elementar CHNS, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Porcentagens atômicas (%) dos elementos C, Si e O, calculadas a partir da integração dos sinais C_{1s} , Si_{2p} e O_{1s} nos espectros de XPS, e H, obtidas por análise de CHNS para os materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.

Material	Porcentagens atômicas (%)				Fórmula empírica
	C ^a	Si ^a	O ^a	H ^b	
1000	40,0	12,88	47,1	1,40	$SiC_{2,35}O_{6,41} + 2,25C_{livre}$
1300	74,9	8,01	17,1	0,520	$SiC_{4,38}O_{3,69} + 4,97C_{livre}$
1500_1	80,1	5,83	14,1	1,10	$SiC_{12,5}O_{4,19} + 4,06C_{livre}$
1500_3	84,0	5,38	10,1	1,20	$SiC_{13,3}O_{3,47} + 4,47C_{livre}$
1500_5	82,0	5,57	12,4	1,20	$SiC_{10,4}O_{3,90} + 4,77C_{livre}$

^a Valores obtidos por integração dos picos C_{1s} , Si_{2p} e O_{1s} nos espectros de XPS.

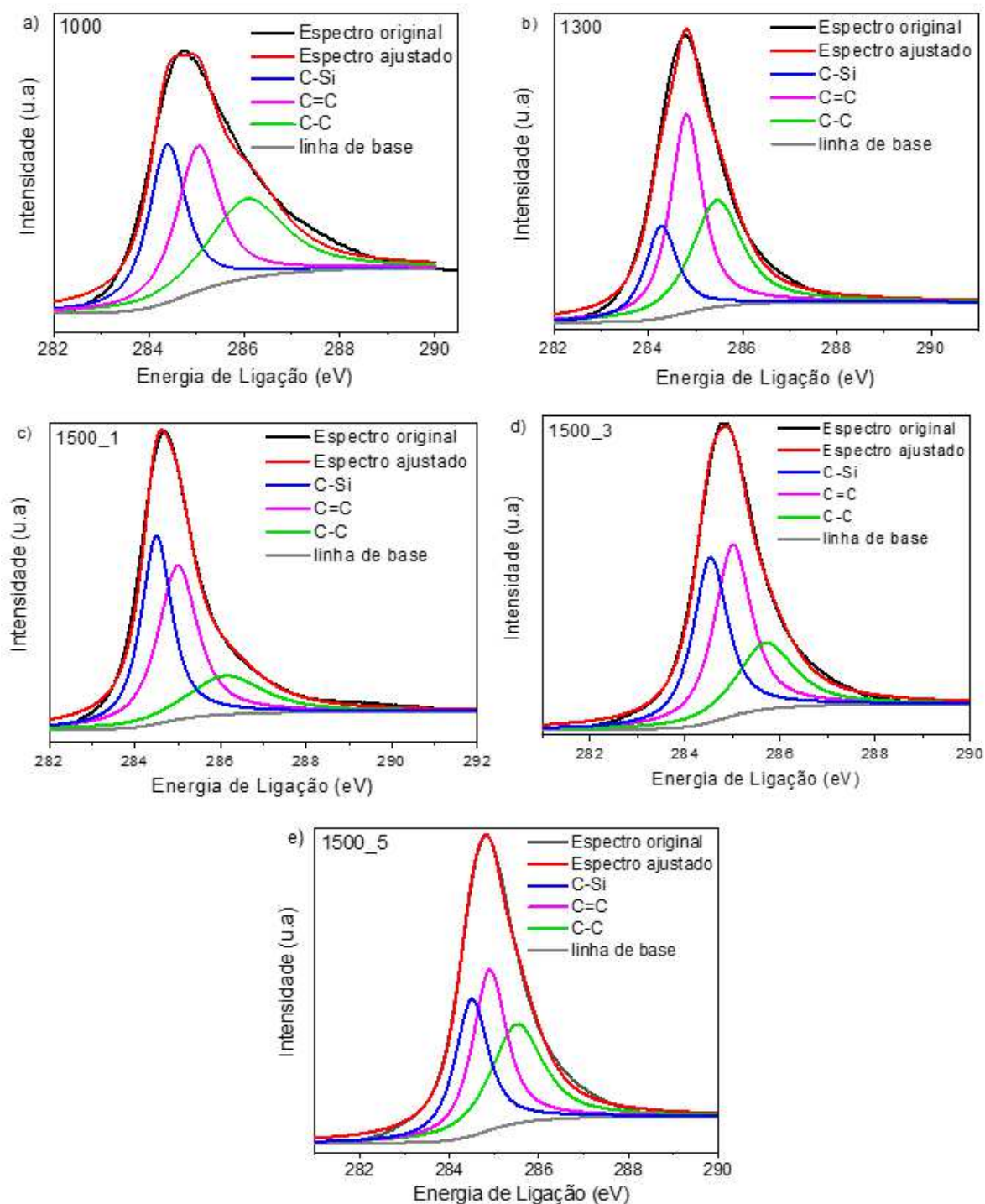
^b Valores obtidos por análise de CHNS. A fórmula empírica foi estimada considerando os elementos quantificados por XPS (Si, C e O); o hidrogênio foi desconsiderado neste cálculo em razão de sua baixa porcentagem atômica.

Fonte: A autora.

A amostra tratada a 1000 °C apresentou a maior contribuição de oxigênio superficial (47,12%), fato correlacionado à elevada área específica determinada por fisissorção de N₂ e ao pronunciado grau de desordem estrutural do material nesse estágio inicial de mineralização, características que favorecem a adsorção de umidade e oxigênio atmosférico após o processo de pirólise. Com o aumento da temperatura para 1300 e 1500 °C, a densificação progressiva da matriz e a ocorrência de redução carbotérmica contribuíram para a redução do teor de oxigênio superficial (Wu et al., 2025; Pan et al., 2026).

Para uma análise mais detalhada dos ambientes químicos do carbono, foram obtidos espectros de alta resolução da região C_{1s}, cuja deconvolução é apresentada na Figura 20.

Figura 20 – Deconvolução do pico C_{1s} no espectro de XPS dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.



Fonte: A autora.

A deconvolução do sinal C_{1s} permitiu identificar três contribuições principais, atribuídas às ligações C—Si (~284 eV), C=C (~285 eV) e C—C (~286 eV), correspondentes ao carbono ligado à rede cerâmica, ao carbono grafítico e ao

carbono amorfo residual, respectivamente, em concordância com valores reportados na literatura para cerâmicas derivadas de polímeros contendo silício e carbono (Li et al., 2023; Wu et al., 2025).

Para correlacionar a análise química obtida pela deconvolução do sinal C_{1s} com a composição elemental superficial determinada pelo espectro de varredura ampla, as contribuições relativas de cada componente do C_{1s} foram ponderadas pela porcentagem atômica de carbono obtida por XPS (Tabela 7). Assim, na Tabela 8 estão descritas as porcentagens das ligações envolvendo átomos de carbono (C—Si, C—C e C=C) em relação à quantidade total de carbono estimada anteriormente.

Tabela 8 – Porcentagens de ligações envolvendo átomos de carbono (C—Si, C—C e C=C em relação ao carbono total obtido por integração do pico C_{1s} no espectro de XPS dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.

Material	Porcentagens de ligações (%)			
	C—Si	C—C	C=C	C total
1000	13,01	13,25	13,74	40,00
1300	15,29	27,17	32,46	74,92
1500_1	31,38	15,82	32,91	80,11
1500_3	30,34	20,07	33,62	84,02
1500_5	24,78	27,75	29,47	82,00

Fonte: A autora.

Na amostra tratada a 1000 °C, as três contribuições de ligações carbônicas (C—Si, C—C e C=C) apresentaram valores praticamente equivalentes (~13% cada), indicando ausência de diferenciação significativa entre os domínios carbonáceos nesse estágio inicial. A fração de ligações C—Si é baixa em relação às amostras tratadas em temperaturas superiores, indicando que a formação da fase SiC ainda ocorre de maneira incipiente. Nessa temperatura, o SiC formado apresenta-se predominantemente amorfo, conforme evidenciado pela ausência de picos de difração cristalinos de SiC no difratograma correspondente (Wu et al., 2025; Li et al., 2025).

Os dados da Tabela 8 permitem avaliar dois fenômenos centrais: a segregação de fases entre a matriz SiC e o C_{livre} , e a grafitação progressiva da fase carbonácea com o aumento da temperatura. A segregação de fases pode ser avaliada pela comparação entre a soma das ligações C—C e C=C e a fração de C—Si em relação

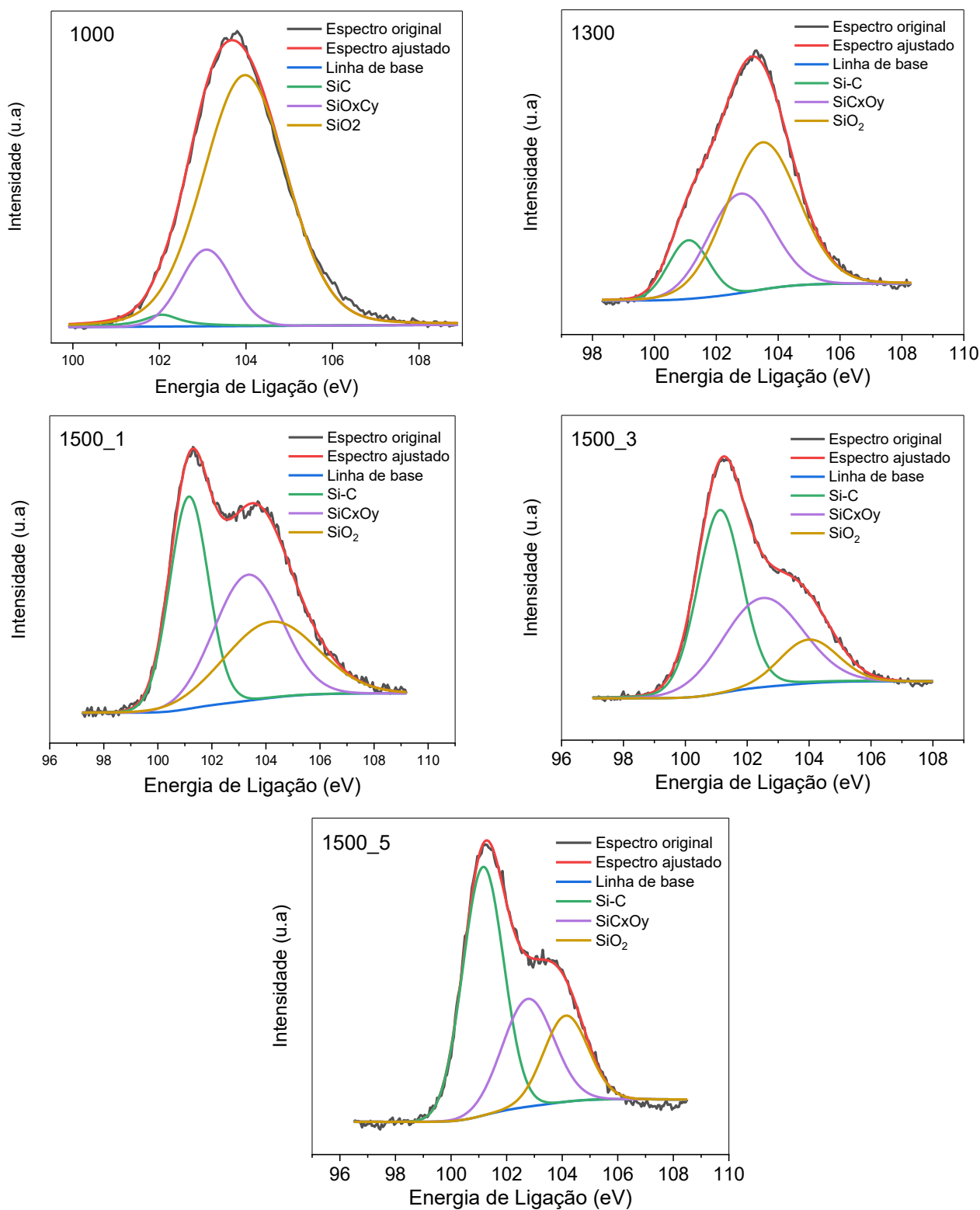
ao carbono total: em todas as amostras, a soma ($C-C + C=C$) supera consideravelmente a fração de $C-Si$, indicando elevada quantidade de C_{livre} na matriz cerâmica. O processo de grafitação, por sua vez, é evidenciado pelo aumento relativo das ligações $C=C$ em relação às ligações $C-C$ ao longo da sequência de tratamentos térmicos, indicando a conversão gradual de domínios carbonáceos desordenados (sp^3) em domínios aromáticos organizados (sp^2) (Colombo et al., 2010; Wu et al., 2025).

Com o aumento da temperatura para 1500 °C observou-se aumento da contribuição relativa das ligações $C-Si$, indicando maior grau de conversão do polímero precursor em SiC. Na amostra 1500_1, esse comportamento foi acompanhado por redução da fração de carbono sp^3 , sugerindo maior reorganização estrutural e início da formação de uma matriz cerâmica mais definida, característica de processos de pirólise mais completos (Li et al., 2023; Pan et al., 2026).

Nas amostras tratadas a 1500 °C com tempos de isoterma de 3 e 5 horas observou-se evolução gradual da estrutura. Nas amostras 1500_3 e 1500_5, verificou-se aumento de C_{livre} em relação à amostra 1500_1, enquanto as ligações $Si-C$ foram mantidas em proporções similares, com leve redução na amostra de 5 horas. A presença de carbono com hibridizações sp^2 e sp^3 e em diferentes proporções indica segregação de C_{livre} , fenômeno típico em cerâmicas derivadas de polímeros de silício. Como mencionado anteriormente, o C_{livre} formado pela degradação incompleta dos grupos orgânicos da estrutura do polímero permanece na matriz cerâmica na forma grafitica e/ou amorfa (Colombo et al., 2010; Wu et al., 2025; Pan et al., 2026).

Além da análise do sinal C_{1s} , a deconvolução da região Si_{2p} também evidenciou a presença de diferentes ambientes químicos para o silício nas cerâmicas $C-SiC$. A Figura 21 apresenta os espectros deconvoluídos do Si_{2p} para todas as amostras, e as porcentagens relativas de cada espécie estão apresentadas na Tabela 9.

Figura 21 – Deconvolução do pico Si_{2p} no espectro de XPS dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.



Fonte: A autora.

Tabela 9 – Porcentagem das ligações Si—C, SiO_xC_y e Si—O em relação ao silício total, obtidas por deconvolução do pico Si_{2p} nos espectros de XPS dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.

Material	Porcentagens de ligações (%)		
	Si—C (%)	SiO _x C _y (%)	Si—O (%)
1000 °C	2,40	14,5	83,1
1300 °C	12,1	32,6	55,3
1500_1	34,8	35,7	29,4
1500_3	47,1	39,0	13,9
1500_5	60,4	18,4	21,3

Fonte: A autora.

Os componentes observados na faixa de 101–102 eV são atribuídos às ligações Si—C características da formação de carbetos de silício, enquanto contribuições em energias de ligação mais elevadas (~103–104 eV) estão associadas à presença de espécies parcialmente oxidadas, como SiO_xC_y ou SiO₂, formadas na superfície após a exposição das amostras ao ar. A tendência à formação dessas espécies oxidadas decorre das mesmas características intrínsecas discutidas anteriormente: a elevada reatividade dos sítios superficiais de silício, a maior estabilidade termodinâmica da ligação Si—O frente à Si—C e a afinidade dessas matrizes com espécies atmosféricas adsorvidas, que promovem a formação espontânea de uma fina camada de óxido mesmo após tratamento térmico em atmosfera inerte (Vickerman; Gilmore, 2011; Colombo et al., 2010; Wu et al., 2025; Fares et al., 2020).

A amostra tratada a 1000 °C apresentou a menor fração de ligações Si—C (2,4%) e a maior contribuição de espécies Si—O (83,1%), indicando que, nessa temperatura, o SiC formado ainda se encontra predominantemente amorfo e com elevada suscetibilidade à oxidação superficial. Com o aumento da temperatura para 1300 e 1500 °C, verificou-se aumento progressivo das ligações Si—C, evidenciando formação mais efetiva e cristalização da fase SiC, acompanhada pela redução relativa das espécies Si—O, consistente com a densificação da matriz e a ocorrência de redução carbotérmica (Colombo et al., 2010; Pan et al., 2026). É relevante notar que

o oxigênio detectado encontra-se preferencialmente associado ao silício, uma vez que não foram observados picos característicos de ligações C—O na região de ~288 eV na deconvolução do sinal C1s, o que é consistente com a maior estabilidade termodinâmica da ligação Si—O. A persistência de frações oxidadas mesmo a 1500 °C reflete a formação de uma camada de passivação estável de sílica/oxicarbeto, que protege o material contra oxidação mais profunda (Fares et al., 2020; Wu et al., 2025).

Os resultados de XPS estão em concordância com os dados de espectroscopia Raman. Na amostra tratada a 1000 °C, o menor valor de ID/IG indica, no âmbito do estágio 2, maior grau de desordem da fase C_{livre}, consistente com a predominância de ligações C—C e C=C em frações equivalentes detectadas por XPS. Com o aumento da temperatura de pirólise e do tempo de isoterma, observa-se maior organização estrutural do carbono, acompanhada pelo aumento relativo das ligações Si—C, indicando evolução progressiva da segregação de fases e da grafitação das matrizes cerâmicas (Ferrari; Robertson, 2000; Colombo et al., 2010).

5.2.5.2 CHNS

A análise elementar por CHNS foi empregada para quantificar carbono e hidrogênio nas amostras cerâmicas, com o objetivo de caracterizar sua composição química em função das condições de temperatura e isoterma investigadas, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Porcentagens em massa de carbono e hidrogênio obtidas por análise elementar CHNS dos materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 obtidos a partir do tratamento térmico do polímero precursor em atmosfera de argônio.

Material	Porcentagem em massa (%)			Fórmula empírica
	Si	C	H	
1000	53,4 ^b	45,3 ± 1,3 ^a	1,36 ± 0,20 ^a	SiC _{1,97} H _{0,71}
1300	43,7 ^b	55,8 ± 0,5 ^a	0,520 ± 0,21 ^a	SiC _{2,98} H _{0,33}
1500_1	41,6 ^b	57,4 ± 2,9 ^a	1,07 ± 0,27 ^a	SiC _{3,23} H _{0,72}
1500_3	36,8 ^b	62,0 ± 2,8 ^a	1,21 ± 0,13 ^a	SiC _{3,95} H _{0,92}
1500_5	39,6 ^b	59,2 ± 1,7 ^a	1,19 ± 0,10 ^a	SiC _{3,50} H _{0,84}

*Valor médio ± desvio padrão para triplicata de análise de cada amostra

^a Valores obtidos diretamente por análise elementar CHNS (Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Analyzer).

^b Valor estimado por diferença de massa: Si% = 100% – C% – H%. Para os valores de Si obtidos por XPS.

Fonte: A autora.

A análise elementar por CHNS permitiu quantificar o teor de carbono e hidrogênio nas cerâmicas C—SiC obtidas a partir do polímero precursor, após a aplicação das correções de massa e do fator instrumental determinado com cistina. Os teores de carbono variaram entre aproximadamente 45 e 62%, valores compatíveis com materiais do tipo C—SiC, nos quais a fase de SiC coexiste com C_{livre} proveniente da pirólise do precursor orgânico-inorgânico (Greil, 2000; Colombo et al., 2010).

Observou-se um aumento do teor de carbono com o aumento da temperatura de tratamento térmico, passando de 45,25% na amostra tratada a 1000 °C para valores entre 55 e 57% nas amostras a 1300 e 1500 °C. Esse comportamento é atribuído à conversão contínua do polímero precursor em fases carbonáceas, bem como à intensificação dos processos de reorganização estrutural e aromatização do C_{livre} em temperaturas mais elevadas. As amostras tratadas a 1500 °C apresentaram os maiores teores de carbono, sugerindo um equilíbrio entre a cristalização da fase β -SiC e a preservação de carbono livre, o que pode impactar diretamente nas propriedades eletroquímicas do material (Greil, 2000; Colombo et al., 2010; Otabil et al., 2025).

Esses resultados são consistentes com os dados de XPS, nos quais a fração de carbono total aumenta progressivamente com a temperatura, refletindo o crescimento da fase C_{livre} em relação ao Si quantificado superficialmente.

A análise por CHNS também revelou teores residuais de hidrogênio entre 0,52 e 1,36%, com tendência de redução com o aumento da temperatura de pirólise, comportamento esperado em função das reações de de-hidrogenação que ocorrem progressivamente durante o tratamento térmico, promovendo a eliminação de grupos C—H estruturais da rede cerâmica. A presença de hidrogênio residual mesmo nas amostras tratadas a 1500 °C indica que parte desses grupos permanece ligada a estruturas estáveis mesmo em temperaturas elevadas (Xia et al., 2020; Yu et al., 2021; Otabil et al., 2025).

A análise por CHNS e a quantificação por XPS fornecem informações complementares sobre a composição das cerâmicas C—SiC. A análise CHNS reflete a composição global em massa do material, permitindo quantificar o teor de carbono total, a razão C/Si e o hidrogênio residual. A análise por XPS, é restrita à região superficial do material (profundidade de análise de aproximadamente 5–10 nm) e permite identificar os ambientes químicos do silício, do carbono e do oxigênio na superfície, evidenciando a presença de espécies oxidadas e estimando a fração de C

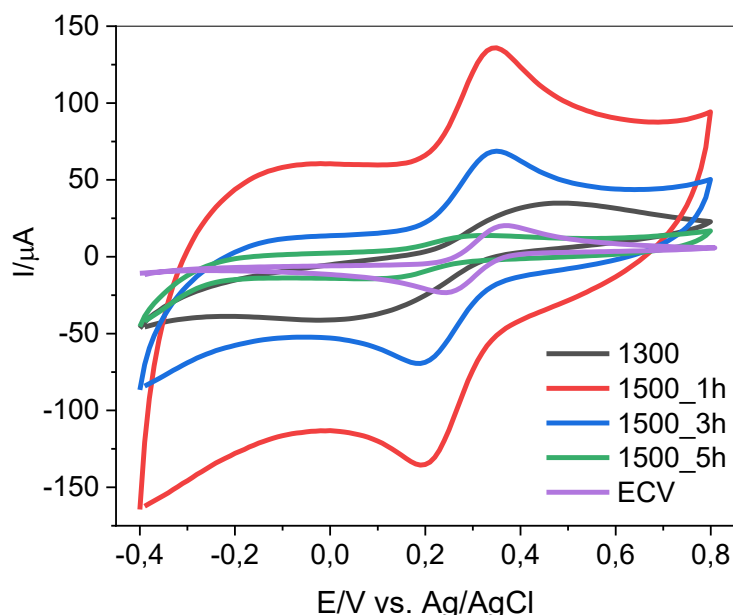
livre superficial. Dessa forma, enquanto o CHNS caracteriza a composição do material, o XPS complementa essa informação ao revelar a natureza química da superfície, que é a região diretamente envolvida nos processos eletroquímicos de interesse deste trabalho.

5.3 Caracterizações Eletroquímicas

5.3.1 Avaliação do comportamento dos sensores cerâmicos na detecção de $K_4[Fe(CN)_6]$

O comportamento eletroquímico dos sensores cerâmicos C-SiC foi inicialmente avaliado por voltametria cíclica e comparado com o eletrodo de carbono vítreo (ECV), amplamente utilizado em medidas eletroquímicas. Voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,00) e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} (Figura 22).

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos referentes a solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ 1 mmol L^{-1} em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,00) e velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} obtidos em sensores cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 e ECV



Fonte: A autora.

Os voltamogramas cíclicos evidenciaram picos anódicos e catódicos, correspondentes aos processos de oxidação e redução do $K_4[Fe(CN)_6]$, confirmando o comportamento voltamétrico reversível característico dessa sonda (Elgrishi et al., 2018). Todos os sensores apresentaram sinais de oxidação e redução, à exceção do

sensor obtido a 1000 °C, para o qual não foi possível observar picos voltamétricos definidos. Os materiais apresentaram respostas distintas, com variação de ΔE_p e I_{pa} em função das condições de pirólise, conforme apresentado na Tabela 11.

De modo geral, o aumento da temperatura de pirólise de 1300 °C para 1500 °C promoveu melhora na resolução dos picos voltamétricos. Entretanto, o aumento do tempo de tratamento isotérmico a 1500 °C resultou em diminuição progressiva tanto da corrente anódica quanto da reversibilidade do processo, evidenciada pelo aumento de ΔE_p nas amostras 1500_1, 1500_3 e 1500_5. Menores valores de ΔE_p indicam cinética de transferência eletrônica mais rápida e maior reversibilidade do processo redox, enquanto maiores valores de I_{pa} estão associados a uma melhor interação entre o analito e a superfície do eletrodo (Elgrishi et al., 2018).

Em comparação com o ECV, os sensores cerâmicos apresentaram, em geral, maiores valores de I_{pa} , indicando maior interação do $K_4[Fe(CN)_6]$ com a superfície dos materiais cerâmicos. Contudo, os valores de ΔE_p observados para todos os sensores cerâmicos foram superiores ao do ECV (Tabela 11), evidenciando uma cinética de transferência eletrônica mais lenta nesses materiais. Entre os cerâmicos, o sensor 1500_5 apresentou o menor ΔE_p (17,94 mV), seguido de 1500_3 (23,08 mV), 1500_1 (28,79 mV) e 1300 (36,64 mV), sugerindo que maiores tempos de patamar a 1500 °C favorecem a reversibilidade do processo redox, possivelmente em razão do maior grau de grafitização e condutividade associados a esses materiais.

Tabela 11 – Diferença de potencial entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) e corrente de pico anódico (I_{pa}) obtidos dos voltamogramas dos materiais cerâmicos obtidos a 1000, 1300 e 1500 °C (1, 3 e 5 h).

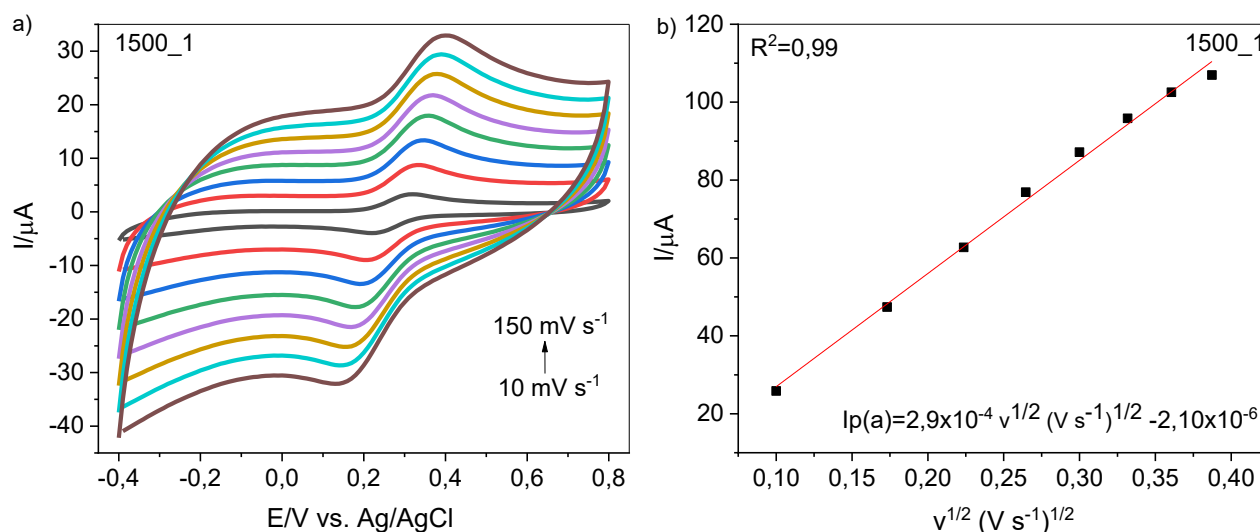
Eletrodo	ΔE_p (mV)	I_{pa} (μA)
ECV	122	19,8
1300	366	20,9
1500_1	288	64,1
1500_3	231	38,9
1500_5	179	6,36

Fonte: A autora.

A área eletroativa (A_e) foi determinada a partir de medidas voltamétricas em solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ 1,0 mmol L⁻¹ em KCl 1,0 mol L⁻¹ (pH 7,00), com velocidade de varredura variando entre 10 e 150 mV s⁻¹ (intervalos de 20 mV s⁻¹). A corrente de pico anódica (I_{pa}) foi plotada em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) e o coeficiente angular obtido foi correlacionado com a equação de Randles-

Ševčík (Equação 7) para o cálculo de A_e (Bard et al., 2022). A Figura 23 ilustra os voltamogramas cíclicos e a relação linear entre I_{pa} e $v^{1/2}$ para o sensor 1500_1; os demais sensores estão apresentados no Anexo III.

Figura 23 – Comportamento voltamétrico de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,00), em função de diferentes velocidades de varredura, no sensor cerâmico 1500_1 (a) e relação linear entre os valores de I_{pa} versus $v^{1/2}$ para o sensor 1500_1 (b).



Fonte: A autora.

O coeficiente angular obtido da relação linear (Figura 23 (b)) foi correlacionado com a equação de Randles-Sevcik (Equação 7) para determinar o valor de A_e para todos os eletrodos (Bard et al., 2022).

Os valores de A_e obtidos para os eletrodos cerâmicos 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5 e para o ECV foram 0,114; 0,400; 0,282; 0,032 e 0,120 cm^2 , respectivamente. Os valores de A_e estão diretamente associados aos valores de corrente anódica observados, sendo os sensores com maior A_e aqueles que apresentaram maior I_{pa} . O sensor 1500_1 exibiu o maior valor de A_e (0,400 cm^2), seguido de 1500_3 (0,282 cm^2) e 1300 (0,114 cm^2), todos superiores ao ECV (0,120 cm^2), enquanto o sensor 1500_5 apresentou o menor valor de A_e (0,032 cm^2), compatível com sua menor corrente anódica. Esses resultados indicam que as condições de pirólise influenciam diretamente a extensão da superfície eletroquimicamente ativa dos materiais cerâmicos C-SiC. Vale destacar que, apesar dos elevados valores de band gap dos materiais C-SiC (4,6–5,1 eV, obtidos por espectroscopia UV-Vis), todos os sensores cerâmicos apresentaram resposta eletroquímica bem definida frente ao $K_4[Fe(CN)_6]$.

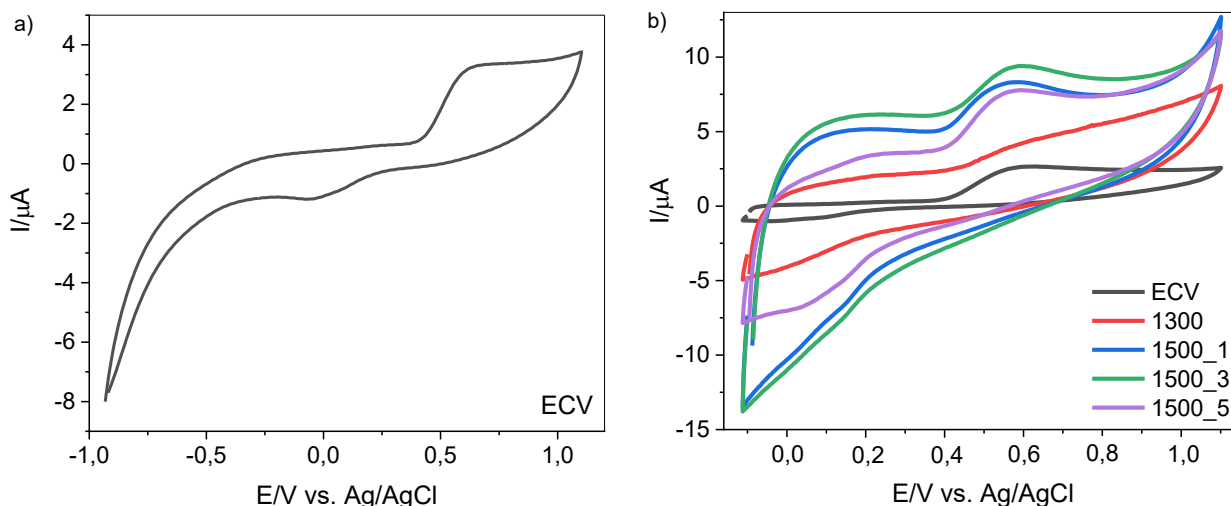
Esse comportamento é atribuído à presença da fase de carbono livre com caráter grafitizado, que fornece caminhos condutores na matriz semicondutora de SiC, viabilizando a transferência de cargas mesmo em amostras com band gap elevado.

5.3.2 Comportamento voltamétrico do GUA

O guaiacol (2-metoxifenol) é um composto fenólico utilizado em diferentes setores industriais, incluindo formulações farmacêuticas, e apresenta comportamento eletroquímico característico devido à oxidação do grupo fenólico, o que permite sua determinação por técnicas voltamétricas. Assim, o guaiacol foi selecionado como analito modelo para avaliar a aplicabilidade dos novos sensores cerâmicos.

Inicialmente, o desempenho voltamétrico do GUA a $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,00) e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} foi investigado no eletrodo ECV em ampla faixa de potencial, entre -1,0 e 1,2 V, de acordo com a Figura 24a.

Figura 24 – Voltamograma cíclico do GUA a $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em 10 mL de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,00) e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} no sensor ECV, entre -1,0 e 1,2 V (a) e voltamogramas cíclicos sobrepostos do GUA, nas mesmas condições, nos sensores cerâmicos e ECV (b).



Fonte: A autora.

Picos anódico e catódico foram observados, respectivamente, em 0,55 e 0,1 V, confirmando a ocorrência dos processos de oxidação e redução do GUA, sendo estes importantes para a previsão de seu mecanismo eletroquímico (Elgrishi et al., 2018).

O comportamento voltamétrico do GUA em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi então avaliado nos sensores cerâmicos e no ECV, entre $-0,1$ e $1,1 \text{ V}$, conforme ilustrado na Figura 24b. Todos os sensores cerâmicos apresentaram correntes anódicas superiores em relação ao ECV, com exceção do sensor 1300. Entre os sensores cerâmicos obtidos a 1500°C , apenas o 1500_5 exibiu os picos de oxidação e redução do GUA, menor corrente capacitiva e, portanto, melhor perfil voltamétrico. Embora o sensor 1500_1 tenha apresentado a maior corrente de pico anódico (I_{pa}) no ensaio com $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Figura 22), em decorrência de sua maior área eletroativa ($A_e = 0,400 \text{ cm}^2$), o desempenho na detecção do GUA depende predominantemente do grau de grafitação do C_{livre} e da natureza química dos sítios superficiais, e não da área eletroativa em si. O maior grau de grafitação do 1500_5 ($ID/IG = 1,35$; $L_a = 1,48 \text{ nm}$) favorece a interação com a molécula de GUA e a transferência eletrônica, explicando sua superioridade analítica mesmo com menor A_e .

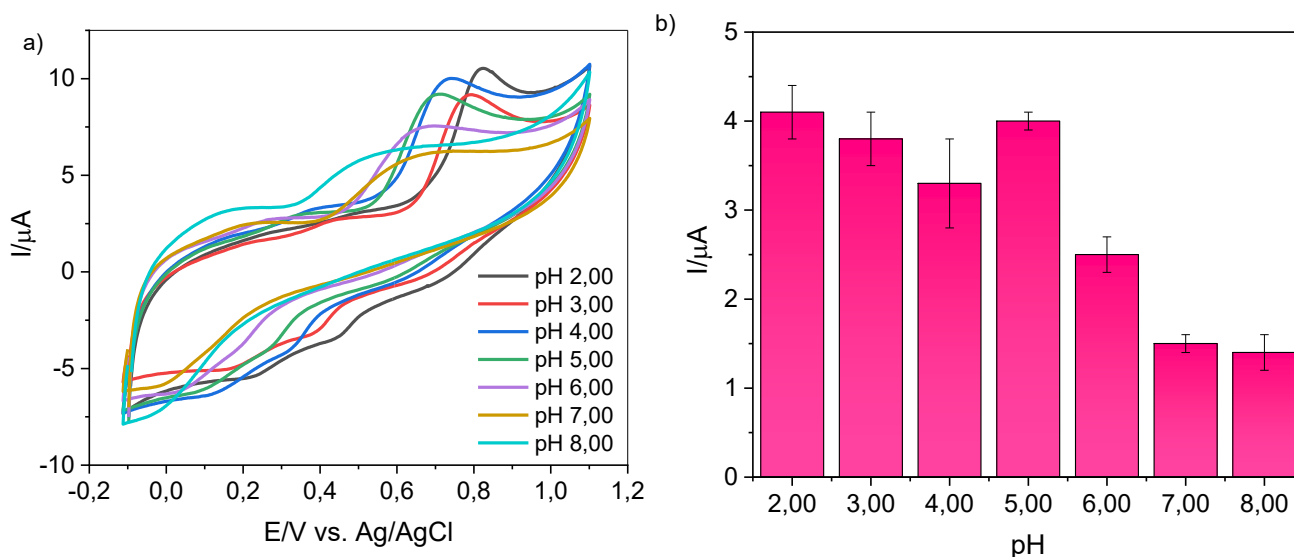
Diante do desempenho eletroquímico superior do sensor 1500_5 na detecção do GUA, este foi selecionado para a etapa de otimização univariada das condições experimentais. A microestrutura, composta por regiões parcialmente gráficas intercaladas com áreas desordenadas, favoreceu a interação com o analito e a transferência de elétrons. Com base nesse comportamento, buscou-se aprimorar a resposta voltamétrica do sensor 1500_5 por meio do ajuste dos parâmetros do meio eletroquímico. Para isso, foram realizados experimentos variando o pH da solução, o tipo de eletrólito suporte e sua concentração, com o objetivo de identificar as condições que proporcionassem maior sensibilidade, melhor definição de picos e maior eficiência na detecção do analito (Gandhi, 2020).

5.3.3 Influência do potencial hidrogeniônico no processo de eletrooxidação do GUA

Os estudos de pH foram conduzidos no sensor cerâmico 1500_5 empregando tampão Britton–Robinson (BR) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH (2,00 a 8,00). A Figura 25a apresenta os voltamogramas cíclicos referentes a GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$, nos diferentes valores de pH, e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} assim como o respectivo gráfico de barras sobre corrente anódica versus pH (Figura 25b).

Figura 25 – Voltamogramas cíclicos referentes a GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , em pH 2,00, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00, 7,00 e 8,00, no sensor cerâmico 1500_5 (a) e gráfico de barras das correntes de pico anódico em função do pH (b).

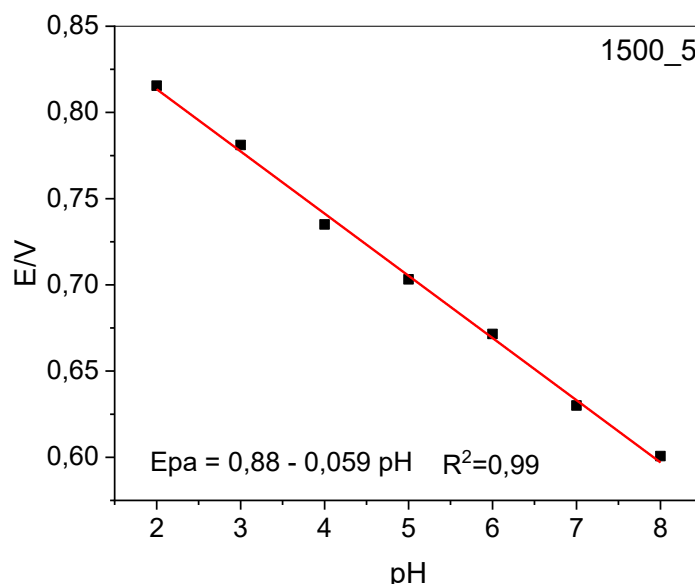
Fonte: A autora.



A variação do pH influenciou tanto a magnitude da corrente anódica quanto o potencial de pico de oxidação do GUA. O pH 5,00 foi selecionado por proporcionar a maior resposta de corrente anódica, além de promover o deslocamento do potencial do pico de oxidação para valores mais próximos de zero. Esse comportamento é vantajoso, pois reduz a ocorrência de interferências eletroquímicas associadas à oxidação de espécies em potenciais mais positivos. Adicionalmente, essa condição resultou em melhor definição e resolução dos picos voltamétricos, favorecendo a interpretação dos sinais eletroanalíticos (Pu et al., 2021).

A análise da dependência do potencial de pico (E_{pa}) com o pH (Figura 26), baseada na equação de Nernst (Equação 8), revelou uma relação linear com coeficiente angular de -59 mV pH^{-1} , consistente com a equação de Nernst para processos envolvendo a mesma razão próton/elétron ($m/n = 1$). Esse comportamento indica que no processo redox da espécie, a quantidade de íons hidrônio é igual ao número de elétrons envolvidos na reação. Essa evidência reforça o mecanismo proposto para a reação eletroquímica do GUA, envolvendo etapas simultâneas de desprotonação e transferência eletrônica (Bard et al., 2022).

Figura 26 -Dependência linear do potencial de pico anódico (E_{pa}) do GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em função do pH, obtida por voltametria cíclica em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , no sensor cerâmico 1500_5.



Fonte: A autora.

A linearidade observada ao longo de toda a faixa de pH investigada (2,00 a 8,00) confirma que o processo de eletrooxidação do GUA é termodinamicamente controlado pela atividade de prótons na interface eletrodo–solução. O coeficiente angular obtido experimentalmente (-59 mV pH^{-1}) está em excelente concordância com o valor teórico previsto pela equação de Nernst ($-59,2 \text{ mV pH}^{-1}$ a 25°C) para processos nos quais a razão entre o número de prótons transferidos (m) e o número de elétrons (n) é igual à unidade ($m/n = 1$). Esse resultado indica que a reação de eletrooxidação do GUA envolve a transferência simultânea de 2 prótons e 2 elétrons, consistente com o mecanismo amplamente reportado para fenóis metoxilados, no qual a oxidação da hidroxila fenólica gera um intermediário radical fenoxila que, em seguida, é oxidado à orto-quinona correspondente com liberação total de 2H^+ e 2e^- (Samet et al., 2002; Costentin et al., 2009).

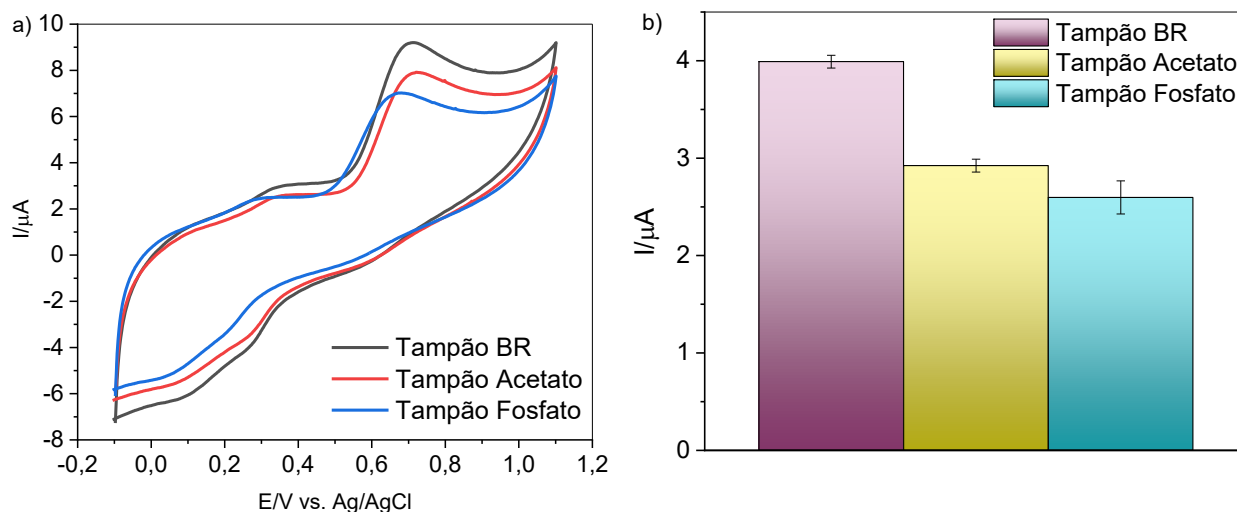
O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99$) evidencia que não há mudança de mecanismo nem de especiação do analito ao longo da faixa de pH estudada, comportamento esperado dado que o pK_a do GUA ($\approx 9,9$) está bem acima do intervalo investigado, mantendo a molécula predominantemente na forma neutra. A inclinação nernstiana também descarta contribuições significativas de reações químicas acopladas que alterariam a estequiometria H^+/e^- e, consequentemente, a

inclinação observada (Bard et al., 2022). Embora o GUA permaneça predominantemente neutro em toda a faixa de pH estudada, a corrente de pico anódica (I_{pa}) apresentou redução progressiva com o aumento do pH. Esse comportamento não está relacionado à especiação do GUA, mas é atribuído à menor eficiência de transferência de carga na interface eletrodo–solução em meio mais básico, possivelmente associada à diminuição da força motriz para a etapa de transferência protônica acoplada à transferência eletrônica (PCET) à medida que a atividade de prótons no meio diminui, e à maior competição de espécies do tampão Britton–Robinson pelos sítios ativos da superfície do eletrodo em valores de pH mais elevados (Bard et al., 2022; Samet et al., 2002).

5.3.4 Estudo dos eletrólitos suportes

Para o pH selecionado foram empregadas três soluções tampão que apresentam características tamponantes em pH 5,00. Portanto, foram selecionadas as soluções dos tampões BR, acetato de sódio/ácido acético e fosfato de sódio. A Figura 27a ilustra o comportamento voltamétrico do GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes soluções tampão (pH 5,00) e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} assim como gráfico de barras sobre corrente anódica versus pH (Figura 27b).

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos referentes a GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em soluções tampão BR, acetato de sódio/ácido acético e fosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,00) e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} no sensor cerâmico 1500_5 (a) e gráfico de barras das correntes de pico anódico em função do pH (b).

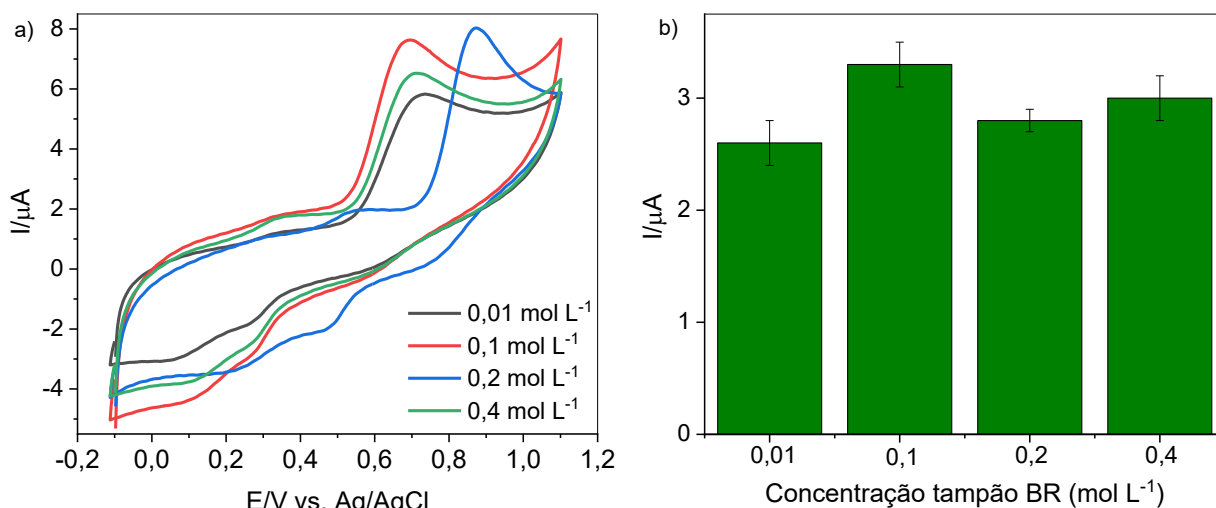


Fonte: A autora.

Conforme ilustrado na Figura 27, o tampão BR proporcionou a maior corrente anódica entre os eletrólitos avaliados, sendo, portanto, selecionado como eletrólito suporte para as etapas subsequentes de otimização.

Após a seleção do eletrólito suporte, foram selecionadas as diferentes concentrações do tampão BR, sendo elas $0,01$; $0,1$; $0,2$ e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 28 são mostrados os voltamogramas cíclicos e o gráfico de barras que relaciona a concentração do tampão BR com a corrente de pico anódico.

Figura 28 – Voltamogramas cíclicos referentes a GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de tampão BR (pH 5,00) e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} no sensor cerâmico 1500_5 (a) e gráfico de barras das correntes de pico anódico em função do pH (b).

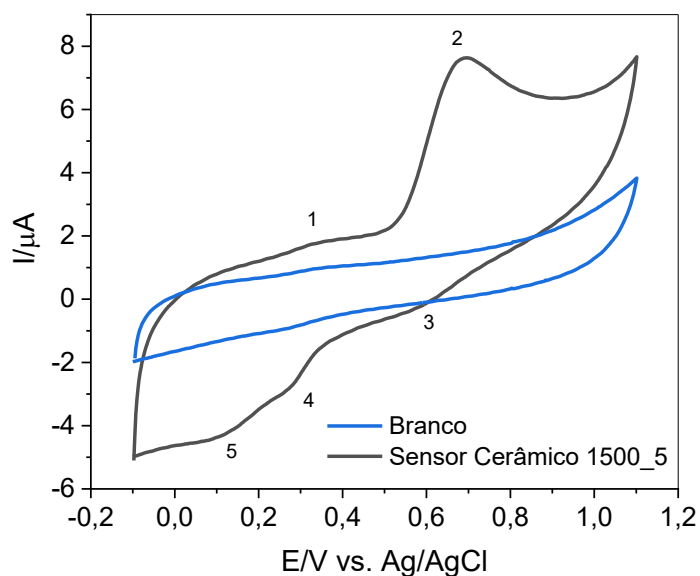


Fonte: A autora.

Devido à maior corrente anódica e faixa de potencial favorável à observação dos processos de oxidação e redução, a concentração de tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi selecionada para os estudos posteriores com o sensor cerâmico 1500_5.

A Figura 29 evidencia dois picos anódicos e três picos catódicos, indicativos das etapas envolvidas no processo de eletrooxidação do GUA. O mecanismo eletroquímico proposto (Figura 30), pode ser descrito conforme segue.

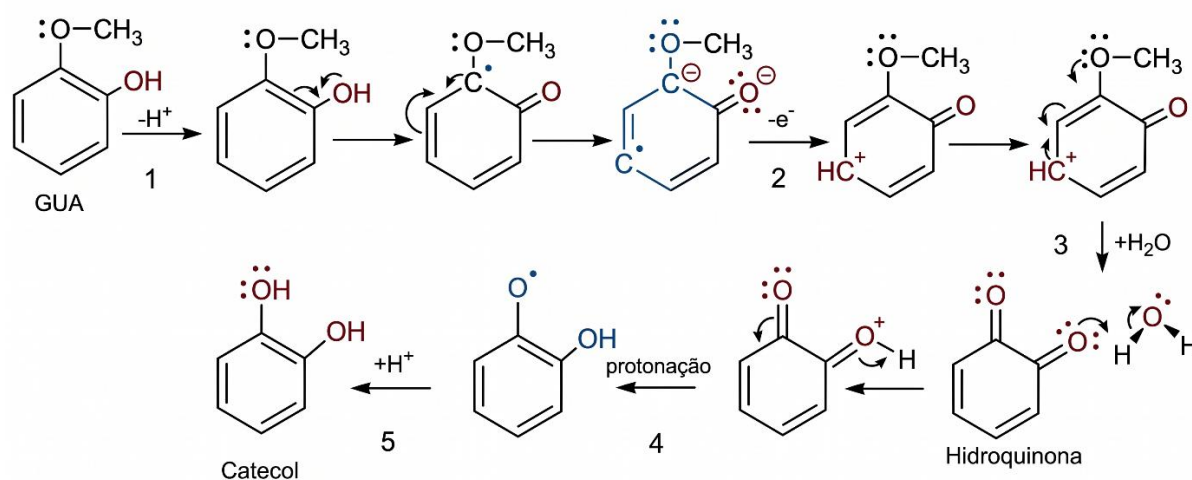
Figura 29 – Voltamograma cíclico do GUA 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR 0,1 mol L^{-1} (pH 5,00) e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} no sensor cerâmico 1500_5.



Fonte: A autora.

Em soluções aquosas, o GUA pode ser oxidado eletroquimicamente por meio de um mecanismo de múltiplas etapas, ilustrado na Figura 30 e descrito a seguir com base nos picos anódicos (1, 2) e catódicos (3, 4, 5) identificados no voltamograma cíclico da Figura 29 (Gandhi et al., 2020).

Figura 30 – Mecanismo de eletrooxidação do GUA.



Fonte: Adaptado de Gandhi et al. (2020).

A etapa 1 corresponde ao primeiro pico anódico (1): a oxidação do GUA com

perda de um próton (H^+) e um elétron, gerando um radical fenoxila estabilizado pela ressonância do anel aromático. Na etapa 2, esse radical sofre nova oxidação, perda de mais um elétron e um próton, resultando na formação da orto-quinona metoxilada, responsável pelo segundo pico anódico (2). A etapa 3 consiste em uma reação química homogênea (não eletroquímica) de adição de água à orto-quinona metoxilada, gerando um intermediário hidroxilado instável. Esse intermediário é convertido, na etapa 4, em hidroquinona por redução acoplada à protonação, correspondente ao primeiro pico catódico (3). A etapa 5 representa a redução da hidroquinona ao catecol, observada como segundo pico catódico (4). O terceiro pico catódico (5), em potenciais mais negativos, é atribuído à redução de produtos oligoméricos formados pela condensação de espécies quinônicas geradas ao longo do processo de eletrooxidação, conforme reportado para compostos fenólicos em condições similares (Gandhi et al., 2020).

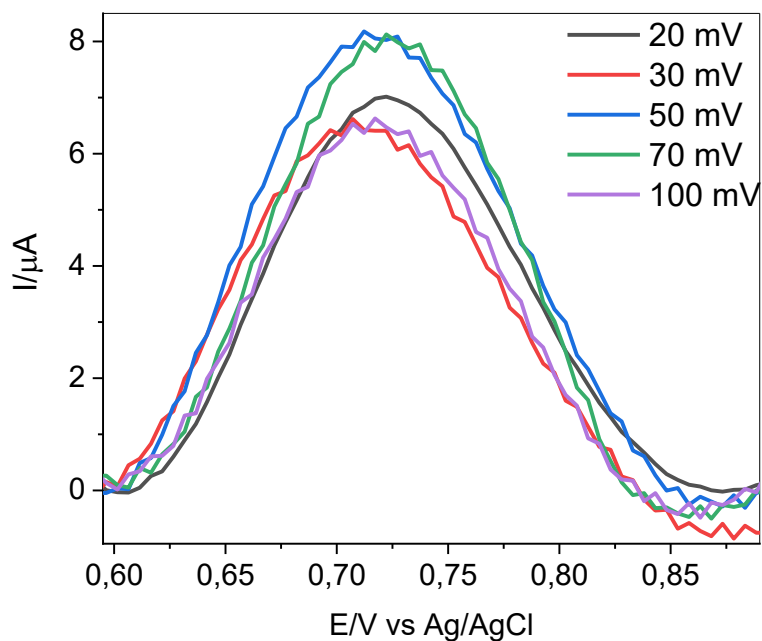
O mecanismo global proposto, envolve duas etapas consecutivas de transferência de elétrons (etapas 1 e 2) separadas por uma reação química (etapa 3), seguidas da redução dos produtos formados durante as etapas 4 e 5.

5.3.5 Voltametria de onda quadrada

Para a determinação eletroquímica do guaiacol, a técnica de voltametria de onda quadrada (do inglês *square wave voltammetry*, SWV) foi selecionada, e seus parâmetros operacionais foram otimizados de forma univariada, visando à obtenção do melhor sinal analítico. Os estudos foram realizados utilizando solução contendo $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de GUA, mantendo-se constantes os demais parâmetros durante cada etapa de otimização.

Inicialmente, avaliou-se a influência da amplitude da SWV, na faixa de 20 a 100 mV. Para essa etapa, os parâmetros step de potencial (5 mV) e frequência (25 Hz) foram mantidos fixos. Verificou-se que o aumento da amplitude resultou em intensificação do sinal de corrente até o valor de 70 mV; para amplitudes superiores, não foram observados ganhos proporcionais na resposta analítica. Dessa forma, a amplitude de 70 mV foi definida como a condição ótima, conforme apresentado na Figura 31.

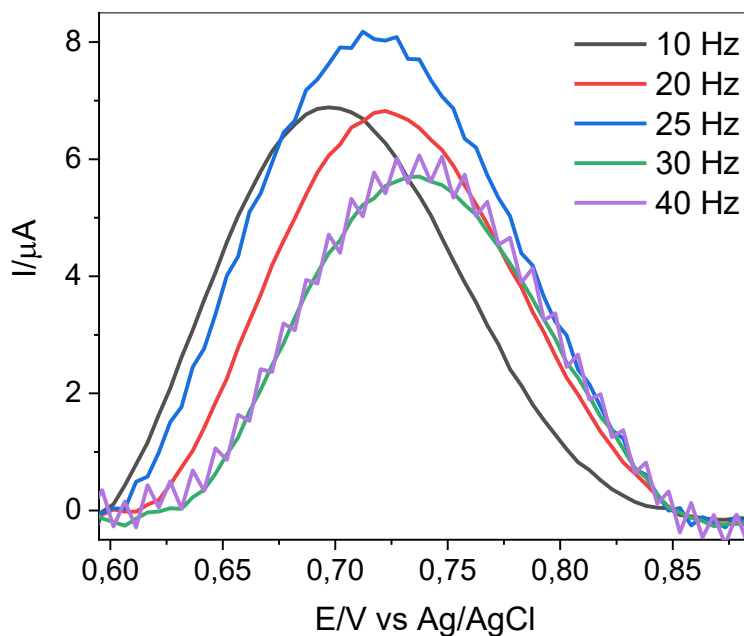
Figura 31 – Voltamogramas de SWV obtidos para GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão Britton–Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0), utilizando o eletrodo cerâmico 1500_5, em diferentes valores de amplitude (20, 30, 50, 70 e 100 mV).



Fonte: A autora.

Em seguida, avaliou-se a influência da frequência sobre a resposta voltamétrica, variando-se esse parâmetro entre 10 e 40 Hz. Observou-se um aumento da corrente de pico anódico (I_{pa}) com o incremento da frequência até 25 Hz, a partir da qual não foram observados ganhos significativos na intensidade do sinal, além de possível comprometimento da resolução do pico. Dessa forma, a frequência de 25 Hz foi selecionada como a condição mais adequada, conforme ilustrado na Figura 32.

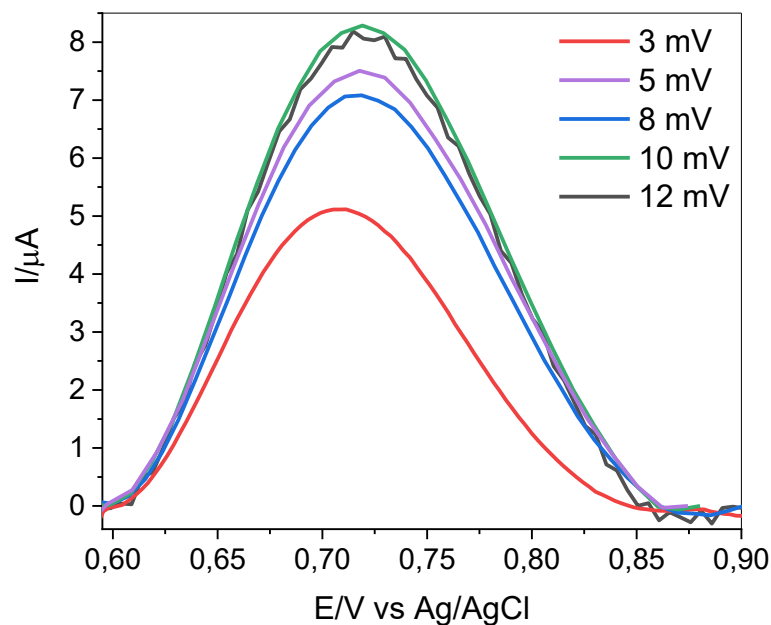
Figura 32 – Voltamogramas de SWV obtidos para guaiacol $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão Britton–Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0), utilizando o eletrodo cerâmico 1500_5, em diferentes frequências (10, 20, 25, 30 e 40 Hz).



Fonte: A autora.

Por fim, investigou-se o efeito do step de potencial, variando os valores entre 3 e 12 mV. Os resultados demonstraram que o aumento do step promoveu incremento gradual da corrente de pico, sendo o valor de 10 mV aquele que proporcionou maior intensidade de I_p (Figura 33). Logo, esse valor foi adotado para as demais análises.

Figura 33- Voltamogramas de SWV obtidos para GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão Britton–Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0), utilizando o eletrodo cerâmico 1500_5, em diferentes valores de step de potencial (3, 5, 8, 10 e 12 mV).



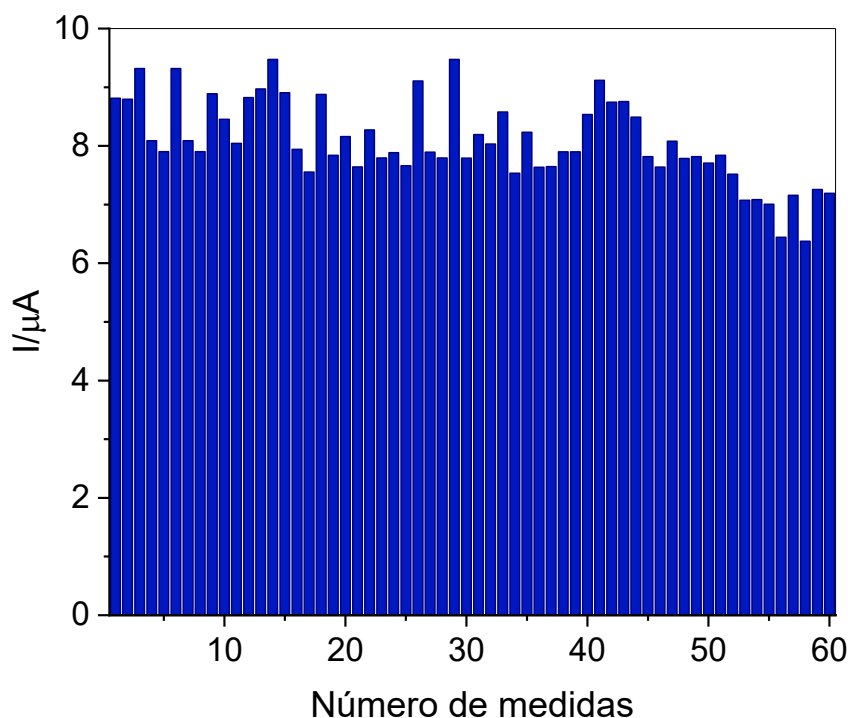
Fonte: A autora.

Após a otimização dos parâmetros experimentais da SWV, a curva analítica para a determinação de GUA, foi construída com as condições selecionadas de frequência de 25 Hz, *step* de potencial de 10 mV e amplitude de 70 mV.

5.3.6 Estudo de estabilidade

A estabilidade do eletrodo cerâmico 1500_5 foi avaliada por meio de medidas de uma mesma pasta, realizando 60 medidas sucessivas de uma solução de 10 mL com $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de GUA. Os resultados obtidos estão expostos na Figura 34.

Figura 34 – Estudo de estabilidade do eletrodo cerâmico 1500_5 na determinação voltamétrica de GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão Britton–Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0), avaliado por medidas sucessivas ao longo do tempo.



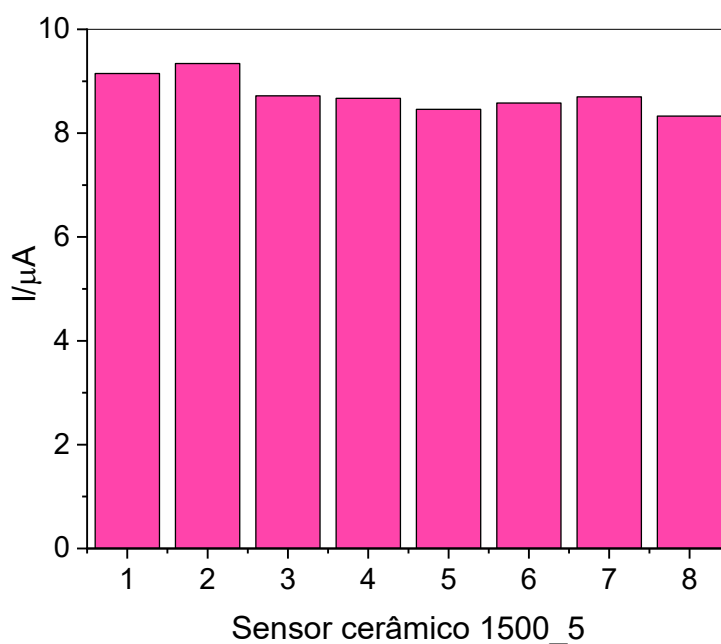
Fonte: A autora.

Os valores de corrente de pico apresentaram uma corrente média de $8,08 \mu\text{A}$, com desvio padrão de $0,77 \mu\text{A}$, resultando em um desvio padrão relativo (RSD) de $8,69\%$, considerando um total de 60 medições. O valor de RSD obtido indica uma boa estabilidade do eletrodo cerâmico ao longo das análises, evidenciando que o material apresenta comportamento reprodutível e baixa degradação eletroquímica durante o uso contínuo. Esses resultados demonstram a robustez do sensor cerâmico à base de C-SiC, característica atribuída à elevada estabilidade química e mecânica da matriz cerâmica associada à presença de carbono livre condutor disperso na estrutura.

5.3.7 Estudo de reprodutibilidade do preparo do sensor cerâmico

A reprodutibilidade do sensor desenvolvido, representado na Figura 35, foi avaliada a partir de medidas voltamétricas realizadas utilizando oito pastas diferentes preparadas de forma independente, a fim de verificar a consistência da resposta eletroquímica.

Figura 35 – Estudo de reprodutibilidade do preparo do sensor cerâmico 1500_5 para a determinação voltamétrica de GUA $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,00), empregando a técnica SWV nas condições otimizadas (frequência de 25 Hz, step de potencial de 10 mV e amplitude de 70 mV), utilizando oito sensores cerâmicos preparados de forma independente sob as mesmas condições.



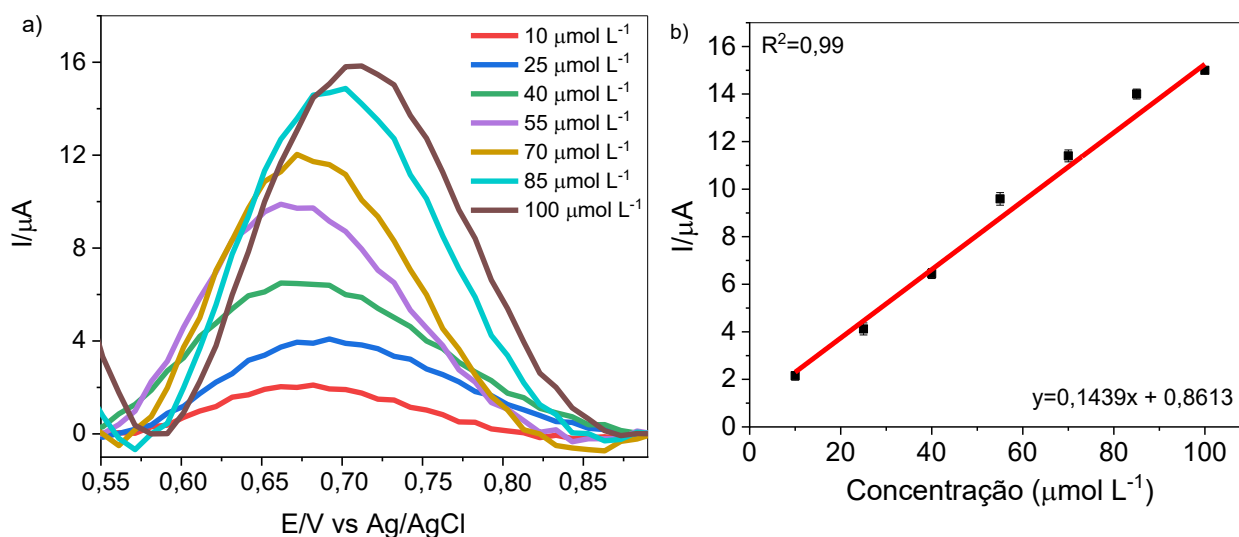
Fonte: A autora.

O valor médio de I_{pa} foi de $8,74 \mu\text{A}$, com RSD de 3,88%, valor considerado satisfatório para métodos voltamétricos aplicados à determinação de compostos fenólicos. Esse resultado demonstra que o processo de preparo do sensor cerâmico é reprodutível, evidenciando a confiabilidade do método de fabricação e a uniformidade da superfície eletroativa entre os sensores preparados independentemente.

5.3.8 Determinação das figuras de mérito para o método proposto

A curva analítica foi construída por meio de adições sucessivas de GUA na célula eletroquímica, a qual havia uma solução de 10 mL de tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5,00. A faixa de concentração do analito foi de 10 a $100 \mu\text{mol L}^{-1}$, conforme ilustra a Figura 36.

Figura 36 – Voltamogramas obtidos pela técnica SWV para diferentes concentrações de GUA (10 a $100 \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH $5,00$), no sensor cerâmico 1500_5, nas condições otimizadas (frequência de 25 Hz , step de potencial de 10 mV e amplitude de 70 mV) (a) e curva analítica correspondente de I_{pa} / A versus $[GUA] / \text{mol L}^{-1}$ (b).



Fonte: A autora.

Os voltamogramas obtidos por SWV evidenciaram um aumento progressivo do valor de I_{pa} com o aumento da concentração do analito, indicando comportamento proporcional entre o sinal eletroquímico e a concentração de GUA. A partir dos valores de I_{pa} , foi construída a curva analítica (Figura 36b) em triplicata. A relação entre I_{pa} e concentração de GUA apresentou comportamento linear na faixa de concentração estudada, podendo ser descrita pela equação linear $y=0,1439x+0,8613$, evidenciando a adequação da técnica para fins quantitativos.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) do método foram calculados de acordo com as Equações, respectivamente, conforme recomendado pelo IUPAC (IUPAC, 1997). Os valores obtidos para LD e LQ foram de $2,62$ e $8,75 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, indicando que concentrações de GUA acima desses limites podem ser detectadas e quantificadas pelo sensor cerâmico 1500_5 utilizando a equação da reta obtida (Figura 36b).

Com o objetivo de comparar o desempenho analítico do método proposto, a Tabela 12 apresenta valores de LD e LQ e faixa linear obtidos para o sensor cerâmico desenvolvido neste trabalho e aqueles reportados na literatura para a determinação eletroquímica de GUA, empregando diferentes eletrodos, técnicas e eletrólitos suporte.

Tabela 12 – Comparação entre os valores de LD, LQ e faixa linear obtidos com o sensor cerâmico 1500_5 desenvolvido neste trabalho e demais sensores reportados na literatura para a determinação eletroquímica de GUA.

Ref.	Sensor	Téc. n.	Eletrólito	LD (µM)	Faixa linear (µM)
Este trabalho	Pasta material cerâmico C-SiC:Nujol	SWV	BR pH 5,00	2,62	10-100
Kalaiyarasi et al., 2017	ECV modificado com nanofolhas de grafeno	DPV	NaAc/HAc pH 4,05	0,0098	3 - 46
Shih et al., 2025	CuHCF/ITO	LSV	KCl pH 3,00	1,75	20-320
Yang et al., 2014	SPCE GS-Nf/Au	DPV	Fosfato	0,054	0,1 - 15
Wu et al., 2014	ECV modificado com folhas de grafeno reduzido (RGO)	DPV	Fosfato pH 6,50	0,20	0,5 - 500
Sun et al., 2015	Pt-Al ₂ O ₃ /ECV	DPV	NaAc/HAc pH 4,00	0,0179	0,05 - 30
Gan et al., 2014	MFG/ECV (híbrido MnO ₂ -GO em eletrodo de carbono vítreo)	DPV	BR pH 1,81	0,0013	0,03-30
Hayes et al., 2020	BDD modificado com Nafion contendo α-ciclodextrina	SWV	Fosfato pH 7,00	0,2	-
Kushwaha et al., 2024	TS(I)@ECV	DPV	Fosfato pH 7,4	0,0112	0,10 - 0,20

Observa-se que os valores de limite de detecção (LD) reportados na literatura para a determinação eletroquímica de guaiacol variam amplamente, em função da técnica eletroanalítica empregada, do material do eletrodo de trabalho e das condições experimentais adotadas. Trabalhos que utilizam eletrodos modificados com nanomateriais à base de grafeno, óxidos metálicos ou nanopartículas metálicas, como eletrodos de carbono vítreo funcionalizados com nanofolhas de grafeno (Kalaiyarasi et al., 2017), híbridos MnO₂/óxido de grafeno (Gan et al., 2014), eletrodos impressos por serigrafia sensibilizados com nanocompósitos de nanopartículas de ouro e grafeno (Yang et al., 2014) e eletrodos de diamante dopado com boro (BDD) modificados com Nafion contendo α-ciclodextrina (Hayes et al., 2020), apresentaram valores de LD

mais baixos, os quais são atribuídos ao aumento da área superficial eletroativa e à melhoria da cinética de transferência de carga.

Entretanto, o método proposto neste trabalho apresentou valores de LD e LQ comparáveis àqueles reportados na literatura para sensores que também não requerem etapas elaboradas de modificação superficial, como o eletrodo de ITO modificado com hexacianoferrato de cobre (CuHCF/ITO) proposto por Shih et al. (2025), que obteve LD de $1,75 \mu\text{mol L}^{-1}$ pela técnica CV. Conforme destacado pelos próprios autores, apesar de o LD obtido não ser o mais baixo dentre os reportados na literatura, o sensor demonstrou desempenho analítico satisfatório, justificado pelas vantagens inerentes ao sistema, como simplicidade de preparo e estabilidade argumento igualmente aplicável ao sensor cerâmico C–SiC desenvolvido no presente trabalho.

O sensor proposto dispensa etapas complexas de funcionalização, diferindo de sistemas como o SPCE|GS-Nf/Au (Yang et al., 2014), que, embora apresente LD inferior ($0,054 \mu\text{mol L}^{-1}$), envolve a deposição de nanopartículas de ouro e Nafion sobre eletrodos impressos. Desse modo, o sensor cerâmico 1500_5 demonstrou desempenho analítico satisfatório para a determinação de GUA em amostras padrão, aliando simplicidade de fabricação e aplicação direta sem funcionalização. Os resultados obtidos indicam que o material apresenta potencialidade para aplicação futura na determinação de GUA em amostras reais, o que deverá ser investigado em etapas subsequentes do desenvolvimento do método.

As diferenças observadas entre os valores de LD e a faixa linear reportados na Tabela 12 refletem a influência de múltiplos fatores sobre a resposta analítica, como o preparo e/ou modificação do eletrodo, a técnica eletroanalítica empregada, a otimização dos parâmetros experimentais, e as condições do eletrólito suporte. Esses fatores atuam de forma combinada sobre o mecanismo de eletrooxidação do guaiacol, determinando a sensibilidade, o intervalo de resposta linear e os limites de detecção e quantificação de cada método (Samet; Abdelhedi; Savall, 2002; Compton; Banks, 2007; Bard; Faulkner; White, 2022).

5.3.9 Estudo de precisão

Os estudos de precisão intra e interdia foram avaliados por meio do cálculo do RSD, obtido a partir de medidas repetidas sob as mesmas condições experimentais. Os resultados estão apresentados na Tabela 13, para os estudos intradia e interdia.

Tabela 13 – Resultados do estudo de precisão interdia e intradia para a determinação de GUA no sensor cerâmico 1500_5 por SWV em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,00), nas condições otimizadas.

Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Dia	Média (μA)	RSD (%)	Média geral (μA)	RSD geral (%)
25	1	4,75 $\pm$ 0,11	2,34	4,60 $\pm$ 0,17	3,74
	2	4,63 $\pm$ 0,10	2,06		
	3	4,41 $\pm$ 0,08	1,70		
55	1	8,83 $\pm$ 0,10	1,28	9,10 $\pm$ 0,28	3,12
	2	9,08 $\pm$ 0,13	1,43		
	3	9,40 $\pm$ 0,23	2,43		
85	1	10,85 $\pm$ 0,05	0,46	10,46 $\pm$ 0,47	4,53
	2	10,67 $\pm$ 0,12	1,12		
	3	9,85 $\pm$ 0,19	1,92		

*Valor médio $\pm$ desvio padrão para triplicata de medidas em cada concentração e dia de análise.

Fonte: A autora.

Os valores de RSD intradia variaram entre 0,46 e 2,43%, enquanto os valores de RSD interdia variaram entre 3,12 e 4,53%, ambos permanecendo inferiores a 5%, limite geralmente aceito para métodos voltamétricos, de acordo com as recomendações da IUPAC (1994) e EURACHEM (2014), indicando boa precisão do método analítico desenvolvido.

Os resultados confirmaram a precisão do método proposto para a determinação quantitativa do GUA, demonstrando repetibilidade e reprodutibilidade satisfatórias e reforçando a confiabilidade analítica do sensor cerâmico C-SiC. Esse desempenho está diretamente relacionado às características estruturais do material 1500_5, evidenciadas pela caracterização espectroscópica. O maior grau de grafitação do C_{livre} nesse eletrodo, pelos maiores valores de razão I_D/I_G (1,4) e de tamanho médio de domínio de carbono L_a (1,48 nm) entre os eletrodos cerâmicos avaliados, favorece

a transferência de carga na interface eletrodo–solução durante a oxidação do GUA, mesmo diante da menor área eletroativa ($0,032 \text{ cm}^2$) registrada para esse eletrodo nos estudos com a solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Esse resultado indica que, para a resposta voltamétrica ao GUA, o grau de organização estrutural do C_{livre} é mais determinante do que a área eletroativa disponível, reforçando a relação entre as propriedades estruturais identificadas por Raman e XPS e o desempenho eletroanalítico do sensor cerâmico C–SiC.

6 CONCLUSÃO

Cerâmicas binárias não óxidas de carbetos de silício enriquecidas com carbono (C–SiC) foram obtidas com sucesso a partir da pirólise controlada, em atmosfera de argônio entre 1000 e 1500 °C, de um polímero precursor sintetizado por hidrossililação entre DFS e DVB, confirmando a eficiência da rota de cerâmicas derivadas de polímeros para a produção de materiais com microestrutura ajustável. O aumento da temperatura e, principalmente, do tempo de isoterma a 1500 °C promoveu a intensificação da cristalização da fase β -SiC e a reorganização estrutural do C_{livre} , evidenciada pelo aumento da razão I_D/I_G de 1,2 (1000) para 1,4 (1500_5) e pelo aumento do tamanho médio de domínio de carbono (L_a) de 1,39 para 1,48 nm, consistente com o comportamento de Estágio 2 da trajetória de amortização de Ferrari e Robertson. Esse processo foi acompanhado pelo aumento da porcentagem atômica de carbono (de 40,00% a 1000 °C para até 84,02% a 1500_3) e pela redução do teor de oxigênio superficial, conforme determinado por XPS e CHNS.

Do ponto de vista eletroquímico, todos os materiais cerâmicos produzidos apresentaram potencial para aplicação como eletrodos, com áreas eletroativas (A_e) entre 0,032 e 0,400 cm² e separações entre picos anódico e catódico (ΔE_p) entre 152,26 e 366,44 mV, todos superiores ao do ECV (122,09 mV) com exceção do eletrodo 1500_5. Entretanto, a cerâmica obtida a 1500 °C com 5 horas de isoterma (1500_5) apresentou o melhor desempenho como sensor eletroquímico para a molécula de guaiacol (GUA), atribuído ao maior grau de grafitização do C_{livre} , mesmo apresentando a menor área eletroativa entre os eletrodos cerâmicos avaliados. A aplicação do sensor cerâmico 1500_5 na determinação voltamétrica de GUA, em pH 5,00 e tampão Britton–Robinson 0,1 mol L⁻¹, resultou no desenvolvimento de um método por SWV (frequência de 25 Hz, amplitude de 70 mV e incremento de potencial de 10 mV) com figuras de mérito satisfatórias: faixa linear de 10 a 100 μ mol L⁻¹, limite de detecção de 2,62 μ mol L⁻¹ e limite de quantificação de 8,75 μ mol L⁻¹, compatíveis com métodos voltamétricos reportados na literatura, além de boa precisão (RSD intradia entre 0,46 e 2,43%; RSD interdia entre 3,12 e 4,53%) e estabilidade. Esses resultados confirmam que a combinação entre a matriz semicondutora de SiC e a fase condutora de C_{livre} grafitado é determinante para a obtenção de sensores eletroquímicos eficientes.

Dessa forma, este estudo demonstrou que, para cerâmicas C–SiC derivadas de polímeros, o planejamento da rota sintética do precursor e o controle rigoroso das

condições de pirólise são fundamentais para intensificar a formação de fases condutoras e otimizar o desempenho eletroanalítico. As cerâmicas obtidas apresentam um conjunto de propriedades como robustez mecânica, estabilidade química e boa resposta eletroquímica, configurando-se como eletrodos promissores para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos aplicados à determinação de compostos fenólicos, como o guaiacol.

6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, propõe-se como perspectivas futuras: a avaliação do desempenho dos sensores cerâmicos C–SiC na determinação de outros compostos fenólicos de interesse ambiental e alimentar; a aplicação dos sensores em amostras reais (águas naturais, efluentes industriais e amostras de alimentos) com avaliação do efeito de matriz, e a avaliação do potencial dos materiais C–SiC em aplicações de supercapacitores e baterias, explorando a combinação da estabilidade química da matriz SiC com a condutividade elétrica do carbono grafitizado.

7 REFERÊNCIAS

- ACHESON, E. G. **Production of artificial crystalline carbonaceous compounds**. U.S. Patent No. 492,767, 1893.
- ACKLEY, B. J. et al. Advances in the synthesis of preceramic polymers for the formation of silicon-based and ultrahigh-temperature non-oxide ceramics. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 8, p. 4188-4236, 2023.
- AKIYAMA, T.; OJIMA, I. **Catalytic asymmetric synthesis**. John Wiley & Sons, 2022.
- ANTUNES, E. F. et al. Comparative study of first-and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. **Carbon**, v. 44, n. 11, p. 2202-2211, 2006.
- ANVISA. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Resolução RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2017.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman, 2018.
- AZADFAR, M. et al. Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 75, p. 58-66, 2015.
- BALIGA, B. J. Silicon carbide power devices: Progress and future outlook. **IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics**, v. 11, n. 3, p. 2400-2411, 2023.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2022.
- BARRIOS, E.; ZHAI, L. A review of the evolution of the nanostructure of SiCN and SiOC polymer derived ceramics and the impact on mechanical properties. **Molecular Systems Design & Engineering**, v. 5, n. 10, p. 1606-1641, 2020.
- BAKYTKARIM, Y. et al. Free-enzymatic indirect detection of malathion by SiC@CuO-NPs composite nanomaterial modified glassy carbon electrode. **ChemistrySelect**, v. 6, n. 18, p. 4488–4494, 2021.
- BARSOUM, M. **Fundamentals of ceramics**. CRC Press, 2019.
- BERNAUER, J. et al. Polymer-derived ceramic coatings with excellent thermal cycling stability. **Advanced Engineering Materials**, p. 2301820, 2024.
- BOIS, L. et al. Structural characterization of sol-gel derived oxycarbide glasses. 2. Study of the thermal stability of the silicon oxycarbide phase. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 5, p. 975-981, 1995.
- BOO, B. H. Infrared and Raman spectroscopy of diphenylsilane. Vibrational assignment by Hartree-Fock and density-functional theory calculations. **Journal of the Korean Physical Society**, n. 6, p. 203-207, 2011.
- BORN, M.; WOLF, E.. **Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. Elsevier, 2013.
- CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: An introduction**. John Wiley & Sons, 2020.
- CARBÓ, A. D. **Electrochemistry of porous materials**. CRC Press, 2021.

CESARINO, I. et al. Real-time electrochemical determination of phenolic compounds after benzene oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 672, p. 34-39, 2012.

CHALK, A. J.; HARROD, J. F. Homogeneous catalysis. II. The mechanism of the hydrosilation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, n. 1, p. 16-21, 1965.

CHASTAIN, J.; KING JR, R. C. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. Perkin-Elmer Corporation, 1992.

CHAUDHARY, R. P. et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics: Materials, technologies, properties and potential applications. **Progress in Materials Science**, v. 128, p. 100969, 2022.

CHEN, J. et al. Toward economy hydrogenation: Highly efficient hydrodeoxygenation of guaiacol to cyclohexanol over a CoNi-NC catalyst. **Fuel**, v. 382, p. 133622, 2025.

CHEN, X. et al. Synthesis and photocatalytic properties of biomimetic morphology silicon carbide. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 105074, 2019.

CHEN, W.; ZHOU, J. Study on the pyrolysis behavior of polycarbosilane. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 30, n. 4, p. 679-683, 2015.

CHOWDHURY, M. A. R. et al. Electrical conductivity and structural evolution of polymer-derived SiC ceramics pyrolyzed from 1200 C to 1800 C. **Journal of Micro- and Nano-Manufacturing**, v. 8, n. 2, p. 024502, 2020.

CHOYKE, W. J.; MATSUNAMI, H.; PENSL, G. (Ed.). **Silicon carbide: Recent major advances**. Springer, 2003.

CHUASONTIA, I. et al. Development and characterization of nano-ink from silicon carbide/multi-walled carbon nanotubes/synthesized silver nanoparticles for non-enzymatic paraoxon residuals detection. **Micromachines**, v. 14, n. 8, p. 1613, 2023.

CHUI, K. J. et al. N-MOSFET with silicon-carbon source/drain for enhancement of carrier transport. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 54, n. 2, p. 249-256, 2007.

COLOMBO, Paolo. Engineering porosity in polymer-derived ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 7, p. 1389-1395, 2008.

COLOMBO, P. et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 7, p. 1805-1837, 2010.

COMPTON, R. G.; BANKS, C. E. **Understanding voltammetry**. 2007.

COSTA, B. H. et al. Influence of polymer synthesis route and organic fraction content on structure and porosity of silicon oxycarbide ceramics. **Processing and Application of Ceramics**, v. 17, n. 2, p. 118-132, 2023.

CULLITY, B. D.; SMOLUCHOWSKI, R. J. P. T. Elements of X-ray Diffraction. **Physics Today**, v. 10, n. 3, p. 50-50, 1957.

DAI, M. et al. Preparation of Porous Composite Materials through Silicon Component Foaming and Special Heat Treatment. **ACS Omega**, v. 9, n. 40, p. 41855-41862, 2024.

DANKO, G. A. et al. Comparison of microwave hybrid and conventional heating of preceramic polymers to form silicon carbide and silicon oxycarbide ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 7, p. 1617-1625, 2000.

DIBANDJO, P. et al. Lithium insertion into dense and porous carbon-rich polymer-derived SiOC ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2495-2503, 2012.

DING, J.; LI, W. Polymer-Derived Advanced Engineering Ceramics. In: **Advanced Ceramic Materials-Emerging Technologies**. IntechOpen, 2024.

DU, B. et al. Fabrication of C-doped SiC nanocomposites with tailoring dielectric properties for the enhanced electromagnetic wave absorption. **Carbon**, v. 157, p. 788-795, 2020.

DUAN, Y. et al. Effects of aluminium content on the molecular structure and properties of polyaluminocarbosilane for SiC fibre fabrication. **Ceramics International**, v. 45, n. 13, p. 16380-16386, 2019.

ELGRISHI, N. et al. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197-206, 2018.

EURACHEM. **The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics**. 2. ed. Teddington: Eurachem, 2014.

FARES, C. et al. Annealing and N₂ plasma treatment to minimize corrosion of SiC-coated glass-ceramics. **Materials**, v. 13, n. 10, p. 2375, 2020.

FATHI, Fatemeh et al. Nitrogen-doped 4H silicon carbide single-crystal electrode for selective electrochemical sensing of dopamine. **Analytical Chemistry**, v. 95, n. 11, p. 4855-4862, 2023.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000.

GADWDZIK, B.; OSYPIUK, J. Modification of porous poly (styrene-divinylbenzene) beads by Friedel-Crafts reaction. **Chromatographia**, v. 54, p. 323-328, 2001.

GAN, T. et al. Morphology-dependent electrochemical sensing properties of manganese dioxide-graphene oxide hybrid for guaiacol and vanillin. **Electrochimica Acta**, v. 147, p. 157-166, 2014.

GANDHI, M.; RAJAGOPAL, D.; KUMAR, A. D. Facile electrochemical demethylation of 2-methoxyphenol to surface-confined catechol on the MWCNT and its efficient electrocatalytic hydrazine oxidation and sensing applications. **ACS Omega**, v. 5, n. 26, p. 16208-16219, 2020.

GATES, S. M. Surface chemistry in the chemical vapor deposition of electronic materials. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 4, p. 1519-1532, 1996.

GHAVAMI, R.; SALIMI, A.; NAVAEE, A. SiC nanoparticles-modified glassy carbon electrodes for simultaneous determination of purine and pyrimidine DNA bases. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 9, p. 3864-3869, 2011.

GODOY, A. L. E.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Cerâmicas à base de SiC: Al₂O₃: Y₂O₃ com adição de polímeros precursores. **Cerâmica**, v. 54, p. 110-119, 2008.

- GODOY, A. L.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. Efeito da adição de polímero precursor cerâmico na sinterização de alumina. **Cerâmica**, v. 56, p. 97-104, 2010.
- GREENOUGH, M. et al. Low/intermediate temperature pyrolyzed polysiloxane derived ceramics with increased carbon for electrical applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 12, p. 5882-5889, 2021.
- GREIL, P. Polymer derived engineering ceramics. **Advanced Engineering Materials**, v. 2, n. 6, p. 339-348, 2000.
- GUICHELAAR, P. J. Acheson process. In: **Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. p. 115-129.
- GUNDRY, L. et al. Establishing zone regions in cyclic voltammetry using unsupervised machine learning. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 942, p. 117551, 2023.
- HAMMEL, E. C.; IGHODARO, O. R.; OKOLI, O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15351-15370, 2014.
- HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- HAYES, P. E. et al. Simultaneous electroanalysis of guaiacol and its analogs based on their differential complexation with α -cyclodextrin on Nafion modified boron-doped diamond electrode. **Electroanalysis**, v. 32, n. 1, p. 119-127, 2020.
- HAYES, P. E. et al. Rapid nanomolar detection of guaiacol from its precursors using a core-shell reversed-phase column coupled with a boron-doped diamond electrode. **Electroanalysis**, v. 33, n. 3, p. 766-773, 2021.
- HU, Y.; JIANG, T. Electrochemical detection of cortisol using a molecularly imprinted Au-decorated SiC/ β -cyclodextrin nanocomposite sensor in human sweat. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 20, n. 8, p. 101093, 2025.
- IBARRA, D. et al. Chemical characterization of residual lignins from eucalypt paper pulps. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, n. 1-2, p. 116-122, 2005.
- IUPAC. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 9, p. 1903-1911, 1994.
- JIN, C. et al. Polymers containing diethylsiloxane segment and active functional group by ring-opening polymerization of hexaethylcyclotrisiloxane under the catalysis of linear chlorinated phosphazene acid. **Polymers**, v. 16, n. 19, p. 2835, 2024.
- JORGENSEN, P. J.; WADSWORTH, M. E.; CUTLER, I. B. Oxidation of silicon carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 12, p. 613-616, 1959.
- JCPDS-ICDD. **PDF Card No. 01-075-1621**: Carbon, turbostratic. Newtown Square: International Centre for Diffraction Data, 2003.
- JCPDS-ICDD. **PDF Card No. 29-1129**: Silicon Carbide, beta (β -SiC). Newtown Square: International Centre for Diffraction Data, 1974.
- KALAIYARASI, J. et al. Simultaneous voltammetric determination of vanillin and guaiacol in food products on defect free graphene nanoflakes modified glassy carbon electrode. **Microchimica Acta**, v. 184, p. 2131-2140, 2017.

KANG, P.; YANG, H. Synthesis and characterization of poly (dimethylsilylene-diphenylsilylene) as a precursor to silicon carbide. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 15, p. 585-589, 1998.

KANGMENNA, A.; FORKUO, R. B.; AGORKU, E. S. Carbon-based electrode materials for sensor application: A review. **Sensing Technology**, v. 2, n. 1, p. 2350174, 2024.

KAR, A. et al. Synthesis of silicon carbide thin film as a source for white light emission. **Optical Materials**, v. 155, p. 115795, 2024.

KARADIMAS, G.; SALONITIS, K. Ceramic matrix composites for aero engine applications – A review. **Applied Sciences**, v. 13, n. 5, p. 3017, 2023.

KATSIAOUNIS, S. et al. Time-resolved Raman scattering in exfoliated and cvd graphene crystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 38, p. 21003-21010, 2021.

KIMOTO, T.; COOPER, J. A. **Fundamentals of silicon carbide technology: Growth, characterization, devices and applications**. John Wiley & Sons, 2014.

KOTHANDAM, G. et al. Recent advances in carbon-based electrodes for energy storage and conversion. **Advanced Science**, v. 10, n. 18, p. 2301045, 2023.

KUNC, J.; REJHON, M. Raman 2D peak line shape in epigraphene on SiC. **Applied Sciences**, v. 10, n. 7, p. 2354, 2020.

KUSHWAHA, A. et al. Highly sensitive and selective electrochemical detection of caffeine, theophylline and guaiaicol in green tea, green coffee, coffee, and tea extracts using a SnS₂ nanoflake-modified electrode. **Materials Advances**, v. 5, n. 10, p. 4378-4400, 2024.

LACELLE, T. et al. Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications. **APL Materials**, v. 11, n. 7, 2023.

LAUNER, P. J.; ARKLES, B. Infrared analysis of organosilicon compounds: Spectra-structure correlations. **Silicone Compounds Register and Review**, v. 100, p. 100-103, 1987.

LEE, J. N.; PARK, C.; WHITESIDES, G. M. Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 23, p. 6544–6554, 2003.

LEITE, C. A. P. et al. Termoplasticidade e reatividade de siliconas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 5, n. 4, p. 23-28, 2013.

LEONEL, G. J. et al. Energetics and structure of SiC (N)(O) polymer-derived ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 106, n. 8, p. 5086-5101, 2023.

LESTER, E.; HILAL, N.; HENDERSON, J. Porosity in ancient glass from Syria (c. 800 AD) using gas adsorption and atomic force microscopy. **Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films**, v. 36, n. 9, p. 1323-1329, 2004.

LEVINSHTEIN, M. E.; RUMYANTSEV, S. L.; SHUR, M. S. (Ed.). **Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe**. John Wiley & Sons, 2001.

- LI, H. et al. Effect of the polycarbosilane structure on its final ceramic yield. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 4, p. 887-891, 2008.
- LI, Z. et al. Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. **Progress in Materials Science**, v. 135, art. 101089, 2023.
- LIPSON, H. Elements of X-ray diffraction. **Contemporary Physics**, v. 20, n. 1, p. 87-88, 1979.
- LIU, F. et al. Polycarbosilane as a modulator for reaction-bonded silicon carbide processing of GNPs/Si mixtures. **Applied Physics A**, v. 128, n. 9, p. 767, 2022.
- LIU, Y. et al. Preparation of nis [(3-ethyl-3-methoxyoxetane) propyl] diphenylsilane and investigation of its cationic UV-curing material properties. **Polymers**, v. 13, n. 15, p. 2573, 2021.
- LU, X.; GU, X. A review on lignin pyrolysis: Pyrolytic behavior, mechanism, and relevant upgrading for improving process efficiency. **Biotechnology for Biofuels and Bioproducts**, v. 15, n. 1, p. 106, 2022.
- MA, B. et al. Frequency-dependent conductive behavior of polymer-derived amorphous silicon carbonitride. **Acta Materialia**, v. 89, p. 215-224, 2015.
- MA, B.; WANG, Z. Electrochemical detection of cortisol in sweat for sports performance analysis using graphene oxide-silicon carbide nanocomposites. **Microchimica Acta**, v. 192, n. 10, p. 631, 2025.
- MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W.. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. **The journal of physical chemistry letters**, v. 9, n. 23, p. 6814-6817, 2018.
- MAO, H. et al. Effect and mechanism of aluminum (III) for guaiacol-glyoxylic acid condensation reaction in vanillin production. **ACS Omega**, v. 5, n. 38, p. 24526-24536, 2020.
- MARK, J. E. Some interesting things about polysiloxanes. **Accounts of Chemical Research**, v. 37, n. 12, p. 946-953, 2004.
- MERA, G. et al. Ceramic nanocomposites from tailor-made preceramic polymers. **Nanomaterials**, v. 5, n. 2, p. 468-540, 2015.
- MILCZAREK, G. Electrochemical modification of poly-aniline films in the presence of guaiacol-sulfonic acid. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 1, p. 123-127, 2007.
- MITULA, K. et al. High thermally stable polysiloxanes cross-linked with di(alkenyl) functionalized DDSQs exhibiting swelling abilities. **European Polymer Journal**, v. 171, p. 111191, 2022.
- MONTERO-AREVALO, B. et al. SiC electrochemical sensor validation for Alzheimer A β 42 antigen detection. **Micromachines**, v. 14, n. 6, p. 1262, 2023.
- MUKHERJEE, S.; REN, Z.; SINGH, G. Molecular polymer-derived ceramics for applications in electrochemical energy storage devices. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 51, n. 46, p. 463001, 2018.
- NGUYEN, T. et al. Integrated, transparent silicon carbide electronics and sensors for radio frequency biomedical therapy. **ACS nano**, v. 16, n. 7, p. 10890-10903, 2022.

OJHA, G. P. et al. Silicon carbide nanostructures as potential carbide material for electrochemical supercapacitors: A review. **Nanomaterials**, v. 13, n. 1, p. 150, 2022.

OLIVEROS, A.; GUISEPPI-ELIE, A.; SADDOW, S. E. Silicon carbide: A versatile material for biosensor applications. **Biomedical Microdevices**, v. 15, n. 2, p. 353-368, 2013.

OTABIL, A. et al. Recent developments in the incorporation of 1D/2D nanofillers in polymer derived ceramics – A review. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 8, n. 3, p. 267, 2025.

OTITOJU, A. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. **Journal Industrial Engineering**, 2020.

PADTURE, N. P.; GELL, M.; JORDAN, E. H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. **Science**, v. 296, n. 5566, p. 280-284, 2002.

PAN, Z. et al. Reaction control over wettability: Achieving robust joining of reaction-bonded silicon carbide with a moderate-temperature borosilicate glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 109, n. 1, p. e70485, 2026.

PEREIRA, J. L. et al. Influence of pore former and transition metal on development of nanophases in porous silicon oxycarbide (SiCO) ceramics obtained by catalyst-assisted pyrolysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 6, p. 1365-1376, 2016.

PEREIRA, M. L. G. et al. Synthesis of silicon carbide from rice husk. **Cerâmica**, v. 66, n. 379, p. 256-261, 2020.

PÉREZ-ROMÁN, B. et al. Innovative strategies for nitrogen-incorporating silicon oxycarbide-based preceramic polymer synthesis. **Materials Advances**, v. 5, n. 5, p. 2040-2056, 2024.

PETROVSKY, V. Y.; RAK, Z. S. Densification, microstructure and properties of electroconductive Si₃N₄–TaN composites. Part II: Electrical and mechanical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 2, p. 237-244, 2001.

PRADEEP, N.; NITHIYANANTHAM, U.; REDDY, K. S. Impact on thermophysical properties of solar salt with different concentrations of SiC nanoparticles for thermal energy storage system. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 277, p. 113130, 2024.

PRETE, M. C.; TARLEY, C. R. T. Bisphenol A adsorption in aqueous medium by investigating organic and inorganic components of hybrid polymer (polyvinylpyridine/SiO₂/APTMS). **Chemical Engineering Journal**, v. 367, p. 102-114, 2019.

PU, X. et al. Understanding and calibration of charge storage mechanism in cyclic voltammetry curves. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 60, n. 39, p. 21310-21318, 2021.

PUBCHEM. **Guaiacol**. Base de dados PubChem, 2024. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Guaiacol>. Acesso em: 19 jan. 2024.

QUAN, Huafeng et al. High-temperature oxidation behavior and mechanism of the Si-based thermal protective coating for SiCf/SiC composites under static oxidation and

H₂O/O₂/Na₂SO₄ corrosion oxidation. **Composites Part B: Engineering**, v. 238, p. 109906, 2022.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. CRC Press, 2017.

REN, Z.; MUJIB, S. B.; SINGH, G. High-temperature properties and applications of Si-based polymer-derived ceramics: A review. **Materials**, v. 14, n. 3, p. 614, 2021.

ROUSHANI, M. et al. Development of novel electrochemical sensor on the base of molecular imprinted polymer decorated on SiC nanoparticles modified glassy carbon electrode for selective determination of loratadine. **Materials Science and Engineering: C**, v. 71, p. 1106-1114, 2017.

RUDOLPH, P. E. **Handbook of crystal growth: Bulk crystal growth**. Elsevier, 2014.

SALAS-REYES, M. et al. Electrochemical oxidation of caffeic and ferulic acid derivatives in aprotic medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 693-701, 2011.

SALUSSOGLIA, A. I. P. et al. Silicon carbide-based anodes for lithium-ion batteries: A green view. **ACS Omega**, v. 10, n. 48, p. 57929-57949, 2025.

SAMET, Y.; ABDELHEDI, R.; SAVALL, A. A study of the electrochemical oxidation of guaiacol. **Phys. Chem. News**, v. 8, n. 1, p. 89-99, 2002.

SARRAF, F.; CHURAKOV, S. V.; CLEMENS, F. Preceramic polymers for additive manufacturing of silicate ceramics. **Polymers**, v. 15, n. 22, p. 4360, 2023.

SCHIAVON, M. A. et al. Vidros de oxycarbeto de silício obtidos a partir de polissiloxanos. **Química Nova**, v. 38, p. 972-979, 2015.

SHIH, W.; YANG, Z.; WU, P.; CHEN, L.; WU, Kev.-W. Simultaneous voltammetric sensing of vanillin and guaiacol by electrodeposited copper hexacyanoferrate. **Electrochimica Acta**, v. 524, p. 146002, 2025.

SILVA, L. R. C. et al. Preparation of silicon oxycarbide (SiCO) ceramics from different polymer architectures and assessment on the performance as electrodic materials for voltammetric sensing of antioxidant phenolic compounds. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, p. 1469-1484, 2022.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning – A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, v. 17, n. 3, p. 129-162, 2002.

SOLTYS, L. M. et al. Synthesis and properties of silicon carbide. **Physics and Chemistry of Solid State**, v. 24, n. 1, p. 5-16, 2023.

SPEIER, J. L. Homogeneous catalysis of hydrosilation by transition metals. In: **Advances in Organometallic Chemistry**. Academic Press, 1979. p. 407-447.

STABLER, C. et al. Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: “All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 11, p. 4817-4856, 2018.

SUN, J. Y. et al. Pt nanoparticles-functionalized hierarchically porous γ -Al₂O₃ hollow spheres based electrochemical sensor for ultrasensitive guaiacol detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 211, p. 339-345, 2015.

SWAIN, Greg M. Electrically conducting diamond thin films: advanced electrode materials for electrochemical technologies. In: **Electroanalytical chemistry**. CRC Press, 2003. p. 181-277.

TARASENKA, Natalie et al. Fabrication of luminescent silicon carbide nanoparticles by pulsed laser synthesis in liquid. **Applied Physics A**, v. 128, n. 9, p. 749, 2022.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.

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**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TRACHIOTI, M. G.; LAZANAS, A. C.; PRODROMIDIS, M. I. Shedding light on the calculation of electrode electroactive area and heterogeneous electron transfer rate constants at graphite screen-printed electrodes. **Microchimica Acta**, v. 190, p. 251, 2023.

TSUMURA, M.; IWAHARA, T. Synthesis and Properties of Crosslinked Polycarbosilanes by Hydrosilylation Polymerization. **Polymer Journal**, v. 31, n. 6, p. 452-457, 1999.

TSUMURA, M.; IWAHARA, T. Crosslinked Polycarbosilanes. Synthesis and Properties. **Polymer Journal**, v. 32, n. 7, p. 567-573, 2000.

UCHIYAMA, Kazuki; YAMAMOTO, Takashi; EINAGA, Yasuaki. Fabrication and electrochemical properties of boron-doped SiC. **Carbon**, v. 174, p. 240-247, 2021.

ULRICH, S. et al. Low-temperature formation of β -silicon carbide. **Diamond and Related Materials**, v. 6, n. 5-7, p. 645-648, 1997.

VAKIFAHMETOGLU, C.; ZEYDANLI, D.; COLOMBO, P. Porous polymer derived ceramics. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 106, p. 1-30, 2016.

VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S. (Ed.). **Surface analysis: The principal techniques**. John Wiley & Sons, 2011.

WADHWA, A. et al. Flexible screen-printed SiC-based humidity sensors. **Communications Engineering**, v. 4, n. 1, p. 96, 2025.

WANG, C. et al. Enhanced flame retardance in polyethylene/magnesium hydroxide/polycarbosilane blends. **Materials Chemistry and Physics**, v. 253, p. 123373, 2020.

WANG, K. et al. Effect of pyrolysis temperature on the structure and conduction of polymer-derived SiC. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 7, p. 2135-2138, 2014.

WANG, K. et al. Structural evolutions in polymer-derived carbon-rich amorphous silicon carbide. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 4, p. 552-558, 2015.

WANG, L. et al. Investigation of the pyrolysis characteristics of guaiacol lignin using combined Py-GC $\times$ GC/TOF-MS and in-situ FTIR. **Fuel**, v. 251, p. 496-505, 2019.

WEINGÄRTNER, R. et al. Bandgap engineering of the amorphous wide bandgap semiconductor (SiC) $1-x$ (AlN) x doped with terbium and its optical emission properties. **Materials Science and Engineering: B**, v. 174, n. 1-3, p. 114-118, 2010.

WILSON, C. O.; BEALE, J. M.; BLOCK, J. H. **Wilson and Gisvold's textbook of organic medicinal and pharmaceutical chemistry**. Baltimore, MD: Lippincott Williams & Wilkins, 2011.

WINHARD, Benedikt F. et al. Achieving high-temperature stable structural color through nanostructuring in polymer-derived ceramics. **ACS applied materials & interfaces**, v. 16, n. 17, p. 22379-22390, 2024.

WÓJCIK-BANIA, M. TG/MS/FTIR study on thermal degradation process of clay mineral–polysiloxane nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 206, p. 110200, 2022.

WU, M. et al. Pyrolysis Mechanisms and Microstructural Transformation of Polycarbosilane (PCS) and Polymethylsilane (PMS): A Comparative Study. **Ceramics International**, 2025.

WU, Y. et al. Electrochemical detection of guaiacol in bamboo juice based on the enhancement effect of RGO nanosheets. **Analytical Methods**, v. 6, n. 8, p. 2729-2735, 2014.

YAN, M.; SONG, W.; ZHAO-HUI, C. Raman spectroscopy studies of the high-temperature evolution of the free carbon phase in polycarbosilane derived SiC ceramics. **Ceramics International**, v. 36, n. 8, p. 2455-2459, 2010.

YANG, N.; LU, K. Effects of transition metals on the evolution of polymer-derived SiOC ceramics. **Carbon**, v. 171, p. 88-95, 2021.

YANG, S. et al. Ultra-fine β -SiC quantum dots fabricated by laser ablation in reactive liquid at room temperature and their violet emission. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 38, p. 7119-7123, 2009.

YANG, X.; ZHANG, F.; HU, Y.; CHEN, D.; HE, Z.; XIONG, L. Gold nanoparticles doping graphene sheets nanocomposites sensitized screen-printed carbon electrode as a disposable platform for voltammetric determination of guaiacol in bamboo juice. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 5061–5072, 2014.

YING, Z. et al. Synthesis of a novel hydrophobic polyurea gel from CO₂ and amino-modified polysiloxane. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 15, p. 131-135, 2016.

YU, Z. et al. Role of in-situ formed free carbon on electromagnetic absorption properties of polymer-derived SiC ceramics. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 9, n. 5, p. 617-628, 2020.

YU, Z.; MAO, K.; FENG, Y. Single-source-precursor synthesis of porous W-containing SiC-based nanocomposites as hydrogen evolution reaction electrocatalysts. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 10, n. 6, p. 1338-1349, 2021.

YUAN, R. et al. Raman spectroscopy analysis of disordered and amorphous carbon materials: A review of empirical correlations. **Carbon**, v. 238, p. 120214, 2025.

YUAN, X. Application of silicon carbide (SiC) power devices: Opportunities, challenges and potential solutions. In: **IECON 2017-43rd annual conference of the IEEE industrial electronics society**. IEEE, 2017. p. 893-900.

XIA, A. et al. Polymer-derived Si-based ceramics: Recent developments and perspectives. **Crystals**, v. 10, n. 9, p. 824, 2020.

XU, Qihao et al. A review on the grinding of SiC-based ceramic matrix composites reinforced by continuous fibre: Damage mechanisms and evaluations. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 132, p. 261-295, 2024.

ZANATTA, Antonio Ricardo. Effect of thermal annealing treatments on the optical properties of rare-earth-doped AlN films. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 42, n. 2, p. 025109, 2009.

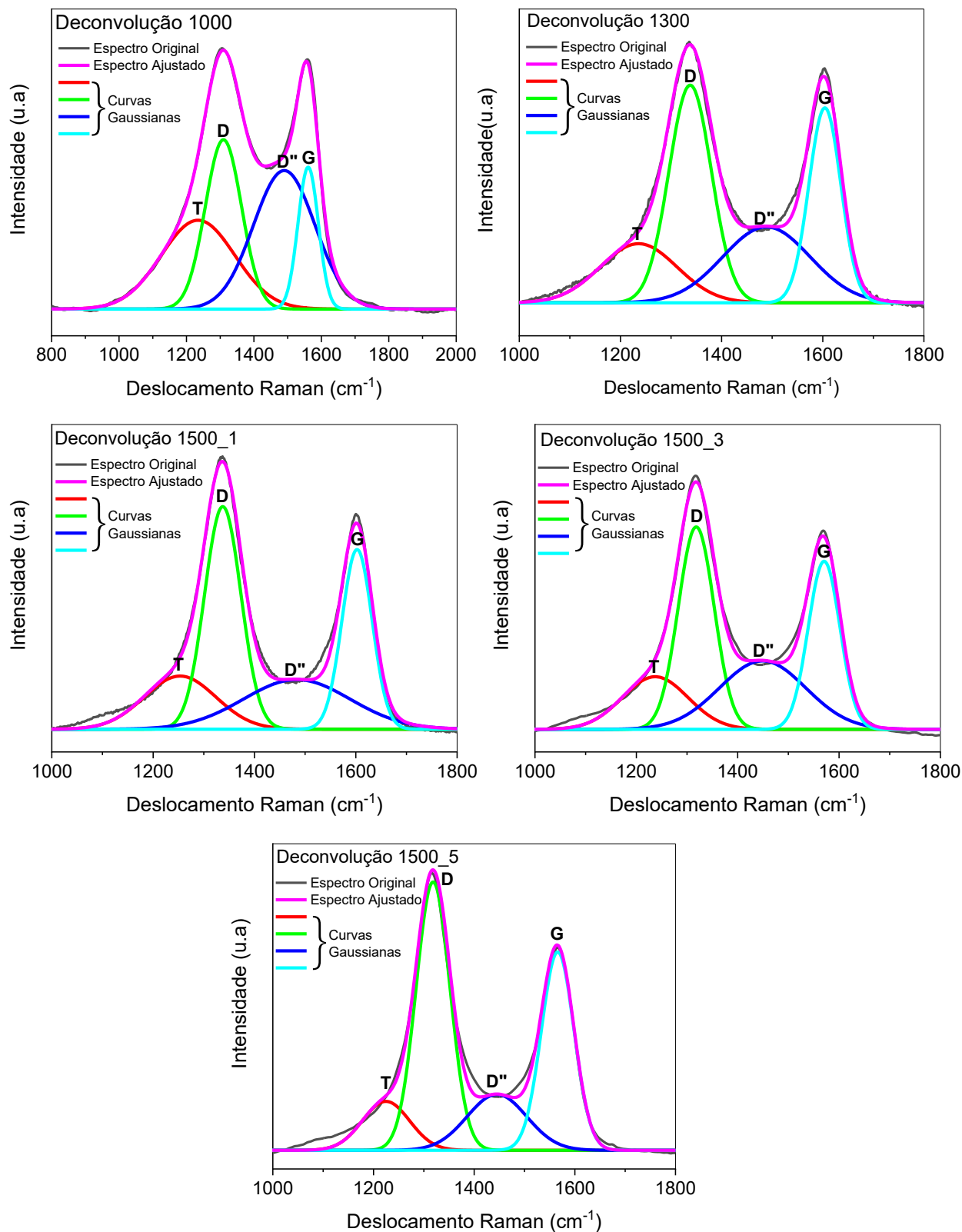
ZHANG, Quanwei et al. A review of SiC sensor applications in high-temperature and radiation extreme environments. **Sensors**, v. 24, n. 23, p. 7731, 2024.

ZHOU, Y.; LU, K. Polymer-derived high-temperature nonoxide materials: A review. **Advanced Engineering Materials**, v. 25, n. 9, p. 2200967, 2023.

8 ANEXOS

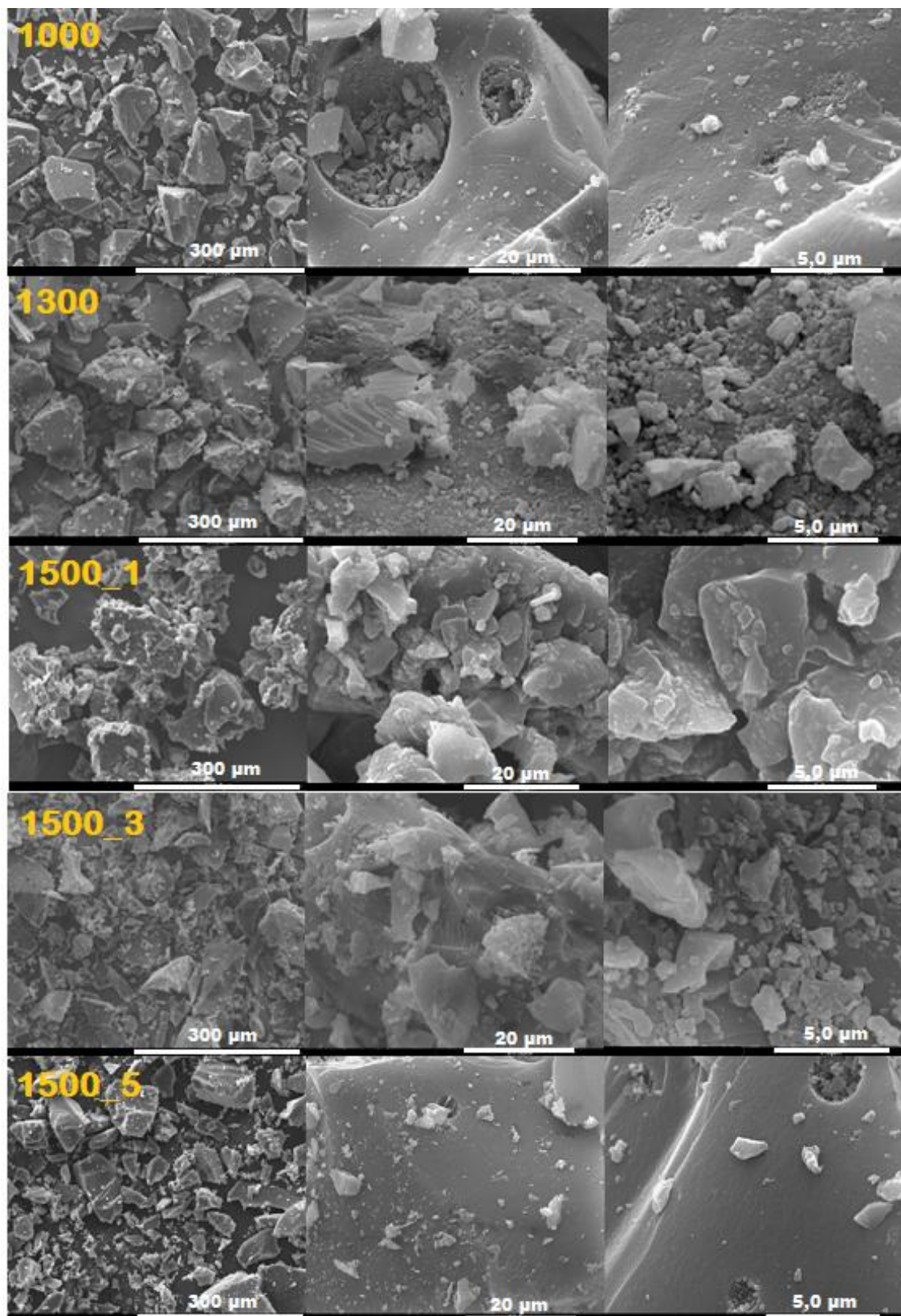
ANEXO I

Deconvolução dos espectros médios Raman utilizando função matemática Gaussiana para os materiais cerâmicos 1000, 1300, 1500_1, 1500_3 e 1500_5.



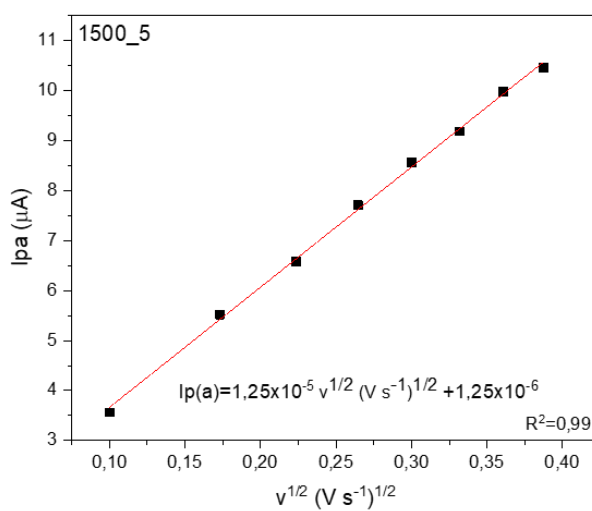
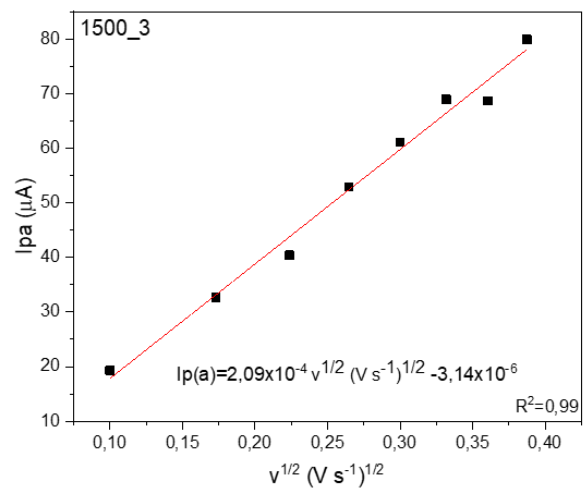
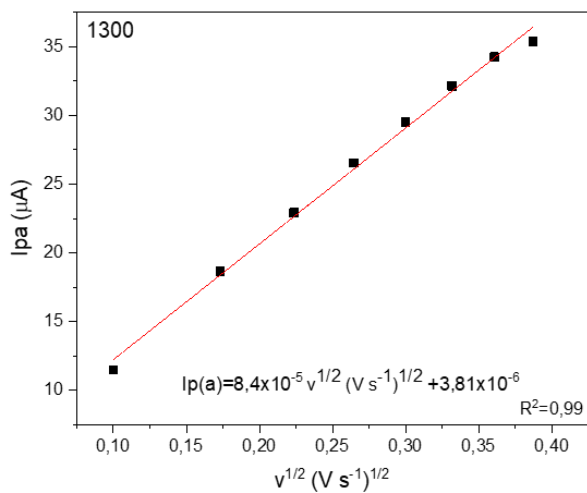
ANEXO II

SEM das cerâmicas C-SiC pulverizadas obtidas a partir do tratamento térmico do polímero precursor a 1000, 1300 e 1500 °C, com tempos de isoterma de 1, 3 e 5 h, em atmosfera de argônio.



ANEXO III

Relação linear entre os valores de corrente anódica (i_{pa}) versus raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para os sensores 1300, 1500_3 e 1500_5.



ANEXO IV

Voltamogramas com os brancos para o ECV e material 1500_5 nas condições iniciais em tampão fosfato. E 1500_5 em condições otimizadas.

