



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARIA DE ALMEIDA SILVA

**COMPÓSITOS CERÂMICOS DE OXICARBETO DE
SILÍCIO/CARBON BLACK (SiOC/C_{BLACK}):
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DAS
POTENCIALIDADES ELETROQUÍMICAS**

Londrina
2019

MARIA DE ALMEIDA SILVA

**COMPÓSITOS CERÂMICOS DE OXICARBETO DE
SILÍCIO/CARBON BLACK (SiOC/C_{BLACK}):
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DAS
POTENCIALIDADES ELETROQUÍMICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Mestrado em Química, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Prof. Dra. Mariana Gava Segatelli.

Londrina
2019

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

de Almeida Silva, Maria.

Compósitos cerâmicos de oxibeto de Silício/Carbon black: Síntese, caracterização e investigação das potencialidades eletroquímicas / Maria de Almeida Silva. - Londrina, 2019.

98f. : il.

Orientador: Mariana Gava Segatelli.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Inclui bibliografia.

1. Materiais cerâmicos - Tese. 2. Eletroanalítica - Tese. 3. Compósitos - Tese. 4. Carbon Black - Tese. I. Gava Segatelli, Mariana. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

MARIA DE ALMEIDA SILVA

COMPÓSITOS CERÂMICOS DE OXICARBETO DE SILÍCIO/CARBON

BLACK (SiOC/C_{BLACK}):

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DAS
POTENCIALIDADES ELETROQUÍMICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Mestrado em Química, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Alesandro Bail
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 18 de fevereiro de 2019

Dedico esse trabalho a memória de meu “Vô Toninho”, por ser exemplo de ser humano e por ter compartilhado comigo ensinamentos valiosos e únicos que nenhuma formação acadêmica me proporcionaria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por se fazer tão presente em mais essa fase da minha vida, sempre me capacitando e me dando forças para vencer todos os obstáculos.

Agradeço também à minha orientadora Prof^{ca}. Dr^a. Mariana Gava Segatelli, por todo o conhecimento científico compartilhado, por toda a atenção e paciência nas inúmeras discussões no decorrer do trabalho, pela amizade cultivada, por sempre me motivar profissionalmente e confiar no meu potencial. Além de ser um exemplo de profissional e ser humano.

Ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley por toda o conhecimento e experiência eletroanalítica partilhada, contribuindo sempre de forma prestativa e atenciosa, meu muito obrigada.

A todos os professores que de alguma forma enriqueceram minha formação acadêmica, muitos foram fonte de exemplo e inspiração.

Aos professores Alesandro Bail e Roberto de Matos, por aceitarem prontamente serem banca examinadora, pela atenção e por disponibilizarem seu tempo para as contribuições fundamentais ao trabalho.

A Universidade Estadual de Londrina, por ser minha segunda casa a 8 anos e por ser sempre esse meu berço verde de conhecimento e formação profissional.

À CAPES pelo suporte financeiro nesse período e ao programa de Mestrado em Química – UEL pela oportunidade da formação acadêmica.

Às minhas amigas do grupo de pesquisa GMPC: Beatriz, Érica, Lívia, Patrícia e Thalita, por serem fundamentais nessa etapa da minha vida, me apoiando em questões científicas e pessoais, além de serem as melhores companhias de laboratório possíveis, serei sempre grata a vida pelo nosso encontro. Agradeço também a Mariana, pois mesmo não pertencendo atualmente ao grupo, me auxiliou e me motivou sempre de forma carinhosa desde o meu primeiro contato com a pós-graduação.

Às minhas amigas de laboratório, Fernanda, Luciane, Milena, Beatriz e Caroline por também serem essenciais nessa etapa, sempre me auxiliando, apoiando e incentivando, não medindo esforços para tornar meus dias melhores.

A todos os membros do laboratório LADEMA, em especial a Maiyara, Fábio, Luana e Leandro por sempre serem atenciosos e solícitos quando necessário.

Aos meus demais amigos da pós graduação, Giovana, Juliana e Jackson por sempre se fazerem presentes de alguma forma em minha rotina e dividindo comigo essa fase tão especial de nossas vidas.

A minha família, meus pais Virgínia e José, meus irmãos Mirian e André e a minha avó Nair, pelo amor incondicional, por sempre acreditarem mais no meu potencial que eu mesma e por serem sempre a minha certeza de um porto seguro. A minha tia Ana e ao meu primo Vinícius por todo o suporte, apoio e paciência não só nessa fase, mas nesses últimos 8 anos sendo minha segunda família. A minha tia Margarida e minhas primas Laura e Beatriz por sempre torcerem por mim e por completarem essa minha família ‘Londrinense’.

Ao meu namorado Fernando por toda a paciência e compreensão nos momentos de correria, e por todo carinho e amor, que sem dúvidas vieram para somar e tornar essa fase ainda mais especial.

As minhas amigas não químicas Daniele, Jéssica e Mariana por compreenderem a minha ausência, por sempre torcerem por mim e por estarem ao meu lado em mais essa etapa importante da minha vida.

*“O diamante não passa de um carbono que se adequou
a altas pressões.”*

George S. Potton Jr.

SILVA, Maria de Almeida. **Compósitos cerâmicos de oxycarbeto de silício/carbon black (SiOC/C_{black}): síntese, caracterização e investigação das potencialidades eletroquímicas.** 2019. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos derivados de oxycarbeto de silício (SiOC) enriquecidos com carbon black (C_{black}) pela pirólise controlada de polissiloxanos como polímeros precursores, para posterior investigação de suas potencialidades eletroquímicas. Os polímeros foram obtidos por reação de hidrossililação entre 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano (D4Vi) e poli(metilhidrossiloxano) (PHMS) com a adição de diferentes proporções em massa (0, 1, 3, 5 e 10%) de C_{black}. Os compósitos cerâmicos foram obtidos por pirólise dos precursores sob atmosfera de argônio nas temperaturas finais de 1000 e 1500 °C. Para caracterização dos polímeros precursores foram empregadas técnicas de FT-IR e TGA; enquanto os compósitos cerâmicos foram caracterizados por FT-ATR, Raman, DRX e fisiossorção de nitrogênio a 77 K. Para o estudo eletroanalítico dos materiais foram produzidos eletrodos de pasta com diferentes proporções de grafite e material cerâmico. O potencial voltamétrico dos materiais foi investigado por voltametria cíclica, para detecção de adrenalina; e de ferrocianeto de potássio para a determinação das áreas eletroativas (A_e) e parâmetros cinéticos (τ , α e K_s). Os coeficientes de difusão (D₀) foram determinados por medidas cronoamperométricas. Os polímeros precursores apresentaram um alto grau de reticulação, demonstrando que a reação de hidrossililação dos materiais de partida foi favorável, além disso a presença do C_{black} em excesso protegeu termicamente a matriz polimérica. Por sua vez, os materiais cerâmicos obtidos a 1000 °C apresentaram perfis predominantemente amorfos e fase de carbono livre (C_{livre}) mais desorganizada, principalmente nos materiais com menores proporções (1 e 3%) de C_{black}. Enquanto os materiais obtidos a 1500 °C apresentaram predominância de fases semicondutoras de SiC, que se intensificaram com o aumento da proporção de C_{livre} mais organizado e área específica maior comparados aos materiais pirolisados a 1000 °C. A maioria dos eletrodos de trabalho produzidos a partir dos compósitos cerâmicos, apresentaram valores de corrente e parâmetros eletroanalíticos (A_e, τ e K_s) superiores tanto ao eletrodo de pasta de carbono grafite, quanto ao eletrodo comercial de carbono vítreo. Os eletrodos que apresentaram maior desempenho eletroanalítico, nas duas temperaturas, foram os produzidos a partir dos compósitos com 1 e 3 % de C_{black}, comprovando que a adição de C_{black} contribuiu para o aumento a capacidade de condução dos materiais cerâmicos. Dentre esses eletrodos, os produzidos a partir dos compósitos cerâmicos obtidos a 1000 °C foram mais rentáveis. Contudo, a maioria dos materiais cerâmicos foram promissores a aplicação como sensores eletroanalíticos.

Palavras-chaves: Pirólise controlada. Polímeros precursores. Voltametria cíclica e adrenalina.

SILVA, Maria de Almeida. **Ceramic composites of silicon oxide / carbon black (SiOC / C_{black}): synthesis, characterization and investigation of the electrochemical potentialities.** 2019. 98 p. Dissertation (Master's degree in chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

In this work were produced ceramic compounds derived from silicon oxycarbide (SiOC) enriched with carbon black (C_{black}) by the controlled pyrolysis of polysiloxanes as precursor polymers, for further investigation of their electrochemical potential. The polymers were obtained by hydrosilylation reaction of 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane (D₄Vi) and poly(methylhydrosiloxane) (PHMS) with an addition of different proportions by of C_{black} (0, 1, 3, 5 and 10%) in weight. The ceramic materials were obtained by pyrolysis of the precursors under the argon atmosphere at 1000 and 1500 °C. Characterization of the precursor polymers were techniques of infrared vibrational spectroscopy and thermogravimetric analysis; the ceramic compounds were characterized by infrared and Raman vibrational spectrometry, X-ray diffraction and 77 K nitrogen fisistion. The electroanalytical study of the materials was generated in mass electrodes with different proportions of graphite and ceramic material. The voltammetric potential of the materials was investigated by cyclic voltammetry for the detection of adrenaline; and for potassium ferrocyanide for the determination of the electroactive areas (A_e) and kinetic parameters. The diffusion coefficients (D₀) were determined by chronoamperometric measurements. The precursor polymers showed a high degree of cross-linking, demonstrating that the hydrosilylation reaction of the starting materials was favorable, in addition the presence of the excess C_{black} thermally protected the polymer matrix. The compounds obtained from 1000 °C predominantly amorphous and phase of C_{livre} more disorganized, especially in materials with lower proportions (1 and 3%) of C_{black}. The materials that at 1500 °C are their predominated phase levels of SiC, which intensified with the increased thickness of the higher level on the surface levels and comparing the pyrolyzed materials at 1000 °C. The majority of the working electrodes are part of the and the electroanalytical parameters superior to both the graphite carbon paste electrode and the commercial carbon glass electrode. The electrodes that had the highest electroanalytical performance, at both temperatures, were the composites with 1 and 3% C_{black}, proving that the addition of C_{black} positively favored the ability to make the ceramic materials. However the electrodes produced with the ceramic compounds at 1000°C were more cost effective. But, most ceramic materials have been promising an application as electroanalytical sensors.

Keywords: Controlled pyrolysis. Precursor polymers. Cyclic voltammetry and epinephrine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular dos polissiloxanos ilustrando a cadeia principal contendo ligações siloxano (Si-O-Si) e grupos orgânicos ou H (R1 e R2).....	23
Figura 2 - Principais reações de termo-despolimerização de polissiloxanos lineares.	24
Figura 3 - Mecanismo da reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod.	25
Figura 4 - Esquema das principais etapas e alterações estruturais que ocorrem durante a preparação de materiais cerâmicos de oxycarbeto de silício a partir de polissiloxanos.	26
Figura 5 - Esquema representativo da incorporação de cargas reativas e inertes ao polímero precursor.	30
Figura 6 - Estrutura química das partículas primárias de C _{black}	32
Figura 7 - Estrutura química da adrenalina.	34
Figura 8 - Esquema representativo da síntese do polímero precursor puro e com 1, 3, 5 e 10% de C _{black}	38
Figura 9 - Esquema representativo de todas as etapas de produção dos eletrodos de pasta contendo os compósitos cerâmicos contendo 1, 3, 5 e 10% de C _{black} , grafite e Nujol.....	42
Figura 10 - Representação esquemática do sistema eletroanalítico, utilizado para as medidas voltamétricas dos eletrodos de pasta contendo os compósitos cerâmicos contendo 1, 3, 5 e 10% de C _{black}	43
Figura 11 - Espectro FT-IR da fase dispersa de C _{black} in natura, na faixa de 4000 a 400 cm ⁻¹	44
Figura 12 - Espectro Raman da fase dispersa C _{black} in natura, com laser de excitação de 532 nm, obtido na faixa de 500 a 2000 cm ⁻¹	45
Figura 13 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K da fase dispersa C _{black} in natura.	46
Figura 14 - Curva TG da fase dispersa C _{black} in natura com razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 20 mL min ⁻¹	47
Figura 15 - Imagens de MEV para o C _{black} in natura. a) 1500x b) 5000x, c) 10000x d) 20000x.	47

Figura 16 - Estrutura idealizada da rede polimérica formada pela reação de hidrossililação entre D4Vi e PHMS.	48
Figura 17 - Foto ilustrativa dos polímeros P0, P1, P2, P3, P5 e P10, respectivamente, da esquerda para a direita.	49
Figura 18 - Espectros FT-ATR dos reagentes de partida e o polímero precursor puro (P0), resolução de 4cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}	50
Figura 19 - Espectros de FT-ATR dos polímeros precursores contendo 1, 3, 5 e 10% em massa de C_{black} (P1, P3, P5 e P10) e do polímero precursor puro (P0), resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}	51
Figura 20 - Curvas TG (a) e DTG (b) para os polímeros precursores contendo 1,3,5 e 10% em massa de C_{black} (P1, P3, P5, P10) e do polímero precursor puro (P0).	52
Figura 21 - Espectros FT-ATR referentes aos materiais cerâmicos puros e seus respectivos compósitos cerâmicos (1, 3, 5 e 10% de C_{black}) obtidos a 1000 e $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e seus respectivos polímeros precursores, resolução de 4cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}	53
Figura 22 - Difratogramas de Raios X dos materiais cerâmicos puros e seus respectivos compósitos cerâmicos (1, 3, 5 e 10% de C_{black}) obtidos após tratamento térmico a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) e $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b), com intervalo de varredura 2θ de 5 a 80° e passo angular de $0,04^{\circ}\text{C}$	54
Figura 23 - Espectros Raman dos materiais cerâmicos puros e seus respectivos compósitos cerâmicos (1, 3, 5 e 10% de C_{black}) obtidos a 1000 e $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, laser 532 nm , resolução de 8 cm^{-1}	57
Figura 24 - Espectro Raman do compósito cerâmico C1x ilustrando a deconvolução nos sinais T, D, D' e G, utilizando a função Lorentziana.	58
Figura 25 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o material cerâmico puro e seus respectivos compósitos cerâmicos (1, 3, 5 e 10% de C_{black}) pirolisados a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$	60
Figura 26 - Isotermas de adsorção e dessorção do material cerâmico puro e seus respectivos compósitos cerâmicos pirolisados a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$	61
Figura 27 - Esquema referente à eletroxidação da molécula adrenalina.	64

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos para a detecção de epinefrina referentes aos eletrodos de pasta dos materiais cerâmicos pirolisados a 1000 °C, carbono grafite e eletrodo comercial de carbono vítreo. Tampão fosfato pH 7,0, velocidade de varredura 50 mVs ⁻¹ ; 3º ciclo.	65
Figura 29 - Relação log I versus log v (a) e voltamogramas cíclicos de 2 mmol L ⁻¹ de ferrocianeto de potássio em função das velocidades de varredura, tampão fosfato pH 7, velocidade de varredura 50mVs ⁻¹ , 3º ciclo (b).....	67
Figura 30 - Correlação linear da corrente de pico anódico (I _{pa}) e corrente de pico catódico (I _{pc}) versus a raiz quadrada de velocidade de varredura (v ^{1/2}) para o material eletródico C0x.	68
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos para a detecção de epinefrina referentes aos eletrodos de pasta dos materiais cerâmicos pirolisados a 1500 °C, carbono grafite e eletrodo comercial de carbono vítreo. Tampão fosfato, pH 7, velocidade de varredura 50 mVs ⁻¹ ; 3º ciclo.	70
Figura 32 - Cronoamperogramas de epinefrina. Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH 7,0, empregando C1x como material eletródico.....	72
Figura 33 - Relação linear I versus t ^{-1/2} de diferentes concentrações para a adrenalina, empregando C1x como material eletródico.	73
Figura 34 - Relação I _{pa} e I _{pc} em função da velocidade de varredura para o eletrodo contendo o compósito C0x. Tampão fosfato pH 7,0, velocidade de varredura 50 mVs ⁻¹ , 3º ciclo.....	74
Figura 35 - Relação linear dos potenciais de corrente de pico (E _p) em função do logaritmo da velocidade de varredura (log v) para o eletrodo contendo o compósito C0x. Tampão fosfato, pH 7,0, 3º ciclo.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Códigos e descrição detalhada de todos os materiais sintetizados.	39
Tabela 2 -	Tamanho médio de cristalitos, calculados por Scherrer e referentes ao sinal em $35,5^\circ$ (2θ) do material cerâmico puro e seus respectivos compósitos cerâmicos (1, 3, 5 e 10% de C_{black}) obtidos após pirólise a $1500^\circ C$	56
Tabela 3 -	Valores obtidos após deconvolução matemática utilizando a função Lorentziana para posição e largura à meia altura (W) das bandas D e G, razão ID/IG e tamanhos dos <i>clusters</i> de carbono (La) calculados pela Equação 12.	59
Tabela 4 -	Valores obtidos pelo método B.E.T para área específica (AS) e por B.J.H para volume (VMP) e diâmetro médio de poros (DPM), para os materiais cerâmicos a 1000 e $1500^\circ C$, obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.	62
Tabela 5 -	Valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) e potenciais de oxidação (E_{pa}) para o eletrodo comercial carbono vítreo, eletrodos de pasta de carbono grafite puro e com os materiais cerâmicos obtidos a $1000^\circ C$	66
Tabela 6 -	Valores de área eletroativa (A_e) determinados pela equação de Randles Sevcik para os eletrodos contendo os compósitos obtidos a $1000^\circ C$	69
Tabela 7 -	Valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) e potenciais de oxidação (E_{pa}) para o eletrodo comercial carbono vítreo, eletrodos de pasta de carbono grafite puro e com os materiais cerâmicos obtidos a $1500^\circ C$	70
Tabela 8 -	Valores de área eletroativa (A_e) determinados pela equação de Randles Sevcik para os eletrodos contendo os compósitos obtidos a $1500^\circ C$	70
Tabela 9 -	Concentrações superficiais (Γ), coeficiente de transferência de carga (α) e constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s) para os eletrodos de pasta preparados com os compósitos cerâmicos e grafite.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B.E.T	Branauer, Emmet e Teller
B.J.H	Barret, Joyner e Halenda
C.G	Carbono Grafite
C.V	Carbono vítreo
C _{black}	Carbon Black
C _{livre}	Carbono livre ou residual
D4Vi	2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrassiloxano
DRX	Difração de Raios X
DTG	Derivada de análise termogravimétrica
FT-IR	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier
K _s	Constante de velocidade de transferência eletrônica
PHMS	Poli(metilhidrossiloxano)
SiOC	Oxicarbeto de Silício
TGA	Análise Termogravimétrica
α	Coefficiente de transferência de carga
α SiC	Carbeto de Silício, fase α
Γ	Concentração superficial
P0	Polímero D4Vi – PHMS puro
P1	Polímero D4Vi – PHMS com 1% em massa de carbon black
P3	Polímero D4Vi – PHMS com 3% em massa de carbon black
P5	Polímero D4Vi – PHMS com 5% em massa de carbon black
C0x	Material cerâmico puro, pirolisado a 1000 °C
C1x	Compósito cerâmico contendo 1% em massa de carbon black, pirolisado a 1000 °C
C3x	Compósito cerâmico contendo 3% em massa de carbon black, pirolisado a 1000 °C
C5x	Compósito cerâmico contendo 5% em massa de carbon black, pirolisado a 1000 °C
C0y	Material cerâmico puro, pirolisado a 1000 °C
C1y	Compósito cerâmico contendo 1% em massa de carbon black, pirolisado a 1500 °C

- C3y Compósito cerâmico contendo 3% em massa de carbon black, pirolisado a 1500 °C
- C5y Compósito cerâmico contendo 1% em massa de carbon black, pirolisado a 1500 °C

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	<i>Pirólise controlada de polímeros precursores para a obtenção de materiais cerâmicos</i>	22
2.2	<i>Polissiloxanos como polímeros pré-cerâmicos de oxicarbeto de silício (SiOC)</i>	22
2.3	<i>Conversão térmica de precursores polissiloxanos a materiais cerâmicos de oxicarbeto de silício (SiOC)</i>	25
2.4	<i>Estrutura química de matrizes de oxicarbeto de silício (SiOC)</i>	27
2.5	<i>Compósitos de matrizes cerâmicas (CMC)</i>	29
2.6	<i>Carbon black (C_{black})</i>	32
2.7	<i>Adrenalina</i>	33
2.8	<i>Voltametria cíclica</i>	35
3	OBJETIVOS	36
3.1	<i>Objetivo Geral</i>	36
3.2	<i>Objetivos Específicos</i>	36
4	EXPERIMENTAL	37
4.1	<i>Reagentes</i>	37
4.2	<i>Preparação dos polímeros precursores</i>	37
4.3	<i>Obtenção dos compósitos cerâmicos SiOC/Cblack</i>	38
4.4	<i>Identificação das amostras</i>	39
5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
5.1	<i>Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i>	40
5.2	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	40
5.3	<i>Espectroscopia de espalhamento Raman</i>	40
5.4	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	40
5.5	<i>Fisiossorção de gás N_2 a 77 K</i>	41

5.6	<i>Avaliação do potencial eletroanalítico dos materiais cerâmicos</i>	41
5.6.1	<i>Preparo dos eletrodos de trabalho</i>	41
5.6.2	<i>Procedimento eletroanalítico</i>	42
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1	<i>Caracterização da fase dispersa (C_{Black})</i>	44
6.2	<i>Polímeros precursores</i>	48
6.2.1	<i>Características gerais dos polímeros precursores</i>	48
6.2.2	<i>Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FT-ATR) dos polímeros precursores</i>	49
6.3	<i>Compósitos cerâmicos SiOC/C_{black}</i>	53
6.3.1	<i>Espectroscopia vibracional com transformada de Fourier (FT-ATR) dos compósitos cerâmicos</i>	53
6.3.2	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	54
6.3.3	<i>Espectroscopia de espalhamento Raman</i>	56
6.3.4	<i>Fisiossorção de gás nitrogênio a 77 K</i>	60
6.3.5	<i>Avaliação do potencial eletroanalítico dos compósitos cerâmicos</i>	64
6.3.5.3	<i>Determinação dos parâmetros cinéticos</i>	74
6.3.6	<i>Correlação entre estrutura química e desempenho eletroanalítico da adrenalina nos compósitos cerâmicos SiOC/C_{black}</i>	77
7	CONCLUSÕES	79
8	PERSPECTIVAS FUTURAS	80
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
10	APÊNDICES	89
	Apêndice I - Espectros Raman deconvoluídos dos compósitos cerâmicos obtidos em 1000 e 1500 °C.	89
	Apêndice II – Resultados do estudo das proporções entre grafite e material cerâmico para cada eletrodo de pasta produzido a partir dos compósitos cerâmicos contendo 1, 3, 5 e 10% de C_{black}	90

Figura AI – Voltamogramas das diferentes proporções de material cerâmico nos eletrodos de pasta.....	90
Tabela A1 – Valores de corrente de pico anódico e potencial anódico referentes as diferentes proporções de material cerâmico nos eletrodos de pasta.....	91
Apêndice III – Gráficos das relações $\log I$ vs $\log v$, I vs $v^{1/2}$ e sobreposição dos voltamogramas, para todos os eletrodos de trabalho contendo os compósitos cerâmicos (1, 3, 5 e 10% de C_{black}	94
Apêndice IV – Cronoamperogramas e relações I vs $1/t^{1/2}$ os eletrodos de trabalho contendo os materiais C1x, C3x, C1y, C3y e C.G.	96
Apêndice V – Gráficos utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos, concentração superficial (I_p vs v) e coeficiente de transferência de carga (E_p vs $\log v$).	97

1. INTRODUÇÃO

Materiais enriquecidos em carbono, denominados materiais carbonáceos, abrangem desde compostos orgânicos simples, até estruturas mais complexas como nanotubos de carbono, grafite e diamante. Entre essas estruturas mais complexas, destacam-se as matrizes de oxycarbeto de silício (SiOC) pois além de apresentarem alta estabilidade química e térmica, são materiais versáteis e facilmente obtidos (KUMAR et al, 2010). O carbono presente nesses materiais favorece a capacidade de condução elétrica, permitindo que suas aplicações se estendam às dos demais materiais de silício. Essas aplicações podem ser como anodo para baterias de íons Li (KASPAR et al, 2013), piezorresistores (RIEDEL et al, 2010), dispositivos termo-elétricos (HE, 2018), supercapacitores (CORDELAIR; GREIL, 2000) até sensores eletroquímicos (GODOY et al, 2016). Dessa forma os materiais cerâmicos de SiOC, se posicionam na interface entre os estudos convencionais da química e a ciência de materiais, contribuindo com amplo desenvolvimento para ambas as áreas (SEGAL, 1997; KARAKUSCU et al, 2013).

Convencionalmente o método de produção de cerâmicas envolve reações no estado sólido, entretanto esse método apresenta desvantagens. Dentre elas a necessidade de altas temperaturas, baixa homogeneidade química dos produtos e alto gasto de energia. Essas dificuldades acabavam por impedir o aproveitamento do potencial tecnológico dos materiais. Diante disso, novos métodos químicos de produção de cerâmicas despertaram grande interesse em pesquisas científicas e tecnológicas. Dentre os métodos químicos para produção de cerâmicas avançadas de alta pureza, destacam-se o processo sol-gel, a deposição de vapor e a pirólise de polímeros precursores (KUMAR; KIM, 2010).

A pirólise controlada de polímeros precursores apresenta vantagens, como um maior controle da composição química, maior precisão geométrica, obtenção de materiais finais com alta pureza e temperaturas de processamento relativamente mais baixas em relação aos métodos convencionais. Ademais, a etapa da produção dos polímeros precursores expande as possibilidades de aplicações dos futuros materiais cerâmicos, pois além das inúmeras combinações dos materiais de partida disponíveis, o estado físico dos mesmos permite a adição de cargas. Essas cargas, de acordo com as características químicas, possibilitam a obtenção de compósitos cerâmicos com melhores propriedades químicas, mecânicas e elétricas (LAINE; BABONNEAU, 1993).

Diante da ampla variedade de reagentes de partida utilizados para obter os precursores na produção de materiais cerâmicos, se sobressaem os polissilossanos, ou siliconas. Destacam-se principalmente devido à sua diversidade estrutural em relação aos polímeros comercializados,

além da facilidade de processamento e elevada estabilidade química. Esses polímeros são responsáveis pela produção de cerâmicas baseadas em SiOC, também conhecidas como *black glasses* por apresentarem uma coloração escura devido à presença de uma fase de carbono livre ou residual (CLARSON; SEMLYEN, 1993; OLEJARKA et al, 2018).

Por sua vez os compósitos cerâmicos de SiOC possuem como vantagem principal a produção de materiais com propriedades diferentes, ou até melhoradas, quando comparadas com a de seus respectivos materiais cerâmicos sem carga. A adição de cargas é feita visando o aprimoramento de propriedades fundamentais para a qualidade do material, como por exemplo, reforçar propriedades mecânicas dos materiais finais por meio da adição de partículas metálicas ou silicetos metálicos (CHAWLA, 2012; MATTHEWS; RAWLINGS, 1994). Materiais carbonáceos como diamante pulverizado (SELLAPPAN et al, 2011), grafite (WALKER et al, 2011) e α -SiC (SCHIAVON et al, 2002) são utilizados como cargas visando aprimorar outras propriedades além das mecânicas, como as propriedades térmicas e elétricas dos materiais cerâmicos de SiOC.

As cargas carbonáceas podem reagir com subprodutos de degradação dos polímeros e gerar novas fases capazes de melhorar as propriedades elétricas dos materiais cerâmicos, por possibilitar o aumento da capacidade de condução elétrica e respostas eletroquímicas. A produção de materiais com intuito de investigar as propriedades mencionadas acima é pouco explorada. Apenas Godoy e colaboradores (2016) verificaram que a incorporação de carvão ativado à uma rede polimérica híbrida orgânica-inorgânica, colaborou para a obtenção de fases semicondutoras e condutoras dos respectivos compósitos cerâmicos, possibilitando aos mesmos serem utilizados como sensores eletroquímicos na detecção de paracetamol. Do mesmo modo, Coelho (2018) verificou que a presença de óxido de grafeno reduzido nos materiais, além de favorecer a formação das fases condutoras e semicondutoras, contribuiu para o aumento da organização da fase de carbono residual condutora de forma a permitir o uso dos compósitos como sensor eletroquímico na detecção de dopamina.

Diante dos resultados positivos obtidos pela incorporação de cargas carbonáceas em matrizes cerâmicas, a adição de carbon black (C_{black}) como carga pode vir a possibilitar características finais interessantes aos materiais. Além de ser uma carga ainda não estudada e de baixo custo por se tratar de um resíduo industrial, o C_{black} possui ampla capacidade adsortiva e elevada condutividade elétrica. Sendo estas propriedades que possivelmente influenciarão de maneira positiva na interação da fase carbonácea com a matriz cerâmica, gerando materiais com potencialidades eletroanalíticas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Pirólise controlada de polímeros precursores para a obtenção de materiais cerâmicos

A síntese de materiais cerâmicos por pirólise de polímeros precursores foi proposta inicialmente por Chantrell e Popper na década de 60, trabalho no qual os autores prepararam cerâmicas monolíticas baseadas em nitreto de silício por meio da pirólise de polissilazanos. No entanto, o conceito de pirólise de materiais era utilizado há mais tempo na preparação de materiais carbonáceos para a formação de fibras, vidros, grafite e mais recentemente compósitos carbono-carbono (SCHIAVON et al, 2015).

Porém, o grande potencial dessa nova técnica foi reconhecido apenas na segunda metade da década de 70, por Yajima e colaboradores no Japão, que passaram então a trabalhar com polissilanos para produção de materiais baseados em fibras de carbetos de silício (YAJIMA, 1978). Desde então, a obtenção de materiais cerâmicos a partir de precursores poliméricos passou a ser aprimorada e desenvolvida, principalmente por permitir a criação de uma variedade de cerâmicas com diferentes composições e microestruturas em função do grande número de polímeros precursores disponíveis (SEGATELLI, 2008; GODOY, 2015).

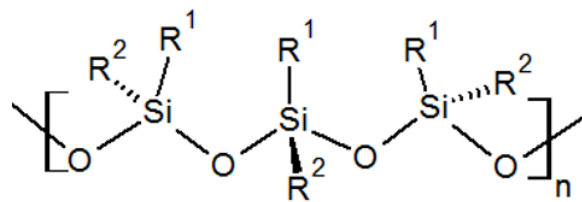
Esse método apresenta inúmeras vantagens quando comparado aos métodos tradicionais para a obtenção de materiais cerâmicos. Uma vez que a pirólise controlada possibilita o uso de materiais de partida no estado líquido, que permitem um maior controle da composição química e ainda possibilita que os polímeros passem por uma etapa de moldagem, gerando uma maior precisão geométrica dos materiais finais (KUMAR; KIM, 2010; LAINE; BABONNEAU, 1993). Além disso, as temperaturas de processamento são mais baixas que as utilizadas nos demais métodos. Como por exemplo, para a obtenção de materiais cerâmicos de SiC pelo método convencional é necessário uma temperatura superior a 2100 °C, enquanto que 1550 °C ou até menos são suficientes para a pirólise controlada dependendo do polímero precursor selecionado. (RIEDEL; DRESSLER, 1996).

2.2. Polissiloxanos como polímeros pré-cerâmicos de oxicarbeto de silício (SiOC)

Dentre a ampla variedade de polímeros a base de silício utilizados como precursores poliméricos de cerâmicas de oxicarbeto de silício encontram-se os polissiloxanos, classe de polímeros muito utilizada para a obtenção de cerâmicas de SiOC devido suas estruturas químicas (CLARSON & SEMLYEN, 1993; COLOMBO et al, 2010).

Também denominados como siliconas, esses polímeros são constituídos por uma cadeia principal inorgânica de ligações siloxano (Si-O-Si), com grupos laterais que vão desde átomos de hidrogênio até grupamentos orgânicos mais complexos. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular dos polissiloxanos (COLOMBO et al, 2010).

Figura 1: Estrutura molecular dos polissiloxanos ilustrando a cadeia principal contendo ligações siloxano (Si-O-Si) e grupos orgânicos ou H (R^1 e R^2).



R^1 e R^2 : H, metil, etil, vinil, fenil

Fonte: Próprio autor.

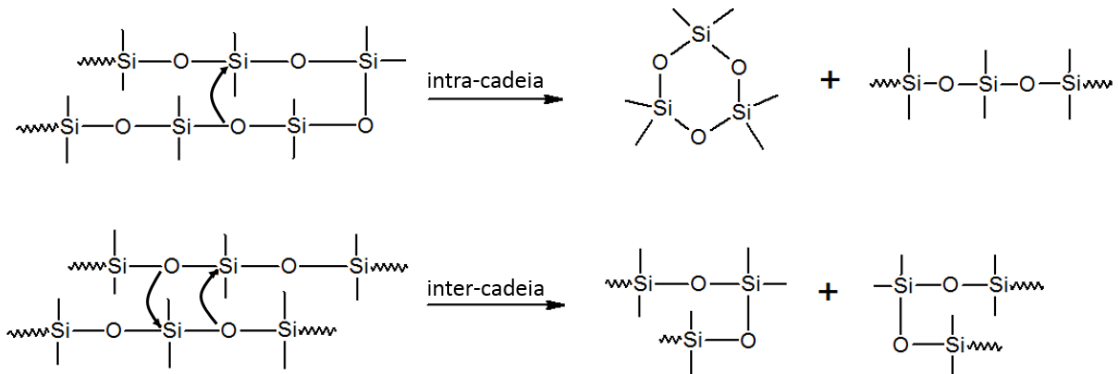
Os grupos laterais são responsáveis por atribuir características específicas ao polímero, como estabilidade química e térmica. Assim, o tipo e o tamanho de grupo orgânico ligado ao esqueleto do polímero altera propriedades do polímero, como por exemplo o aumento da proporção de radicais fenilas promove a diminuição do rendimento cerâmico e da estabilidade térmica do polímero (ZHOU et al, 2006).

Os polissiloxanos são classificados de acordo com sua massa molar e natureza da estrutura química, sendo divididos basicamente em três grupos: siliconas viscosas, borrachas e resinas. As siliconas viscosas possuem menores massas molares, estruturas mais simples em cadeias lineares e são base para a produção das demais por meio de adequadas reações de reticulação. Por sua vez as borrachas de siliconas são elastômeros formados a partir de cadeias interligadas de polissiloxanos, enquanto as resinas possuem uma massa molar maior e um arranjo estrutural tridimensional (KUMAR; KIM, 2010).

A maioria desses precursores poliméricos são fluídos na temperatura ambiente, desse modo, para que os mesmos formem um polímero pré-cerâmico é necessário que passem por um processo de reticulação antes do processo de pirólise. Depois de devidamente reticulados, os polissiloxanos são menos suscetíveis aos rearranjos inter e intra cadeias (Figura 2), minimizando assim a produção e eliminação de moléculas com baixa massa molecular, comumente presentes no processo de degradação desses polímeros (KUMAR; KIM, 2010; SEGATELLI, 2008).

Além disso, os polissiloxanos possuem estabilidade térmica (350 - 400° C) superior aos polímeros orgânicos (150 - 200° C). Essa diferença deve-se ao fato de que as ligações Si-O (799,6

Figura 2: Principais reações de termo-despolimerização de polissiloxanos lineares. kJ mol^{-1}) necessitam de mais energia para serem rompidas que as ligações C-C ($618,3 \text{ kJ mol}^{-1}$)



(KUMAR; KIM, 2010; GODOY, 2015).

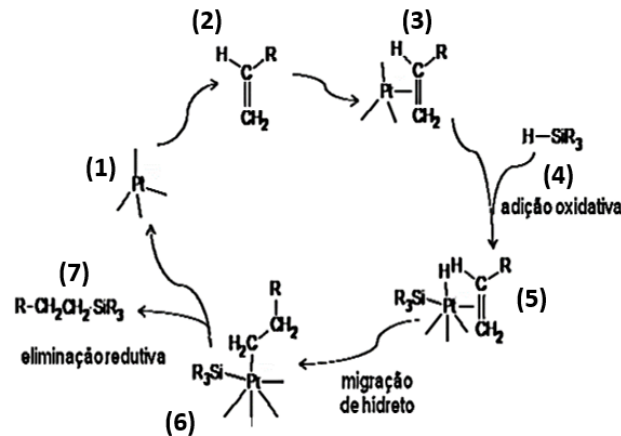
Fonte: Adaptado de Godoy, 2015.

Entre as rotas de reticulação, se sobressaem aquelas que possibilitam uma menor contração do material, como por exemplo a polimerização pela reação de hidrossililação (SCHIAVON et al, 2002; NYCZYK-MALINOWSKA et al, 2004). A hidrossililação destaca-se por ser uma simples reação de adição e conseqüentemente não apresentar subprodutos ao final do processo. Ao contrário de outros processos, como o sol-gel, que além de ter a presença de um solvente, libera estruturas voláteis durante a reação (NYCZYK-MALINOWSKA et al, 2004). A hidrossililação ainda tem como vantagem possibilitar a incorporação de carbono covalentemente na estrutura do polímero, gerando materiais finais com maior quantidade deste elemento em sua estrutura.

A hidrossililação baseia-se em uma reação de adição da ligação de Si-H do polissiloxano a um grupo insaturado contendo ligações C=C, que pode pertencer a uma silicona ou a um grupo orgânico. Os produtos esperados dessa reação dependem da posição de inserção da ligação de Si-H ao carbono insaturado. O produto proposto pelo mecanismo de Chalk e Harrod (SAKAKI et al, 1999), que utiliza catalisador de Pt, refere-se a posição de uma adição anti-Markonikov. Esse mecanismo pode ser observado na Figura 3, no qual inicialmente ocorre a formação de um complexo entre a ligação dupla da oleofina e o complexo de Pt, em seguida, há a adição oxidativa do grupo hidrossilano ao complexo formado. Na sequência há a migração do hidreto com a

inserção do alceno na ligação Pt-H e por fim ocorre a eliminação do produto e regeneração do catalisador.

Figura 3: Mecanismo da reação de hidrossilação proposto por Chalk e Harrod.



Fonte: Adaptado de Sakaki et al, 1999.

2.3. Conversão térmica de precursores polissiloxanos a materiais cerâmicos de oxycarbeto de silício (SiOC)

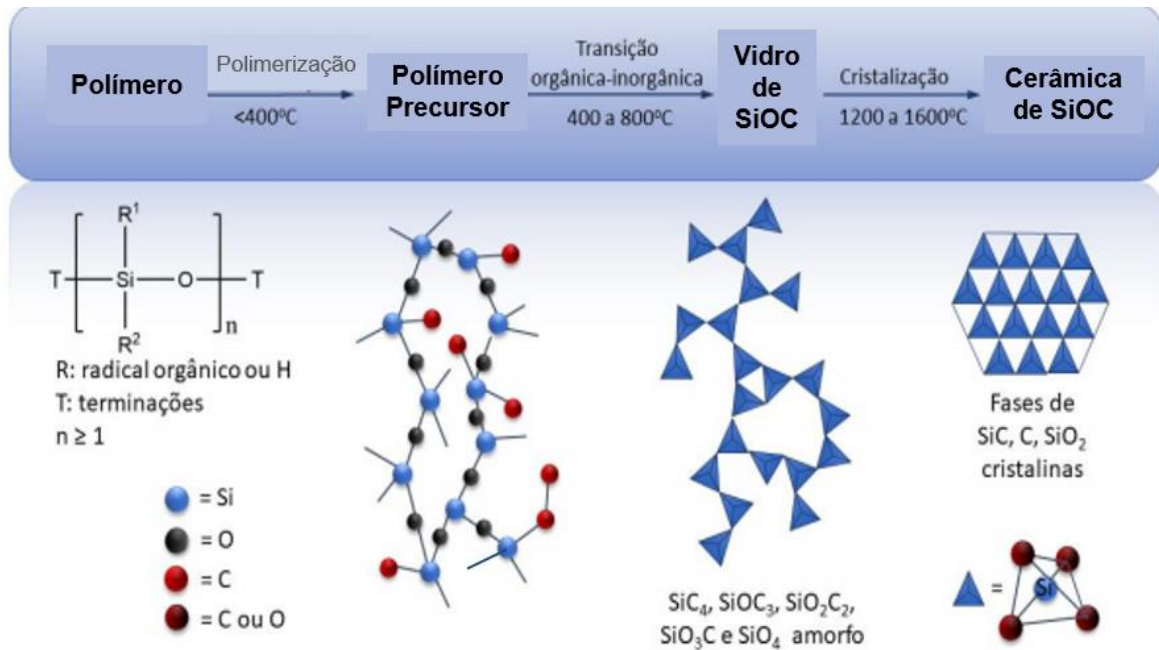
A obtenção dos materiais cerâmicos por meio da pirólise de polissiloxanos acontece basicamente em três etapas. Inicialmente observa-se apenas a etapa da produção do polímero precursor partindo de monômeros ou oligômeros, ocorrendo normalmente em temperaturas inferiores a 400 °C. Na sequência tem-se o processo de moldagem e/ou cura desse polímero de forma a criar uma rede pré-cerâmica reticulada e por último a formação da estrutura cerâmica pelo tratamento térmico em atmosfera inerte ou reativa (SCHIAVON et al, 2015).

Entretanto a partir de 400 °C inicia-se a conversão orgânica-inorgânica, transição responsável pela degradação da rede polimérica e liberação de vários compostos voláteis derivados dos grupos laterais ligados à cadeia polimérica. Nos precursores poliméricos mais densamente reticulados esta reação ocorre em menor extensão em relação às estruturas com menor grau de reticulação, gerando materiais com maior rendimento cerâmico. Para simplificar a compreensão desse processo, a Figura 4 ilustra os processos descritos anteriormente.

As principais transformações estruturais dos materiais acontecem nas temperaturas mais elevadas. Em torno de 800 e 1000 °C os materiais já passam a ter uma natureza cerâmica. Entretanto com uma estrutura com um caráter menos cristalino, em alguns casos chegam a ser

classificados como materiais vitrocerâmicos. Por sua vez, em temperaturas superiores a 1200 °C, a estrutura do material passa a se organizar melhor em fases cristalinas, efetivando a obtenção de um material cerâmico (PRADEEP, 2013).

Figura 4: Esquema das principais etapas e alterações estruturais que ocorrem durante a preparação de materiais cerâmicos de oxycarbeto de silício a partir de polissiloxanos.



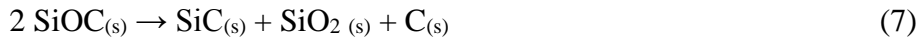
Fonte: Adaptado de Iastrenski, 2018.

A partir de 1200 °C ocorrem os rearranjos das ligações Si-O e Si-C, enquanto que a temperatura de transição vítrea do oxycarbeto de silício se inicia em 1300-1350 °C. Possibilitando a formação dos sítios tetraédricos de Si ligados a C e O. Os rearranjos que geram esses sítios podem ser observados nas equações de 1 a 6 apresentadas a seguir (GODOY, 2015).

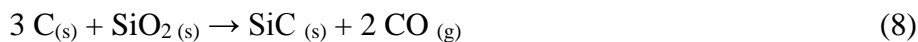


O processo de cristalização de fases nos sistemas ternários de SiOC pode acontecer por dois caminhos: Separação de fases e Carborredução. Quando a estrutura não cristalina de SiOC é organizada em proporções estequiométricas de SiO₂, SiC e C e sem perda de massa, a

cristalização acontece por separação de fases, e pode ser melhor compreendida na equação 7 (SCHIAVON et al, 2015; PRADEEP, 2013).



Por outro lado, quando a formação de SiC ocorre por carborredução, o C_{livre} presente no material influencia na formação da fase cristalina de carbeto de silício. O C_{livre} deriva da degradação incompleta dos grupos orgânicos laterais ou do processo de separação de fases (Equação 7), como pode ser também produzido a partir da reação de cargas adicionadas aos materiais com os produtos de degradação durante o processo de pirólise. Nessa reação, a sílica ou grupos ricos em ligações Si-O, reagem com o carbono livre formando carbeto de silício e monóxido de carbono, acarretando em perda de massa do material. A Equação 8 apresenta a reação global da carborredução, que consiste em duas etapas, representadas pelas Equações 9 e 10 (PAN et al, 2014).



Entretanto é importante ressaltar que a cristalização de fases dos materiais baseados em SiOC envolve a combinação desses dois processos em diferentes extensões, geralmente com predominância de um em relação ao outro. Segundo Saha e Raj (2007) nos materiais com maior quantidade inicial de carbono, a cristalização ocorre preferencialmente pela reação de carborredução, enquanto que nos materiais com menor quantidade inicial de carbono a etapa de cristalização é predominante via separação de fases. Adicionalmente, os autores notaram que inicialmente a cristalização pode ocorrer por separação de fases e posteriormente predominar a carborredução.

2.4. Estrutura química de matrizes de oxicarbeto de silício (SiOC)

A fórmula geral do oxicarbeto de silício é descrita como $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$ (sendo $0 \leq x \leq 4$), ou apenas SiOC. Sua estrutura é constituída por uma distribuição aleatória de sítios de silícios tetraédricos ligados a átomos de C e O, sem apresentar ligações Si-Si ou C-O. Dessa forma os sítios tetraédricos possíveis são SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3 e SiC_4 denominados como unidades Q, T, D, M e C respectivamente (PANTANO et al, 1999).

Até 1200 °C normalmente os vidros de oxycarbeto de silício são caracterizados como matrizes não cristalinas, estável e resistentes à oxidação. Entretanto, quando esses vidros são expostos à temperaturas superiores a 1200 °C os sítios tetraédricos são rearranjados e o material passa a apresentar fases cristalinas, sendo uma delas a fase semicondutora de SiC (SCHIAVON et al, 2015). Esse rearranjo é possível uma vez que o oxycarbeto de silício possui temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 1300-1350 °C. Esse estado permite a mobilidade da estrutura do material a nível atômico, possibilitando uma contínua reorganização dos sítios de silício até que as fases estáveis, citadas anteriormente, sejam cristalizadas (SEGATELLI, 2008).

Além da presença dos diferentes sítios, outra peculiaridade dos vidros de oxycarbeto de silício é a presença de uma fase de carbono residual ou C_{livre} , responsável pela coloração preta do material. Esta coloração faz o SiOC ser conhecido também como “black glass” (SCHIAVON et al, 2015). A fase de C_{livre} é gerada pela degradação incompleta dos grupos orgânicos presentes nos precursores poliméricos, ou seja, a quantidade de C_{livre} presente no material de SiOC depende diretamente da estrutura do polímero precursor. A literatura reporta que, a presença de grupos orgânicos insaturados como fenil, vinil e moléculas orgânicas aromáticas, produz maior quantidade de C_{livre} comparada com precursores poliméricos contendo grupos orgânicos saturados. Essa fase de C_{livre} , possui frações de Csp^2 e Csp^3 , favoráveis ao aumento da tenacidade, armazenamento de íons lítio e até propriedades elétricas e térmicas (HARSHE et al, 2004).

Para compreender melhor a organização dessa fase, Cordelair e Greil em 2000, estudaram duas redes estruturais, uma rica em carbono constituída de poli(fenilsiloxano) (PPS) e outra com baixo teor de carbono baseada em poli(metilsiloxano) (PHMS). Os autores notaram que a fase orgânica do PPS necessitou de menores temperatura de processamento - inferiores a 1000 °C - para se organizar em *clusters* de carbono e formar uma rede de percolação de carbono turbostrático. Enquanto o sistema derivado de PMS, pobre em carbono, necessitou de temperaturas superiores a 1400 °C para atingir um grau de organização próximo do sistema PPS. Desse modo, o estudo chegou à conclusão que a cinética de precipitação de carbono favoreceu o crescimento dos *clusters* em temperaturas inferiores, influenciando a condução elétrica do material.

Assim, a estrutura química de matrizes de oxycarbeto de silício apresenta fase semicondutora de SiC e fase de C_{livre} com uma fração de Csp^2 condutora, sendo a presença destas fases fundamental para que os mesmos sejam promissores a aplicações eletroanalíticas.

2.5. *Compósitos de matrizes cerâmicas (CMC)*

Por definição, compósitos são materiais constituídos por duas ou mais fases distintas, não gasosas, separadas por uma interface e necessariamente uma dessas fase sendo contínua. Os compósitos normalmente possuem propriedades melhores ou no mínimo diferentes as de suas fases constituintes (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). Tais materiais são constituídos por uma fase denominada contínua ou matriz e uma fase dispersa, denominada também como carga.

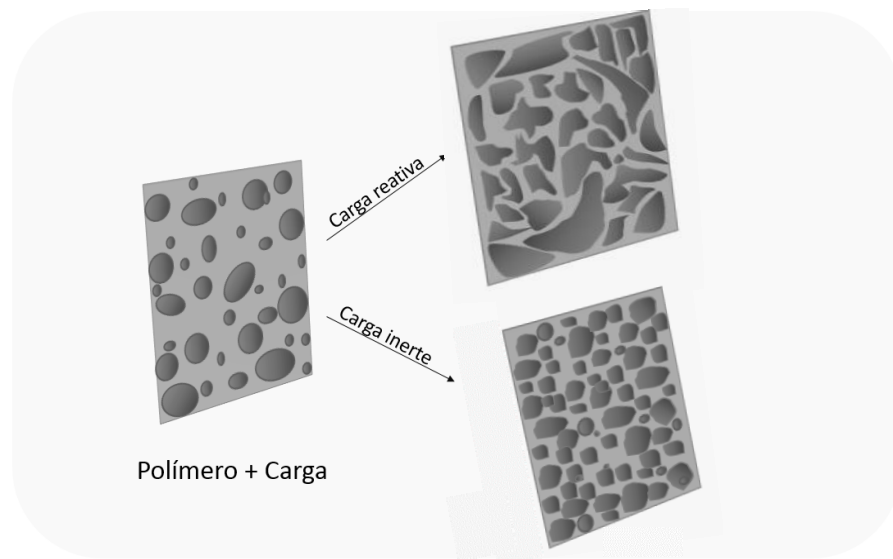
Os compósitos são classificados de acordo com a natureza da matriz, que pode ser polimérica, metálica, carbonácea ou cerâmica. Dentre elas destacam-se as matrizes cerâmicas, por apresentarem boas propriedades mecânicas e térmicas, elevada resistência química e serem consideravelmente leves em comparação aos demais compósitos. (GUMULA; BLAZEWCY, 2013).

A preparação dos materiais cerâmicos por meio de precursores poliméricos apresenta limitações devido à retração do material quando o mesmo é convertido de polímero para cerâmica, gerando poros e trincas na matriz, comprometendo diretamente a integridade mecânica dos corpos cerâmicos (SCHIAVON et al, 2002). Uma alternativa para minimizar esses efeitos consiste em adicionar cargas na forma de pó ao polímero precursor, formando um compósito cerâmico após etapa de pirólise (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999).

As cargas adicionadas aos precursores poliméricos podem ser inertes ou reativas dependendo de como se comportam durante a produção do material cerâmico. As cargas que não reagem com a matriz, denominadas inertes, são adicionadas com o intuito de facilitar a moldagem do material. Enquanto que as cargas que reagem durante a pirólise são adicionadas com o objetivo de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do mesmo (JOSÉ; PRADO, 2005). A Figura 5 ilustra os diferentes comportamentos dessas cargas.

Greil e colaboradores (1995) foram os primeiros a propor a adição de cargas capazes de reagir com os subprodutos produzidos pela degradação térmica da matriz polimérica, ou até mesmo com as moléculas do gás usado na pirólise, gerando em altas temperaturas carbetos ou nitretos como novas fases cerâmicas capazes de minimizar a retração volumétrica. O processo de adição de cargas aos polímeros precursores para a obtenção de materiais cerâmicos, com a intenção de obter propriedades diferenciadas, é conhecido como AFCOP (Active- Filler-Controlled Polymer Pyrolysis) (YAJIMA et al, 1984).

Figura 5: Esquema representativo da incorporação de cargas reativas e inertes ao polímero precursor.



Fonte: Figura adaptada de GREIL et al, 1995.

Demais cargas como partículas metálicas e silicetos metálicos também podem agir de forma ativa na matriz cerâmica, reforçando as propriedades mecânicas e atuando na formação de novas fases cerâmicas ou intensificando a formação das fases presentes (BERNARDO et al, 2012; LAGE et al, 2010). As cargas inertes como B_4C , Si_3N_4 ou BN , que não reagem com a matriz durante o processo, também podem ser adicionadas visando diminuir os custos de obtenção dos materiais e a moldagem dos mesmos (JOSÉ; PRADO, 2005).

Diante das excelentes propriedades das cerâmicas de $SiOC$ citadas anteriormente, a adição de materiais carbonáceos como cargas a esses materiais vem atraindo amplo interesse, pois as diferentes fontes de carbono podem atuar como carga ativa nas matrizes e favorecer propriedades mecânicas, químicas, térmicas e elétricas dos materiais (BLUM; MACQUEEN; KLEEBE, 2005; SCARMI; SORARÙ, RAJ, 2005).

Como por exemplo em Sellappan e colaboradores (2011) ao produzirem compósitos vítreos derivados de uma rede polimérica de poli(metilhidrossiloxano) com a incorporação de diferentes proporções de diamante pulverizado, obtiveram materiais com melhores propriedades mecânicas em comparação ao material puro. Walker e colaboradores (2011) também obtiveram materiais com maiores resistências térmicas e mecânicas ao utilizar grafeno como carga em compósitos de matrizes cerâmicas. Por sua vez, Schiavon e colaboradores (2002) observaram que a adição de α - SiC a uma matriz polimérica derivada de um polissiloxano tende a se comportar como carga reativa, favorecendo a obtenção da fase de SiC . Além disso,

os compósitos cerâmicos obtidos por esse grupo de pesquisa, apresentou maior estabilidade térmica e contração da matriz mais controlada gerando maior resistência mecânica aos materiais.

Assim, a quantidade de carbono presente nos materiais cerâmicos, pode favorecer outras propriedades além das citadas como, por exemplo, a capacidade de condução de corrente elétrica nos materiais. Como descrito em Codelair e colaboradores (2000), estudo no qual as cerâmicas de SiOC com maior quantidade de C_{livre} geraram maior condutividade elétrica, pois a maior proporção de fase de carbono em conjunto com tratamento térmico proporcionaram uma rede de percolação de elétrons na matriz cerâmica.

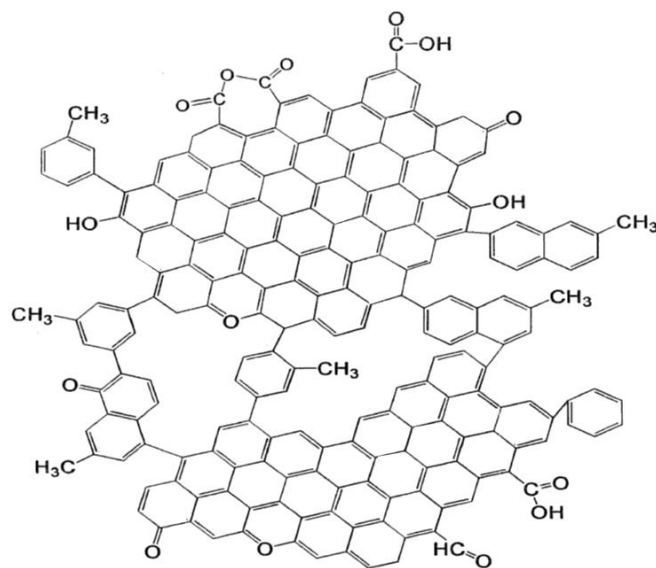
Além disso, sabe-se também que SiC na sua forma pura é um material semicondutor, e que possui características químicas satisfatórias para aplicações eletroquímicas. Muitos trabalhos já empregam o SiC como sensor eletroquímico na determinação de moléculas orgânicas como dopamina, ácido úrico e ácido ascórbico (GHAVAMI; SALIMI; NAVAEI, 2011; SALIMI et al., 2009; WU; CHANG; TSAI, 2011). Sendo assim, estudos relacionados com a incorporação de fases de carbono na síntese de compósitos cerâmicos de SiOC, visando suas potencialidades eletroanalíticas é um campo promissor e ainda pouco explorado. Apenas Godoy e colaboradores (2016) e Coelho (2018) realizaram estudos nos quais a obtenção de compósitos cerâmicos com a incorporação de fontes de carbono visou a investigação dos potenciais eletroanalíticos para detecção de compostos fenólicos. Em Godoy e colaboradores (2016), os autores estudaram a influência da adição de carvão ativado na estrutura e morfologia de cerâmicas de SiOC derivadas de um polímero híbrido orgânico-inorgânico em diferentes razões molares das fases orgânicas e inorgânicas, além da investigação do potencial eletroanalítico dos mesmos para detecção de paracetamol. Diante das diferentes proporções de carga presente nos materiais cerâmicos, os autores perceberam que as mesmas, juntamente com o tratamento térmico e razão molar de ambas as fases no polímero precursor, geraram fases condutoras e semicondutoras em diferentes proporções, os quais foram favoráveis para o desempenho eletroquímico dos compósitos cerâmicos. Por sua vez, Coelho (2018), investigou as potencialidades dos compósitos cerâmicos derivados de poli(dimetil-co-difenilsiloxano), com diferentes proporções em massa de óxido de grafeno reduzido, como sensores eletroquímicos de dopamina. Neste estudo, a incorporação da carga carbonácea, além de gerar fases semicondutoras e condutoras, provocou um ordenamento da fase de C_{livre} de forma a favorecer a capacidade condutora dos materiais e conseqüentemente seu potencial como sensor eletroquímico.

2.6. Carbon black (C_{black})

Carbon black (C_{black}), também denominado como negro de fumo, representa um grupo de materiais carbonáceos produzidos a partir da combustão ou decomposição térmica de diferentes derivados do petróleo (KATZUNG, 1998). Suas propriedades físicas são dependentes do processo de produção, permitindo sua classificação em três formas diferentes: negro de fumo de forno (furnace black), obtido a partir da combustão de óleo na presença de ar, negro de fumo de canal (channel black), obtido pela combustão direta de combustíveis fósseis e, finalmente, o negro de fumo térmico (thermal black) produzido pela decomposição térmica do metano. (HARRIS, 2005).

A estrutura do C_{black} influencia diretamente suas propriedades físico-químicas, e por isso vem sendo amplamente estudada por meio de diferentes técnicas como difração de raios X, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de transmissão (ACCORSI; YO, 1998), entre outras. Além disso, apresenta microestrutura formada por camadas hexagonais paralelas, com separação maior do que a observada no grafite. Grupos de três ou quatro camadas agrupam-se para formar cristalitos que, por sua vez, se combinam aleatoriamente formando as partículas primárias. (KARAKUSCU et al, 2013). A Figura 6 ilustra a estrutura das partículas primárias de C_{black} .

Figura 6: Estrutura química das partículas primárias de C_{black} .



Fonte: Adaptado de Lin, 2002.

As partículas primárias de C_{black} possuem geometria esférica que variam de 10 a 100 nm de diâmetro (KATIZUNG, 1998). Estas partículas possuem a capacidade de formar aglomerados com diferentes tamanhos e formas, os quais são os responsáveis pela estrutura do material.

Mesmo que cerca de 90% do que se é produzido de C_{black} seja destinado para a indústria de borrachas, são inúmeras e distintas as aplicações deste material atualmente. Os diferentes tipos desses materiais apresentam também diferentes propriedades, como elevada área específica, resistência à corrosão e alta condutividade elétrica. Essas propriedades são muito atrativas para aplicações eletroquímicas e vem sendo exploradas em diversas áreas, como por exemplo na produção de baterias e catalisadores de células combustíveis. Mais recentemente essa fase carbonácea foi empregada como um material alternativo em aplicações eletroanalíticas, e suas boas propriedades eletroquímicas combinadas com o seu baixo custo, aumentaram o número de trabalhos que utilizem este material como eletrodo de trabalho para a determinação de diferentes analitos (LIN, 2002; ACCORSI; YU, 1998).

Visto a influência positiva do uso de materiais carbonáceos como carga em compósitos de matriz cerâmica, a incorporação de C_{black} em compósitos cerâmicos baseados em SiOC pode contribuir de forma promissora para as propriedades desses materiais, uma vez que essa fase carbonácea possui características favoráveis (ACCORSI; YU, 1998). Entre essas características, a elevada área específica permite uma alta superfície de contato com a matriz polimérica, possibilitando assim a reação da fase carbonácea com os produtos de degradação durante a pirólise. A partir dessa interação, o C_{black} tende a se comportar como carga reativa, contribuindo para uma formação mais intensa da fase de SiC, além influenciar nas diferentes organizações de C_{livre} .

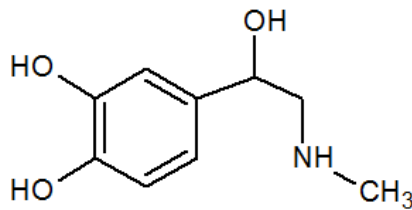
2.7. Adrenalina

A adrenalina, também denominada como epinefrina, é um vasoconstritor potente e estimulante cardíaco (SOLICH et al 2000) e por isso amplamente utilizada na medicina, principalmente no tratamento de ataque do coração, asma bronquial, glaucoma e cirurgia cardíaca (SOLICH et, 2000; GILMAN, 1996). Em uma visão clínica, é a droga geralmente escolhida para tratamento de emergências em reações alérgicas severas, como aquelas que incluem choque anafilático, devido a picadas de insetos, ingestão de alimentos, uso de drogas, e outros alergênicos (AMORIM et al, 2007).

A adrenalina também é uma das mais conhecidas catecolaminas, pertence à família dos neurotransmissores químicos excitatórios, possuindo importante papel como hormônio (MATEO; KOJILLO, 1997; BEITOLLAHI et al, 2008). A sua biossíntese acontece principalmente na medula supra-renal e apresenta ações farmacológicas essenciais por excitar os receptores α - e β -adrenérgicos, atuando no sistema nervoso central, renal, hormonal e cardiovascular (BEITOLLAHI et al, 2008).

A nomenclatura da IUPAC para a epinefrina é 4-(1-hidroxi-2-(metilamino)etil)-1,2-benzenodiol, e a sua estrutura química é ilustrada na Figura 7. Pertence ao grupo amina simpatomimética (AMORIM et al, 2007), foi isolada pela primeira vez em 1901 por Takamine e Aldrich e sintetizada em 1904 por Stolz e Dalkin (HERNÁNDEZ et al, 1998). Além disso, a adrenalina foi o primeiro hormônio obtido na forma cristalina, apresentando-se sob a forma de um pó de coloração branca, inodoro e que degrada gradualmente sob exposição à luz e ao ar.

Figura 7: Estrutura química da adrenalina.



Fonte: Próprio autor.

Visto a grande relevância da adrenalina tanto em fluidos biológicos quanto em formulações farmacêuticas, justificam-se estudos em torno da sua determinação. Dessa forma, a pesquisa nessa área tem recebido cada dia mais investimentos, sendo os principais métodos desenvolvidos para a análise dessa catecolamina os espectrofotométricos, quimoluminescência e cromatográficos (SOLICH et al, 2000; AMORIM et al, 2007; ZHOU et al, 2009). Porém, esses métodos possuem alto custo, considerável complexidade, requerem longos tempos de execução e exigem tratamentos prévios das amostras. Assim, detectar e quantificar a adrenalina por técnicas eletroanalíticas se torna uma área de pesquisa muito promissora.

Além dos sensores mais comuns, como o de carbono vítreo, muitos outros sensores baseados em materiais carbonáceos são utilizados na determinação eletroanalítica da adrenalina como, por exemplo, nanotubos de carbono (AYAZI et al, 2018), eletrodos de pasta de carbono

dopado com Ni (BAHAMANZADEH et al, 2018), grafite (LEVENT et al, 2018) e grafeno (DONG, 2018). Diante destas considerações, o desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos para a identificação e posterior quantificação de adrenalina se torna viável (ZHOU et al, 2009).

2.8. Voltametria cíclica

Compreende-se como voltametria um grupo de métodos eletroquímicos que obtém informações sobre um determinado analito por meio de medidas de corrente em função do potencial aplicado, em condições que estimulam a polarização de um eletrodo de trabalho. Especificamente na voltametria, um sinal de excitação de potencial variável passa a ser aplicado em uma cela eletroquímica na qual o eletrodo de trabalho se encontra. A cela eletroquímica é constituída de três eletrodos, o eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar, que são imersos em uma solução contendo o analito e um eletrólito não reativo. O eletrodo de referência possui potencial constante durante todo o experimento, e geralmente é um eletrodo de Ag/AgCl ou calomelano saturado. Por sua vez, o eletrodo auxiliar ou contra eletrodo, tem a função de atribuir eletricidade a solução até o eletrodo de trabalho que, geralmente, é constituído de um fio de platina (WANG, 1994; SKOOG et al, 2002; SKOOG, 2008).

Além disso, a voltametria cíclica é uma técnica extensamente aplicada, embora seja pouco utilizada para análises quantitativas quando comparada a outras técnicas eletroanalíticas, como pulso diferencial e de onda quadrada. Entretanto é a técnica inicialmente selecionada na investigação de sistemas com novas espécies eletroativas ou comportamentos de eletrodos de trabalho desconhecidos, uma vez que oferece informações sobre os processos eletroquímicos, como por exemplo processos redox, detecção de intermediários e ainda o acompanhamento de reações que envolvem o produto formado nos eletrodos (SKOOG et al, 2002; SKOOG, 2008; HARRIS, 2005).

Nessa técnica, o potencial elétrico aplicado no eletrodo de trabalho corresponde a uma onda triangular, pois a varredura do potencial acontece primeiramente em um sentido e em seguida no sentido inverso, enquanto a corrente é medida. O ponto que ocorre a inversão da varredura é denominado como potencial de inversão e permite observar a oxidação ou redução das espécies de interesse. Assim, a varredura pode ser aplicada em potenciais mais negativos como em potenciais mais positivos (SKOOG et al, 2002; HARRIS, 2005).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O principal objetivo desse trabalho foi a produção e a caracterização de compósitos cerâmicos de oxycarbeto de silício com diferentes proporções de C_{black} , visando aprimorar suas características semicondutoras e condutoras para a avaliação de suas potencialidades como sensores eletroquímicos.

3.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Sintetizar cinco polímeros precursores com diferentes proporções de carbon black adicionadas em uma rede polimérica de poli(metilhidrossiloxano) (PHMS) e 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrassiloxano (D4Vi);
- Caracterizar a fase dispersa (carbon black) por espectroscopias vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e de espalhamento Raman, análise termogravimétrica e fisiossorção de gás N_2 a 77 K;
- Caracterizar termicamente e estruturalmente os polímeros precursores por análise termogravimétrica e espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) ;
- Obter os compósitos cerâmicos, por pirólise controlada dos respectivos polímeros precursores em atmosfera de Ar a 1000 e 1500 °C;
- Caracterizar os compósitos cerâmicos por FT-IR espectroscopia Raman, difratometria de raios X (DRX) e fisiossorção de N_2 a 77 K;
- Avaliar o potencial eletroanalítico dos materiais por voltametria cíclica para a detecção de adrenalina, calcular parâmetros como área eletroativa e coeficiente de difusão para os eletrodos de trabalho confeccionados com os materiais cerâmicos;
- Comparar os desempenhos voltamétricos dos compósitos cerâmicos $SiOC/C_{black}$ com os observados para eletrodo comercial de carbono vítreo e, em relação à cerâmica $SiOC$ pura;
- Correlacionar os desempenhos voltamétricos com a estrutura e composição química dos respectivos materiais cerâmicos.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Para obtenção dos polímeros precursores dos materiais cerâmicos foram utilizadas as siliconas 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrassiloxano - $[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}]_4$ (D4Vi) de massa molar $344,66 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade $0,997 \text{ g mL}^{-1}$ e poli(metilhidrossiloxano) - $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (PHMS) com massa molar de $1700 - 3200 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade $1,006 \text{ g mL}^{-1}$. Como catalisador da reação de hidrossililação utilizou-se uma solução de complexo de platina, denominado 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina(0) - $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2\text{Pt}$ diluído em poli(dimetilsiloxano) com terminações vinílicas, massa molar $381,48 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade $0,980 \text{ g mL}^{-1}$. As siliconas assim como o catalisador são procedentes da Sigma Aldrich Co. Ltda. A fonte de carbono adicionado ao material como carga reativa foi carbon black de procedência CARBOT Brasil indústria e comércio Ltda.

4.2. Preparação dos polímeros precursores

A produção dos polímeros precursores ocorreu por meio da reação de hidrossililação entre o monômero D₄Vi e o pré-polímero PHMS, em proporções estequiométricas (1:1) considerando as ligações $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ e Si-H, respectivamente. Primeiramente adicionou-se a um bequer 4,0 mL de D₄Vi e 1% (em massa) do catalisador de complexo de platina, mantendo agitação magnética constante durante 30 minutos. Em seguida, adicionou-se lentamente 5,8 mL de PHMS sob atmosfera de N_2 mantendo-se a agitação magnética constante por mais 30 minutos. Decorrido este período, foi realizada agitação manual com o auxílio de um bastão de vidro, sob condições brandas de temperatura até que se observasse o início da reticulação (ponto em gel). Neste ponto o produto foi transferido para um molde de teflon e, em seguida, submetido à pós cura a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas em estufa convencional, para que as reações de reticulação fossem finalizadas. O polímero resultante foi denominado P0.

A produção dos polímeros precursores contendo carga reativa foi realizada de modo similar ao polímero puro. Porém, após a adição do PHMS adicionou-se diferentes proporções de C_{black} (1, 3, 5 e 10% em massa, relativa a massa total do polímero) e, ao atingir o ponto em gel os mesmos foram transferidos para um molde de aço inoxidável e prensados em uma prensa hidráulica. Marconi Ltda modelo MA-098/A, a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Posteriormente foram

obtidos os precursores P1, P3, P5 e P10, para polímeros contendo 1, 3, 5 e 10% em massa de C_{black} respectivamente.

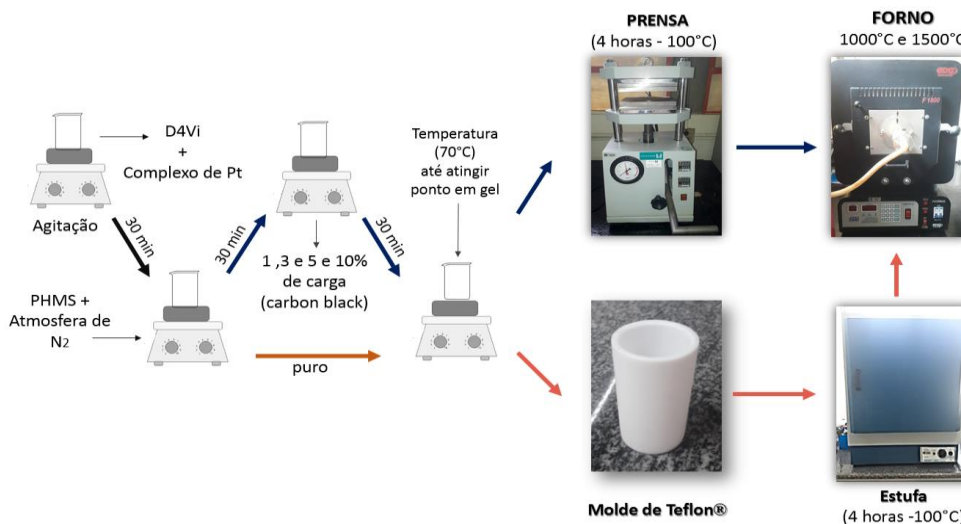
4.3. Obtenção dos compósitos cerâmicos SiOC/ C_{black}

Para a produção dos compósitos cerâmicos, os polímeros precursores foram transferidos em pedaços para uma navícula de alumina e posteriormente inseridos ao forno (EDG equipamentos e controles Ltda - F1800-SINTER-10P) de alta temperatura contendo um tubo de alumina adaptado. A pirólise controlada destes polímeros decorreu-se em atmosfera inerte de argônio, com velocidade de aquecimento e resfriamento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em duas temperaturas máximas de pirólise para cada material, 1000 e 1500 $^{\circ}\text{C}$.

A programação para a pirólise dos materiais a 1000 $^{\circ}\text{C}$ iniciou-se da temperatura ambiente, até um primeiro patamar em 700 $^{\circ}\text{C}$ (30 minutos), para então atingir o segundo patamar em 1000 $^{\circ}\text{C}$ (60 minutos), sendo então até a temperatura ambiente. Por sua vez, a programação dos materiais pirolisados a 1500 $^{\circ}\text{C}$ apresentou dois patamares intermediários, em 700 $^{\circ}\text{C}$ (30 minutos) e 1000 $^{\circ}\text{C}$ (60 minutos), posteriormente atingindo o patamar de máxima temperatura em 1500 $^{\circ}\text{C}$ (60 minutos) e resfriado a temperatura ambiente.

Após serem obtidos, todos os materiais foram pulverizados e peneirados em malha (Bertel Indústria metalúrgica Ltda) de 106 μm de abertura, para melhor controle do tamanho das partículas nas caracterizações. A Figura 8 representa todo o processo experimental para a obtenção dos materiais poliméricos e cerâmicos.

Figura 8: Esquema representativo da síntese do polímero precursor puro e com 1, 3, 5 e 10% de C_{black} .



Fonte: Próprio autor.

4.4. Identificação das amostras

Cada um dos polímeros precursores foi utilizado para obtenção dos respectivos compósitos cerâmicos, pirolisados em duas temperaturas distintas (1000 e 1500 °C), totalizando dez materiais cerâmicos. Visando facilitar a identificação das amostras escolheu-se alguns códigos, utilizando as consoantes P (polímero), C (compósito cerâmico), x (1000 °C), y (1500 °C); e números (0, 1, 3, 5 e 10), correspondentes à % em massa de carbon black presente no material. A Tabela 1 especifica detalhadamente cada um destes códigos.

Tabela 1: Códigos e descrição detalhada de todos os materiais sintetizados.

Código	Descrição
P0	Polímero D4Vi – PHMS puro
P1	Polímero D4Vi – PHMS + 1% em massa de carbon black
P3	Polímero D4Vi – PHMS + 3% em massa de carbon black
P5	Polímero D4Vi – PHMS + 5% em massa de carbon black
P10	Polímero D4Vi – PHMS + 10% em massa de carbon black
C0x	Material cerâmico puro pirolisado a 1000 °C
C1x	Compósito cerâmico + 1% de carbon black pirolisado a 1000 °C
C3x	Compósito cerâmico + 3% de carbon black pirolisado a 1000 °C
C5x	Compósito cerâmico + 5% de carbon black pirolisado a 1000 °C
C10x	Compósito cerâmico + 10% de carbon black pirolisado a 1000 °C
C0y	Material cerâmico puro pirolisado a 1500 °C
C1y	Compósito cerâmico + 1% de carbon black pirolisado a 1500 °C
C3y	Compósito cerâmico + 3% de carbon black pirolisado a 1500 °C
C5y	Compósito cerâmico + 5% de carbon black pirolisado a 1500 °C
C10y	Compósito cerâmico + 10% de carbon black pirolisado a 1500 °C

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros FT-IR foram obtidos no Laboratório de Química Prebiótica (LQP) da Universidade Estadual de Londrina, utilizando um espectrofotômetro FT-IR Bruker® Vertex 70, com acessório de refletância Platinum ATR. A resolução espectral utilizada foi 4 cm^{-1} sendo empregadas 16 varreduras para obtenção dos espectros na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

5.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As medidas termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico (TGA, 4000, Perkin Elmer), localizado no Laboratório de Espectroscopia Multiusuários da Universidade Estadual de Londrina (ESPEC-UEL). Foram utilizados em torno de 15 mg de amostra nas análises. A faixa de temperatura investigada foi de 30 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de nitrogênio de 20 mL min^{-1} . O rendimento cerâmico foi obtido pela porcentagem de massa residual na temperatura final de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.3. Espectroscopia de espalhamento Raman

As medidas de espalhamento Raman foram obtidas no Laboratório Multiusuários de Espectroscopia da Universidade Estadual de Londrina (ESPEC- UEL), utilizando um espectrômetro confocal WI Tec (Alpha300+), com laser de excitação de 532 nm e resolução de 8 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de pó. Os espectros foram obtidos em dois pontos distintos da amostra, sendo registrada a média dos dois espectros. Para os ajustes matemáticos utilizou-se apenas duas funções lorentzianas, referentes às bandas principais D (carbono “desordenado”) e G (carbono “grafítico”), em aproximadamente 1350 e 1600 cm^{-1} , respectivamente, conforme proposto por Ferrari e Robertson em 2000.

5.4. Difratometria de raios X (DRX)

Os compósitos cerâmicos foram analisados por difração de raios X no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X da Universidade Estadual de Londrina (LARX-UEL), em um

difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), utilizando a técnica θ - 2θ . A tensão e corrente utilizadas foram, 40 kV e 30 mA, respectivamente, e o intervalo de varredura 2θ utilizado foi de 5 a 80° , com passo angular de $0,04^\circ$.

5.5. Fisiossorção de gás N_2 a 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas em um analisador de área específica Quantachrome, modelo Nova 1200e, localizado em Laboratório Multiusuários da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Os valores de área específica foram obtidos a partir do modelo de B.E.T (Brunauer, Emmett, Teller), e o volume e tamanho médio de poros determinados pelo modelo de B.J.H (Barrett, Joyner, Halenda). Inicialmente os materiais foram aquecidos sob vácuo a 350°C por 2 horas e posteriormente submetidos a sorção e dessorção de gás nitrogênio.

5.6. Avaliação do potencial eletroanalítico dos materiais cerâmicos

5.6.1. Preparo dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho foram produzidos para cada um dos materiais cerâmicos obtidos a 1000°C e 1500°C . Inicialmente foram confeccionados eletrodos de pasta contendo apenas os compósitos cerâmicos pulverizados e algumas gotas de óleo mineral Nujol. Entretanto essa mistura não apresentou o aspecto de pasta adequado para ser utilizada como eletrodo de trabalho. Assim, foram confeccionados eletrodos de pasta contendo grafite, diferentes proporções de cada compósito cerâmico e óleo mineral Nujol. A massa resultante de cada pasta foi fixada em 40 mg e 1 gota de Nujol, e as proporções de grafite: compósito cerâmico foram definidas de acordo com a interação que possibilitou melhor resposta nas medidas voltamétricas, sendo específica para cada material. Os componentes foram misturados em uma placa de petri, com o auxílio de uma espátula metálica para homogeneização. A pasta foi inserida dentro da cavidade ($0,188 \text{ cm}^2$ de área) de um tubo de Teflon, contendo contato elétrico com a cavidade por meio de disco de grafite. A superfície da pasta foi compactada e polida, a fim de se obter uma superfície lisa, e lavada com água ultrapura.

Figura 9: Esquema representativo de todas as etapas de produção dos eletrodos de pasta contendo os compósitos cerâmicos contendo 1, 3, 5 e 10% de C_{black} , grafite e Nujol.



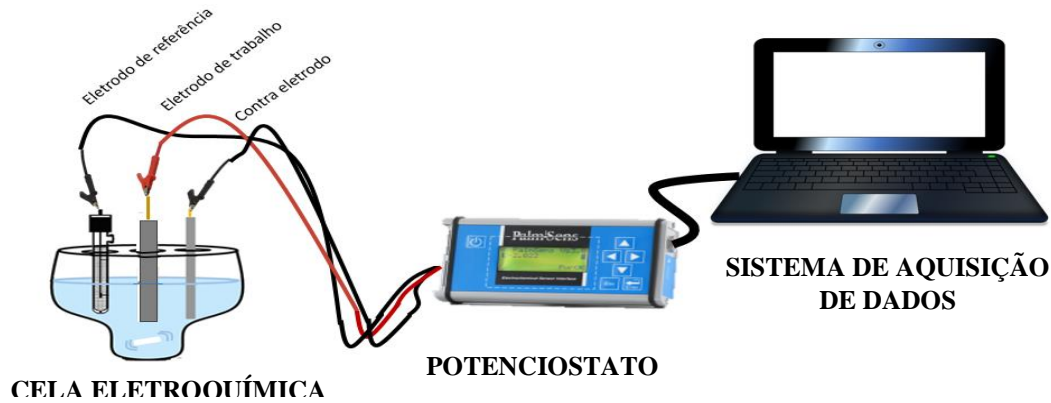
Fonte: Próprio autor.

5.6.2. Procedimento eletroanalítico

A técnica eletroanalítica escolhida para avaliação do potencial eletroquímico dos materiais cerâmicos foi a voltametria cíclica. As medidas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PalmSens (Palm Instruments BV, Houten, Netherlands), localizado no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica de Materiais (LaEEM-UEL).

Nos experimentos a cela eletroquímica utilizada foi a convencional de 10 mL contendo três eletrodos, sendo um eletrodo de referência ($Ag/AgCl$ $3,0 \text{ mol L}^{-1}$), um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de trabalho de cavidade. O eletrólito suporte utilizado foi tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em meio neutro. O analito investigado foi adrenalina (cloridrato de (+-) epinefrina) na concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para a caracterização inicial do comportamento voltamétrico. A Figura 10 representa o sistema eletroanalítico utilizado.

Figura 10: Representação esquemática do sistema eletroanalítico, utilizado para as medidas voltamétricas dos eletrodos de pasta contendo os compósitos cerâmicos contendo 1, 3, 5 e 10% de C_{black} .



Fonte: Próprio autor.

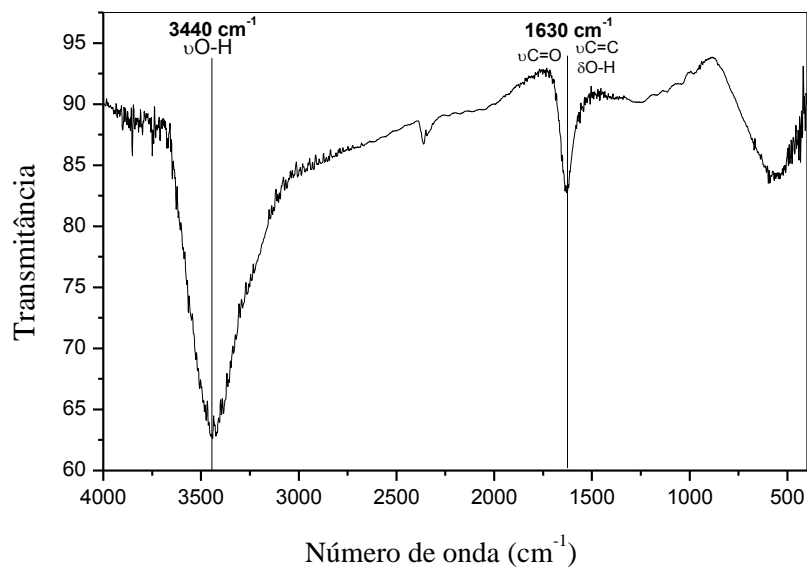
Para o estudo da velocidade de varredura, e posterior cálculo da área eletroativa de cada material, foram realizadas medidas voltamétricas de ferrocianeto de potássio 2 mmol L^{-1} . As medidas foram obtidas em oito velocidades com intervalos de 20 mV s^{-1} para uma faixa de velocidade de varredura de 10 a 150 mV s^{-1} , empregando os eletrodos de trabalho preparados com os compósitos cerâmicos, assim como eletrólito suporte o tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio neutro. Além disso, foram realizadas medidas de cronoamperometria em quatro concentrações diferentes ($50, 100, 150$ e $200 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) para determinar o coeficiente de difusão dos eletrodos de trabalho que obtiveram o melhor desempenho eletroanalítico.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização da fase dispersa (C_{Black})

Foram utilizadas várias técnicas para caracterizar a fase dispersa. A espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier foi empregada para investigar a estrutura molecular do carbon black, sendo o respectivo espectro FT-IR apresentado na Figura 11.

Figura 11: Espectro FT-IR da fase dispersa de C_{black} *in natura*, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

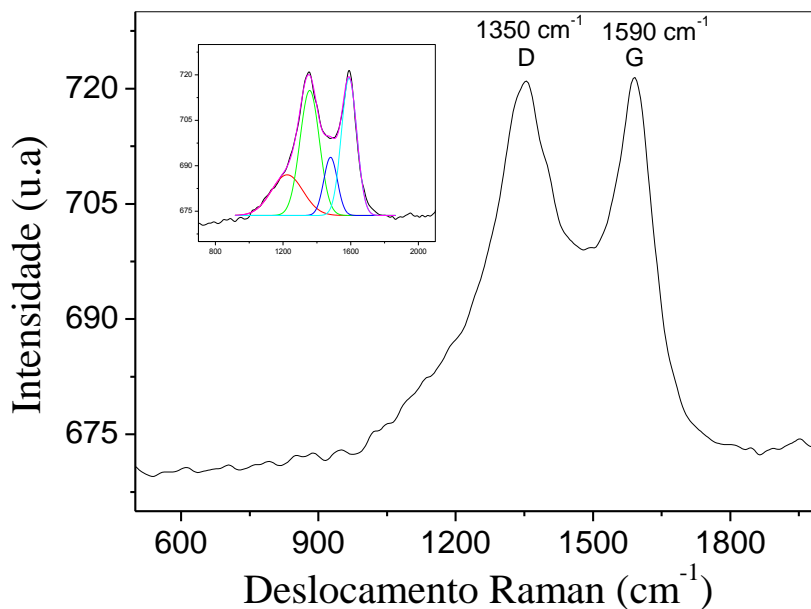
A banda de absorção caracteristicamente intensa na região de 3440 cm^{-1} , corresponde ao estiramento de ligações O-H, recorrente tanto da estrutura do material quanto de água adsorvida. A banda de média intensidade indicada em 1630 cm^{-1} pode ser atribuída tanto ao $\nu C=O$ quanto ao $\nu C=C$ simétricos e assimétricos dos anéis aromáticos (COATES, 2000). Essas atribuições condizem com a estrutura proposta pela literatura já apresentada na Figura 6.

O espectro Raman, ilustrado na Figura 12 apresentou as bandas D e G referentes a carbono desordenado e carbono grafítico. A banda D em aproximadamente 1350 cm^{-1} diz respeito ao modo vibracional de anéis aromáticos, de simetria A_{1g} , não permitida em arranjos grafíticos perfeitos (cristais infinitos) mas ativa na presença de desordem (cristais finitos). (FERRARI; ROBERTSON, 2000; KOCKRICK, et al 2011; ABASS et al 2017). Entretanto a

banda G, na região próxima a 1590 cm^{-1} é atribuída ao estiramento, de todos os átomos de Csp^2 (simetria E_{2g}) presentes em estruturas lineares e cíclicas (FERRARI; ROBERTSON, 2000; SADEZKY et al, 2005).

A razão entre as bandas D e G normalmente é empregada para investigar o grau de ordem ou de desordem das fases de carbono. O raman do C_{black} , após ser deconvoluído, apresentou a banda G um pouco mais intensa que a banda D, o que resulta em razão $I(D)/I(G)$ de 0,90, indicando que a razão da banda D é superior a da banda G, demonstrando que o material carbonáceo possui maior densidade de ligações $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ e conseqüentemente maior grau de ordem estrutural.

Figura 12: Espectro Raman da fase dispersa C_{black} *in natura*, com laser de excitação de 532 nm , obtido na faixa de 500 a 2000 cm^{-1} .



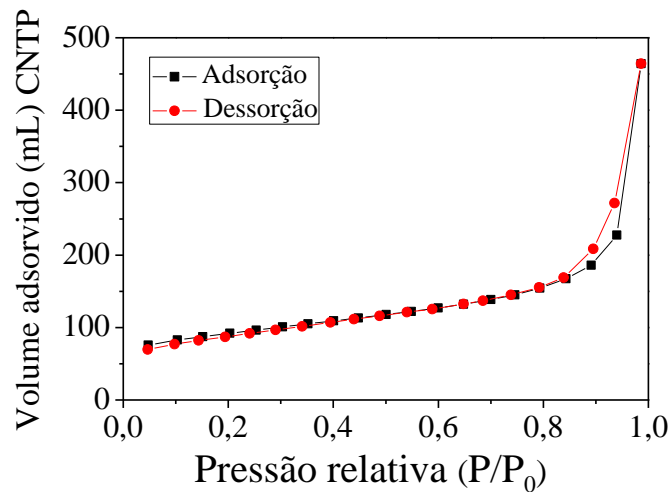
Fonte: Próprio autor.

A fisiossorção de gás N_2 a 77 K permitiu o estudo da porosidade do C_{black} *in natura* utilizado como carga. A isoterma de adsorção-dessorção é exibida na Figura 13 e aponta para um perfil classificado pela IUPAC (SING et al, 1985; THOMMES et al, 2015) como do tipo III, no qual o caminho de adsorção e dessorção é muito semelhante.

Esse perfil é característico de materiais não-porosos ou macroporosos, entretanto o valor obtido para o diâmetro médio de poros para o mesmo condiz com a faixa de materiais mesoporosos (diâmetro médio entre 2 a 50 nm) (THOMMES et al, 2015). Sendo assim, o perfil da isoterma pode não estar relacionado a um material não poroso e sim a presença de poros com

formatos distintos (CESSA, 2009). Além disso, o C_{black} apresentou ampla área específica de $234 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor obtido pelo método B.E.T, volume médio de poro de $0,645 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro de poro de 2,9 nm, condizente com a faixa de materiais mesoporosos, como discutido anteriormente.

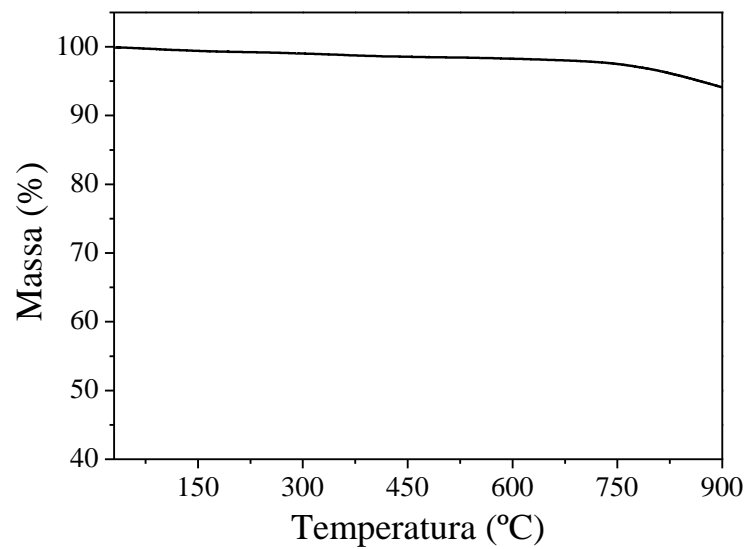
Figura 13: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K da fase dispersa C_{black} *in natura*.



Fonte: Próprio autor.

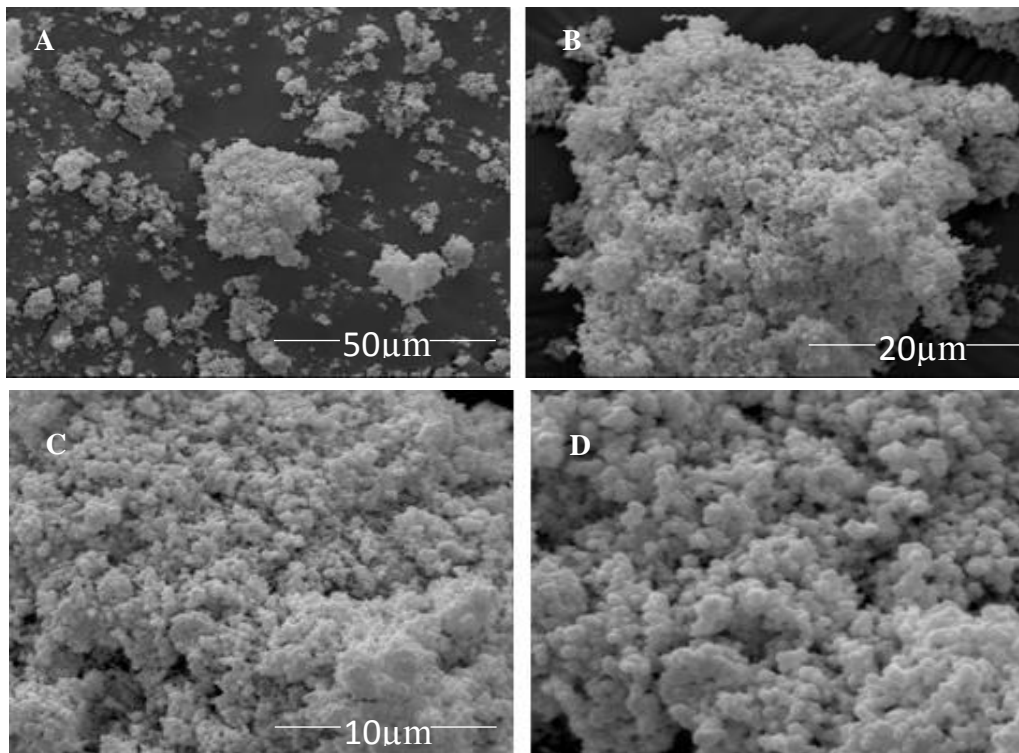
A curva termogravimétrica para a fase dispersa C_{black} , pode ser observada na Figura 14 e permite verificar que o material é termicamente estável até $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por não apresentar nenhum evento pronunciado na faixa de temperatura analisada. Entretanto em temperaturas próximas a temperatura máxima analisada ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) a fase dispersa apresentou uma pequena perda de 5% de massa, provavelmente referente a degradação de alguns anéis aromáticos.

Figura 14: Curva TG da fase dispersa C_{black} *in natura* com razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de nitrogênio de 20 mL min^{-1} .



Além disso, o C_{black} *in natura* se caracteriza morfológicamente como partículas esféricas que formam agregados em escalas nanométricas. Esse comportamento pode ser observado nas imagens de microscopia de varredura apresentadas na Figura 15, com aumento de 1500, 5000, 10000 e 20000 vezes.

Figura 15: Imagens de MEV para o C_{black} *in natura*. a) 1500x b) 5000x, c) 10000x d) 20000x.



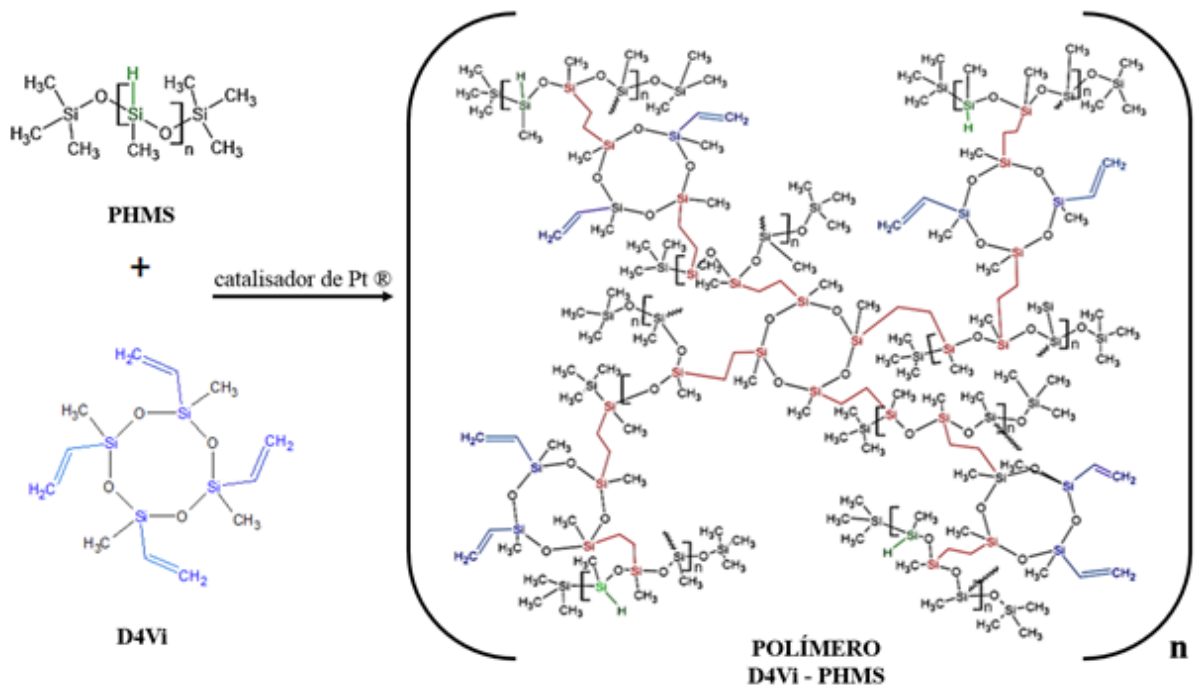
Fonte: Prete et al, 2017.

6.2. Polímeros precursores

6.2.1. Características gerais dos polímeros precursores

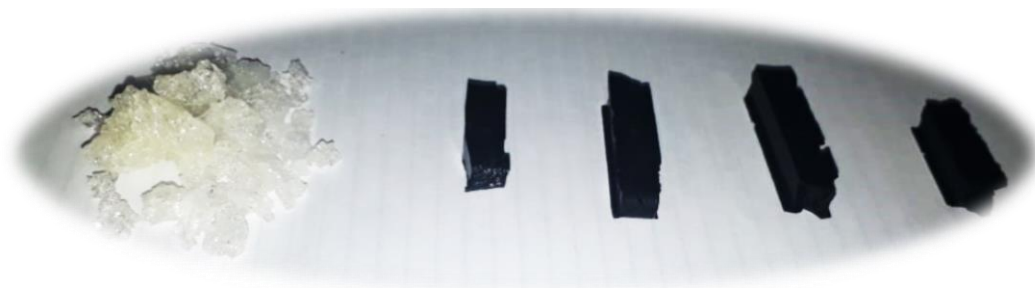
Partindo das siliconas D4Vi e PHMS foram obtidos cinco polímeros precursores que se diferem de acordo com o teor de C_{black} incorporado e sua distribuição na matriz poliméricas (Figuras 16 e 17). A rede polimérica, comum a todos, apresenta arranjo tridimensional composto de estruturas cíclicas (D4Vi) ligadas por uma ponte etilênica ao polissiloxano linear (PHMS), além da presença de grupos vinílicos e hidrossiloxanos residuais em menores proporções, como pode ser observado na Figura 16.

Figura 16: Estrutura idealizada da rede polimérica formada pela reação de hidrossilação entre D4Vi e PHMS.



Fonte: Próprio autor

Figura 17: Foto ilustrativa dos polímeros P0, P1, P2, P3, P5 e P10, respectivamente, da esquerda para a direita.



Fonte: Próprio autor.

A adição da carga reativa influenciou tanto no processo de síntese dos materiais poliméricos como em seus aspectos finais, como pode ser observado na Figura 17. Durante a síntese dos materiais poliméricos notou-se uma diminuição do tempo necessário para iniciar o processo de reticulação, proporcional à quantidade de C_{black} adicionada ao sistema, chegando assim a uma proporção máxima de incorporação de carga reativa (10% em massa de C_{black}). Uma vez que a velocidade de uma reação é diretamente proporcional às concentrações das substâncias envolvidas (ATKINS, 2006), esse efeito possivelmente está relacionado com quantidade de carga adicionada ao sistema.

Além disso, as maiores quantidades de partículas de C_{black} dispersas no polímero durante seu processo de reticulação, possivelmente interferiram na forma em que a matriz polimérica se organizou, uma vez que visualmente observa-se menor dureza nos materiais poliméricos com maiores proporções de carga dispersa comparados ao polímero puro e aos polímeros com menores quantidade de carga.

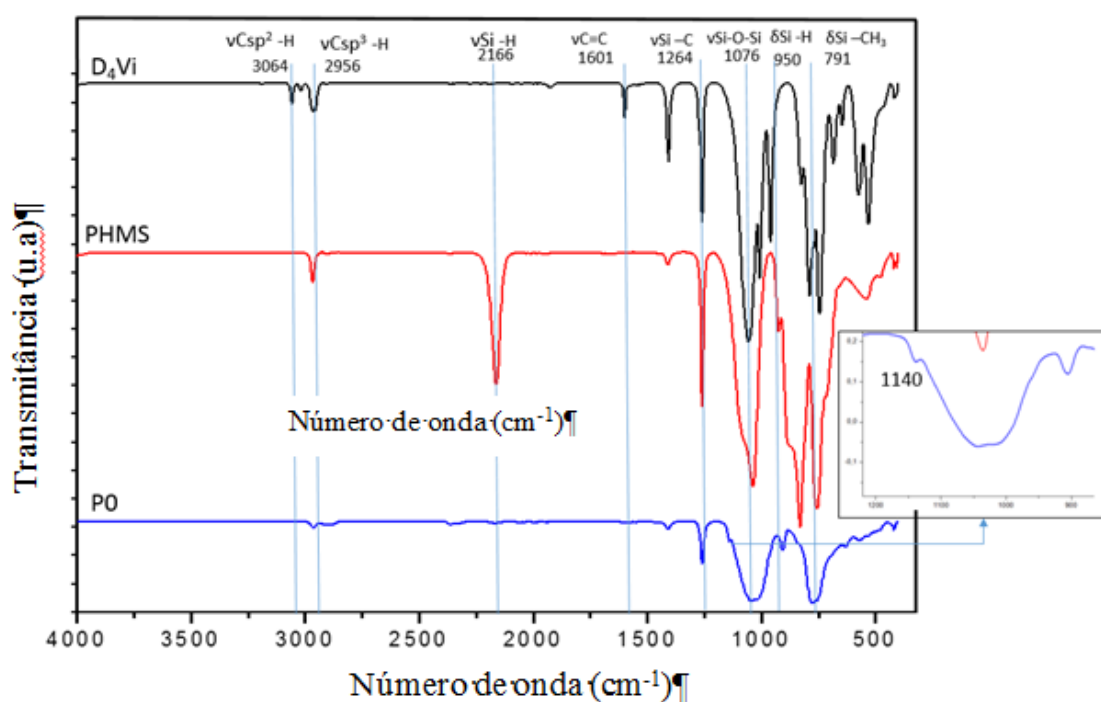
6.2.2. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FT-ATR) dos polímeros precursores

A espectroscopia vibracional no infravermelho foi empregada aos polímeros precursores com o intuito de comprovar a efetividade da reação de hidrossililação entre o monômero D_4Vi e o pré-polímero PHMS, para a formação dos polímeros precursores. A Figura 18 apresenta os espectros FT-ATR dos reagentes de partida e do polímero precursor puro (P0).

No espectro referente ao PHMS foram observadas duas bandas importantes relacionadas à ligação Si-H, uma de maior intensidade na região de 2160 cm^{-1} ($\nu\text{Si-H}$) e outra em 950 ($\delta\text{Si-H}$). Da mesma forma, o espectro do reagente D_4Vi apresentou duas bandas de absorção evidentes em 3064 e 1601 cm^{-1} , referentes aos $\nu\text{Csp}^2\text{-H}$ e $\nu\text{C=C}$, respectivamente. Entretanto, para o espectro do polímero P0, ao verificar-se as regiões destas bandas, assim como as citadas anteriormente, ocorreram com menores intensidades relativas (com exceção do $\delta\text{Si-H}$ em 950 cm^{-1}), demonstrando que as ligações predominantes nos reagentes Si-H e $\text{H}_2\text{C=CH}_2$ foram consumidas durante a reticulação do polímero.

Outro fato que justifica a eficácia da reação de hidrossililação é o aparecimento de um ombro na região de 1140 cm^{-1} , referente ao $\nu\text{Si-CH}_2$, (YAN; SU, 2015), gerando um alargamento evidente na banda atribuída ao $\nu\text{Si-O-Si}$ em 1075 cm^{-1} . O aparecimento desse ombro é atribuído a formação de pontes etilênicas ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$) entre D_4Vi e PHMS (Figura 16), comprovando assim o resultado satisfatório da produção do polímero P0. Além disso, outras bandas de absorção foram observadas e são comuns em todos os espectros. Como, por exemplo em 791 e em 1264 cm^{-1} atribuídas ao $\delta\text{Si-CH}_3$ e $\nu\text{Si-C}$ e respectivamente.

Figura 18: Espectros FT-ATR dos reagentes de partida e o polímero precursor puro (P0), resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

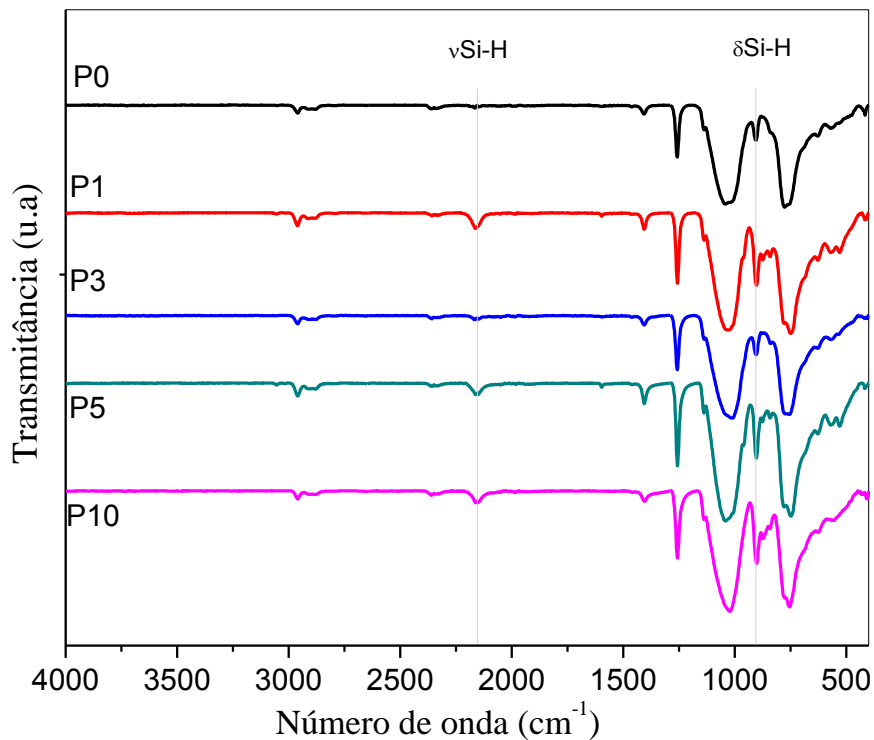


Fonte: Próprio autor.

Em geral, para os polímeros com incorporação de carga (P1, P3, P5 e P10) observou-se perfis semelhantes ao do espectro apresentado pelo polímero puro (P0). Entretanto, a presença do C_{black} influenciou para uma menor efetividade de reticulação durante a formação da rede polimérica.

Esse fato pode ser evidenciado pelas bandas de absorção mais intensas em 950 cm^{-1} e 2160 cm^{-1} , referentes aos $\delta\text{Si-H}$ e $\nu\text{Si-H}$, demonstrando que a reação de hidrossililação foi menos efetiva em relação ao polímero puro P0, conforme ilustrado na Figura 19. Esse comportamento pode ser justificado pela presença da fase dispersa, uma vez que esta pode produzir um impedimento físico aos grupos reativos, deixando-os menos acessíveis para a reação de hidrossililação.

Figura 19: Espectros de FT-ATR dos polímeros precursores contendo 1, 3, 5 e 10% em massa de C_{black} (P1, P3, P5 e P10) e do polímero precursor puro (P0), resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

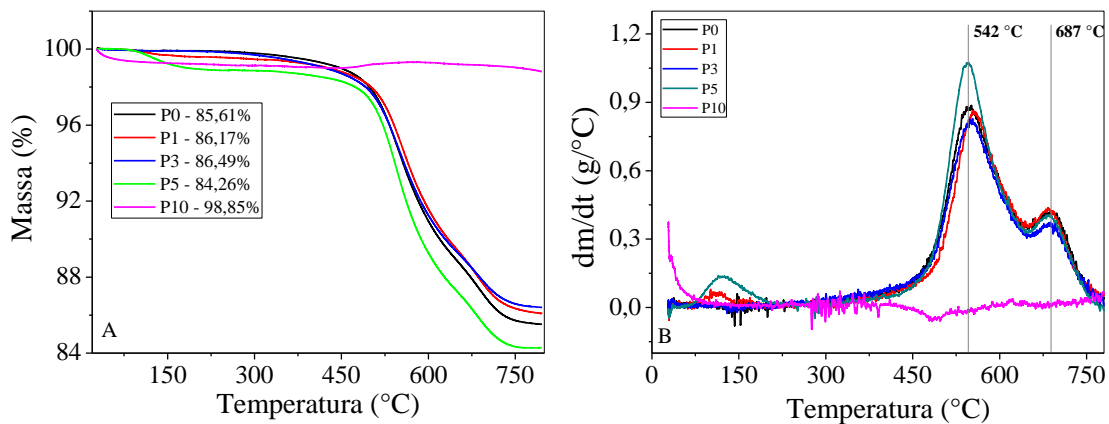


Fonte: Próprio autor.

6.2.3. Análise termogravimétrica (TGA) dos polímeros precursores

A estabilidade térmica dos cinco polímeros precursores foi avaliada por análise termogravimétrica, sendo TG e DTG observadas na Figura 20.

Figura 20: Curvas TG (a) e DTG (b) para os polímeros precursores contendo 1,3,5 e 10% em massa de C_{black} (P1, P3, P5, P10) e do polímero precursor puro (P0).



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado, tanto pela curva TG quanto pela DTG, a maioria dos polímeros exibiram perfis de degradação semelhantes, exceto o polímero com maior proporção de carga (P10), que não apresentou nenhum evento de degradação térmica mensurável. Este comportamento sugere que o excesso de C_{black} pode estar protegendo a matriz polimérica da ação térmica, uma vez que o C_{black} é termicamente estável até temperaturas próximas a 800 °C (Figura 14).

O rendimento cerâmico para os demais polímeros precursores sintetizados foi muito similar. A variação do rendimento cerâmicos foi entre 85 e 87%, demonstrando que a rede polimérica formada pela reação de hidrossililação entre o PHMS e D4Vi atingi alto grau de reticulação, garantindo aos polímeros baixos valores de perda de massa até 800 °C.

De acordo com as curvas DTGs (Figura 20 b) as perdas de massa aconteceram em dois eventos, a primeira etapa de degradação foi evidenciada na faixa de temperatura entre 450 e 650 °C associada a transformação do polímero em cerâmica (transição orgânica-inorgânica do material). Em temperaturas superiores a 500 °C usualmente ocorre a quebra de ligações Si-C e C-H, com o desprendimento de voláteis, como metano, etano ou hidrogênio. (SCHIAVON, 2015; GODOY, 2015; IASTRENSK, 2017). Essas reações dependem, além da mobilidade da cadeia polimérica, da porção orgânica presente na mesma e, como pode ser observado na Figura

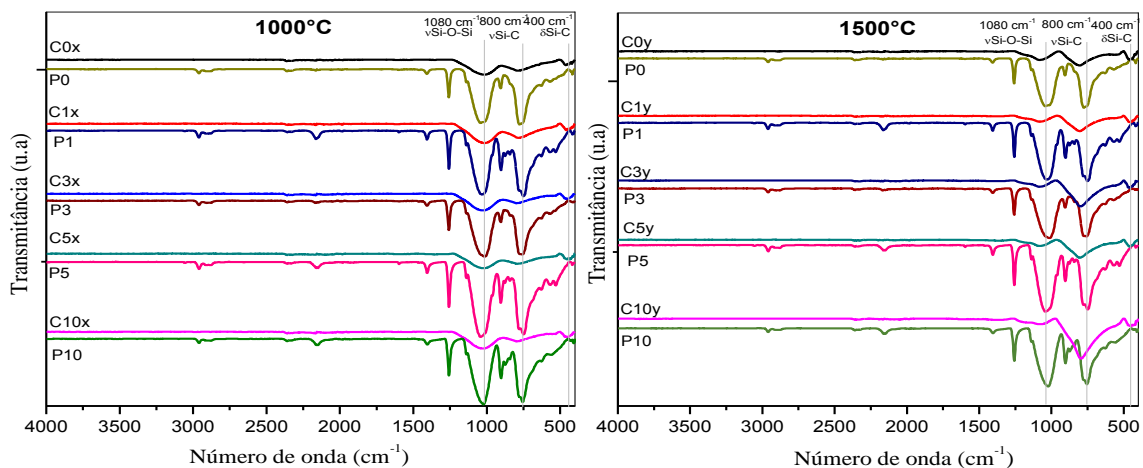
14 a fração orgânica na matriz do polímero P0 está presente em menor proporção em relação a fração inorgânica, o que contribuiu para o baixo valor de perda de massa apresentada por todos os polímeros precursores. Por sua vez a segunda etapa de degradação, apresentada em temperaturas superiores (próximo a 700 °C) corresponde ao processo de mineralização do material polimérico em cerâmico, nesse processo ocorrem reações de redistribuição entre sítios de silício, levando à formação de estrutura inorgânica de oxicarbeto de silício.

6.3. Compósitos cerâmicos SiOC/C_{black}.

6.3.1. Espectroscopia vibracional com transformada de Fourier (FT-ATR) dos compósitos cerâmicos

Com intuito de monitorar a evolução estrutural dos polímeros precursores em compósitos cerâmicos foram realizadas medidas de espectroscopia vibracional no infravermelho em todos os materiais cerâmicos obtidos. As amostras após tratamento térmico (1000 e 1500 °C) apresentaram perfis espectrais característico para a classe de materiais cerâmicos, derivados de polímeros de silício conforme observado na Figura 21. Os espectros exibiram apenas três bandas alargadas situadas nas regiões de 1080, 800 e 460 cm⁻¹, atribuídas aos estiramentos e deformação angular, νSi-O-Si, νSi-C e δSi-O, respectivamente. Esse fato deve-se a ausência de bandas referentes a ligação Si-H e grupos orgânicos, demonstrando que o processo de mineralização do material foi efetivo após as pirólises (BELAMY, 1966; SEGATELLI, 2008).

Figura 21: Espectros FT-ATR referentes aos materiais cerâmicos puros e seus respectivos compósitos cerâmicos (1, 3, 5 e 10% de C_{black}) obtidos a 1000 e 1500 °C e seus respectivos polímeros precursores, resolução de 4cm⁻¹, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

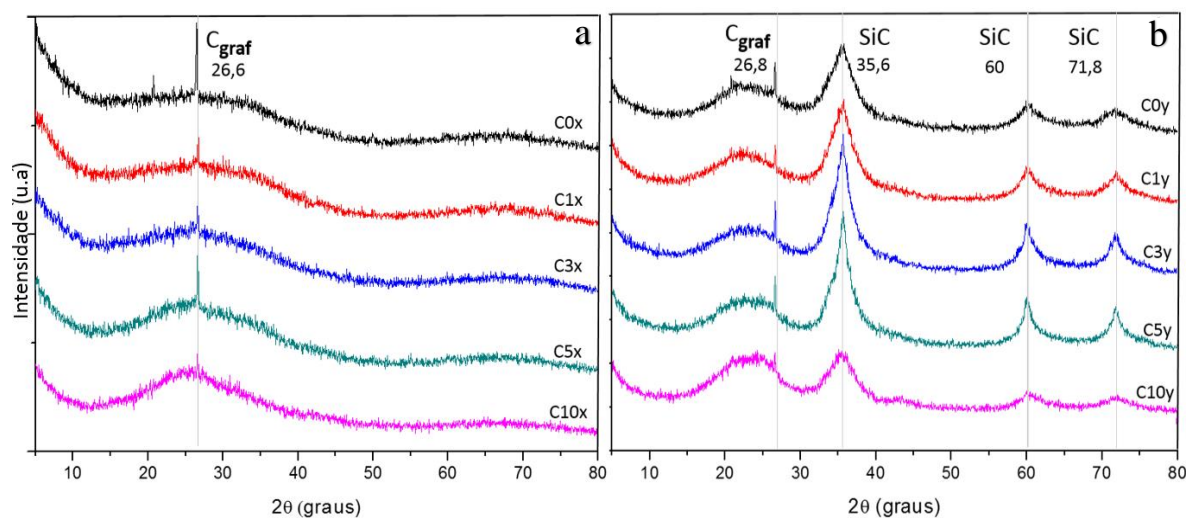
Outra constatação foi a inversão de intensidades relativas das bandas atribuídas aos ν Si-O-Si e ν Si-C para as amostras pirolisadas a 1500 °C em comparação as pirolisadas a 1000 °C. Essa inversão é atribuída a reação de carborredução (Equação 8), responsável por consumir ligações de Si-O e formar ligações Si-C em temperaturas superiores a 1200 °C (SCHIAVON, 2015). Além disso é possível observar um pequeno deslocamento dessas bandas para valores mais altos de número de onda, representando a formação de uma matriz cerâmica mais densa e com menor mobilidade estrutural, devido a maior quantidade de ligações Si-C em relação à Si-O (SEGATELLI, 2008).

A incorporação do C_{black} nos compósitos cerâmicos obtidos a 1000 °C não promoveu alteração pronunciada nos espectros de FT-ATR. Entretanto nos materiais obtidos a 1500 °C a presença da carga intensificou o sinal das bandas referente ao ν Si-C, sugerindo a contribuição dos maiores teores de C_{black} para a formação da fase de SiC pela carborredução (Equação 8).

6.3.2. Difratometria de raios X (DRX)

Os materiais cerâmicos também foram analisados por difratometria de raios X, visando investigar os aspectos associados às fases cristalinas. Os difratogramas dos materiais apresentaram perfis distintos de acordo com a temperatura de pirólise, como pode ser observado na Figura 22.

Figura 22: Difratomogramas de Raios X dos materiais cerâmicos puros e seus respectivos compósitos cerâmicos (1, 3, 5 e 10% de C_{black}) obtidos após tratamento térmico a 1000 °C (a) e 1500 °C (b), com intervalo de varredura 2θ de 5 a 80° e passo angular de 0,04°C



Fonte: Próprio autor.

Todos os materiais apresentaram um halo na região de $2\theta(2\theta)$ indicando a presença de porção amorfa, podendo ser atribuída aos sítios de silício SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3 e SiC_4 distribuídos aleatoriamente em diferentes proporções na matriz cerâmica. (GRAETSCH et al 1994; GODOY et al, 2016). Além disso, todos os materiais apresentaram sinais de difração correspondentes às fases cristalinas (C e/ou SiC).

Para os materiais obtidos a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ observou-se apenas um sinal em $26,6^\circ(2\theta(002))$ referente a fase cristalina de carbono grafite, exibindo um difratograma compatível com uma estrutura majoritariamente amorfa. Por outro lado, para os materiais pirolisados em $1500\text{ }^\circ\text{C}$, além do mesmo sinal de grafite, verificou-se predominância das fases de SiC, responsáveis pelos sinais mais evidentes ($35,5(110)$; $60(200)$ e $71,8^\circ(211)2\theta$), contribuindo assim para um perfil mais cristalino do difratograma. O surgimento dessas fases cristalinas de SiC apenas nos materiais pirolisados a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser justificado pela reação de redução carbotérmica ou carborredução (Equação 8), a qual ocorre com maior intensidade a partir de $1200\text{ }^\circ\text{C}$. A reação de carborredução é responsável pela produção de SiC ao reagir fases de carbono com dióxido de silício, ou sítios ricos em ligações Si-O, explicando assim a maior proporção dos sinais referentes a essa fase cristalina em comparação ao sinal do carbono grafite. (SEGATELLI, 2008; GODOY, 2015; IASTRENSKI, 2017). A incorporação de C_{black} originou fases de SiC mais pronunciadas nos compósitos cerâmicos com até 5% em massa de C_{black} , demonstrando que a quantidade maior de carbono disponível na matriz favoreceu a reação de carborredução (Equação 8).

Além disso, a evidencia de porções amorfas juntamente com os sinais de fases cristalinas é condizente com as descrições presentes na literatura para esses materiais, que os consideram uma matriz metaestável não-cristalina com fases cristalinas de SiO_2 , C e SiC dispersas (PENÃ-ALONSO et al, 2006).

A partir do sinal mais intenso referente a fase cristalina de SiC ($35,5^\circ$) foi calculado o tamanho médio dos cristalitos (t) por meio da equação de Scherrer, Equação 11 (CULLITY, 1978):

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (11)$$

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

Os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados apenas para os materiais pirolisados a 1500 °C pois os demais não apresentaram o sinal referente a fase cristalina de SiC. Os valores obtidos estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Tamanho médio de cristalitos, calculados por Scherrer e referentes ao sinal em 35,5° (2θ) do material cerâmico puro e seus respectivos compósitos cerâmicos (1, 3, 5 e 10% de C_{black}) obtidos após pirólise a 1500 °C.

Amostra	t (nm)
C0y	2,1
C1y	2,3
C3y	2,6
C5y	2,8
C10y	2,6

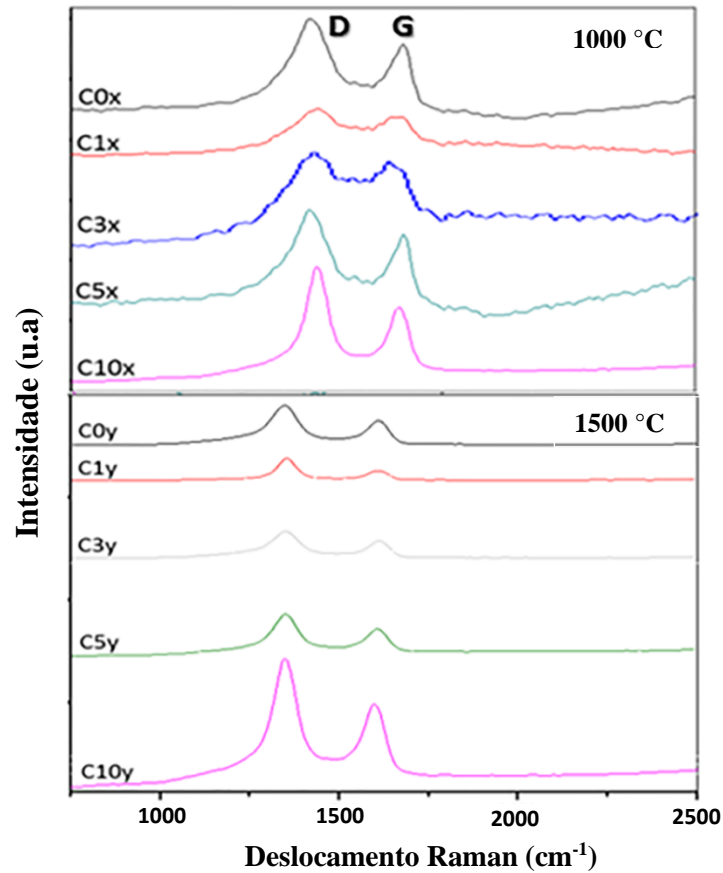
Os resultados presentes na Tabela 2 apresentaram um pequeno e gradativo aumento no tamanho dos cristalitos de SiC, em maioria proporcional a porcentagem de carga adicionada aos compósitos cerâmicos. Esses valores indicaram que além do tratamento térmico, as proporções de carbono (até 5%) presentes nos polímeros precursores influenciaram positivamente na formação da fase cristalina semicondutora de SiC dos materiais.

Por sua vez, o material C10y apresentou valores com tendência diferente dos demais, podendo ser evidencia de um efeito de composição nesse material, demonstrando que a maior quantidade de C_{black} em seu polímero de partida se distribuiu de forma a favorecer reações geradoras de SiO₂ ao invés de SiC.

6.3.3. Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros Raman dos compósitos cerâmicos, apresentados na Figura 23, auxiliam numa melhor compreensão a respeito da composição estrutural da fase de C_{livre} presente na matriz cerâmica. Assim como no espectro Raman do C_{black} foram observadas as duas bandas características de materiais carbonáceos, bandas D e G, comprovando a presença da fase de C_{livre} nos materiais.

Figura 23: Espectros Raman dos materiais cerâmicos puros e seus respectivos compósitos cerâmicos (1, 3, 5 e 10% de C_{black}) obtidos a 1000 e 1500 °C, laser 532 nm, resolução de 8 cm⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

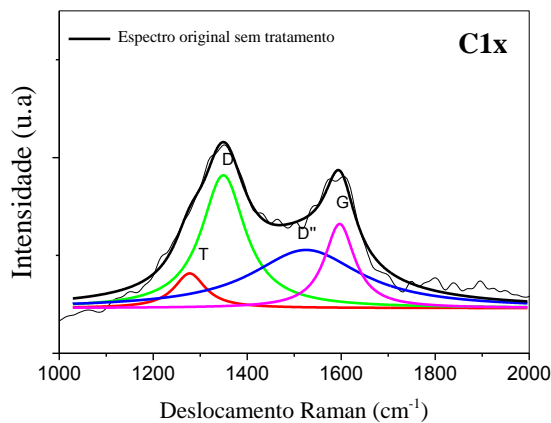
Como já descrito anteriormente, segundo Ferrari e Robertson (2000), as bandas D e G são referentes ao modo vibracional de anéis aromáticos de simetria A_{1g} e ao carbono grafítico, respectivamente. Além disso, o foco do novo modelo proposto pelos autores é descrever sistemas exibindo domínios de carbono desordenados, denominados por eles como *clusters*. Segundo os autores, o surgimento de anéis aromáticos, evidenciado pela evolução da banda D, indica a estruturação da fase de carbono desordenada. Desse modo, o aumento de intensidade da banda D, pode ser atribuído ao processo de organização da fase de carbono desorganizada. Além disso, de acordo com esse modelo, o tamanho médio dos *clusters* de carbono (L_a) pode ser determinado pela Equação 12.

$$\frac{ID}{IG} = C(\lambda) \times L_a \quad (12)$$

Sendo ID e IG as intensidades das bandas D e G, respectivamente e $C(\lambda)$, constante associada comprimento de onda (532 nm) utilizado.

Visando melhor elucidação do comportamento da fase de carbono residual, foram calculados alguns parâmetros por meio da integração das bandas D e G. Entretanto anteriormente os espectros Raman foram submetidos a deconvolução desses sinais, empregando função matemática Lorentziana. Na mesma faixa de deslocamento Raman das bandas D e G, encontram-se duas outras bandas (T e D'') gerando uma sobreposição parcial de sinais. A deconvolução do espectro Raman do compósito C1x pode ser observada na Figura 21 e, para os demais materiais, no Apêndice I. As bandas T e D'' também estão relacionadas à fase de carbono dos materiais, porém não são muito explorados em discussões na literatura (WÓJCIK-BANIA, 2017). Assim, apenas os parâmetros referentes as bandas D e G foram utilizados para interpretação dos espectros e são observados na Tabela 3.

Figura 24: Espectro Raman do compósito cerâmico C1x ilustrando a deconvolução nos sinais T, D, D'' e G, utilizando a função Lorentziana.



Fonte: Próprio autor.

Como a fase de C_{livre} presente nesses materiais é de natureza desordenada, a interpretação dos espectros Raman foi feita segundo o estágio II de Ferrari Robertson (2000).

Tabela 3: Valores obtidos após deconvolução matemática utilizando a função Lourentiziana para posição e largura à meia altura (W) das bandas D e G, razão I_D/I_G e tamanhos dos *clusters* de carbono (L_a) calculados pela Equação 12.

Amostra	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	W_D (cm^{-1})	W_G (cm^{-1})	I_D/I_G	L_a (nm)
C0x	1328	1613	153	94	1,87	1,73
C1x	1349	1596	112	78	1,57	1,59
C3x	1357	1583	107	104	1,07	1,31
C5x	1329	1615	104	40	1,52	1,56
C10x	1346	1609	81	38	3,43	2,35
C0y	1354	1620	88	42	2,31	1,93
C1y	1355	1617	81	48	2,36	1,95
C3y	1356	1616	88	55	1,53	1,57
C5y	1359	1600	60	61	2,29	1,92
C10y	1348	1604	79	49	2,22	1,89

Os espectros dos compósitos pirolisados em maior temperatura (1500 °C) demonstraram, pela melhor distinção das bandas D e G, alterações estruturais na fase segregada de carbono em relação à menor temperatura investigada (Figura 23). O estreitamento das bandas D e G, verificado pelos menores valores de W_D e W_G , indicam uma maior organização da fase de C_{livre} nos materiais. Os valores referentes as razões I_D/I_G também corroboram com essa tendência, pois, como já descrito anteriormente, uma maior intensidade da banda D pode ser atribuída à organização da fase desordenada de carbono em anéis aromáticos (FERRARI; ROBERTSON, 2000; IASTRENSKY, 2017). O estreitamento da banda G, juntamente com o seu deslocamento para valores superiores a 1600 cm^{-1} , são característicos de um processo de grafitação da fase de carbono. Esse processo indica que a fase segregada de carbono passa a se assemelhar ao grafite policristalino, com menor desordem e defeitos dentro de suas camadas. A maior temperatura de pirólise promoveu ainda o crescimento dos *clusters* de carbono (L_a), confirmando o processo de grafitação nesses materiais (FERRARI; ROBERTSON, 2000; GODOY, 2015). Por sua vez, a proporção de C_{black} presente nesses materiais não interferiu na organização da fase de C_{livre} , pois os parâmetros de todos os compósitos cerâmicos obtidos a 1500 °C tiveram, de modo geral, valores semelhantes.

Os compósitos cerâmicos obtidos a 1000 °C apresentaram o comportamento de sua fase de C_{livre} distintos dos materiais obtidos a 1500 °C. A incorporação de até 3% em massa de carga

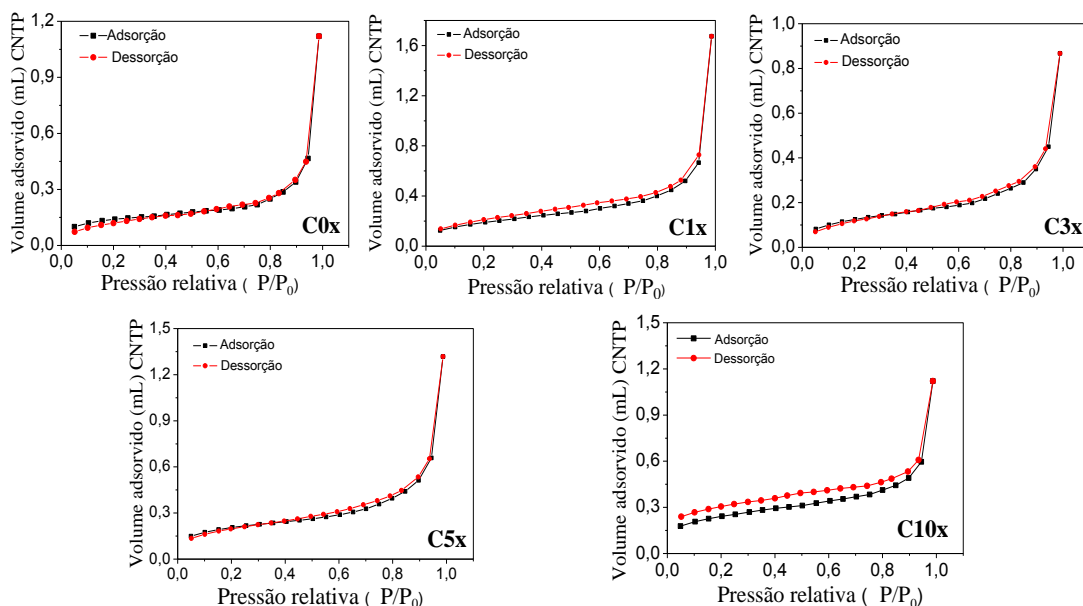
dispersa, demonstrou uma influência negativa na organização da fase de C_{livre} comparado com o material puro. Efeito evidenciado pela diminuição dos valores de ID/IG e o deslocamento da banda G para valores inferiores a 1600 cm^{-1} , recorrentes do processo de desorganização da fase de C_{livre} , com características mais amorfas (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Entretanto esse processo de desordenamento não se estendeu para as maiores proporções adicionadas de C_{black} .

6.3.4. Fisiossorção de gás nitrogênio a 77 K

Com intuito de avaliar a porosidade em termos de área específica, volume e tamanho médio de poros, os compósitos cerâmicos foram analisados pela técnica de fisiossorção de gás nitrogênio a 77 K. As Figuras 25 e 26 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais cerâmicos obtidos a 1000 e 1500 °C, respectivamente. Os perfis representados pelas isotermas caracterizam as distintas porosidades presentes nos materiais, assim como as diferentes interações dos mesmos com o adsorvato.

Para os compósitos pirolisados a 1000 °C os perfis das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 25), seguindo a classificação da IUPAC (SING et al, 1985; THOMMES et al, 2015), podem ser considerados como tipo III, característico de materiais não porosos ou macroporosos, com interações adsorvente – adsorvato fracas.

Figura 25: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o material cerâmico puro e seus respectivos compósitos cerâmicos (1, 3, 5 e 10% de C_{black}) pirolisados a 1000 °C.



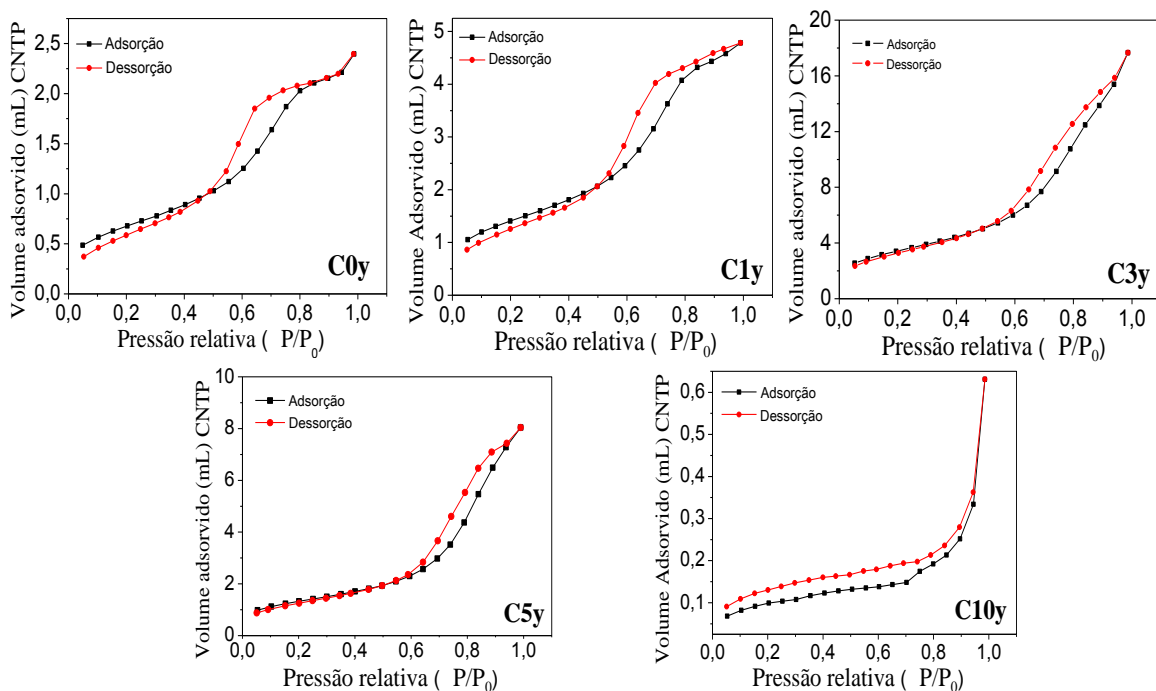
Fonte: Próprio autor.

Porém, as amostras C1x e C10x apresentaram histereses de baixa pressão (*low pressure hysteresis*) geradas pela divergência das curvas de adsorção e dessorção estendidas até baixas pressões relativas. Algumas justificativas para esse comportamento de histerese incluem o inchaço da estrutura não-rígida e a adsorção irreversível do gás em poros com diâmetros similares (SING et al, 1985). De maneira geral a incorporação das diferentes proporções de C_{black} não alterou de forma pronunciada a porosidade de nenhum dos compósitos cerâmicos obtidos a 1000 °C.

Por sua vez, a maioria dos materiais, com exceção do C10y, obtidos por tratamento térmico a 1500 °C apresentou um perfil de isoterma (Figura 26) próximo ao perfil V da IUPAC, diferindo entre si no formato das histereses apresentadas. O perfil V é definido por comportamentos semelhantes as isotermas de tipo III, entretanto com maior preenchimento dos poros em P/P_0 superiores.

Os compósitos C0y e C1y (0 e 1% em massa de C_{black}) apresentaram histerese classificada como H2(b), retratada por materiais com tamanhos de poros não bem definidos e com formatos classificados como “*ink bottle shape*”, com abertura estreita e um corpo mais largo que os materiais que apresentam histerese H2(a), por exemplo.

Figura 26: Isotermas de adsorção e dessorção do material cerâmico puro e seus respectivos compósitos cerâmicos pirolisados a 1500 °C.



Fonte: Próprio autor.

Os compósitos C0y e C1y (0 e 1% em massa de C_{black}) apresentaram histerese classificada como H2(b), retratada por materiais com tamanhos de poros não bem definidos e com formatos classificados como “*ink bottle shape*”, com abertura estreita e um corpo mais largo que os materiais que apresentam histerese H2(a), por exemplo. Por outro lado, os compósitos C3y e C5y (3 e 5% em massa de C_{black}) exibiram histerese do tipo H3 relacionada a poros mais estreitos e achatados. Entretanto o compósito cerâmico com maior porcentagem de carga, C10y (10% em massa de C_{black}) exibiu isoterma distinta dos demais materiais pirolisados a 1500 °C, apresentando perfil correspondente ao tipo III e histerese de baixa pressão, assim como os compósitos cerâmicos obtidos a 1000 °C (THOMMES et al, 2015; NGUYEN et al, 2013). O perfil divergente das histereses pode ser atribuído as diferentes porcentagens de carga adicionadas aos materiais e consequente distribuição distinta nas matrizes cerâmicas, impactando diretamente em maior ou menor extensão na evolução de voláteis durante etapa de tratamento térmico.

Os valores de área específica, volume e diâmetro médio de poros de todos os compósitos cerâmicos são apresentados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Valores obtidos pelo método B.E.T para área específica (AS) e por B.J.H para volume (VMP) e diâmetro médio de poros (DPM), para os materiais cerâmicos a 1000 e 1500 °C, obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Amostra	AS ($m^2 g^{-1}$)	VMP ($10^{-3} cm^3 g^{-1}$)	DMP (nm)
C0x	0,92	3,4	7,4
C1x	1,54	5,8	7,5
C3x	0,87	2,5	5,9
C5x	1,38	4,0	5,8
C10x	1,60	3,3	4,2
C0y	12,68	19,3	3,0
C1y	21,95	32,6	3,0
C3y	23,79	53,1	4,5
C5y	23,03	60,8	5,3
C10y	0,59	1,6	5,8

Visivelmente os materiais que foram submetidos ao tratamento térmico na maior temperatura apresentaram maiores valores de área específica e volume de poros. Enquanto que os materiais pirolisados a 1000 °C, mesmo exibindo maiores diâmetros médios de poros, são consideravelmente mais rasos. Estes dados podem ser associados aos verificados nas medidas de XRD, nos quais os materiais pirolisados a 1500 °C evidenciaram maior proporção de fases

cristalinas (SiC) comparadas ao caráter mais amorfo exibido pelos materiais de 1000 °C. Essa cristalinidade mais pronunciada pode ser atribuída as reações que acontecem em temperaturas superiores a 1000 °C, como a carborredução, responsáveis por gerar fase cristalina de SiC cuja densidade ($3,21 \text{ g cm}^{-3}$) é diferente da densidade do polímero inicial (aproximadamente 1 g cm^{-3}). Essa diferença é responsável pela produção de trincas e poros, aumentando a porosidade (IASTRENSKI, 2017; LI et al, 2015).

Outra evidência constatada para a maioria dos materiais a 1500 °C foi o aumento dos valores de área específica e volume de poros com adição de carga reativa. Os compósitos apresentaram área específica aproximadamente duas vezes maiores que a cerâmica pura, com exceção do compósito com maior porcentagem de carga (C10y). A presença de C_{black} na composição dos polímeros precursores conseqüentemente aumentou a quantidade de carbono na composição dos mesmos, a qual pode ter sido responsável por uma reação mais efetiva de carborredução durante a pirólise, intensificando a formação de produtos e liberação de gases voláteis.

Entretanto, o efeito observado no material com maior proporção de C_{black} (C10y) foi contrário, apresentando valores pronunciadamente inferiores aos materiais obtidos na mesma temperatura e aos materiais a 1000 °C. A diminuição de área específica diante de uma proporção elevada de carga em compósitos também foi observada em outros trabalhos. Como em Li e colaboradores (2015) que ao adicionar SiO_2 para um melhor preenchimento estrutural em seus materiais, observaram efeito semelhante para o material com maior porcentagem de SiO_2 e atribuíram à ocorrência de reações de separação de fases (Equação 7).

Essa reação, assim como a carborredução usualmente ocorre acima de 1200 °C, porém sem liberação de voláteis, e pode justificar os valores menores de área específica e volume de poro desses materiais. Além disso, a análise termogravimétrica do polímero P10 (Figura 20 a) indicou uma maior densidade de reticulação do mesmo e uma vez que estruturas mais densamente reticuladas dificultam rearranjos intra e intercadeias (Figura 2) conseqüentemente a liberação de voláteis foi dificultada, impactando nos valores de área específica e volume médio de poros. Adicionalmente, o excesso de carga presente nesse material pode ter preenchido parcialmente os poucos poros formados após a pirólise, contribuindo também para os valores inferiores de volume médio de poros e área específica.

Desse modo, a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio, além de ser fundamental para a caracterização dos poros, indicou que tanto a temperatura escolhida para o tratamento

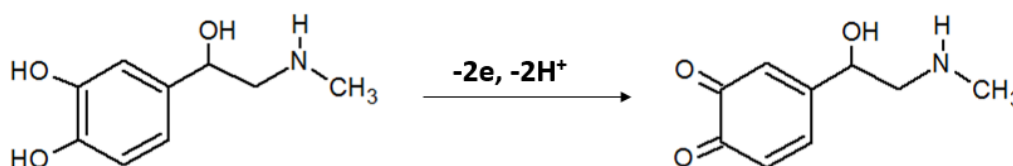
térmico como a proporção de carga presente interferiram na porosidade dos materiais e precisam ser avaliadas previamente.

6.3.5. Avaliação do potencial eletroanalítico dos compósitos cerâmicos

6.3.5.1. Voltametria cíclica

A molécula escolhida para avaliar o comportamento voltamétrico frente aos materiais cerâmicos foi o cloridrato de (+-) epinefrina ou adrenalina. A molécula de adrenalina possui um perfil voltamétrico irreversível, apresentando apenas o sinal correspondente à oxidação da molécula (BEITOLLAHI et al, 2008), condizente com as hipotéticas reações de eletroxidação descritas na literatura (LUCZAK et al, 2013) e apresentado na Figura 27 a seguir.

Figura 27: Esquema referente à eletroxidação da molécula adrenalina.



Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, para investigar a interação dos materiais cerâmicos com o grafite na formação das pastas, realizou-se um estudo considerando os desempenhos eletroanalíticos de diferentes proporções de cada componente na formação dos eletrodos de pasta. O resultado desse estudo consta no Apêndice II.

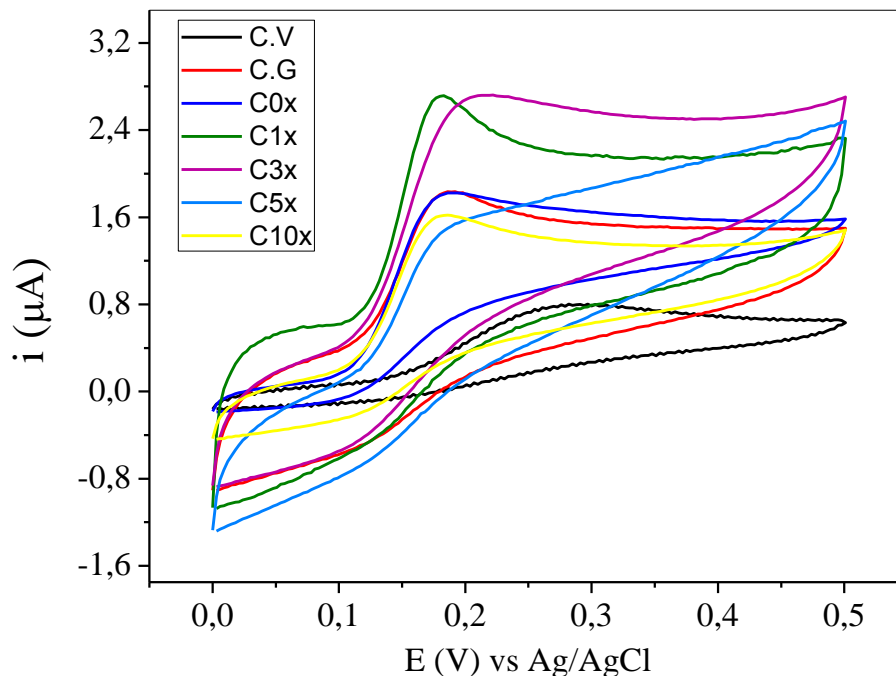
Entretanto, foram fixadas as proporções que obtiveram maiores valores de corrente em cada temperatura de tratamento (80% grafite : 20% compósito -1000 °C e 50% grafite : 50% compósito – 1500 °C), possibilitando a comparação entre os eletrodos nos estudos posteriores. Além disso, os eletrodos de pasta foram comparados a um eletrodo de carbono vítreo comercial (CV) e também com um eletrodo de pasta contendo apenas carbono grafite e uma gota de Nujol (Figuras 28 e 31).

De acordo com os perfis obtidos nos voltamogramas presentes na Figura 28 e os valores de corrente presentes na Tabela 5, notou-se que os eletrodos dos compósitos cerâmicos C1x e C3x (1% e 3% de C_{black}) apresentaram valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) superiores ao

eletrodo de carbono grafite e ao eletrodo comercial de carbono vítreo. Entretanto o material puro (C0x) e os compósitos contendo maiores proporções de carga (C5x e C10x) apresentaram valores próximos ou inferiores ao carbono grafite. Desse modo, pode-se dizer que dentre os compósitos pirolisados a 1000 °C, aqueles com menores proporções de C_{black} apresentaram melhor eficiência em detectar a molécula adrenalina. Essas informações indicam a influência positiva da adição da carga dispersa aos materiais cerâmicos, podendo ser limitada pela proporção de C_{black} adicionada aos mesmos.

Além disso, todos os eletrodos contendo os materiais cerâmicos apresentaram um efeito electrocatalítico, observado pelos menores valores de potenciais em comparação ao potencial electroanalítico obtido pela medida realizada com o eletrodo de carbono vítreo. Porém, entre os demais eletrodos, tanto aqueles contendo os materiais cerâmicos puros quanto os compósitos cerâmicos, não foi observada variação relevante nos valores de potenciais.

Figura 28: Voltamogramas cíclicos para a detecção de epinefrina referentes aos eletrodos de pasta dos materiais cerâmicos pirolisados a 1000 °C, carbono grafite e eletrodo comercial de carbono vítreo. Tampão fosfato pH 7,0, velocidade de varredura 50 mVs⁻¹; 3º ciclo.

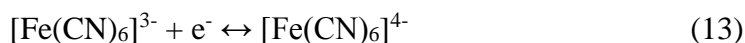


Fonte: Próprio autor.

Tabela 5: Valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) e potenciais de oxidação (E_{pa}) para o eletrodo comercial carbono vítreo, eletrodos de pasta de carbono grafite puro e com os materiais cerâmicos obtidos a 1000 °C.

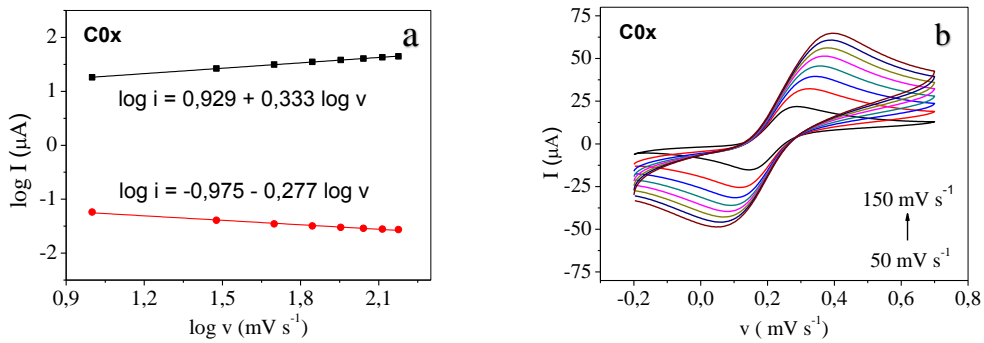
Amostra	I _{pa} (μA)	E _{pa} (V)
C.V	0,45	0,28
C.G	1,23	0,19
C0x	1,39	0,19
C1x	2,20	0,20
C3x	2,10	0,18
C5x	0,84	0,19
C10x	1,23	0,19

Com o intuito de contribuir com a constatação anterior, foram determinados também os valores de área eletroativa dos eletrodos de pasta contendo os compósitos cerâmicos. Para isso, foram realizadas medidas voltamétricas em diferentes velocidades de varredura (10, 30, 50, 70, 90, 110, 130 e 150 mV s⁻¹), com o par redox ferrocianeto de potássio, em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ e pH 7,0. O analito em questão se trata de um complexo, no qual o ferro é o centro metálico e pode assumir os estados de oxidação 3+ ou 2+, permitindo que a espécie troque elétrons facilmente com um eletrodo de trabalho, como pode ser observado na Equação 13 a seguir.



Inicialmente foram construídos gráficos do logaritmo da corrente pelo logaritmo da velocidade (log I/log v) e, os resultados para C0x, empregado como material eletródico, podem ser observados na Figura 29, enquanto que os gráficos dos demais eletrodos podem ser observados no Apêndice III.

Figura 29: Relação $\log I$ versus $\log v$ (a) e voltamogramas cíclicos de 2 mmol L^{-1} de ferrocianeto de potássio em função das velocidades de varredura, tampão fosfato pH 7, velocidade de varredura 50 mVs^{-1} , 3º ciclo (b)

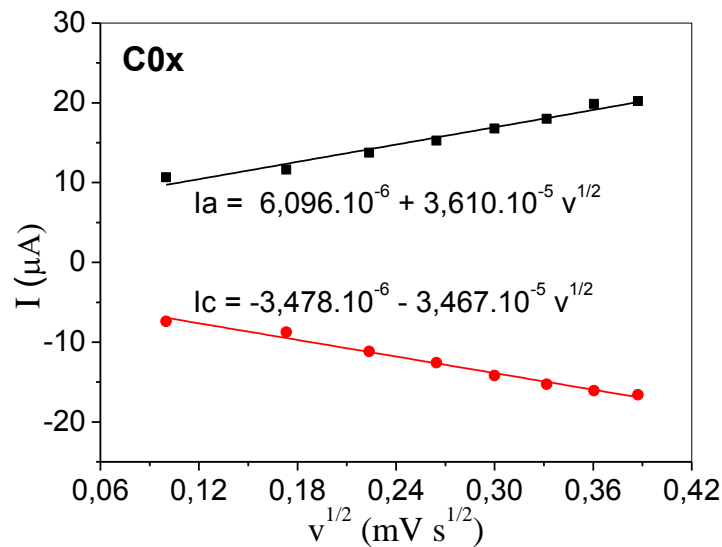


Fonte: Próprio autor.

Diante do comportamento voltamétrico do par redox ferri-ferro pela variação da velocidade de varredura, juntamente com os coeficientes angulares obtidos por meio do gráfico $\log I/\log v$ é possível pressupor sobre os comportamentos cinéticos dos eletrodos. Os coeficientes angulares determinados para os eletrodos de trabalho obtidos $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ foram próximos ou inferiores ao valor descrito na literatura (0,5), para sistemas controlados por difusão (SKERJANC et al, 1999; GORLA, 2015; GORLA et al, 2016). Diante disto, pode-se inferir que a etapa limitante da reação é a difusão do par redox do seio da solução até a superfície dos eletrodos de trabalho.

Posteriormente, construiu-se um gráfico da corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade ($v^{1/2}$) para o eletrodo contendo a amostra C0x, como pode ser observado na Figura 30, enquanto que os gráficos dos demais eletrodos estão apresentados no Apêndice III.

Figura 30: Correlação linear da corrente de pico anódico (I_{pa}) e corrente de pico catódico (I_{pc}) versus a raiz quadrada de velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para o material eletrodico C0x.



Fonte: Próprio autor.

A equação da reta referente aos valores de corrente de pico anódico foi associada a equação de Randles Sevcik (SKOOG, 2006), apresentada na Equação 14.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A_e c D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (14)$$

Na qual A_e é a área eletroativa do eletrodo (cm^2), n é o número de elétrons envolvidos na reação redox ($1e^-$), c é a concentração da molécula sonda $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D_0 é o coeficiente difusional da molécula sonda ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), enquanto que v (mV s^{-1}) e I_{pa} (A) serão associados ao coeficiente angular da reta. Os valores de área eletroativa (A_e) determinados para os materiais de 1000°C estão listados na Tabela 6.

Como pode ser observado, os maiores valores de área eletroativa correspondem aos maiores valores de corrente de pico anódico (I_{pa}), listados anteriormente na Tabela 5.

Tabela 6: Valores de área eletroativa (A_e) determinados pela equação de Randles Sevcik para os eletrodos contendo os compósitos obtidos a 1000 °C.

Materiais	Área Eletroativa (cm²)
C.G	0,013
C0x	0,024
C1x	0,033
C3x	0,038
C5x	0,012
C10x	0,028

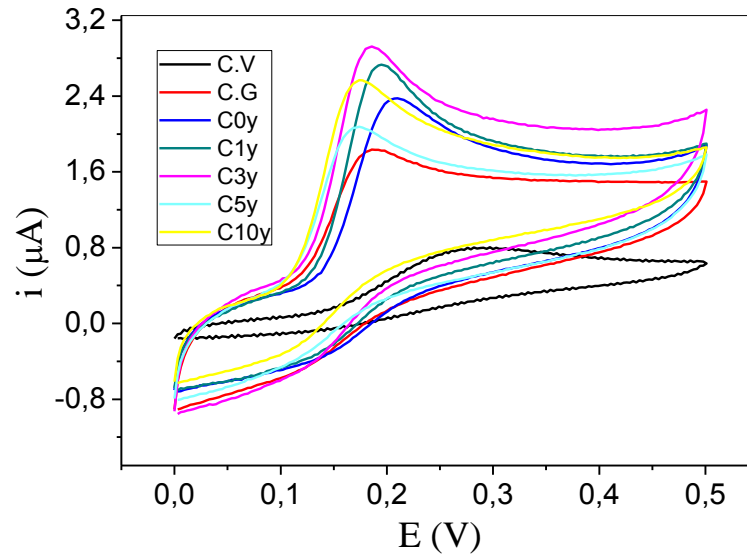
Sendo assim, os desempenhos relativamente superiores dos eletrodos contendo os materiais C1x e C3x podem ser justificados pelos maiores valores de área eletroativa quando comparados aos demais eletrodos, corroborando com as constatações anteriores da influência positiva da adição de C_{black} nos materiais cerâmicos.

Por sua vez, os eletrodos produzidos a partir dos materiais cerâmicos obtidos a 1500 °C apresentaram desempenho eletroanalítico semelhantes e consideravelmente superiores aos eletrodos de carbono grafite e comercial de carbono vítreo (Figura 31). Da mesma forma, os valores de corrente de pico anódico (Tabela 7) também foram superiores aos valores dos eletrodos de carbono grafite e carbono vítreo, sendo próximos entre si. Essa tendência sugere que a temperatura maior de pirólise teve influência positiva no potencial eletroquímico dos materiais, enquanto que a adição de C_{black} não teve uma interferência relevante quanto a observada nos materiais de 1000 °C.

Assim como nos eletrodos contendo os materiais obtidos a 1000 °C, esses eletrodos também apresentaram valores de potenciais inferiores ao do eletrodo de carbono vítreo, entretanto sem variação de potencial relevante entre eles e o eletrodo de grafite puro.

Os valores de área eletroativa também foram determinados para os materiais pirolisados a 1500 °C, utilizando o mesmo processo exemplificado para o material C0x. Os resultados constam na Tabela 8 e todos os gráficos utilizados estão apresentados no Apêndice III. Além disso, a etapa limitante da reação para esses eletrodos foi a difusão, assim como para os eletrodos contendo os materiais obtidos a 1000 °C.

Figura 31: Voltamogramas cíclicos para a detecção de epinefrina referentes aos eletrodos de pasta dos materiais cerâmicos pirolisados a 1500 °C, carbono grafite e eletrodo comercial de carbono vítreo. Tampão fosfato, pH 7, velocidade de varredura 50 mVs⁻¹; 3º ciclo.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7: Valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) e potenciais de oxidação (E_{pa}) para o eletrodo comercial carbono vítreo, eletrodos de pasta de carbono grafite puro e com os materiais cerâmicos obtidos a 1500 °C.

Amostra	I_{pa} (μA)	E_{pa} (V)
C.V	0,45	0,28
C.G	1,23	0,19
C0y	1,75	0,19
C1y	1,99	0,19
C3y	2,01	0,18
C5y	1,83	0,18
C10y	1,88	0,17

Tabela 8: Valores de área eletroativa (A_e) determinados pela equação de Randles Sevcik para os eletrodos contendo os compostos obtidos a 1500 °C.

Materiais	Área Eletroativa (cm^2)
C.G	0,013
C0y	0,022
C1y	0,029
C3y	0,022
C5y	0,017
C10y	0,017

Conforme a interpretação dos resultados dos compósitos obtidos a 1000 °C, os maiores valores de corrente de pico anódico (Tabela 7) dos eletrodos referentes aos materiais obtidos a 1500 °C também são justificados por seus valores de áreas eletroativas, sendo todos superiores ao do carbono grafite e sem variação considerável entre si.

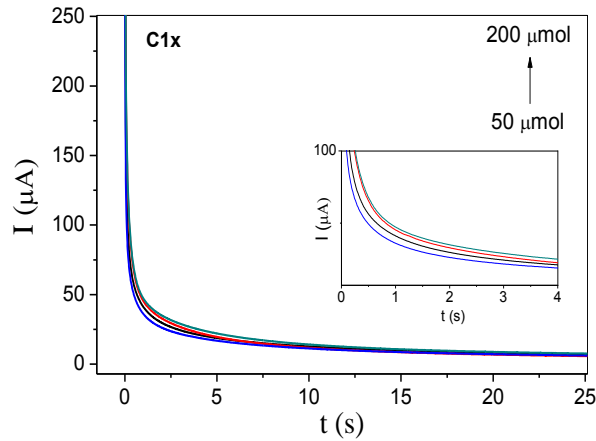
Diante do exposto, nota-se que os melhores resultados voltamétricos alcançados pelos eletrodos produzidos (C1x, C3x, C1y e C3y), foram semelhantes. Entretanto é importante ressaltar que os eletrodos se diferem entre as proporções de grafite utilizadas em cada pasta e na temperatura de obtenção dos materiais cerâmicos. Portanto, os eletrodos com melhor desempenho contendo os compósitos cerâmicos obtidos a 1000 °C (C1x e C3x), mesmo contendo maiores proporções de grafite (80%), apresentaram valores próximos ou até superiores aos alcançados pelos melhores eletrodos contendo materiais produzidos na temperatura mais elevada (1500 °C).

Além disso, sabe-se que as respostas eletroanalíticas das pastas possivelmente são geradas por uma interação sinérgica entre o grafite e os materiais cerâmicos, e ainda que o tempo para uma pirólise atingir 500 °C a mais é de 100 minutos (5° C por minuto) em fluxo contínuo de gás Argônio. Assim, a produção de um eletrodo contendo maior quantidade de grafite se torna mais viável que a obtenção de um compósito cerâmico em temperaturas superiores, tendo em vista que o mg de grafite apresenta custo inferior ao g/cm³ de Argônio. Entretanto vale ressaltar que os eletrodos contendo 80% dos materiais cerâmicos produzidos a 1500 °C, ressaltaram o comportamento eletroanalítico do material cerâmico frente a interação sinérgica com a pasta de grafite.

6.3.5.2. Determinação do coeficiente de difusão (D_0)

Ainda com o intuito de comparar os melhores desempenhos voltamétricos, foram determinados também os coeficientes de difusão (D_0) para esses eletrodos (C1x, C3x, C1y e C3y) e para o eletrodo contendo apenas grafite. Para isso, foram realizadas medidas de cronoamperometria, em diferentes concentrações de adrenalina, no potencial máximo de oxidação do analito (0,4V) e no intervalo de tempo de 60 segundos. A sobreposição dos cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho contendo os materiais C3x, C1y e C3y podem ser observados no Apêndice IV, enquanto que o gráfico referente ao eletrodo contendo o material C1x consta na Figura 32.

Figura 32: Cronoamperogramas de epinefrina. Eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0, empregando C1x como material eletrodico.



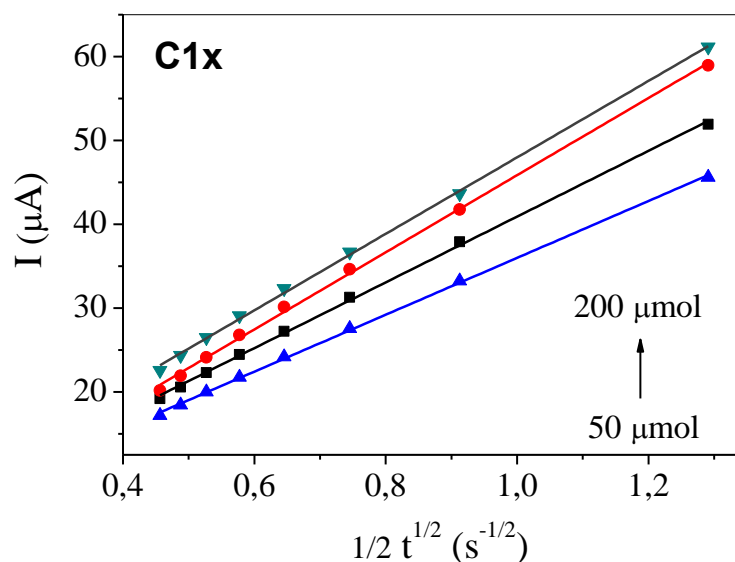
Fonte: Próprio autor.

A partir dos cronoamperogramas, foram construídas relações de corrente (I) pelo inverso da raiz quadrada do tempo ($t^{-1/2}$), para pontos anteriores ao equilíbrio (0,6; 1,2; 1,8; 2,4; 3,0; 3,6 e 4,2 segundos) conforme apresentado na Figura 33 para o material C1x, e no Apêndice IV para os demais materiais. Os coeficientes angulares obtidos pela equação da reta dessas relações foram utilizados em conjunto com a equação de Cottrell (BARD; FAULKER, 2000; DUARTE; KUBOTA; TARLEY, 2012), apresentada na Equação 15 a seguir.

$$I = \frac{n F A_e C_0 D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (15)$$

Sendo n o número de elétrons calculado para a adrenalina previamente por meio da equação $E_p - E_{p/2} = 59 \text{ mV}/n$ (BARD; FAULKER, 2000), encontrados $2e^-$ para todos os eletrodos, condizentes com outros estudos eletroanalíticos para a molécula (MEKASSA et al, 2017; LUCZAK; BELTOWSKA-BRZEZINSKA, 2013), F é a constante de Faraday (96500 C mol⁻¹) e A_e é a área eletroativa dos eletrodos, determinada anteriormente, π corresponde a aproximadamente 3,1416 e $I/t^{1/2}$ associada ao coeficiente angular da relação linear construída.

Figura 33: Relação linear I versus $t^{-1/2}$ de diferentes concentrações para a adrenalina, empregando C1x como material eletrodico.



Fonte: Próprio autor.

Os coeficientes de difusão para os eletrodos contendo os materiais C1x, C3x, C1y e C3y foram $2,09 \times 10^{-2}$, $3,82 \times 10^{-4}$, $3,76 \times 10^{-2}$, $2,50 \times 10^{-3}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ respectivamente, e $3,63 \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ para o carbono grafite. Os valores obtidos foram superiores a demais coeficientes de difusão encontrados na literatura para a molécula de adrenalina. Como por exemplo, verificando no trabalho de Wang e colaboradores (2006) que empregaram um eletrodo de nanopartículas de ouro para quantificar adrenalina e determinaram um valor de $7,40 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ para o coeficiente de difusão. Além disso, Betollahi e colaboradores (2008) obtiveram um coeficiente de difusão de $5,47 \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ utilizando um eletrodo de pasta constituído de nanotubo de carbono modificado com 2,2- [1,2-dietilbis (etanonitrila)] - bishidroquinona na análise de adrenalina. Esse valor é próximo a $7,60 \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, referente ao coeficiente de difusão determinado por Tavana e colaboradores em 2012, que também utilizaram um eletrodo de pasta com nanotubos de carbono, mas modificado com brometo de 1-metil- 3- butilimidazol para analisar adrenalina.

Os valores superiores aos valores relatados na literatura referente aos coeficientes de difusão dos eletrodos contendo os compósitos cerâmicos (C1x, C3x, C1y e C3y), indicam que o processo de difusão da adrenalina ocorreu mais facilmente nesses eletrodos. Além disso, esses coeficientes foram superiores também ao coeficiente de difusão do grafite, confirmando a eficiência eletroanalítica dos materiais cerâmicos produzidos como eletrodos de trabalho.

6.3.5.3. Determinação dos parâmetros cinéticos

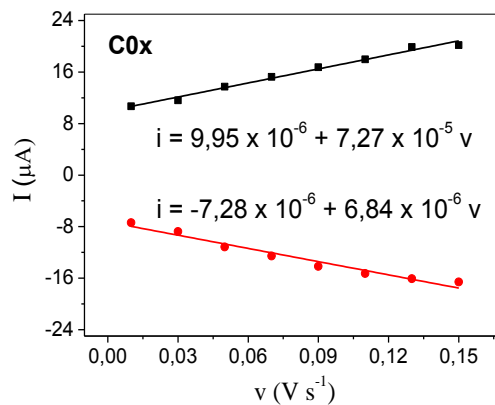
A partir do estudo da velocidade de varredura, realizado anteriormente em todos os eletrodos de trabalho (Seção 6.3.5 – Apêndice III), determinaram-se a concentração superficial (Γ), o coeficiente de transferência de carga (α) e a constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s).

Sendo assim, para a determinação da concentração superficial (Γ) foi estabelecida a relação linear das correntes de picos anódico e catódico pela velocidade de varredura, como pode ser observada na Figura 34 para o eletrodo contendo o material cerâmico puro (C0x) e no Apêndice V para os demais eletrodos de trabalho. O coeficiente angular obtido por essa relação linear foi associado à Equação 16 a seguir.

$$I_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot v \cdot A_e \cdot \Gamma}{4RT} \quad (16)$$

Na qual I_p corresponde a intensidade de corrente de pico (μA), n o número de elétrons envolvidos no processo, F a constante de Faraday (96500 C mol^{-1}), v a velocidade de varredura (mV s^{-1}), A_e área eletroativa do eletrodo (cm^2), Γ a concentração superficial (mol cm^{-2}), R a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura em Kelvin (298 K).

Figura 34: Relação I_{pa} e I_{pc} em função da velocidade de varredura para o eletrodo contendo o compósito C0x. Tampão fosfato pH 7,0, velocidade de varredura 50 mV s^{-1} , 3º ciclo



Fonte: Próprio autor.

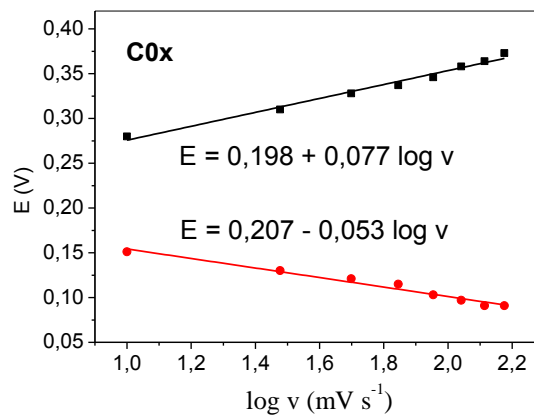
Por sua vez, os coeficientes de transferência de carga anódico (α) foram obtidos pela associação aos coeficientes angulares das relações lineares dos potenciais de corrente de pico (E_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) e da Equação 17. O gráfico

referente ao eletrodo de trabalho contendo o material C0x pode ser observado na Figura 35, e os demais gráficos, no Apêndice V.

$$\frac{E_p}{\log v} = \frac{2,3RT}{(1-\alpha_{\text{anódico}}).n.F} \quad (17)$$

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

Figura 35: Relação linear dos potenciais de corrente de pico (E_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) para o eletrodo contendo o composto C0x. Tampão fosfato, pH 7,0, 3° ciclo.



Fonte: Próprio autor.

A constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s) foi determinada pela Equação 18 denominada equação de Laviron (LAVIRON, 1979).

$$\log K_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \frac{RT}{nFv} - \alpha nF(1 - \alpha) \frac{\Delta E_p}{2,3RT} \quad (18)$$

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

Desse modo, os valores obtidos para os parâmetros cinéticos supracitados estão organizados na Tabela 9.

Tabela 9: Concentrações superficiais (Γ), coeficiente de transferência de carga (α) e constante de velocidade de transferência eletrônica (Ks) para os eletrodos de pasta preparados com os compósitos cerâmicos e grafite.

Materiais	Γ (mol cm⁻²)	α	Ks (s⁻¹)
C.G	3,35 x 10 ⁻¹⁰	0,314	0,021
C0x	3,22 x 10 ⁻⁹	0,233	0,095
C1x	3,69 x 10 ⁻⁹	0,305	0,128
C3x	3,44 x 10 ⁻⁹	0,329	0,090
C5x	1,18 x 10 ⁻¹⁰	0,966	0,060
C10x	3,75 x 10 ⁻¹⁰	0,169	0,022
C0y	4,90 x 10 ⁻⁹	0,223	0,091
C1y	3,75 x 10 ⁻⁹	0,290	0,122
C3y	3,00 x 10 ⁻⁹	0,322	0,072
C5y	2,96 x 10 ⁻⁹	0,192	0,089
C10y	2,46 x 10 ⁻⁹	0,280	0,064

Por meio desses resultados, verificou-se que a maioria dos eletrodos, inclusive o eletrodo de grafite, apresentaram valores de coeficiente de transferência de carga (α) inferiores a 0,5, evidenciando uma alta energia para os processos anódicos e indicando que a espécie oxidada está em maior proporção na solução. Apenas o eletrodo contendo o material C5x apresentou valor de α superior a 0,5, demonstrando comportamento contrário aos demais eletrodos, contendo baixo valor de energia de ativação para processos anódicos e alto valor de energia de ativação para processos catódicos, além de conter maior proporção de espécie reduzida em solução (DEON, 2015).

Os eletrodos que apresentaram maiores valores de velocidade de transferência eletrônica (Ks) foram aqueles contendo os materiais com 1% de C_{black} nas duas temperaturas de tratamento (C1x e C1y). Esses valores superiores indicam que o processo de transferência de elétrons na interface eletrodo-solução ocorreu de maneira mais rápida quando comparados aos eletrodos contendo os demais compósitos cerâmicos e ao eletrodo de grafite puro.

Por sua vez, os valores das concentrações superficiais (Γ) para todos os eletrodos foram superiores ao eletrodo de carbono grafite puro. Sobretudo, majoritariamente, essas concentrações foram maiores ainda nos eletrodos compostos pelos materiais obtidos a 1500° C

e não apresentaram grande variação entre elas, comportamento semelhante para os valores de corrente de pico anódico determinados para a adrenalina e a A_e desses eletrodos (Tabela 7).

Além disso, as concentrações superficiais para os eletrodos contendo os materiais obtidos a 1000° C apresentaram valores distintos entre si, sendo os maiores valores correspondentes aos eletrodos contendo os materiais com menores proporções de C_{black} (C0x, C1x e C3x), dados que também se correlacionam aos valores de corrente de pico anódico para os mesmos (Tabela 5).

6.3.6. Correlação entre estrutura química e desempenho eletroanalítico da adrenalina nos compósitos cerâmicos SiOC/ C_{black}

Os compósitos cerâmicos obtidos exibiram características distintas e como consequência apresentaram comportamentos eletroquímicos também distintos. Esses resultados eram previstos desde sua produção, pois os mesmos se diferenciavam na proporção de C_{black} em sua composição e na temperatura de tratamento térmico em que foram submetidos.

Os parâmetros usados para avaliar o desempenho eletroanalítico foram os valores de corrente alcançados por voltametria cíclica na detecção de adrenalina juntamente com os parâmetros eletroanalíticos (A_e , D_o , Γ e K_s) determinados para os mesmos. Com isso, pode-se inferir que os melhores desempenhos voltamétricos, em ambas temperaturas, foram para os materiais com as menores proporções em massa de C_{black} (1 e 3%) e os resultados menos satisfatórios para as maiores proporções da carga (5 e 10%).

O tratamento térmico em 1500 °C mostrou-se favorável à capacidade de condução elétrica dos compósitos cerâmicos, pois a maioria dos materiais obtidos nessa temperatura (exceto C10y) apresentaram desempenho eletroquímico satisfatório e semelhante. Esse desempenho pode ser atribuído à presença pronunciada da fase semicondutora de SiC, obtida em temperaturas superiores a 1200 °C e confirmada pelos difratogramas de raios X (Figura 19). Além da fase semicondutora, a interpretação dos espectros Raman demonstrou que o tratamento térmico favoreceu o processo de grafitação da fase de carbono desordenada dos materiais, resultando na predominância de sítios de C_{sp^2} condutor em relação ao C_{sp^3} nos materiais.

Dentre os materiais que apresentaram um melhor desempenho, destacam-se os compósitos cerâmicos obtidos a 1000 °C, C1x e C3x, pois materiais pirolisados nessa temperatura possuem perfil condizente com a de uma estrutura predominantemente amorfa, observada em seus difratogramas de raios X (Figura 22), não apresentando sinal referente à fase cristalina de SiC, como os materiais obtidos a 1500° C. Entretanto, os espectros Raman de todos

os compósitos obtidos a 1000 °C exibiram a banda G característica da fase condutora de C_{sp^2} (Figura 23). Além da banda G, a interpretação dos demais parâmetros dos espectros Raman (Tabela 3) indicaram um aumento gradativo na desordem da fase de carbono desordenado nos compósitos empregados aos eletrodos com melhor desempenho eletroquímico (C1x e C3x) em comparação ao material cerâmico puro (C0x). Esse mesmo efeito não foi verificado nos compósitos com maiores proporções de C_{black} (C5x e C10x) e com desempenho eletroquímico menos satisfatório. Sendo assim, pode-se inferir que a proporção de carbono amorfo em cada compósito possibilitou melhor condução dos sítios de C_{sp^2} entre os domínios de C_{sp^3} , nos materiais obtidos a 1000 °C.

Alguns estudos sobre o uso de materiais cerâmicos como anodo de baterias de íons lítio verificaram que a quantidade da fase de carbono amorfo presente nos materiais favorece o desempenho das respectivas baterias. Essa fase amorfa, fornece uma condição de amortecimento à matriz cerâmica durante a variação de volume da mesma no momento de troca dos íons Li, enquanto que matrizes mais rígidas cedem durante esse processo (LIANG et al, 2011; SHAO et al, 2017). Essa maleabilidade proporcionada pela fase amorfa de carbono, pode ser responsável por favorecer também o desempenho eletroquímico nos compósitos cerâmicos obtidos a 1000 °C neste trabalho.

Além desses estudos, Gupta e colaboradores (2004) estudaram a condutividade de um filme de diversos nanocompósitos de carbono incorporados a enxofre. Neste estudo, os autores descrevem que a condução no filme acontece por um sistema denominado por eles como condutor/isolante/condutor. Nesse sistema, a percolação dos elétrons ocorre por uma combinação de $C_{sp^2}/C_{sp^3}/C_{sp^2}$, pois mesmo o C_{sp^3} sendo considerado isolante, auxilia na transição dos elétrons por efeito de tunelamento. Esse estudo elucidou uma possível justificativa para a capacidade condutora dos compósitos obtidos a 1000 °C. Uma vez que nos espectros Raman dos compósitos com 1 e 3% de C_{black} (C1x e C3x), foi verificado um aumento gradativo de C_{sp^3} capaz de favorecer o desempenho eletroquímico dos mesmos.

7. CONCLUSÕES

A pirólise controlada dos precursores poliméricos derivados de poli(metilhidrossiloxano) (PHMS) e 2,4,6,8- tetrametil- 2,4,6,8- tetravinilciclotetrassiloxano (D4Vi), com diferentes porcentagens em massa de C_{black} e em temperaturas distintas, gerou seus respectivos compósitos cerâmicos. Esses materiais apresentaram diferentes características estruturais e texturais, além de diferentes comportamentos eletroquímicos.

O C_{black} agiu como carga reativa nos compósitos cerâmicos, uma vez que a presença do mesmo favoreceu a formação das fases cristalinas de SiC por intensificar a reação de carborredução (Equação 8). Todos os materiais apresentaram fase de carbono residual de natureza desordenada, porém um maior ordenamento foi observado nos compósitos pirolisados a 1500 °C quando comparados aos pirolisados a 1000 °C. Os materiais obtidos a 1500 °C, de modo geral, apresentaram maiores áreas específicas do que aqueles obtidos a 1000 °C. Para os materiais pirolisados a 1500 °C, a presença do C_{black} também resultou em um aumento da área específica, bem como o aumento do volume e diâmetro médio de poros.

Considerando o desempenho eletroquímico, a área eletroativa e a detectabilidade dos eletrodos de trabalho produzidos, os compósitos com as menores proporções de C_{black} , pirolisados nas duas temperaturas, levaram às melhores respostas. Além disso, esses mesmos eletrodos de trabalho, contendo os compósitos cerâmicos C1x, C3x, C1y e C3y, apresentaram coeficientes de difusão superiores aos relatados na literatura e revelaram ainda as maiores concentrações superficiais (r) e valores de constante de velocidade de transferência (K_s).

Além disso, é importante ressaltar que os eletrodos contendo os compósitos cerâmicos obtidos a 1000 °C (C1x e C3x), mesmo contendo maior quantidade de grafite em suas pastas, alcançaram parâmetros eletroanalíticos semelhantes ou em alguns casos superiores aos eletrodos produzidos com os compósitos cerâmicos pirolisados na temperatura mais elevada de 1500 °C. Essa constatação demonstra ser mais viável a fabricação de um eletrodo com uma pequena quantidade superior de grafite que a sinterização de um compósito cerâmico em temperatura mais elevada para produção dos eletrodos, tendo em vista os parâmetros necessários para a pirólise anteriormente apresentados.

Por fim, pode-se inferir que a maioria dos materiais cerâmicos sintetizados se mostrou promissora para serem empregados como eletrodos de trabalho para a detecção da molécula adrenalina e posteriormente sua quantificação.

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho em questão visa ainda o desenvolvimento do método analítico para um eletrodo posteriormente selecionado e a aplicação do mesmo para a determinação de adrenalina em amostras reais.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASS, M. A.; SYED, A. A.; GERVAIS, C.; SINGH, G. Synthesis and electrochemical performance of a polymer-derived silicon oxycarbide/boron nitride nanotube composite. **RSC Adv.**, v. 2, n.7, p. 21576-21584, 2017.

ACCORSI, J.; YU, M. *Plastics Additives: An A-Z Reference*. **Chaoman And Hall**, v. 1, n.13, p. 153–162, 1998.

AMORIM, C. G.; ARAUJO, A. N.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Epinephrine determination in pharmaceutical products. **Talanta**, v. 72, n. 3, p. 1255–1260, 2007.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**, v. 2, 8. ed.; LTC, Rio de Janeiro, 2006.

AYAZI, Z.; IZADYAR, S.; HABIBI, B. Ionic liquid/single-walled carbon nanotubes composite film modified carbon-ceramic electrode as an electrochemical sensor for the simultaneous determination of epinephrine and uric acid. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v.1, n.1, p. 1510 - 1520, 2018.

BAHMANZADEH, S.; NOROOZIFAR, M. Fabrication of modified carbon paste electrodes with Ni-doped Lewatit FO36 nano ion exchange resin for simultaneous determination of epinephrine, paracetamol and tryptophan. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 2, n. 809, p. 153-162, 2018.

BARD, A. J.; FAULKER, L. R.. **Electrochemical Methods: fundamentals and applications**. 2. Ed. Nova Iorque: Willey – VCH, 2000.

BEITOLLAHI, H.; ARDAKANI, M. M., GANJIPOUR, B., NAEIMI, H. Novel 2, 2'-[1, 2-ethanediylbis (nitriolethylidyne)]-bis-hydroquinone double-wall carbon nanotube paste electrode for simultaneous determination of epinephrine, uric acid and folic acid. **Biosensors and Bioelectronics**, v.3, n.24, p. 362-368, 2008.

BELAMY, L. J. **The Infrared of Complex Molecules**. John Wiley and Sons, 1966.

BERNARDO, E. COLOMBO, P.; DAINESE, E.; LUCCHETTA, G.; BARIANI, P. F. Novel 3D wollastonite-based scaffolds from preceramic polymers containing micro- and nano-sized reactive particles. **Advanced Engineering Materials**, v. 14, n. 4, p. 269–274, 2012.

BLUM, Y. D.; MACQUEEN, D. B.; KLEEBE, H. J. Synthesis and characterization of carbon-enriched silicon oxycarbides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 2, p. 143–149, 2005.

CAMINO, G.; LOMAKIN, S. M.; LAZZARI, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects. **Polymer**, v. 42, n. 6, p. 2395-2402, 2001.

CESSA, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 5, n. 33, p. 1153-1162, 2009.

CHAWLA, K. K. *Ceramic Matrix Composites*. In: *Composite Materials*. **New York, NY: Springer New York**, p. 249–292, 2012.

CLARSON, S. J.; SEMLYEN, J. A. Siloxane Polymers. **Prentice Hall, New Jersey**, v.47, 1993.

COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, v.12, p. 10815-10837, 2000.

COELHO, G. R.; **Compósitos Cerâmicos de Oxidocarbeto De Silício enriquecidos (SiCO) com Óxido de Grafeno Reduzido (rGO) e potencialidades como sensor voltamétrico. r. 2018.** 124 páginas. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

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.

CORDELAIR, J.; GREIL, P. Electrical Conductivity Measurements as a Microprobe for Structure Transitions in Polysiloxane Derived Si-O-C Ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc**, v. 20, n. 12, p. 1947-1957, 2000.

CULLITY, B. D.; **Elements of X-Ray Diffraction**; v.1, 1978.

DEON, M. **Sílica mesoporosa organofuncionalizada aplicada na imobilização de ftalocianina tetrassulfurada de cobre II para desenvolvimento de sensor eletroquímico.** Dissertação de Mestrado (Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Rio Grande do Sul, 2015.

DONG, W. et al. Synthesis of tetrahedral Au-Pd core-shell nanocrystals and reduction of graphene oxide for the electrochemical detection of epinephrine. **Journal of colloid and interface science**, v.51, n.2, p. 812-818, 2018.

DUAN, W. et al. Microwave-absorption properties of SiOC ceramics derived from novel hyperbranched ferrocene-containing polysiloxane. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 5, p. 2021–2030, 2017.

DUARTE, E. H.; KUBOTA, L. T.; TARLEY, C. R. T. Carbon Nanotube Based Sensor for Simultaneous Determination of Acetaminophen and Ascorbic Acid Exploiting Multiple Response Optimization and Measures in the Presence of Surfactant. **Electroanalysis**, v. 24, n.12, p. 2291-2301, 2012.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review**, v.61 n.20, p. 14095-14107, 2000

GILMAN, A.; GOODMAN, L.S.; LIMBIRD, L.E.; HARDMAN, J.G. **As bases farmacológicas da terapêutica.** 9.ed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill, 1996.

GODOY, N. V. et al. Influence of activated charcoal on the structural and morphological characteristics of ceramic based on silicon oxycarbide (SiOC): A promising approach to obtain a new electrochemical sensing platform. **Materials Chemistry and Physics**, v. 175, p. 33–45, 2016.

GODOY, N. V.; **Preparação e Caracterização de Compósitos Vítreos e Cerâmicos de SiO_xCy Derivados de Polissiloxano/Divinilbenzeno Contendo Carvão Ativado**; 79f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

GORLA, F. A.; DUARTE, E. H.; SARTORI, E. R., TARLEY, C. R. T. Electrochemical study for the simultaneous determination of phenolic compounds and emerging pollutant using an electroanalytical sensing system based on carbon nanotubes/surfactant and multivariate approach in the optimization. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 65-75.

GORLA, F. A.; **Desenvolvimento de método voltamétrico para determinação simultânea de compostos fenólicos utilizando sensor de pasta de nanotubos de carbono na presença de surfactante catiônico**, 104 f. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, 2015.

GRAETSCH, H.; GIES, H.; TOPALOVIĆ, I. NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 21, n. 3, p. 166–175, 1994.

GREIL, P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 4, p. 835-848, 1995.

GUMULA, T.; BLAZEWCY, S. Thermal conversion of carbon fibres/polysiloxane composites to carbon fibres/ceramic composites. **Ceramic International**, v.39, n. 4, p.3795-3802, 2013.

GUPTA, S.; MORELL, G.; WEINER, B. R. Electron field-emission mechanism in nanostructured carbon films: A quest. **Journal of applied physics**, v. 95, n. 12, p. 8314-8320, 2004.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 876, 2005.

HARSHE, R.; BALAN, C.; RIEDEL, R. Amorphous Si (Al) OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 12, p. 3471-3482, 2004.

HE, Y. et al. Method for fabricating microwave absorption ceramics with high thermal conductivity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 2, p. 501-505, 2018.

HERNANDEZ, E. et al. Elastic properties of C and B x C y N z composite nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 20, p. 4502, 1998.

IASTRENSKI, M. F.; **Síntese, Caracterização e Avaliação das Potencialidades de Cerâmicas de Oxicarbeto de Silício como Materiais Eletródicos em Medidas Voltamétricas**, 110f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina 2017.

JANET, J. J. S. R., RICE, R. W.; COBRENZ W. S. Ceramics via Polymer pyrolysis. **Engineering Science Processes**, v. 5, 1984.

JIANG, Z.; et al.; Colloids. Surfaces. **Applied Physicochemical. Engineering Asp.** v. 395, p. 105-115, 2012.

- JOSÉ, N. M.; PRADO L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânico: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- KARAKUSCU, A. et al. Gas Sensing Behavior of Mesoporous SiOC Glasses; **Journal American Ceramic Society**., v. 96, n. 8, p. 2366-2369, 2013.
- KASPAR, J.; GRACZYK-ZAJAC, M.; RIEDEL, R.; Lithium insertion onto carbon-rich SiOC ceramics: influence of pyrolysis temperature on electrochemical properties. **Journal Power Surces**, v. 24, n. 4, p. 450- 455, 2013.
- KATZUNG, B. G. **Basic & clinical pharmacology**. Stamford: Appleton & Lange, 6° Ed. Stamford, 1995.
- KLEEBE, H.-J. et al. Evolution of C-rich SiOC ceramics. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 97, n. 6, p. 699–709, 2006.
- KOCKRICK, E. et al. CeO₂/Pt Catalyst Nanoparticle Containing Carbide-Derived Carbon Composites by a New In situ Functionalization Strategy. **Chem. Mater.** v.23, p. 57-66, 2011.
- KUMAR, B. V. M.; KIM, Y. W. Processing of Polysiloxane-Derived Porous Ceramics: a Review. **Sci. Technol. Adv. Mater.**, v.11, n. 4, p. 044-303, 2010.
- LAGE, R. R. **Desenvolvimento de Biossensores para Determinação de Adrenalina** - Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2010.
- LAINE, R. M.; BABONNEAU, F. Pre-ceramic polymer routes to silicon carbide. **Chemistry of materials**, v. 5, n. 3, p. 260-279, 1993.
- LAVIRON, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 101, n. 1, p. 19-28.
- LEVENT, A.; ONAL, G. Simultaneous electrochemical evaluation of ascorbic acid, epinephrine and uric acid at disposable pencil graphite electrode: Highly sensitive determination in pharmaceuticals and biological liquids by differential pulse voltammetry. **Combinatorial chemistry & high throughput screening**, v. 21, n. 7, p. 516- 525, 2018.
- LI, J. Preparation of Micro-/Mesoporous SiOC Bulk Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 6, p. 1753-1761, 2015.
- LIANG, S. et al. Superior cycle performance of Sn C/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 6, p. 1400-1404, 2011.
- LIN, J. H.; Identification of the surface characteristics of carbon blacks by pyrolysis GC-MASS. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 183–187, 2002.
- LUCZAK, T.; BELTOWSKA-BRZEZINSKA, M. Quantitative determination of biogenic amine at gold in the presence of secondary amine during electrochemical oxidation in physiological solution containing ascorbic and uric acids. **Electrochimica Acta**, v. 90, p. 634-640, 2013.

MATEO, J.V.G.; KOJLO, A. Flow-injection biamperometric determination of epinephrine. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 15, n. 12, p. 1821-1828, 1997.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials: engineering and science**. Elsevier, 1999.

MEKASSA, B. et al. Sensitive electrochemical determination of epinephrine at poly (L-aspartic acid)/electro-chemically reduced graphene oxide modified electrode by square wave voltammetry in pharmaceuticals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 807, n. 7, p. 145-153, 2017.

NALEWAJKO, E.; WISZOWATA, A.; KOJŁO, A. Determination of catecholamines by flow-injection analysis and high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 43, n. 5, p. 1673-1681, 2007.

NGUYEN, P. et al. On the cavitation-like pore blocking in ink-bottle pore: evolution of hysteresis loop with neck size. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 117, n. 10, p. 5475-5484, 2013.

NYCZYK-MALINOWSKA, A. et al. New precursors to SiCO ceramics derived from linear poly (vinylsiloxanes) of regular chain composition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 4, p. 889-902, 2014.

OLEJARKA, J. et al. Non-porous and porous materials prepared by cross-linking of polyhydromethylsiloxane with silazane compounds. **European Polymer Journal**, v. 99, p. 150-164, 2018.

PAN, J.; et al.; Synthesis of Hierarchical Porous Silicon Oxycarbide Ceramics from Pre-ceramic Polymer and Wood Biomass Composites; **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 2, p. 249-256, 2014.

PANTANO, Carlo G.; SINGH, Anant K.; ZHANG, Hanxi. Silicon oxycarbide glasses. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 14, n. 1, p. 7-25, 1999.

PENÃ-ALONSO, R.; SORARÙ, G. D.; RAJ, R. Preparation of Ultrathin-Walled Carbon-Based Nanoporous Structures by Etching Pseudo-Amorphous Silicon Oxycarbide Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, n. 8, p. 2473-2480, 2006.

PRADEEP, V. S. **Study of Silicon Oxycarbide (SiOC) as Anode Materials for Li-ion Batteries**; 178f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - University of Trento, Trento, 2013.

PRETE, M. C., OLIVEIRA, F. M., TARLEY, C. R. T. Assessment on the performance of nano-carbon black as an alternative material for extraction of carbendazim, tebutiuron, hexazinone, diuron and ametryn. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, n.1, p. 93 – 102, 2017.

REN, W.; LUO, H. Q.; LI, N. B.; Simultaneous voltammetric measurement of ascorbic acid, epinephrine and uric acid at a glassy carbon electrode modified with caffeic acid; **Biosensors. Bioelectros.**, v. 21, p. 1086-1092, 2006.

- RIEDEL, R. et al. Piezoresistive Effect in SiOC Ceramics for Integrated Pressure Sensors; **Journal of the American Ceramic Society**, v. 4, n. 93, p. 920-924, 2010.
- SADEZKY, A. et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, p. 1731-1742, 2005.
- SAKARI, S.; MIZOE, N.; SUGIMOTO, M. Chalk-Harrod mechanism or modified Chalk-Harrod mechanism. **Organometallics**, v. 17, n.12, p.2510-2523, 1998.
- SALIMI, A. et al. Electrooxidation of insulin at silicon carbide nanoparticles modified glassy carbon electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 6, p. 1116–1119, 2009.
- SCARMI, A.; SORARÙ, G. D.; RAJ, R. The role of carbon in unexpected visco(an)elastic behavior of amorphous silicon oxycarbide above 1273 K. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 27–29, p. 2238–2243, 2005.
- SCHIAVON, M. A. et al. Vidros de Oxicarbeto de Silício Obtidos a Partir de Polissiloxanos. **Química Nova**, v. 38, n.7, p. 972-979, 2015.
- SCHIAVON, M. A., RADOVANOVIC, E., YOSHIDA, I. V. P. Microstructural characterisation of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder. **Powder Technology**, v. 123, n.2-3, p 232-241, 2002.
- SCHIAVON, M. A.; RADOVANOVIC, E.; YOSHIDA, I. V. P. Microstructural characterisation of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder. **Powder Technology**, v. 123, p. 232–241, 2002.
- SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297-1305, 1997.
- SEGATELLI, M. G. et al. Influence of multiwall carbon nanotubes on the structural and morphological features of Si–C–O ceramics derived from a hybrid polymeric precursor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2-3, p. 1216-1224, 2010.
- SEGATELLI, M. G.; **Estudos em materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC_xO_y e/ou SiC enriquecidos com fase dispersa de carbono**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2008.
- SELLAPPAN, P., Toma, L., Miehe, G., Célarié, F., Rouxel, T., & Riedel, R. SiOC glass–diamond composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 2, p. 545-552, 2012
- SHAO, C. et al. SiC/C composite mesoporous nanotubes as anode material for high-performance lithium-ion batteries. **Materials Letters**, v. 205, p. 245-248, 2017.
- SILVA, T. G., SALLES, M. O., PAIXÃO, T. R. Investigation of the use of glassy carbon electrode modified with ruthenium hexacyanoferrate for detection of procaine. **Química Nova**, v. 38, n.1, p. 85-90, 2015.
- SING, K. S. W.; et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n.4, p. 603- 619, 1985.

SKERJANC, J.; KOGEJ, K.; CERAR, J. Equilibrium and Transport Properties of Alkylpyridium Bromides. **Langmuir**, v.15, n. 15, p. 5023 – 5028, 1999.

SKOOG, D. A.; et al.; **Fundamentos de Química Analítica**; 8. ed.; Thomson, São Paulo, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R., **Fundamentos de Química Analítica**. 8.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SOLICH, P. et al. Automated flow-injection spectrophotometric determination of catecholamines (epinephrine and isoproterenol) in pharmaceutical formulations based on ferrous complex formation. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 22, n. 5, p. 781-789, 2000.

SORARÙ, G. D.; et al.; Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses; . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 6, p. 1529-1536, 2002.

TAVANA, T. et al. Sensitive voltammetric determination of epinephrine in the presence of acetaminophen at a novel ionic liquid modified carbon nanotubes paste electrode. **Journal of Molecular Liquids**, v. 168, p. 69-74, 2012.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, v. 87, n. 9, p. 1051-1069, 2015.

WALKER, L. S. et al. Toughening in graphene ceramic composites. **Acs Nano**, v. 5, n. 4, p. 3182-3190, 2011.

WANG, J. X., MARKOVIC, N. M., ADZIC, R. R. Kinetic analysis of oxygen reduction on Pt (111) in acid solutions: intrinsic kinetic parameters and anion adsorption effects. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 13, p. 4127-4133, 2004.

WANG, S. F, DU, D, ZOU, Q. C. Electrochemical behavior of epinephrine at L-cysteine self-assembled monolayers modified gold electrode. **Talanta**, v. 57, n. 4, p. 687-692, 2002;

WÓJCIK-BANIA, M., Ł, A., NYCZYK-MALINOWSKA, A., HASIK, M. Poly (methylhydrosiloxane) networks of different structure and content of Si-H groups: Physicochemical properties and transformation into silicon oxycarbide ceramics. **Polymer**, n. 130, p. 170-181, 2017.

WU, W.-C.; CHANG, H.-W.; TSAI, Y.-C. Electrocatalytic detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid at silicon carbide coated electrodes. **Chemical Communications**, v. 47, n. 22, p. 6458, 2011.

YAJIMA, S.; et al. Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fiber Using an Organosilicon Polymer Precursor. **Nature**, v. 273, n. 5663, p. 525-527, 1978.

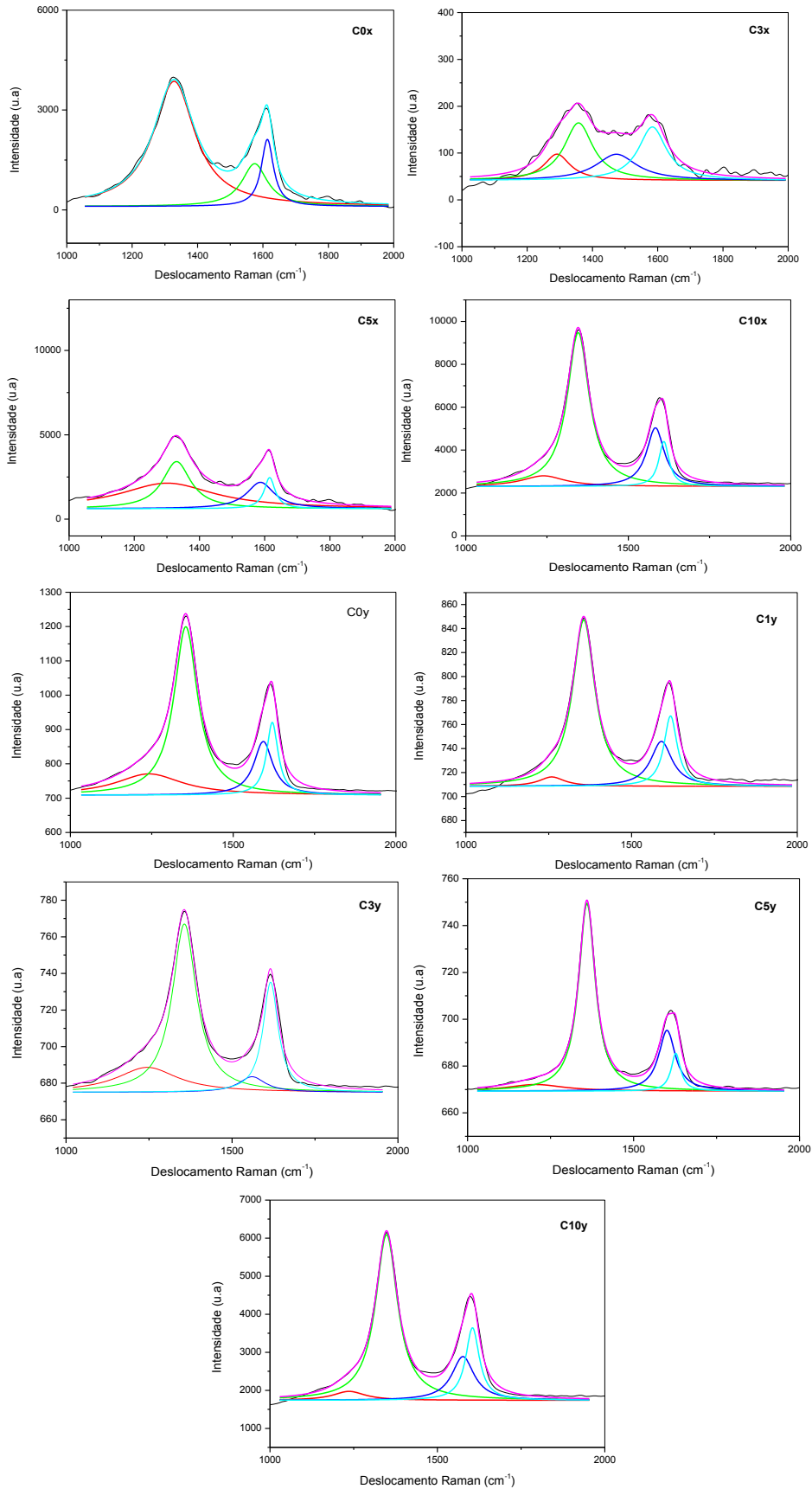
YAJIMA, S.; HAYASHI, J.; OMORI, M.; Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength; **Chemistry Lett.**, v. 5, n. 9, p. 931-934, 1975.

YAN, X.; SU, D.; HAN, S. Phase Separation Induced Macroporous SIOC Ceramics Derived from Polisoloxane. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 443-450, 2015.

ZHOU, W. et al. Thermal degradation behaviors of some branched and linear polysiloxanes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 7, p. 1471–1475, 2006.

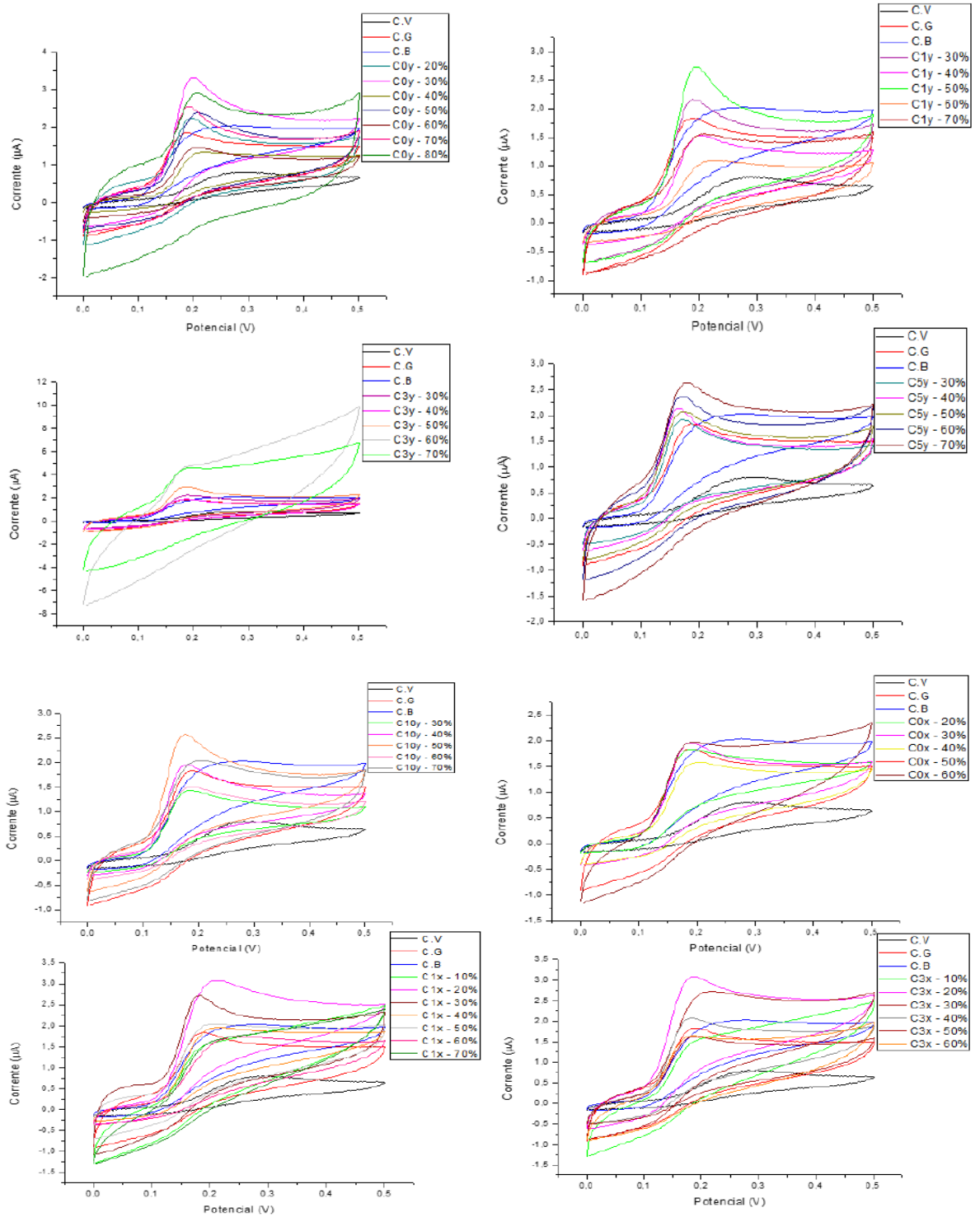
10. APÊNDICES

Apêndice I - Espectros Raman deconvoluídos dos compósitos cerâmicos obtidos em 1000 e 1500 °C.



Apêndice II – Resultados do estudo das proporções entre grafite e material cerâmico para cada eletrodo de pasta produzido a partir dos compósitos cerâmicos contendo 1, 3, 5 e 10% de C_{black}.

Figura AI – Voltamogramas das diferentes proporções de material cerâmico nos eletrodos de pasta.



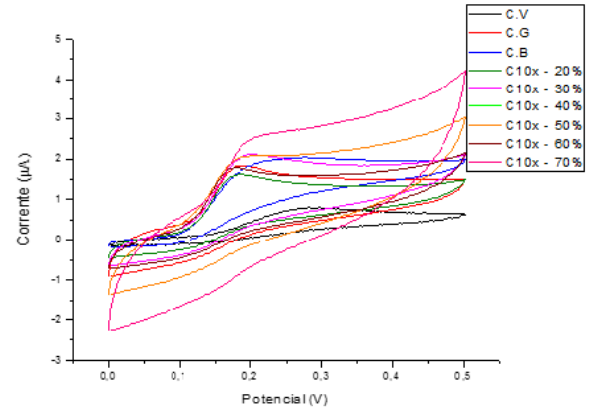
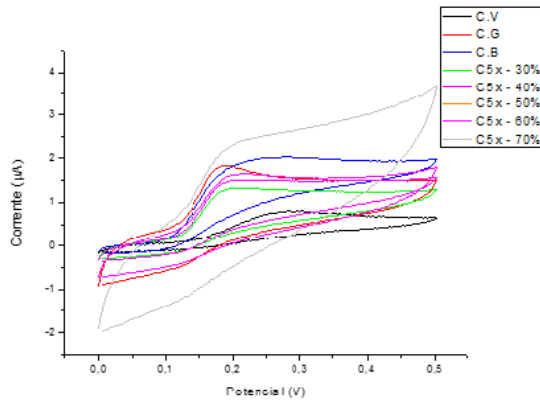


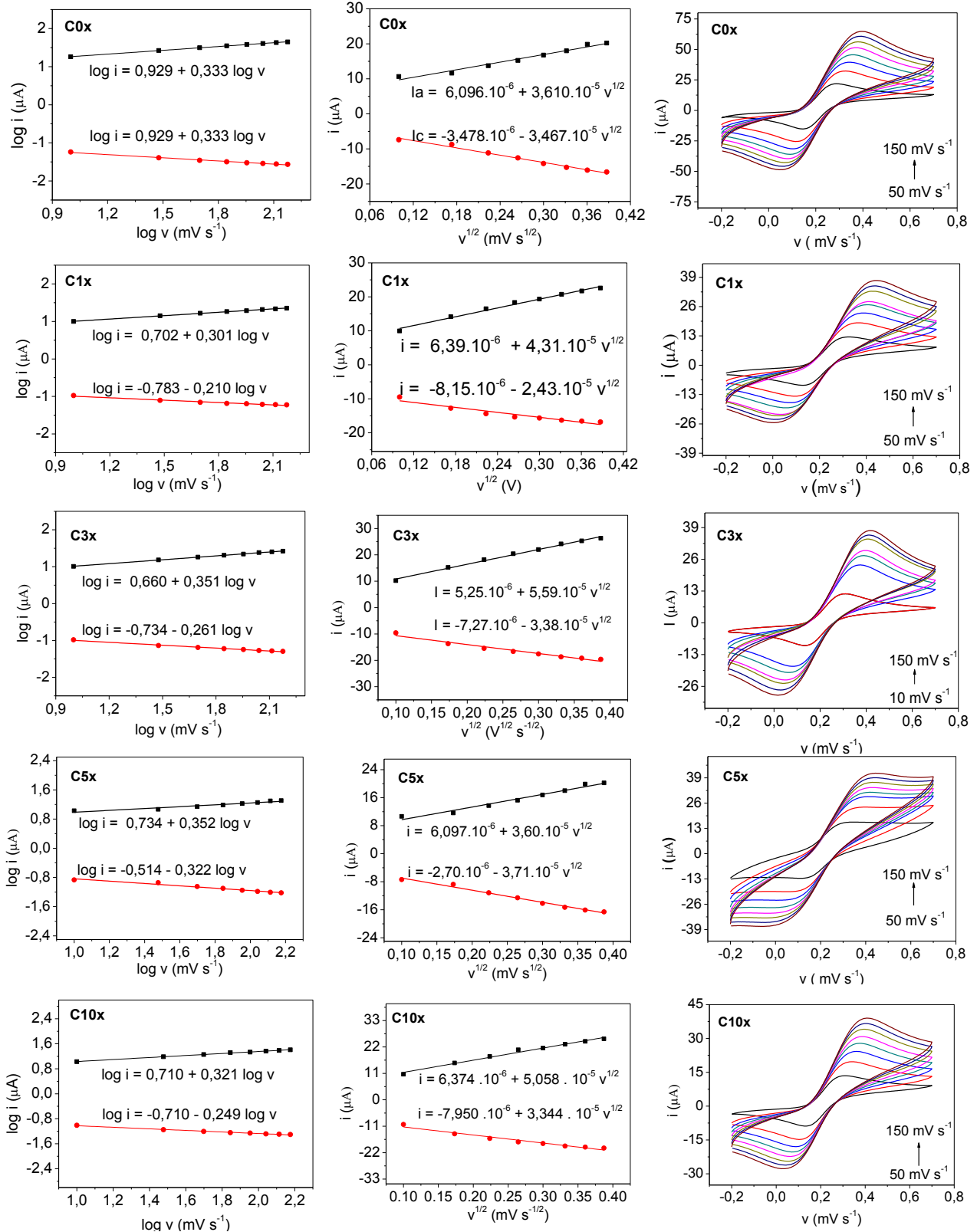
Tabela A1 – Valores de corrente de pico anódico e potencial anódico referentes as diferentes proporções de material cerâmico nos eletrodos de pasta.

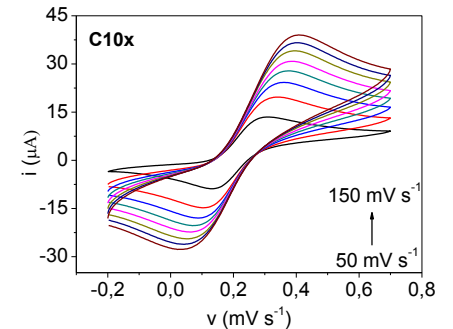
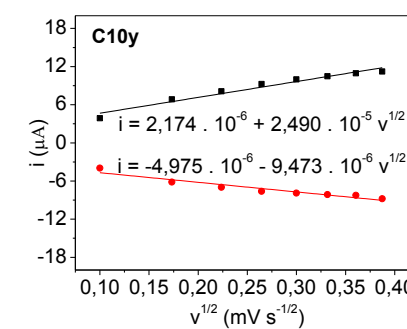
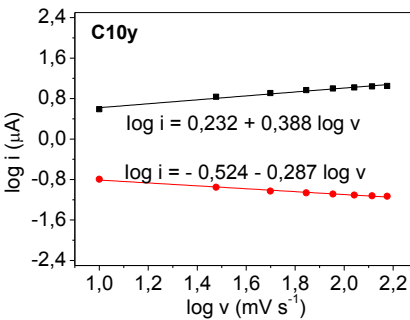
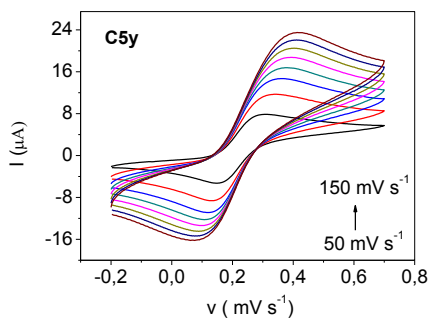
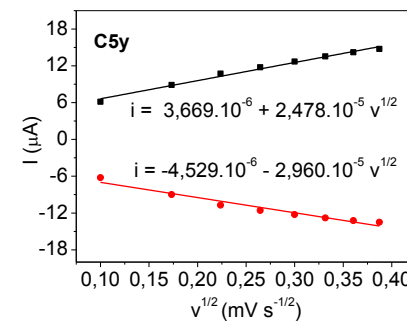
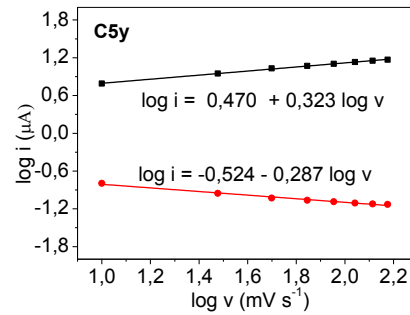
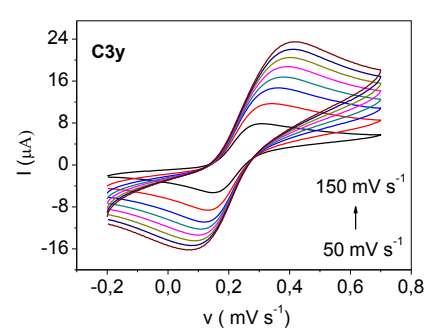
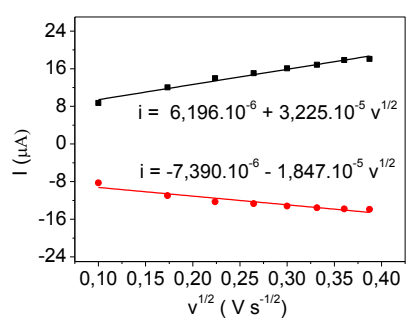
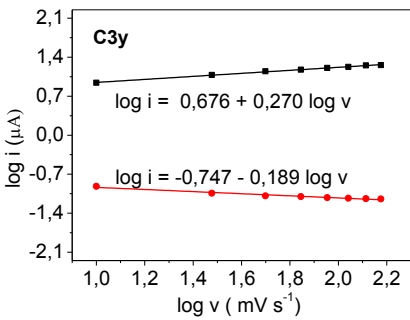
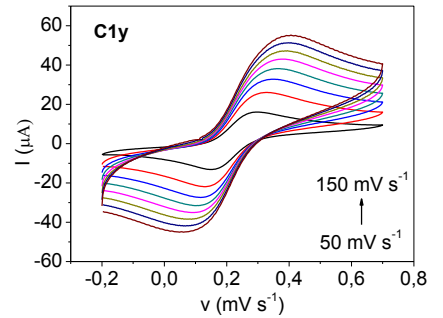
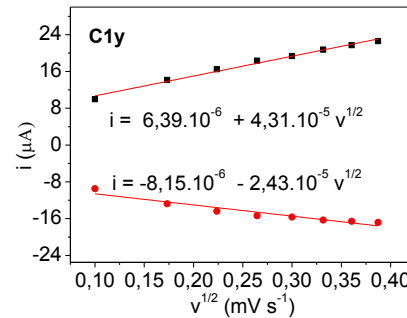
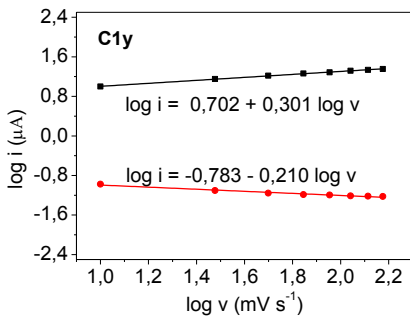
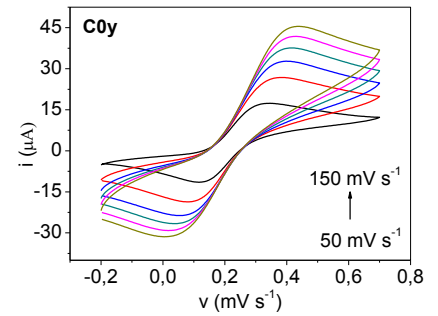
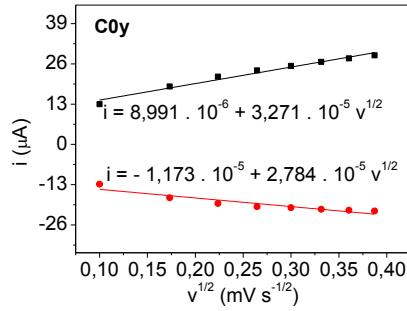
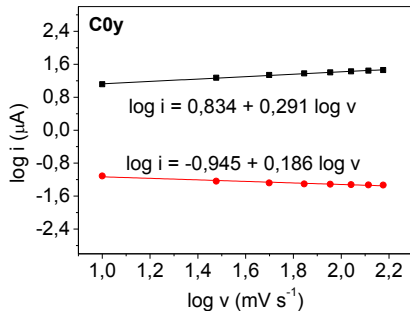
AMOSTRA	Ip _a	E _{pa}
C.V	0,455	0,276
C.G	1,23	0,183
C.B	1,136	0,207
C0y - 20%	1,33	0,192
C0y - 30%	1,751	0,192
C0y - 40%	0,868	0,207
C0y - 50%	1,602	0,204
C0y - 60%	0,95	0,204
C0y - 70%	1,74	0,189
C0y - 80%	1,368	0,198
C1y - 30%	1,471	0,189
C1y - 40%	1,039	0,198
C1y - 50%	1,987	0,187
C1y - 60%	0,633	0,21
C1y - 70%	0,763	0,198
C3y - 10%	1,306	0,172
C3y - 20%	1,363	0,174
C3y - 30%	1,465	0,183
C3y - 40%	1,369	0,177
C3y - 50%	2,011	0,18
C3y - 60%	1,845	0,171

C3y - 70%	1,813	0,1714
C3y - 80%	-	-
<hr/>		
C5y - 30%	1,403	0,168
C5y - 40%	1,614	0,162
C5y - 50%	1,496	0,168
C5y - 60%	1,369	0,168
C5y - 70%	1,831	0,177
C5y - 80%	1,323	0,165
<hr/>		
C10y - 30%	1,053	0,18
C10y - 40%	1,495	0,174
C10y - 50%	1,876	0,174
C10y - 60%	1,045	0,183
C10y - 70%	1,208	0,189
<hr/>		
C0x - 20%	1,307	0,183
C0x - 30%	1,388	0,186
C0x - 40%	1,005	0,192
C0x - 50%	1,178	0,183
C0x - 60%	1,079	0,183
C0x - 70%	-	-
<hr/>		
C1x - 10%	1,11	0,183
C1x - 20%	2,206	0,201
C1x - 30%	1,623	0,177
C1x - 40%	1,288	0,201
C1x - 50%	1,159	0,192
C1x - 60%	0,991	0,225
C1x - 70%	0,868	0,198
<hr/>		
C3x - 10%	1,173	0,186
C3x - 20%	2,098	0,18
C3x - 30%	1,536	0,198
C3x - 40%	a1,398	0,177
C3x - 50%	0,989	0,177
C3x - 60%	0,841	0,174
C3x - 70%	-	-
C3x - 10%	1,173	0,186
<hr/>		
C5x - 30%	0,8	0,192
C5x - 40%	0,807	0,192

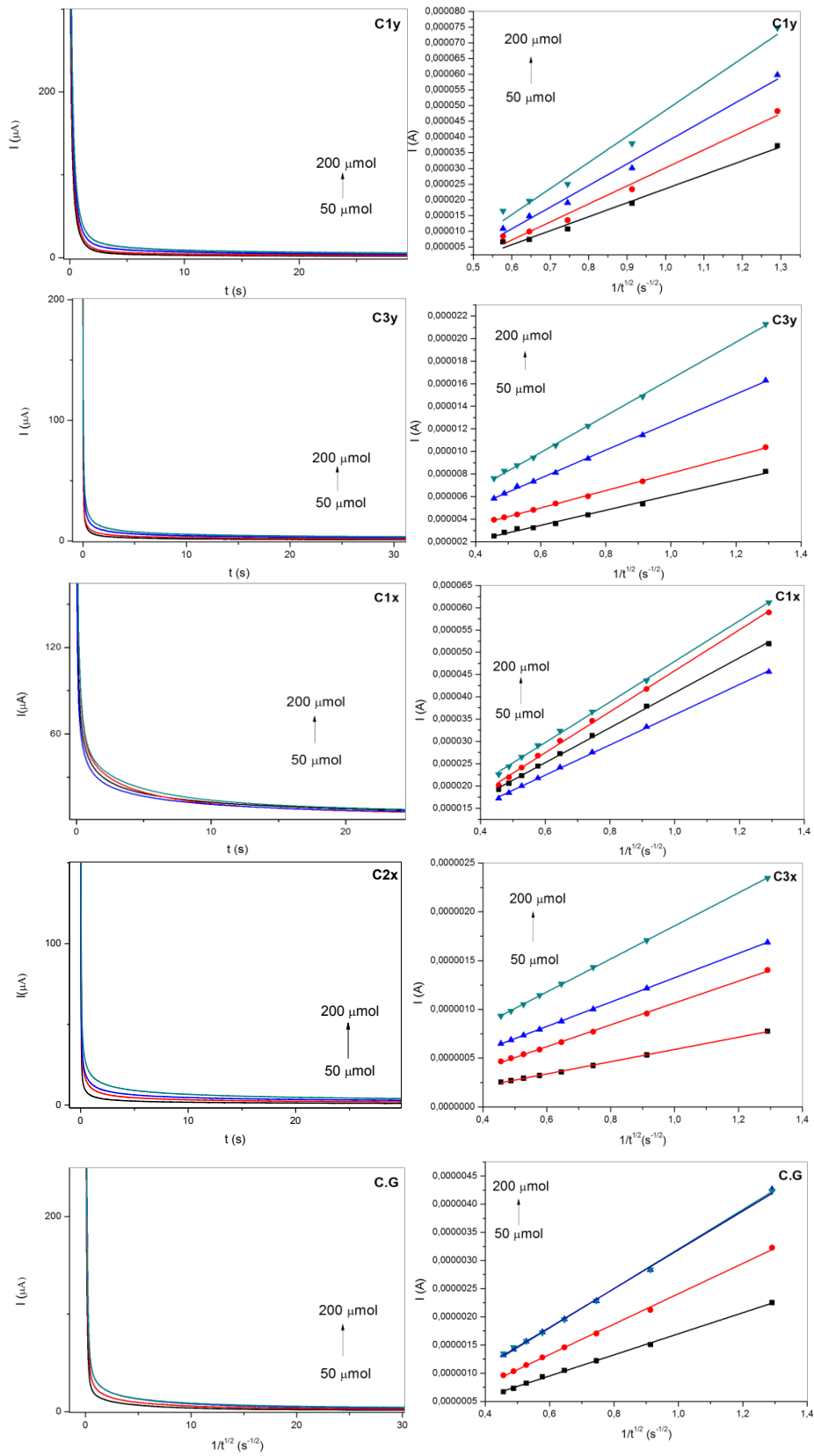
C5x - 50%	0,841	0,192
C5x - 60%	0,876	0,192
C5x - 70%	0,679	0,186
C5x - 80%	0,8	0,192
<hr/>		
C10x - 20%	1,078	0,177
C10x - 30%	1,233	0,192
C10x - 40%	1,142	0,171
C10x - 50%	1,044	0,183
C10x - 60%	0,928	0,168
C10x - 70%	0,921	0,198
<hr/>		

Apêndice III – Gráficos das relações $\log I$ vs $\log v$, I vs $v^{1/2}$ e sobreposição dos voltamogramas, para todos os eletrodos de trabalho contendo os compósitos cerâmicos (1, 3, 5 e 10% de C_{black} .





Apêndice IV – Cronoamperogramas e relações I vs $1/t^{1/2}$ os eletrodos de trabalho



contendo os materiais C1x, C3x, C1y, C3y e C.G.

Apêndice V – Gráficos utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos, concentração superficial (I_p vs v) e coeficiente de transferência de carga (E_p vs $\log v$).

