



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

LÍVIA RAMAZZOTI CHANAN SILVA

**OBTENÇÃO DE MATRIZES CERÂMICAS DE OXICARBETO  
DE SILÍCIO (SICO) E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO  
COMO SENSORES VOLTAMÉTRICOS PARA DETECÇÃO  
SIMULTÂNEA DE ANTIOXIDANTES FENÓLICOS**

---

Londrina  
2022

LÍVIA RAMAZZOTTI CHANAN SILVA

**OBTENÇÃO DE MATRIZES CERÂMICAS DE OXICARBETO  
DE SILÍCIO (SICO) E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO  
COMO SENSORES VOLTAMÉTRICOS PARA DETECÇÃO  
SIMULTÂNEA DE ANTIOXIDANTES FENÓLICOS**

Trabalho de Tese apresentado à Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Mariana Gava Segatelli

Londrina  
2022

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

Silva, Livia Ramazzoti Chanan .

OBTENÇÃO DE MATRIZES CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO (SICO) E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO COMO SENSORES VOLTAMÉTRICOS PARA DETECÇÃO SIMULTÂNEA DE ANTIOXIDANTES FENÓLICOS / Livia Ramazzoti Chanan Silva. - Londrina, 2022.  
102 f. : il.

Orientador: Mariana Gava Segatelli.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.  
Inclui bibliografia.

1. Polímeros precursores - Tese. 2. Arquitetura molecular - Tese. 3. Composição química - Tese. 4. Voltametria cíclica - Tese. I. Gava Segatelli, Mariana. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

LÍVIA RAMAZZOTI CHANAN SILVA

**OBTENÇÃO DE MATRIZES CERÂMICAS DE OXICARBETO  
DE SILÍCIO (SICO) E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO  
COMO SENSORES VOLTAMÉTRICOS PARA DETECÇÃO  
SIMULTÂNEA DE ANTIOXIDANTES FENÓLICOS**

Trabalho de Tese apresentado à  
Universidade Estadual de Londrina - UEL,  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Doutora em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

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

---

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná -  
UNIOESTE

---

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi  
Universidade Estadual do Centro Oeste -  
UNICENTRO

Londrina, 01 de julho de 2022.

Dedico este trabalho a minha família, meu maior apoio, que me manteve forte durante toda essa difícil jornada.

## AGRADECIMENTOS

A Prof. Dra. Mariana Gava Segatelli, minha orientadora, por todo conhecimento compartilhado comigo nessa jornada, pela confiança, pela contribuição em meu trabalho e na minha construção como pesquisadora.

Aos membros da banca, por aceitarem meu convite e por toda contribuição durante a correção do meu trabalho.

Ao Prof. Dr. César R. T. Tarley, pela orientação no desenvolvimento eletroanalítico, por todo conhecimento compartilhado comigo e pela contribuição no desenvolvimento de todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Dionisio Borsato, pela contribuição em meu trabalho e na minha vida acadêmica. Obrigada por iniciar minha vida como pesquisadora, me orientando na iniciação científica e mestrado, contribuindo não apenas para a minha formação profissional, como também pessoal.

À Prof<sup>a</sup> Dra. Karina Benassi Angilelli, pela grande contribuição a minha vida acadêmica, por, junto com o professor Dionisio, me guiar nos primeiros passos acadêmicos, me ensinando muito do que sei hoje. Agradeço, além da vida acadêmica, por ser minha amiga, confidente, madrinha e afilhada, sou grata por formar comigo uma amizade que se tornou uma família.

A todo corpo docente do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, por contribuírem a minha formação. Agradeço também aos técnicos de laboratório por todo auxílio durante o desenvolvimento desse trabalho. Aos alunos do LQP e ao Prof. Dr. Dimas, pelas análises de infravermelho, ao LARX pelas análises de DRX ao ESPEC pelas análises de espalhamento Raman.

Agradeço ao meu grupo de pesquisa Grupo de Materiais Poliméricos e Cerâmicos (GMPC), Maria, Érica e Beatriz. Sem a ajuda de vocês não seria possível, obrigada pela compreensão e paciência, por sempre contribuir na discussão de resultados, experimentos, pela companhia nos dias de laboratório e pela amizade que construímos, que com certeza manteremos pela vida toda. Agradeço especialmente a Maria, meu braço direito durante todo o desenvolvimento do trabalho, se fazendo presente em todos os momentos, mesmo nos que eu não pude estar. Meus mais sinceros agradecimentos pela paciência e pela parceria incondicional durante esses

anos.

Aos alunos dos grupos de pesquisa LADEMA e LaEEM, especialmente a Beatriz, Caroline Santana, Caroline Teixeira, Luciane, Milena, Luana, Maiyara, Mayara, Ana Paula, Felipe e Letícia pelo convívio e por toda colaboração em meu trabalho. Agradeço por tudo que me ensinaram, além da companhia e amizade.

A Érica e Caroline, uma amizade cultivada desde 2012, que venceram todos os obstáculos da vida acadêmica ao meu lado e comemoraram todas as minhas vitórias comigo, agradeço a Érica pela parceria no laboratório desde os tempos de LPAC. Um agradecimento especial pelo crescimento e amadurecimento que tivemos juntas, por estendermos essa amizade para nossa vida pessoal, fazendo de vocês um dos grandes presentes que ganhei da vida. Obrigada por toda ajuda, tanto no laboratório, como fora dele e apoio nos momentos difíceis, sem vocês não conseguiria.

Ao Centro Universitário Filadélfia (UniFil), especialmente ao meu chefe, Prof. Lupércio Luppi pelas horas concedidas e por sempre confiar em meu trabalho e dedicação.

Meus mais profundos e sinceros agradecimentos a minha família, meus pais Richard e Adriana, meus avós José e Lourdes, minha tia Luciana, meus irmãos Felipe e Kahuê, minhas cunhadas Gabriela e Ana e meu sobrinho Francisco. Como é difícil escrever sobre vocês sem que lágrimas caiam insistentemente dos meus olhos. Que jornada percorremos até aqui, quantas dificuldades superamos juntos, e quanto amor sempre esteve presente nesse processo. Seria clichê dizer que não seria possível sem vocês, mas não existe outra forma de colocar em palavras. Obrigada por fazerem de mim quem eu sou, obrigada por me educarem, me sustentarem, me amarem incondicionalmente, e acima de tudo por acreditarem em mim quando nem eu mesma acreditava. Obrigada pelos detalhes no dia-a-dia que tanto me ajudaram, por todo cuidado que tiveram comigo nesse processo e por me permitirem realizar esse sonho. Agradeço até por todas as loucuras que vivemos (que não foram poucas) que tenho certeza que tudo isso me fez chegar até aqui, somos assim, uma família bem fora dos padrões, mas isso que nos faz únicos, felizes e tão cheios de companheirismo.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização desse trabalho.

“É necessário sempre acreditar que um sonho é possível, que o céu é o limite e você é imbatível. O tempo ruim vai passar, é só uma fase e o sofrimento alimenta mais a sua coragem”

*A vida é desafio – Racionais MC's*

SILVA, Livia Ramazzoti Chanan. **Obtenção de matrizes cerâmicas de oxycarbeto de silício (SiCO) e avaliação do desempenho como sensores voltamétricos para detecção simultânea de antioxidantes fenólicos**. 2022. 102f. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho consistiu na síntese de diferentes precursores poliméricos, para a obtenção de matrizes cerâmicas de oxycarbeto de silício (SiCO) por meio de pirólise controlada em atmosfera inerte, com o intuito de avaliar suas potencialidades como materiais eletródicos. Inicialmente foram sintetizados três polímeros precursores, o primeiro que consistiu em uma reação de policondensação entre poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) com terminações hidroxiladas (PDMF-OH) e 5% em massa de bisfenol A (BPA), dando origem ao P1, o P2 obtido por meio de uma reação radicalar entre as cadeias de 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano (D<sub>4</sub>Vi), além do P3 derivado de uma reação de hidrossililação entre poli(metilhidridossiloxano) (PMHS), e divinilbenzeno (DVB) em quantidades estequiométricas, com arquitetura molecular linear, policíclica e tridimensional respectivamente. Cada polímero foi pirolisado em duas diferentes temperaturas (1000 e 1500 °C), obtendo-se seis cerâmicas de SiCO. Os polímeros foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) e as cerâmicas caracterizadas por ATR-FTIR, difratometria de Raios X (DRX), Análise elementar de C, N, H e Si, Espectroscopia de espalhamento Raman e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por meio dessas análises, foi possível confirmar que o polímero P1 forneceu cerâmicas com maiores quantidades de carbono livre, enquanto P2 apresentou o menor teor, indicando que a composição dos reagentes influenciou na composição da matriz cerâmica por meio das insaturações e aromáticos presentes nas moléculas. Os materiais obtidos a 1500 °C apresentaram uma cristalização da matriz mais efetiva, conforme o esperado, devido ao favorecimento das reações de carborredução em altas temperaturas. O desempenho das cerâmicas como material eletródico foi avaliado por meio de leituras dos antioxidantes terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e butil-hidroxianisol (BHA) por voltametria cíclica. Apenas o material obtido por PMHS e DVB a 1500 °C (C3\_1500) apresentou resposta satisfatória na identificação dos analitos, o que pode estar associado a maior quantidade de sítios ácidos e maior molhabilidade desse material. Os resultados da investigação das condições de análise e parâmetros cinéticos desse eletrodo o torna promissor na análise simultânea de antioxidantes.

**Palavras-chave:** Polímeros precursores. Arquitetura molecular. Composição química Voltametria cíclica.

SILVA, Livia Ramazzoti Chanan. **Silicon oxycarbide (SiCO) ceramic matrices obtaining and evaluating the performance as voltammetric sensors for simultaneous detection of phenolic antioxidants**. 2022. 102p. Doctoral Thesis (PhD in Chemistry) - Exact Sciences Center, State University of Londrina, Londrina, 2022

## ABSTRACT

The aim of this work consisted in the synthesis of different polymeric precursors, to obtain silicon oxycarbide (SiCO) ceramic matrices by controlled pyrolysis in an inert atmosphere, in order to evaluate their potential as electrode materials. Initially, three polymers precursors were synthesized, the first consisting of a polycondensation reaction between poly(dimethylsiloxane-co-diphenylsiloxane) with hydroxyl ends (PDMF-OH) and 5% by mass of bisphenol A (BPA), giving rise to P1, the P2 obtained through a radical reaction between the chains of 1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxane (D4Vi), in addition to the P3 derived from a hydrosilylation reaction between poly(methylhydridossiloxane) (PMHS), and divinylbenzene (DVB) in stoichiometric amounts, with linear, polycyclic and three-dimensional molecular architecture respectively. Each polymer was pyrolyzed at two different temperatures (1000 and 1500 °C), giving rise to six SiCO ceramics. The polymers were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and vibrational infrared spectroscopy by Fourier transform with attenuated total reflectance (ATR-FTIR) and the ceramics characterized by ATR-FTIR, X-ray diffractometry (XRD), elemental analysis of C, N, H and Si, Raman scattering spectroscopy and Scanning electron microscopy (SEM). Through these analyses, it was possible to confirm that the polymer P1 provided ceramics with higher amounts of free carbon, while P2 presented the lowest content, indicating that the composition of the reagents influenced the composition of the ceramic matrix through the unsaturations and aromatics present in the molecules. The materials obtained at 1500 °C showed a more effective matrix crystallization, as expected, due to the favoring of carborreduction reactions at high temperatures. The performance of ceramics as an electrode material was evaluated through readings of tert-butylhydroquinone (TBHQ) and butylhydroxyanisole (BHA) antioxidants by cyclic voltammetry. Only the material obtained by PMHS and DVB at 1500 °C (C3\_1500) showed a satisfactory response in the identification of analytes, which may be associated with a greater amount of acidic sites and greater wettability of this material. The results of the investigation analysis conditions, and kinetic parameters of this electrode make it promising in the simultaneous analysis of antioxidants.

**Keywords:** precursor polymers. Molecular architecture. Chemical composition. Cyclic voltammetry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura química geral dos poli(organoossilanos). .....	19
<b>Figura 2</b> – Estrutura química geral dos polissiloxanos .....	20
<b>Figura 3</b> – Mecanismo de termo-despolimerização de polissiloxanos.....	21
<b>Figura 4</b> – Reação genérica de policondensação de polissiloxanos. ....	22
<b>Figura 5</b> – Mecanismos de Chalk-Harrod e Chalk-Harrod modificado propostos para a reação de hidrossililação.....	23
<b>Figura 6</b> – Mecanismos de reação radicalar ativada por peróxido. ....	23
<b>Figura 7</b> – Etapas de conversão térmica de polímeros precursores a cerâmicas SiCO. ....	28
<b>Figura 8</b> – Estrutura molecular do TBHQ e BHA. ....	31
<b>Figura 9</b> - Esquema representativo das etapas de confecção dos eletrodos de pasta contendo os materiais cerâmicas e Nujol.....	41
<b>Figura 10</b> – Fotos dos polímeros precursores P1, P2 e P3 após o processo de pós-cura. ....	44
<b>Figura 11</b> – Representação esquemática da estrutura proposta da rede polimérica P1, obtida por reação de policondensação entre PDMF-OH e BPA.....	45
<b>Figura 12</b> – Representação esquemática da estrutura proposta da rede polimérica P2, obtida por reação radicalar entre as cadeias de D <sub>4</sub> Vi. ....	46
<b>Figura 13</b> – Estrutura proposta da rede polimérica P3, obtido por meio da reação de hidrossililação entre PMS e DVB.....	47
<b>Figura 14</b> – Espectros de ATR-FTIR obtidos para a silicona PDMF-OH, o reticulante BPA e o polímero P1.....	49
<b>Figura 15</b> – Espectros de ATR-FTIR obtidos para a silicona D <sub>4</sub> Vi, e o polímero P2.....	50
<b>Figura 16</b> – Espectros de ATR-FTIR obtidos para a silicona PMHS, o reticulante DVB e o polímero P3.....	51
<b>Figura 17</b> – Curvas de TG (a) e DTG (b) obtidas para os polímeros P1, P2 e P3, e suas respectivas massas residuais a 900 °C. ....	52
<b>Figura 18</b> – Fotos das cerâmicas de SiCO obtidas por meio de pirólise controlada a 1000 e 1500 °C a partir dos polímeros precursores P1, P2 e P3.....	54
<b>Figura 19</b> – Espectros de ATR-FTIR para os materiais cerâmicos C1_1000, C2_1000 e C3_1000 (a) e C1_1500, C2_1500 e C3_1500 (b).....	55
<b>Figura 20</b> – Difractogramas de raios X obtidos para os materiais cerâmicos C1_1000,	

C2_1000 e C3_1000. ....	57
<b>Figura 21</b> – Espectros Raman das cerâmicas C1, C2 e C3 obtidas a 1000 °C (a) e 1500 °C (b). ....	62
<b>Figura 22</b> – Deconvolução das bandas T, D, G e D” dos espectros Raman para os materiais cerâmicos C1, C2 e C3 obtidos a 1000 °C. ....	64
<b>Figura 23</b> – Deconvolução das bandas T, D, G e D” dos espectros Raman para os materiais cerâmicos C1, C2 e C3 obtidos a 1500 °C. ....	64
<b>Figura 24</b> - Imagens de MEV dos polímeros precursores P1, P2 e P3 e dos materiais cerâmicos obtidos a 1000 °C e 1500 °C. ....	67
<b>Figura 25</b> – Reação de oxidação para BHA e TBHQ. ....	69
<b>Figura 26</b> – Voltamogramas cíclicos para a identificação dos antioxidantes TBHQ e BHA, dos eletrodos de pasta produzidos a partir das cerâmicas C1, C2 e C3, em eletrólito suporte tampão BR (pH 2, 0,1 mol L <sup>-1</sup> ) e velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	69
<b>Figura 27</b> - Perfis de queda de água na superfície dos materiais C1_1500, C2_1500 e C3_1500 preparados na proporção de 80:20% <sub>m/m</sub> (cerâmica:Nujol®), compactados em um eletrodo de cavidade seguido de polimento com superfície plana de papel e lavagem com água ultrapura. ....	71
<b>Figura 28</b> – Voltamogramas obtidos com o eletrodo C3_1500 de TBHQ e BHA (a) em eletrólitos com pH variando de 2 a 7, em solução tampão BR, 0,1 mol L <sup>-1</sup> . O Gráfico (b) apresenta os valores de corrente de pico anódico obtidos para cada analito nos diferentes valores de pH. ....	73
<b>Figura 29</b> - Influência do pH nos potenciais de picos anódicos dos analitos TBHQ e BHA utilizando o eletrodo C3_1500. ....	74
<b>Figura 30</b> – Voltamogramas obtidos com o eletrodo C3_1500 de TBHQ e BHA (a) em eletrólitos de solução tampão BR, KCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com concentração 0,1 mol L <sup>-1</sup> e pH 2. O Gráfico (b) apresenta os valores de corrente obtidos para cada analito nos diferentes eletrólitos. ....	75
<b>Figura 31</b> – Voltamogramas obtidos com o eletrodo C3_1500 de TBHQ e BHA (a) em eletrólito de solução BR-Buffer, nas concentrações 0,01, 0,05, 0,1, 0,3 e 0,5 mol L <sup>-1</sup> e pH 2. O Gráfico apresenta os valores de corrente obtidos para cada analito nos diferentes eletrólitos. ....	76
<b>Figura 32</b> – Voltamogramas cíclicos de TBHQ e BHA 0,1x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> , obtidos com os eletrodos da cerâmica C3_1500 e eletrodo comercial CV em eletrólito suporte BR (pH	

2, 0,3 mol L <sup>-1</sup> ) e velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> .....	77
<b>Figura 33</b> – Voltamogramas cíclicos de BHA e TBHQ para o estudo da influência da concentração dos antioxidantes, empregando o eletrodo de pasta de cerâmica C3_1500. Condições: eletrólito suporte BR-Buffer pH 2 0,3 mol L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> .....	78
<b>Figura 34</b> - Voltamogramas cíclicos de K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 1,0x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> nas diferentes velocidades de varredura, em eletrólito tampão BR, 0,3 mol L <sup>-1</sup> , pH 2 (a), para o material C3_1500 e a relação linear da corrente de I <sub>pa</sub> e I <sub>pc</sub> vs v <sup>1/2</sup> (b).....	80
<b>Figura 35</b> – Sobreposição dos voltamogramas cíclicos de TBHQ (a) e BHA (b) 1,0x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> nas diferentes velocidades de varredura, em eletrólito tampão BR, 0,3 mol L <sup>-1</sup> , pH 2, para o material C3_1500 e a relação linear do log I vs log v de TBHQ (c) e BHA (d).....	82
<b>Figura 36</b> – Relação linear entre potencial de corrente de pico (E <sub>p</sub> ) versus o logaritmo da velocidade de varredura (log v) para os analitos TBHQ (a) e BHA (c) 1,0x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> em eletrólito tampão BR, 0,3 mol L <sup>-1</sup> , pH 2, para o eletrodo do material C3_1500. ....	83

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Códigos dos polímeros precursores e respectivas cerâmicas obtidas em 1000 e 1500 °C. ....	37
<b>Tabela 2</b> – Porcentagens de fase cristalina SiC, fase amorfa e tamanho médio de cristalito $\beta$ -SiC para os materiais C1_1500, C2_1500 e C3_1500 calculado por meio da Equação de Scherrer, utilizando a integral do pico 35,5° ( $2\theta$ ) e o valor de constante k igual a 1,0. ....	58
<b>Tabela 3</b> – Porcentagem em massa e número de mols de silício, carbono, oxigênio e hidrogênio para os polímeros precursores e materiais cerâmicos obtidos a 1000 e 1500 °C, além da porcentagem e número de mols de C <sub>livre</sub> presentes nas cerâmicas. ....	60
<b>Tabela 4</b> – Fórmulas empíricas obtidas para os materiais cerâmicos e polímeros precursores e as fórmulas estequiométricas, obtidas apenas para as cerâmicas a 1000 e 1500 °C. ....	60
<b>Tabela 5</b> – Valores das posições das bandas D, G e 2D, largura a meia altura das respectivas bandas ( $W_D$ , $W_G$ e $W_{2D}$ ), razão $I_D/I_G$ e $I_{2D}/I_G$ e tamanho médio dos clusters de carbono ( $L_a$ ) para os materiais cerâmicos C1, C2 e C3 obtidos a 1000 e 1500 °C. ....	65
<b>Tabela 6</b> – Valores de correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e potenciais de oxidação ( $E_{pa}$ ) do TBHQ e BHA obtidos com o eletrodo produzido com a cerâmica C3_1500, além dos valores obtidos para CV, nas condições ideais de análise. ....	77
<b>Tabela 7</b> – Valores de correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e potenciais de oxidação ( $E_{pa}$ ) do TBHQ e BHA obtidos com os eletrodos produzidos com C3_1500 para ambos os estudos de concentração, além do valor de significância do teste t para uma amostra. ....	79
<b>Tabela 8</b> – Valores de coeficiente de transferência de carga anódico e catódico ( $\alpha$ ) e velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ) obtidos para os eletrodos de C3_1500 e CV, utilizando os analitos TBHQ e BHA. ....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PDC	Polymer derived ceramics
C <sub>livre</sub>	Carbono livre
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
BHA	Butil-hidroxianisol
PDMF-OH	Poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) com terminações -OH
PMHS	Poli(metilhidrossiloxano)
D <sub>4</sub> Vi	1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano
BPA	Bisfenol A
DVB	Divinilbenzeno
DDSn	Dibutildiacetato de estanho
Pt(0)	1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina (0)
PDCM	Peróxido de dicumila [peróxido de bis(1-metil-1-feniletil)]
P1	Polímero sintetizado com PDMF-OH + BPA + DDSn
P2	Polímero sintetizado com D <sub>4</sub> Vi + PDCM
P3	Polímero sintetizado com PMS + DVB + Pt(0)
C1_1000	Cerâmica obtida a 1000 °C a partir do P1
C2_1000	Cerâmica obtida a 1000 °C a partir do P2
C3_1000	Cerâmica obtida a 1000 °C a partir do P3
C1_1500	Cerâmica obtida a 1500 °C a partir do P1
C2_1500	Cerâmica obtida a 1500 °C a partir do P2
C3_1500	Cerâmica obtida a 1500 °C a partir do P3
ATR-FTIR	Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada
DRX	Difratometria de Raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TGA	Análise termogravimétrica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>17</b>
2.1	CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO E PROCESSO DE OBTENÇÃO	17
2.2	POLÍMEROS PRECURSORES	19
2.2.1	<i>Polissiloxanos como precursores de cerâmicas de oxidocarbeto de silício</i>	20
2.3	POLÍMEROS HÍBRIDOS	24
2.4	INFLUÊNCIA DO POLÍMERO PRECURSOR NA COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DA MATRIZ CERÂMICA	25
2.5	CONVERSÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS PRECURSORES A CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO	27
2.6	CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS NA DETECÇÃO DE TERC-BUTIL-HIDROQUINONA (TBHQ) E BUTIL-HIDROXIANISOL (BHA)	29
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>32</b>
3.1	OBJETIVOS GERAIS	32
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>34</b>
4.1	REAGENTES DE PARTIDA	34
4.2	SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES	34
4.2.1	<i>Sistema 1</i>	35
4.2.2	<i>Sistema 2</i>	35
4.2.3	<i>Sistema 3</i>	35
4.3	OBTENÇÃO DAS MATRIZES CERÂMICAS DE SiCO	36
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PRECURSORES E MATRIZES CERÂMICAS DE SiCO	37
4.4.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	37
4.4.2	<i>Espectroscopia vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR)</i>	37
4.4.3	<i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	38
4.4.4	<i>Análise Elementar</i>	39
4.4.5	<i>Espectroscopia Raman</i>	40
4.4.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	41

4.5	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	41
4.5.1	<i>Eletrodos de Trabalho</i> .....	41
4.5.2	<i>Medidas Voltamétricas</i> .....	42
4.6	ÂNGULO DE CONTATO ESTÁTICO .....	42
4.7	TITULAÇÃO DE BOEHM.....	43
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
5.1	POLÍMEROS PRECURSORES P1, P2 E P3 .....	44
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PRECURSORES P1, P2 E P3.....	48
5.2.1	<i>Espectroscopia vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR)</i> .....	48
5.2.2	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	51
5.3	CERÂMICAS DE SiCO OBTIDAS A PARTIR DOS POLÍMEROS PRECURSORES P1, P2 E P3	53
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS DE SiCO C1, C2 E C3 .....	54
5.4.1	<i>Espectroscopia vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR)</i> .....	54
5.4.2	<i>Difratometria de Raios X (DRX)</i> .....	56
5.4.3	<i>Análise Elementar</i> .....	59
5.4.4	<i>Espectroscopia de Espalhamento Raman</i> .....	61
5.4.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	66
5.5	AVALIAÇÃO DE CERÂMICAS SiCO COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS PARA DETECÇÃO DE ANTIOXIDANTES TBHQ E BHA.....	68
5.5.1	<i>Ângulo de contato dos eletrodos de cerâmica e determinação de sítios ácidos em sua composição</i> .....	70
5.6	ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE UTILIZADAS NA VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	72
5.6.1	<i>Estudo do pH do eletrólito</i> .....	72
5.6.2	<i>Estudo do eletrólito</i> .....	74
5.6.3	<i>Estudo da concentração do eletrólito</i> .....	75
5.7	AVALIAÇÃO DE CERÂMICAS SiCO COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS PARA DETECÇÃO DE ANTIOXIDANTES TBHQ E BHA APÓS O ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE .....	76
5.8	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS SOBRE A EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO DOS PICOS DE OXIDAÇÃO .....	77
5.9	DETERMINAÇÃO DA ÁREA ELETROATIVA E PARÂMETROS CINÉTICOS .....	79

5.9.1	Área eletroativa ( $A_e$ ).....	80
5.9.2	Parâmetros cinéticos.....	81
5.10	CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA NO DESEMPENHO VOLTAMÉTRICO DOS ELETRODOS BASEADOS EM SICO .....	85
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>87</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>88</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com a crescente busca por inovações no âmbito tecnológico e científico, existe a necessidade de estudos e pesquisas em novos materiais com diferentes propriedades químicas e físicas, que permitem seu uso em diversas áreas, como é o caso das cerâmicas derivadas de polímeros (do inglês polymer derived ceramics ou PDCs), as quais se destacam as cerâmicas de oxicarbeto de silício (SiCO) (DIBANDJO *et al.*, 2012; WANG, *et al.*, 2009).

Esses materiais são muito promissores devido as suas diversas possibilidades de aplicações, dentre as quais pode-se destacar seu uso em baterias de íon-lítio, partes automotivas como sistemas de freio, dispositivos de uso médico, fibras de alta resistência, obtenção de monólitos, cerâmicas porosas para isolamento térmico, dentre outras (KASPAR; GRACZYK-ZAJAC; RIEDEL, 2013; LI, *et al.*, 2018; MAZO; TAMAYO; RUBIO, 2016; WANG; GONG; FAN, 2011; WEINBERGER *et al.*, 2010; ZHUO *et al.*, 2005). Essas aplicações são possíveis devido a suas excelentes propriedades térmicas, químicas e mecânicas, tais como resistência a oxidação, condutividade elétrica, resistência a altas temperaturas, baixa densidade e alta dureza permitindo que esses materiais sejam utilizados com as mais diversas finalidades (KASPAR *et al.*, 2016; NARISAWA, 2010; SHOPOVA-GOSPODINOVA *et al.*, 2011).

Um dos principais métodos de obtenção das cerâmicas de oxicarbeto de silício é a conversão térmica de polímeros precursores. Esse método consiste inicialmente na síntese de polímeros, que são submetidos a pirólise controlada em atmosfera inerte (CAMPOSTRINIR *et al.*, 1996). Existem diversas rotas sintéticas e reagentes de partida que podem ser utilizados para a obtenção de precursores, que permitem o controle de suas estruturas, composição e arquitetura molecular, o que pode influenciar diretamente na composição da cerâmica final, e assim alterar suas propriedades (MERA *et al.*, 2013).

As cerâmicas de SiCO consistem basicamente em uma matriz cerâmica com uma microestrutura de  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) e uma fase de carbono residual ( $\text{C}_{\text{livre}}$ ), que é produzida pela degradação incompleta de grupos orgânicos presentes no precursor. Essa fase de  $\text{C}_{\text{livre}}$  é formada por domínios  $\text{Csp}^2$  e  $\text{Csp}^3$ , fases condutoras da matriz, que por meio da reação de carborredução ( $\text{SiO}_{2(s)} + 3\text{C}_{(s)} \rightarrow \text{SiC}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)}$ ), contribui para formação de SiC, fase semicondutora da matriz cerâmica (GODOY *et al.*, 2016; PEREIRA *et al.*, 2015).

Alguns estudos apontam que a fase de carbono livre é diretamente influenciada pela quantidade de carbono nos precursores iniciais, como por exemplo, cadeias ricas em insaturações e aromáticos possivelmente originam matrizes cerâmicas com maiores teores de  $C_{livre}$  (FUKUI *et al.*, 2010; WANG, *et al.*, 2016). Por esses motivos, rotas sintéticas e seleção da composição estrutural dos materiais utilizados durante o processo de obtenção, são de grande importância para que a cerâmica SiCO apresente as propriedades desejáveis para a finalidade destinada (BAI *et al.*, 2011; NYCZYK-MALINOWSKA *et al.*, 2014).

O fato de possuir fases condutoras e semicondutoras faz com que esses materiais sejam explorados para finalidades eletroquímicas. A aplicação mais comum em baterias de íon-Lítio, já que a fase de  $C_{livre}$  das estruturas cerâmicas consegue acomodar grandes quantidades de  $Li^+$  sem mudanças significativas em seu volume (DAVID *et al.*, 2016). Diversos trabalhos na literatura reportam o uso de cerâmicas de SiCO em baterias, explorando a temperatura de pirólise (KASPAR; GRACZYK-ZAJAC; RIEDEL, 2013), enriquecimento do material com grafeno (DAVID *et al.*, 2016) e nanotubos de carbono (BHANDAVAT; SINGH, 2013), dentre outros.

Além disso, também existem trabalhos que apresentam o uso desses materiais como supercapacitores, nos quais a estrutura funcional das cerâmicas ( $SiC_xO_{4-x}$ ) melhoram sua performance eletroquímica, satisfazendo os requisitos como eletrodos para supercapacitores com base no efeito sinérgico decorrente da capacitância de dupla camada e características pseudocapacitivas (KIM; KIM, 2014; TOLOSA *et al.*, 2016).

Cerâmicas de SiCO e compósitos cerâmicos contendo carvão ativado já demonstraram boa resposta eletroquímica para acetaminofeno. Nesse trabalho, o melhor resultado de oxidação do analito foi obtido com o eletrodo com a maior formação de nanotubos de carbono na matriz cerâmica, levando em consideração a adição de carvão ativado e proporções dos reagentes de partida (GODOY *et al.*, 2016).

Embora o efeito da fase de carbono adicional aos precursores de Si na resposta eletroquímica de cerâmicas à base de SiCO tenha sido descrito, um estudo comparativo envolvendo diferentes arquiteturas de polímeros no desenvolvimento de fases para esse fim ainda não foi explorado. Nesse sentido, a fase  $C_{livre}$  produzida exclusivamente em matrizes de SiCO a partir da degradação de precursores poliméricos sem aditivos combinada com sua influência no

desenvolvimento de SiC via reação de carborredução é uma abordagem promissora para a fabricação de cerâmicas derivadas de polímeros de Si com potencialidades para serem empregado como material eletródico para detecção de compostos antioxidantes fenólicos sintéticos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO E PROCESSO DE OBTENÇÃO

As PDCs começaram a ser estudadas na década de 1960, quando Chantrell e Popper (1965) produziram cerâmicas não-oxidas de SiCN utilizando polímeros precursores inorgânicos. Alguns anos depois, Verbeek e colaboradores (1974) descreveram pela primeira vez a conversão de polímeros a cerâmicas, utilizando polissilazanos, polissiloxanos e policarbossilanos. Um ano depois, Yajima e colaboradores (1975) sintetizaram cerâmicas de SiC por meio da termólise de policarbossilanos.

Com o passar dos anos, novas classes de PDCs começaram a ser estudadas e exploradas, e as que se sobressaem devido à alta resistência a oxidação e deformação, especialmente em altas temperaturas, são as baseadas nos sistemas SiCN, SiAlCN, SiBCN, SiCNO, dentre outras (COLOMBO *et al.*, 2010). Além dessas, também se destaca a classe de cerâmicas de oxidocarbeto de silício (SiCO) que será abordada ao longo desse trabalho.

As cerâmicas de oxidocarbeto de silício são estruturas químicas constituídas principalmente por arranjos aleatórios de sítios de silício tetracoordenados a átomos de oxigênio e carbono, que pode ser descrita de forma geral como  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ , na qual  $0 \leq x \leq 4$ . Os sítios tetraédricos de silício podem ocorrer em diferentes ambientes químicos como  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{CSiO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{SiO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{SiO}$  e  $\text{C}_4\text{Si}$ , que são denominados respectivamente como unidades Q, T, D, M e C (PANTANO; SINGH; ZHANG, 1999).

A ocorrência dos sítios tetraédricos pode variar de acordo com o precursor utilizado para o processo de obtenção, como por exemplo géis derivados de alcoxissilanos são ricos em unidades D, T e Q, já as derivadas de siliconas policíclicas, é possível observar a ocorrência de todos os sítios de silício (SCHIAVON *et al.*, 2015).

Além dos arranjos citados anteriormente, a matriz cerâmica também apresenta uma fase de carbono livre, que é responsável pela coloração preta desses materiais, que os tornam conhecidos também por “*blackglass*” (do inglês, vidro preto). Alguns estudos indicam que essa fase é formada majoritariamente por átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  e  $sp^2$ , responsável pela característica semicondutora do

material (SCHIAVON *et al.*, 2015; STABLER *et al.*, 2018a).

Sabe-se que a fase de carbono livre depende diretamente da composição do precursor utilizado, mais especificamente pelos grupos laterais orgânicos nos materiais de partida, que serão discutidos nas sessões seguintes. O que ainda não é bem estabelecido na literatura é a evolução dos domínios de  $C_{livre}$  nas matrizes cerâmicas. Existem estudos que apontam a formação de “clusters” de carbono, originados pela difusão de compostos orgânicos voláteis durante a etapa de mineralização, além da formação de segmentos de grafeno e carbono turbostrático, esse último definido pela estrutura de empilhamento de camadas de grafeno com espaçamento regular, com diferentes graus de ordens de empilhamentos (LI *et al.*, 2007).

Atualmente, o método mais comum de obtenção de PDCs, mais especificamente, cerâmicas de oxycarbeto de silício, consiste na síntese de um polímero precursor a partir de monômeros ou oligômeros, que são submetidos ao processo de cura em uma faixa de temperatura de 150 a 250 °C. Os materiais obtidos são altamente reticulados, que posteriormente passam para a etapa de pirólise, podendo esta ser em atmosfera inerte ou reativa entre 400 a 1600 °C. essa faixa de temperatura compreende a transição orgânica/inorgânica entre 400 a 800 °C e a etapa de cristalização entre 1300 a 1600 °C, na qual ocorrem as reações de separação de fases e carborredução (SCHIAVON *et al.*, 2015).

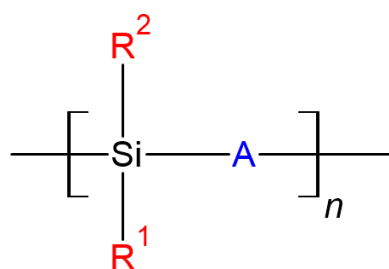
Esse processo de obtenção possui diversas vantagens quando comparados com os métodos de obtenção convencionais, tais como possibilidade de controle do formato, da estrutura e composição química do material, por meio da escolha dos reagentes de partida na síntese do precursor, além da alta pureza e homogeneidade da cerâmica e temperaturas relativamente mais baixas são utilizadas na pirólise ( $\leq 1500$  °C) quando comparadas ao processo de sinterização (1600 a 2000 °C) (SHOPOVA-GOSPODINOVA *et al.*, 2011). A pirólise de precursores poliméricos também apresenta algumas desvantagens, tais como originar materiais que podem ser um pouco quebradiço e formar poros derivados da contração volumétrica, consequência do aumento da massa específica durante a conversão do polímero a cerâmica, o que pode interferir em suas aplicações, especialmente quando utilizadas como eletrodos e baterias com alta densidade de energia (FUKUI *et al.*, 2010). Apesar disso, as vantagens que esse processo apresenta, se sobressaem as suas desvantagens (GREIL, 2000).

## 2.2 POLÍMEROS PRECURSORES

Existem diversos tipos de polímeros precursores que podem ser utilizados na obtenção de cerâmicas de SiCO. Dentre eles, destacam-se os organossilanos, sua estrutura química geral é apresentada na Figura 1. A variação do grupo A na estrutura geral por Si, O, NH, N=C=N ou CH<sub>2</sub>, leva a obtenção de diferentes classes de organossilanos. Os grupos R também podem variar entre grupos orgânicos vinil, metil, fenil, dentre outros, e podem ser escolhidos de acordo com a necessidade de composição da estrutura final, levando em consideração as aplicações que o material será destinado (COLOMBO *et al.*, 2010).

O uso de materiais com as ligações Si-A são muito adequados para a obtenção de cerâmicas de SiCO, tendo em vista sua alta estabilidade mecânica e grande resistência à altas temperaturas, além de apresentar possibilidades de obtenção de cerâmicas porosas, ampliando ainda mais as áreas de aplicações (TOURY; BABONNEAU, 2005).

**Figura 1** - Estrutura química geral dos poli(organossilanos).



R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> = grupos orgânicos (vinil, fenil, metil, etc.)

A = Si, O, NH, N=C=N ou CH<sub>2</sub>

**Fonte:** A própria autora adaptado de (COLOMBO *et al.*, 2010).

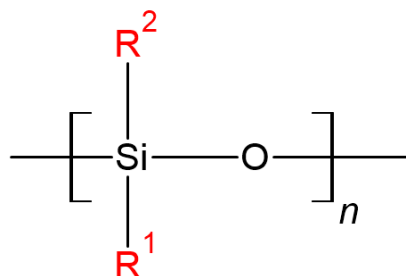
Dentre as principais classes de organossilanos utilizados na síntese de PDCs os mais comuns são os poli(organossilanos) que são compostos por ligações Si-Si na cadeia principal com grupos orgânicos ligados a átomos de Si. Possuem propriedades de fotocondutores, luminescência e alta estabilidade térmica, e por isso são aplicados em materiais funcionais. Os poli(organocarbossilanos) que possuem fórmula geral [(Si-C-Si)<sub>x</sub>-R]<sub>n</sub>, mas podem possuir uma estrutura complexa de ligações Si-C e Si-Si, são mais utilizados para a obtenção de β-SiC, com diferentes

rendimentos cerâmicos, dependendo de sua cadeia, e sua maior aplicação é na produção de fibras cerâmicas. Os poli(organoossilazanos) possuem estrutura de grupos N-H ligados a uma cadeia principal contendo Si e são utilizados para a produção de cerâmicas de carbonitreto de silício (SiCN), com aplicações que exigem alta resistência à temperaturas elevadas (FU; ZHU; ZHU, 2019).

### 2.2.1 Polissiloxanos como precursores de cerâmicas de oxidocarbeto de silício

Além dos exemplos citados acima, o que será destacado ao longo do trabalho são os polissiloxanos. Os polissiloxanos são polímeros híbridos, comumente chamados de siliconas, constituídos de uma cadeia principal contendo ligações Si-O-Si, e grupos laterais orgânicos (vinil, fenil e metil), assim como hidrogênio (HARSHE; BALAN; RIEDEL, 2004). A Figura 2 apresenta a estrutura química geral dos polissiloxanos.

**Figura 2** – Estrutura química geral dos polissiloxanos



$\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  = grupos orgânicos (vinil, fenil, metil, etc.) ou H

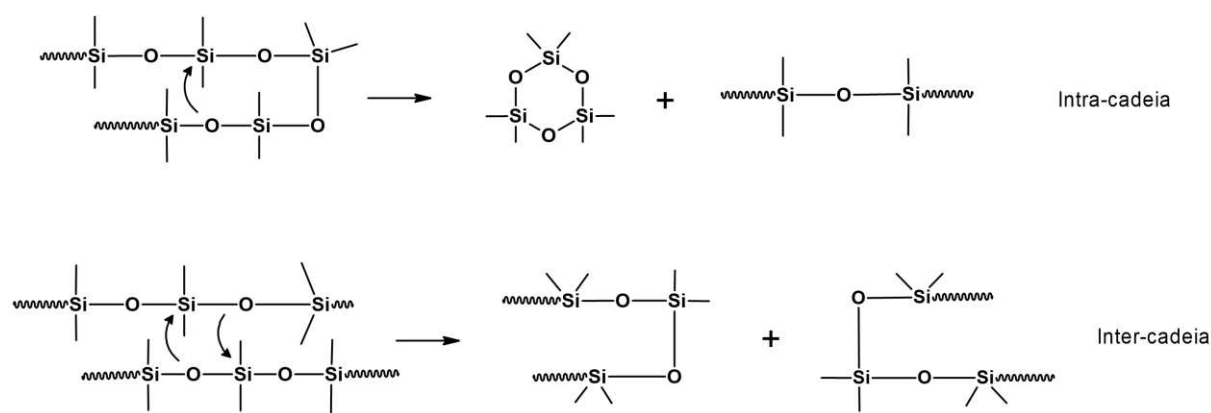
Fonte: A própria autora.

Os polissiloxanos são superiores em resistência térmica e química quando comparados a polímeros orgânicos, e seu uso na produção de cerâmicas apresenta diversos benefícios, tais como fácil armazenamento, maior rendimento cerâmico, excelente resistência mecânica e ao choque térmico, boa estabilidade termoquímica e resistência a fluidez (KUMAR; KIM, 2010).

Enquanto polímeros orgânicos mais comumente comercializados apresentam estabilidade térmica entre 150 e 200 °C, os polissiloxanos são estáveis entre 350 e 400°C, característica atribuída a diferença entre as energias de ligação de C-O, C-C e C-Si de 351,5, 347,7 e 290,0 kJ mol<sup>-1</sup> respectivamente, que são menores

quando comparada a Si-O de  $369,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Além disso, a maioria dos polissiloxanos são fluídos em temperatura ambiente, dessa maneira, para que se tornem adequados como precursores de SiCO e a fim de se obter maiores rendimentos cerâmicos, se faz necessário que os polissiloxanos sejam submetidos a reações de reticulação, para se obter uma estrutura mais densamente reticulada, prevenindo o rearranjo de ligações intra e intercadeias (Figura 3), durante o processo de pirólise (NARISAWA, 2010; SCHIAVON *et al.*, 2015).

**Figura 3** – Mecanismo de termo-despolimerização de polissiloxanos.



**Fonte:** A própria autora adaptado de (SCHIAVON *et al.*, 2015).

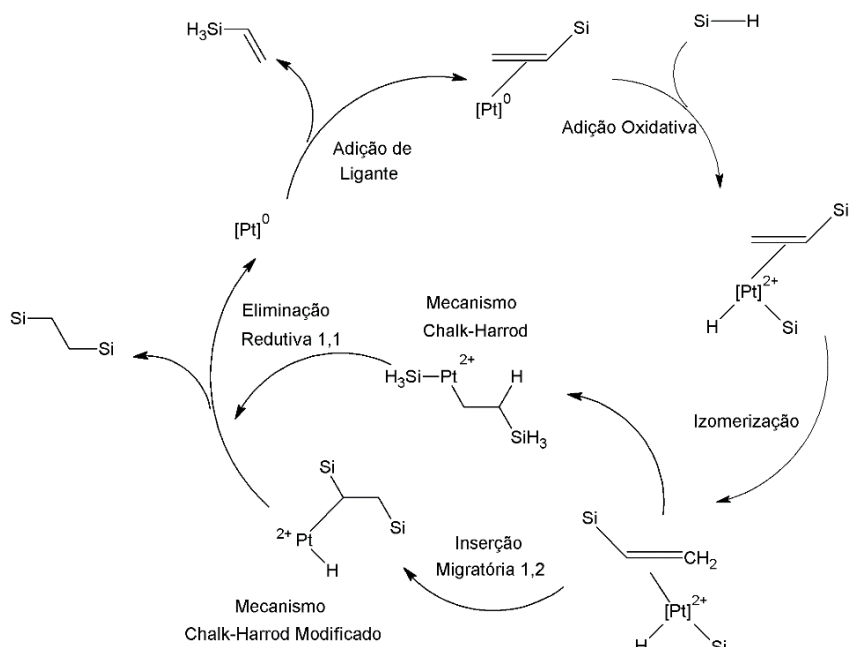
As principais reações de reticulação de polissiloxanos são a hidrossililação, a cura induzida por peróxidos, também conhecida como reação radicalar, e hidrólise e/ou policondensação. Os primeiros estudos envolvendo a policondensação de polissiloxanos foram realizados por Rubinsztajn e Cella (2005), e consistem na reação entre ligações Si-OH ou R-OH, dando origem a ligações Si-O-Si ou Si-O-R, com eliminação de moléculas de água ou álcool. A Figura 4 apresenta uma reação de policondensação genérica de polissiloxanos.

A policondensação apresenta vantagens como por exemplo possuir água como subproduto que pode ser facilmente removido, além de possibilitar a formação de diversos polímeros com estruturas bem definidas. Sua maior desvantagem é a utilização de complexos de metal de transição como catalisadores, que pode dificultar o processo de síntese, pois pode exigir grandes quantidades para que a reação ocorra (RUBINSZTAJN; CELLA, 2005).



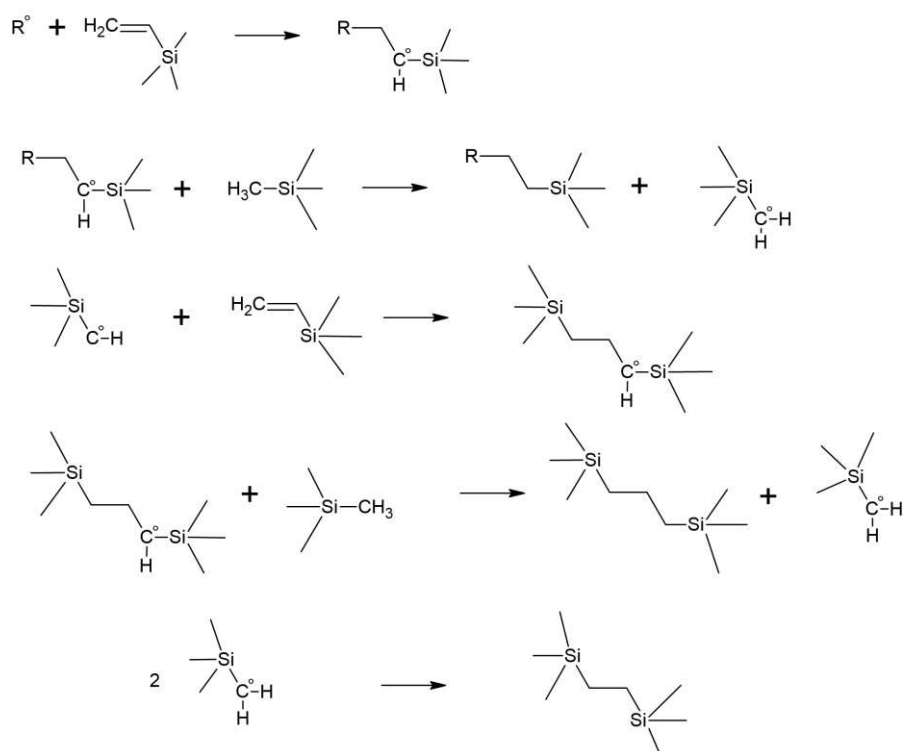
adicionando uma nova subunidade que propaga a cadeia (BRUICE, 2006).

**Figura 5** – Mecanismos de Chalk-Harrod e Chalk-Harrod modificado propostos para a reação de hidrossililação.



Fonte: A própria autora (adaptado de SAKAKI; MIZOE; SUGIMOTO, 1998).

**Figura 6** – Mecanismos de reação radicalar ativada por peróxido.



Fonte: A própria autora (adaptado de COLAS; CURTIS, 2005).

Existem dois tipos de grupos de peróxidos utilizados em reações radicalares, o primeiro contém os peróxidos de aplicações gerais, que possuem baixa temperatura de decomposição e fornecem rápido processo de cura, utilizando polímeros com grupos metil ou vinil. No segundo grupo, os peróxidos são designados como específicos para grupos vinílicos por ativarem a cura primeiramente por grupos vinil, no qual se destaca o peróxido de dicumila, que é amplamente utilizado na síntese de polímeros precursores (CLASS; GRASSO, 1993).

Uma das principais características das reações citadas acima é que elas permitem a incorporação de carbono covalente na rede polimérica por meio de pontes de carbossilanos (Si-C<sub>x</sub>-Si). Essas pontes permitem o melhor controle da quantidade de carbono sem que a densidade de reticulação das redes de polissiloxanos diminuam, e durante o processo de pirólise contribuem para a formação de maiores quantidades de sítios de SiC<sub>4</sub> no produto final (SOUSA *et al.*, 2013). Além disso, essas reações também permitem o uso de compostos orgânicos como reticulantes, para a obtenção de polímeros híbridos, que serão abordados na sessão seguinte.

### 2.3 POLÍMEROS HÍBRIDOS

Os polímeros híbridos são característicos por possuírem cadeia principal inorgânica, com grupos laterais orgânicos. Esses materiais são muito atrativos devido a incorporação de propriedades tanto orgânicas, como inorgânicas ao precursor (NAGA *et al.*, 2006).

Esses materiais apresentam diversas vantagens na obtenção de cerâmicas de SiCO, dentre elas, uma das mais importantes é a possibilidade de obtenção de teores controlados da fase dispersa de carbono livre, composta por domínios de Csp<sup>3</sup> e Csp<sup>2</sup>. Essa fase é formada pela degradação incompleta de grupos orgânicos, presentes na estrutura inicial do polímero, que além de auxiliar na formação dessa fase, também é responsável pelo crescimento das nanoestruturas cristalinas das cerâmicas (PEREIRA, *et al.*, 2016).

Além disso, a fase de C<sub>livre</sub> é de grande importância para a cristalização mais efetiva das cerâmicas, já que é consumida durante a reação de carborredução ( $SiO_{2(s)} + 3C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)} + 2CO_{(g)}$ ), que será detalhada na próxima sessão, para a redução da sílica em temperaturas mais altas (PAN *et al.*, 2012). Por

ser formada pela degradação incompleta de grupos orgânicos, quanto maior o número de ligações C-C, especialmente insaturadas, a fase de carbono residual é formada em maior proporção (YAMAMOTO *et al.*, 2015). Portanto, quando há necessidade de gerar maiores quantidades de  $C_{livre}$ , são utilizados reagentes compostos por insaturações, como grupos vinílicos, e ainda maiores quando são utilizados compostos fenólicos (FUKUI *et al.*, 2010).

A obtenção desses polímeros é realizada por meio das reações de reticulação abordadas acima, utilizando um organossilano, que reage com moléculas orgânicas utilizadas como reticulante. A estrutura da molécula orgânica deve ser selecionada de acordo com as terminações reativas que se adequem as rotas sintéticas escolhida, além gerar quantidades de carbono livre na matriz de acordo com o desejado, por meio das ligações C-C (GODOY *et al.*, 2016).

#### 2.4 INFLUÊNCIA DO POLÍMERO PRECURSOR NA COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DA MATRIZ CERÂMICA

Como citado anteriormente, a composição do polímero precursor tem influência direta na estrutura química final da cerâmica, que conseqüentemente altera suas propriedades e aplicações (NYCZYK-MALINOWSKA *et al.*, 2014). Estudos encontrados na literatura reportam que tanto a arquitetura molecular do polímero precursor quanto a quantidade de carbono presente em sua estrutura desempenham um papel importante na cerâmica de SiCO, e a combinação dos reagentes adequados com a rota sintética específica, é possível controlar esses parâmetros (WANG; LU, 2019).

O estudo realizado por Stormer *et al.* (2007) avaliou quatro diferentes precursores para a obtenção de SiCN, e pôde concluir que a cerâmica obtida “memoriza” a arquitetura do polímero inicial, e que as propriedades de estabilidade térmicas encontradas no precursor permanecem semelhantes nos materiais cerâmicos, obtidos a 1400 °C.

Sousa *et al.* (2013) sintetizaram dois polímeros com composição semelhantes, porém com arquiteturas distintas, o primeiro sendo uma mistura de Poli(metilhidrossiloxano) (PMHS) e 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano ( $D_4Vi$ ) (CP1) e o segundo uma mistura de  $D_4Vi$  e 1,3,5,7-

tetrametilciclotetrassiloxano (D<sub>4</sub>H) (CP2), os quais foram convertidos termicamente a SiCO em uma faixa de temperatura variando de 1200 a 1600 °C. Os autores verificaram que as cerâmicas obtidas por CP2 apresentaram uma transição orgânica-inorgânica mais rápida que CP1, por possuir uma maior densidade de reticulação, além de que esses materiais apresentaram uma cristalização mais efetiva, confirmada por análises de DRX.

No trabalho desenvolvido por Dibandjo e colaboradores (2010) também foram sintetizados polímeros de arquitetura policíclica e linear que originaram cerâmicas de SiCO pirolisadas a 1400 °C. Para os materiais obtidos com o polímero linear, foi verificado por meio de DRX que a fase de SiO<sub>2</sub> amorfa é estável, enquanto os materiais derivados de polímeros policíclicos apresentaram cristalização da cristobalita. Os autores atribuíram essa diferença aos anéis de siloxano bem definidos do precursor, formando clusters ricos em sílica, que auxiliam na desvitrificação do material.

O estudo conduzido por Kleebe e Blum (2008) avaliou materiais cerâmicos sintetizados a 1000 e 1450 °C, derivados de um polímero precursor obtidos por PMS e adição de 60% de DVB, considerando que os anéis aromáticos presentes nesse reticulante forneceriam uma quantidade maior de carbono livre na matriz cerâmica. Essa fase rica de carbono pôde ser confirmada por meio de ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup>Si, em ambas as temperaturas, entretanto em 1450 °C foi observado rearranjos que levaram a formação de carbono turbostrático, com formação de SiC em suas proximidades.

Hourlier e colaboradores (2017) obtiveram polímeros com arquiteturas e teores de carbono distintas, ambos utilizando o PMHS reticulado com DVB obtendo uma rede tridimensional com alto teor de carbono na estrutura e outro também utilizando PMHS, reagindo com D<sub>4</sub>Vi gerando uma rede cíclica com baixo teor de carbono respectivamente, para a síntese de cerâmicas SiCO a 1500 °C. Os resultados obtidos demonstraram que a rede com alta quantidade de carbono promove a conversão térmica a 1500 °C mais efetivamente, porém esse processo inicia tardiamente quando comparado ao polímero cíclico, tendo em vista o fato de que a matriz tridimensional é mais densa, portanto, mais difícil de promover as quebras necessárias durante o processo.

As informações presentes na literatura, conforme exposto acima, apontam grande influência tanto da arquitetura, quanto da quantidade de carbono na

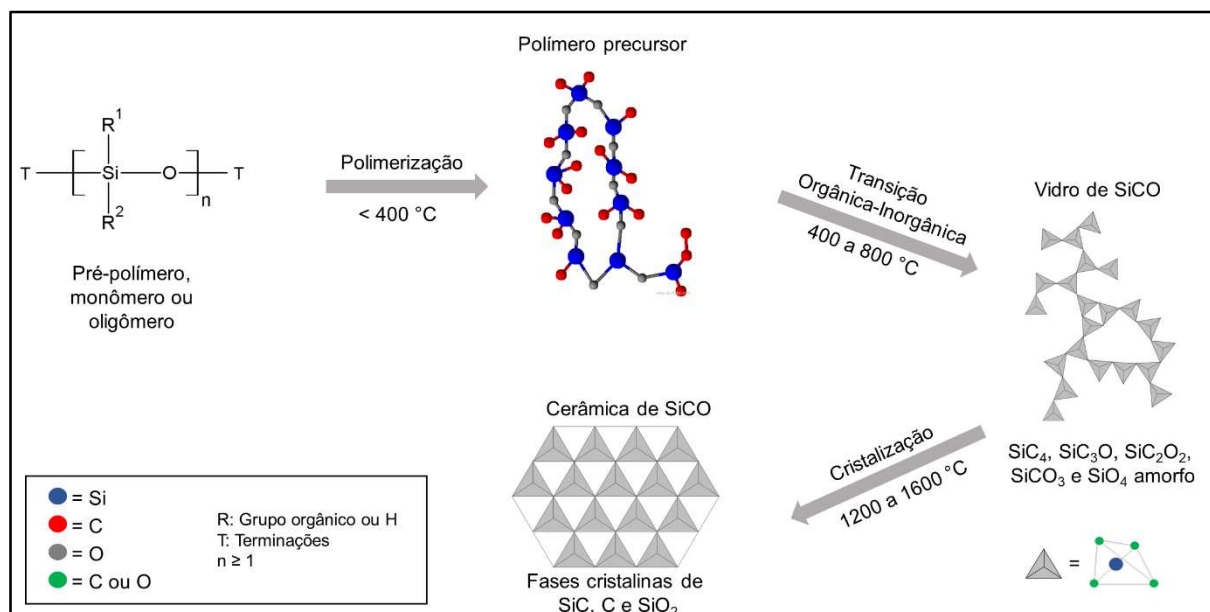
matriz, fornecida pelos grupos orgânicos presentes na silicona de partida e no reticulante, são fatores determinantes para a estrutura da matriz final. Também se faz necessário considerar esses dois fatores em conjunto, para que o produto obtido seja o mais adequado para sua finalidade, já que sua composição pode levar a alterações de suas propriedades e conseqüentemente suas aplicações. Cerâmicas com alto teor de carbono são utilizadas para fins eletroquímicos, por apresentarem maior condutividade elétrica, no caso das cerâmicas porosas suas maiores aplicações são voltadas para processos adsortivos e isolantes térmicos, dentre outras (LI, X. *et al.*, 2019; MAZO *et al.*, 2014).

## 2.5 CONVERSÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS PRECURSORES A CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO

A conversão térmica dos polímeros precursores em cerâmicas de oxycarbeto de silício envolve basicamente três etapas principais, apresentadas na Figura 7. A primeira consiste na síntese de polímeros a partir de monômeros ou oligômeros com o processo de cura em temperaturas geralmente entre 100 e 250 °C, capaz de gerar materiais altamente reticulados. Em seguida, os precursores são submetidos a pirólise controlada em atmosfera inerte ou reativa, que envolve a segunda etapa de transição orgânica/inorgânica, entre 400 e 800 °C e a terceira etapa de cristalização entre 1200 e 1600 °C (SCHIAVON *et al.*, 2015).

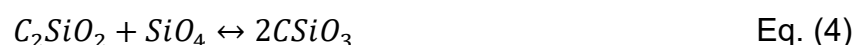
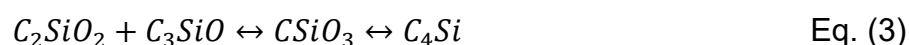
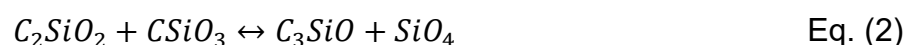
A etapa de transição orgânica/inorgânica consiste basicamente na degradação de grupos voláteis da rede polimérica, usualmente proveniente dos grupos laterais orgânicos da cadeia do precursor. Dessa maneira, a etapa anterior de reticulação é de grande importância, pois minimiza a fragmentação nas etapas seguintes, aumentando o rendimento cerâmico, além de proporcionar materiais infusíveis, que evita seu derretimento durante a pirólise, mantendo a forma dos precursores poliméricos na cerâmica final (IONESCU, 2013).

**Figura 7** – Etapas de conversão térmica de polímeros precursores a cerâmicas SiCO.



Fonte: A própria autora.

Por sua vez, a faixa de temperatura entre 800 e 1000 °C é característica da formação de materiais vítreos/cerâmicos. Nessa etapa uma quantidade significativa de ligações Si-C, Si-O e SiOC é preservada, atribuindo características cerâmicas ao material, apesar dos sítios tetraédricos de silício apresentarem distribuição aleatória, originando propriedades estruturais menos cristalinas, o que faz com que os materiais obtidos nessa etapa sejam comumente conhecidos como vidros. As principais reações que ilustram os rearranjos dos sítios de silício nessa etapa são demonstradas (Equações 1 a 5) (SCHIAVON *et al.*, 2015; STABLER *et al.*, 2018b).

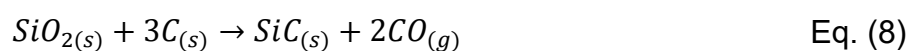
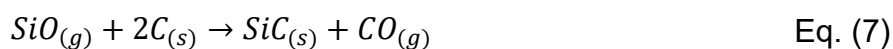


Com o aumento da temperatura, as fases termodinamicamente estáveis começam a cristalizar, e esse processo ocorre em duas etapas. A primeira delas, a separação de fases, considerando que a sílica é mais propensa a cristalizar em cristobalita perto de 1200 °C, SiCO permanece amorfo até 1250 °C e próximo de

1300 °C o SiCO começa a separação em fases de sílica, carbeto de silício e a fase de carbono (SAHA; RAJ, 2007). A reação descrita é ilustrada na Equação 5:



Em temperaturas mais altas ( $\geq 1200$  °C), as reações de carborredução são favorecidas, nas quais ocorre a redução da sílica, por meio do carbono livre presente na estrutura do material, provenientes da separação de fases ou do processo de degradação de grupos orgânicos, para a formação do carbeto de silício. Nessa etapa ocorre a cristalização de SiCO a  $\beta$ -SiC, e também pode ocorrer a reação da fase de sílica com o  $C_{(s)}$  (Eq. 6) e levar a volatilização de SiO e CO, ocasionando na perda de massa do material final (IASTRENSKI *et al.*, 2019; SAHA; RAJ, 2007). As reações referentes ao processo de carborredução são apresentadas nas Equações parciais 6 e 7 e a Equação global 8:



As etapas citadas são uma combinação de processos que ocorrem durante a transformação da matriz cerâmica, podendo haver predominância de alguma reação em relação a outra, como por exemplo, pirólises em temperaturas até 1350 °C podem não apresentar cristalização efetiva do  $\beta$ -SiC, tendo em vista que essas reações são favorecidas em temperaturas mais altas. Já a presença de grupos laterais com insaturações durante a obtenção dos precursores, pode favorecer a carborredução, pela fase de carbono livre formada pela degradação desses grupos ser responsável por tais reações (SCHIAVON *et al.*, 2015).

## 2.6 CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS NA DETECÇÃO DE TERC-BUTIL-HIDROQUINONA (TBHQ) E BUTIL-HIDROXIANISOL (BHA)

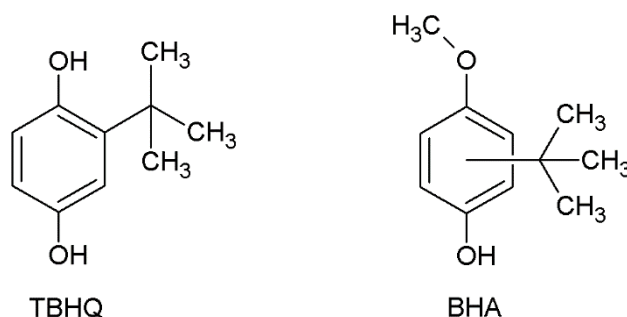
Das principais fases formadas em matrizes SiCO é reportado na literatura que SiO<sub>2</sub> é um composto isolante (condutividade elétrica de  $10^{-14}$  a  $10^{-12}$

( $\Omega\text{cm}^{-1}$ ), enquanto SiC e carbono amorfo são semicondutores ( $10^{-4}$  a  $10^2$  ( $\Omega\text{cm}^{-1}$ )). O carbono turbostrático e grafite apresentam condutividade significativamente maior ( $1$  a  $10^5$  ( $\Omega\text{cm}^{-1}$ )), que é atribuída à presença de insaturações que dão origem a estados intermediários do *band-gap* da fase amorfa semicondutora. Essas características fazem com que as cerâmicas de oxycarbeto silício se tornem atrativas para a investigação como materiais eletródicos (CORDELAIR; GREIL, 2000).

Cerâmicas de SiCO contendo carvão ativado em sua estrutura já demonstraram resultados satisfatórios como material eletródico na detecção de acetaminofeno por voltametria cíclica, uma vez que a presença de uma fase extra de carbono com um polímero híbrido sintetizado a partir de PMHS e DVB, desempenhou um papel importante na oxidação do analito, devido a produção de nanotubo de carbono (NTC) na matriz cerâmica. O melhor desempenho eletroquímico foi do material com maior formação de NTC, uma vez que favoreceu a transferência de carga e, como consequência, desempenhou um efeito catalítico na oxidação do analito (GODOY *et al.*, 2016).

O uso de precursores com diferentes arquiteturas moleculares e composição química, utilizando polímeros com teores variados de carbono em sua estrutura, por meio de siliconas e reticulantes com diferentes quantidades de anéis aromáticos, pode gerar maiores quantidades de  $C_{\text{livre}}$ . Essa fase, basicamente composta por domínios de  $C_{\text{sp}^2}$  e  $C_{\text{sp}^3}$ , pode resultar na formação *in situ* de carbono turbostrático, conferindo assim propriedades condutoras à matriz de SiCO. Desta maneira, a seleção adequada de siliconas e reticulantes orgânicos é uma estratégia promissora para investigação dessas matrizes como materiais eletródicos, sem a necessidade de imobilização de fases carbonáceas aos precursores cerâmicos.

Considerando trabalhos prévios que demonstram o bom desempenho de cerâmicas de SiCO na detecção de compostos fenólicos, o estudo dos antioxidantes terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e butil-hidroxianisol (BHA) (Figura 8) se torna promissor. Esses analitos são antioxidantes sintéticos, amplamente empregados em cosméticos além do seu uso em biodiesel e produtos farmacêuticos, apesar de seu principal uso ser em óleos e gorduras comestíveis, como de soja, margarina, maionese e molhos para saladas. O uso da voltametria permite a determinação desses antioxidantes nos mais diversos produtos, como já relatado na literatura (ARAUJO *et al.*, 2011; DUAN; MA; CHEN, 2013; FUENTE *et al.*, 1999; TOMÁŠKOVÁ *et al.*, 2014).

**Figura 8** – Estrutura molecular do TBHQ e BHA.

**Fonte:** A própria autora.

De acordo com diversos estudos encontrados na literatura, o principal método de determinação desses antioxidantes ainda é a cromatografia gasosa ou líquida (GONZALEZ; GALLEGRO; VALCARCEL, 1999; GUO *et al.*, 2006; PERRIN; MEYER, 2002; SIMKO; KAROVICOVA, 2000). Também são relatados estudos utilizando amperometria e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (AMMAWATH *et al.*, 2004; TORMIN *et al.*, 2012).

Além das técnicas citadas acima, a voltametria apresenta-se como uma opção na determinação de TBHQ e BHA, tendo em vista as diversas vantagens que possui em relação as demais técnicas, como uma instrumentação compacta e portátil, permitindo análises no local desejado e obtenção de resultados rapidamente, sem necessidade de tratamento preliminar da amostra. Além disso, apresenta sensibilidade semelhante a cromatografia, por um custo menor e com maior facilidade de produção do dispositivo utilizado na análise (CARAMIT *et al.*, 2013).

A detecção de TBHQ e BHA por voltametria, apesar de explorada na literatura, em sua maioria os autores relatam o uso de surfactantes, uma vez que os eletrodos não permitem uma separação satisfatória dos picos de corrente anódica da reação de oxidação (CARAMIT *et al.*, 2013; MORETTI *et al.*, 2016; NG; TAN; KHOR, 2017; ZIYATDINOVA *et al.*, 2015), o que torna atrativo a busca por eletrodos que permitam a detecção simultânea dos analitos, sem que seja necessário o estudo do uso de surfactantes, eliminando essa etapa do processo.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo principal do trabalho consistiu na obtenção de cerâmicas de oxicarbeto de silício a partir de polímeros precursores, constituídos de diferentes polissiloxanos e reticulantes, e posterior avaliação do desempenho eletroquímico como materiais eletródicos na determinação simultânea de TBHQ e BHA.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar três polímeros precursores, obtidos por diferentes rotas sintéticas, o primeiro com alto teor de aromáticos, reagindo Poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) com terminações hidroxiladas (PDMF-OH) e bisfenol A (BPA), em proporções estequiométricas, o segundo com ausência de anéis aromáticos obtido por meio de reações radicalares entre as cadeias de 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano (D<sub>4</sub>Vi) e o terceiro com teor intermediário de aromáticos obtido por reação de hidrossililação entre Poli(metilhidridosiloxano) (PMS), e divinilbenzeno (DVB), a fim de avaliar a influência da composição de insaturações na fase de carbono livre.
- Obter matrizes cerâmicas de oxicarbeto de silício (SiCO) a partir dos precursores descritos acima, por pirólise controlada a 1000 e 1500 °C.
- Caracterizar os polímeros precursores por análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR).
- Caracterizar as matrizes cerâmicas por espectroscopia Raman, espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR), difratometria de raios X (DRX), análise elementar e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Investigar o potencial de aplicação destes compósitos cerâmicos como sensores eletroquímicos para a determinação simultânea de TBHQ e BHA por voltametria cíclica.

- Correlacionar a arquitetura molecular dos precursores, estrutura dos materiais SiCO, e temperaturas de pirólise com as respostas eletroquímicas obtidas, dando ênfase para a microestrutura dos materiais.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES DE PARTIDA

As siliconas empregadas para sintetizar os polímeros precursores foram poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) dihidroxi-terminal (PDMF-OH),  $\{HO-Si(C_6H_5)_2O[Si(CH_3)_2O]_m-[Si(C_6H_5)_2O]_n-Si(C_6H_5)_2-OH\}$ , viscosidade de  $\sim 60$  cSt(lit.) ou  $\sim 6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (25 °C), densidade de  $1,05 \text{ g mL}^{-1}$  e número CAS 68951-93-9, 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano (D<sub>4</sub>Vi),  $[-Si(CH_3)(CH=CH_2)O-]_4$ , massa molar de  $344,66 \text{ g mol}^{-1}$ , densidade de  $0,997 \text{ g mL}^{-1}$  e número CAS 2554-06-5, e poli(metilhidrosiloxano) (PMS),  $[HSi(CH_3)O]_n$ , massa molar  $\sim 2450 \text{ g mol}^{-1}$ , densidade de  $1,006 \text{ g mL}^{-1}$  e número CAS 63148-57-2. Bisfenol A (BPA) (99%), massa molar de  $228,29 \text{ g mol}^{-1}$ , densidade de  $1,200 \text{ g mL}^{-1}$  e número CAS 80-05-07, bem como divinilbenzeno (DVB) (80%), massa molar de  $130,19 \text{ g mol}^{-1}$ , densidade de  $0,914 \text{ g mL}^{-1}$  e número CAS 1321-74-0, foram usados como reticulantes orgânicos das cadeias de silicone. Diacetato de dibutilestanho (DDSn)  $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2Sn(OCOCH_3)_2$ , massa molar de  $351,03 \text{ g mol}^{-1}$ , densidade de  $1,32 \text{ g mL}^{-1}$  e número CAS 1067-33-0, peróxido de dicumil [bis (1-metil-1-feniletil) peróxido] (PDCM) (98%), massa molar de  $270,37 \text{ g mol}^{-1}$  e número CAS 80-43-3, e uma solução de 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina(0) em poli(dimetilsiloxano) terminado em vinil,  $O[Si(CH_3)_2CH=CH_2]_2Pt$ , massa molar de  $381,48 \text{ g mol}^{-1}$ , densidade de  $0,980 \text{ g mL}^{-1}$  e número CAS 68478-92-2, foram empregados como catalisadores de reações de policondensação, radical e hidrossililação, respectivamente. Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil) e usados como recebidos sem qualquer purificação adicional.

### 4.2 SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES

Os polímeros precursores sintetizados foram escolhidos por apresentarem diferentes composições químicas em relação a quantidade de carbono e insaturações presentes nos reagentes de partida, e por suas estruturas idealizadas possuírem diferentes arquitetura moleculares.

#### 4.2.1 Sistema 1

Este sistema consistiu na síntese de polímero precursor contendo elevado teor de carbono em sua composição. Poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) com terminações hidroxiladas (PDMF-OH) e bisfenol A (BPA), em proporções estequiométricas 1:1, foram submetidos a reações de policondensação, devido à presença de grupos reativos -OH. Neste procedimento, a silicona, o reticulante orgânico e 5% em massa do catalisador dibutildiacetato de estanho foram submetidos à agitação magnética por 1 hora para homogeneização em temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi introduzida em forno mufla a 250 °C por 4 horas para a etapa de reiculaçã, resultando no polímero precursor P1.

#### 4.2.2 Sistema 2

O sistema 2 consistiu na preparação de precursor polimérico com baixo teor de carbono em sua composição. Neste procedimento o polímero foi obtido por reações de reticulação radicalares entre as cadeias de 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetравинилцилотетрассилоxano (D<sub>4</sub>Vi) utilizando peróxido de dicumila como catalisador, devido à presença de funções reativas constituídas de grupos vinílicos. D<sub>4</sub>Vi e 1% em massa de peróxido foram agitados magneticamente por 60 minutos em temperatura ambiente e, em seguida submetidos ao processo de reticulação a 380 °C durante 5 horas, em atmosfera de argônio (IASTRENSKI *et al.*, 2019), resultando no polímero precursor P2.

#### 4.2.3 Sistema 3

Este sistema consistiu na preparação de polímero precursor contendo baixo teor de carbono intermediário. Poli(metilhidrossiloxano) (PMS) e divinilbenzeno (DVB) foram obtidos por reações de hidrossililação, em quantidades estequiométricas, devido à presença dos respectivos grupos reativos Si-H e H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> dos reagentes de partida. Inicialmente divinilbenzeno e o catalisador 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina(0) (Pt(0)) foram submetidos à agitação magnética por aproximadamente 20 minutos em temperatura ambiente. Em seguida, o sistema foi acondicionado em banho de gelo e gás nitrogênio, sendo PMS posteriormente

adicionado gota-a-gota à mistura reacional, por esta reação ser altamente exotérmica. A solução permaneceu sob agitação magnética até que o ponto de gel fosse atingido, sendo este detectado pelo aumento de sua viscosidade. Após atingir o ponto de gel, a solução foi imediatamente vertida em moldes de Teflon. A cura foi realizada em temperatura ambiente, por 30 minutos, e em seguida o sistema foi levado a estufa para o processo de pós-cura a 120 °C, durante 4 horas resultando no polímero precursor P3.

#### 4.3 OBTENÇÃO DAS MATRIZES CERÂMICAS DE SiCO

Os precursores poliméricos sintetizados, foram submetidos a pirólise controlada em atmosfera inerte de argônio, empregando uma razão de aquecimento e resfriamento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Os materiais obtidos pelos sistemas 1, 2 e 3 foram pirolisados a 1000 e 1500 °C, em forno de alta temperatura (EDG equipamentos e controles Ltda - F1800-SINTER 10P) adaptado com tubo de alumina, conforme as programações descritas a seguir:

- *Pirólise a 1000 °C*: aquecimento da temperatura ambiente até 700 °C; isoterma de 30 min; aquecimento a 1000 °C; isoterma de 120 min; finalmente, resfriamento de 1000 °C à temperatura ambiente.
- *Pirólise a 1500 °C*: aquecimento da temperatura ambiente a 700 °C; isoterma de 30 min; aquecimento a 1000 °C; isoterma de 60 min; aquecimento a 1500 °C; isoterma de 120 min; finalmente, resfriamento de 1500 °C à temperatura ambiente.

Após processo de pirólise, os produtos cerâmicos foram macerados e peneirados utilizando uma peneira para análise granulométrica com mesh 150 e abertura de 106 µm, dando origem a matrizes cerâmicas de SiCO derivadas de cada sistema precursor. Para cada material obtido, foi atribuído um código, tanto para o polímero precursor, quanto para matriz cerâmica, apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Códigos dos polímeros precursores e respectivas cerâmicas obtidas em 1000 e 1500 °C.

Reagentes de Partida	Polímero Precursor	Temperatura de pirólise	
		1000 °C	1500 °C
PDMF-OH + BPA + DDSn	P1	C1_1000	C1_1500
D4Vi + PDCM	P2	C2_1000	C2_1500
PMS + DVB + Pt(0)	P3	C3_1000	C3_1500

**Fonte:** A própria autora

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PRECURSORES E MATRIZES CERÂMICAS DE SiCO

##### 4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica e perfil de degradação dos polímeros foram avaliados no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia (ESPEC) na Universidade Estadual de Londrina, por meio de análise termogravimétrica, que foi conduzida em um analisador termogravimétrico TGA 4000 da Perkin Elmer®, numa faixa de temperatura variando de 25 a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e um fluxo de nitrogênio de 20 mL min<sup>-1</sup>. O rendimento cerâmico foi determinado por meio da massa residual em 900 °C.

##### 4.4.2 Espectroscopia vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR)

A efetividade das reações de obtenção dos polímeros precursores e investigação da estrutura química das matrizes cerâmicas, foi avaliada por meio de espectroscopia vibracional do infravermelho por transformada de Fourier. As medidas foram realizadas no Laboratório de Química Prebiótica (LQP), do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, em um espectrômetro de infravermelho da marca Bruker®, modelo Vertex 70, com acessório de refletância Platinum ATR. Foram realizadas 16 varreduras, das amostras pulverizadas com espectros obtidos na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> e resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4.3 Difractometria de Raios X (DRX)

As medições de difração de raios X (XRD) foram realizadas em um difratômetro de raios X (PANanalytical, X'Pert PRO MPD, Malvern Panalytical, Almelo, Holanda), operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ), na geometria Bragg Brentano. Os padrões de DRX foram coletados entre  $5$  e  $75^\circ$  ( $2\theta$ ), com passo de  $0,0263^\circ$  e contagem de tempo de  $100,0\text{s}$ , operando a  $40\text{kV}$  e  $30\text{mA}$  em temperatura ambiente. Para evitar orientações preferenciais no processo de preparação da amostra e homogeneizar a coleta de dados, as amostras em pó foram giradas ciclicamente durante as medições com um período de  $1,0 \text{ s}$ . Para identificar as fases cristalinas, seus pesos relativos e os parâmetros de rede de cada estrutura cristalina, foram realizados refinamentos de Rietveld nos padrões de difração usando o software X'Pert High Score Plus. Duas medidas foram realizadas em cada amostra, uma com a cerâmica pura e outra com a cerâmica misturada com padrão interno de óxido de alumínio na proporção  $70:30$  (p/p). O método de Rietveld foi aplicado às amostras contendo o padrão interno de óxido de alumínio para determinar a porcentagem de SiC cristalino e fase amorfa. Além do óxido de alumínio, também foram identificadas as fases SiC,  $\text{SiO}_2$  e Sn, que foram refinadas sob PDF 01-074\_2307, PDF 96-900-6286 e PDF 01-086-2265, respectivamente. Para facilitar a visualização dos difratogramas e melhor observar os picos característicos das amostras, serão apresentados apenas padrões de DRX de materiais cerâmicos prístinos.

O tamanho médio de cristalito ( $t$ ) da fase SiC foi calculado por meio da equação de Scherrer (Equação 9) (CULLITY; STOCK, 2001).

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Eq. (9)}$$

Na qual  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação em nanômetros igual a  $0,15406 \text{ nm}$ ,  $\beta$  a largura meia altura do pico em radianos,  $\theta$  a metade do valor do ângulo  $2\theta$  e  $k$  é a constante correspondente a morfologia da partícula, que no caso do material em estudo, é igual a  $1,0$  por não possuírem morfologia definida (IWASHITA *et al.*, 2004; LIM; MARKS; ROWLES, 2020; WEIBEL *et al.*, 2005).

#### 4.4.4 Análise Elementar

Os teores de carbono e hidrogênio tanto dos polímeros precursores, como das cerâmicas de SiCO foram determinadas por meio da análise elementar de CHN na Central Analítica no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (CA-IQ-USP) em um analisador elementar da marca Perkin-Elmer® modelo 2400CHNS. O material foi pulverizado e levado a análise, que foi iniciada com uma combustão completa a 1050 °C, em seguida os gases resultantes foram separados em coluna e o teor de CO<sub>2</sub> foi detectado e quantificado por detector de condutividade térmica (Perkin Elmer USA 2011).

Para a determinação do teor de silício, foi realizada a análise de fluorescência de raios X (FRX), no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X (LARX-UEL), por meio do método de curva analítica, na qual foi utilizado como padrão uma mistura de carbeto de silício como fonte de silício, com carbono grafite como matriz preparadas de 30 a 70% em teor de silício. A leitura dos pontos da curva dos polímeros precursores e dos materiais cerâmicos obtidos foi realizada em um espectrômetro EDX 720 da marca Shimadzu®, equipado com um tubo de raios X contendo um anodo de ródio e detector Si(Li) resfriado com nitrogênio líquido. As condições do equipamento foram de 15 kV de tensão, 1000 mA de corrente, com um colimador de 3 mm e tempo de aquisição de 100 segundos. A determinação da intensidade dos fótons de raios X característicos (cps/mA) a partir dos espectros de energia, foi realizada automaticamente pelo software de aquisição.

Após a leitura de todos os pontos da curva, foi possível obter a equação da reta (Equação 10), com  $R^2 = 0,99$  a partir da qual, os sinais de Si obtidos foram convertidos em porcentagem de Si.

$$y = 0,011x \quad \text{Eq. (10)}$$

Sendo  $y$  é o valor do sinal obtido em cada medida e o valor de  $x$  igual a porcentagem de Si.

Após a obtenção dos valores de porcentagem de silício, carbono e hidrogênio, foram obtidos os valores de porcentagem de oxigênio, na qual considerou o valor total de 100%, descontando o valor dos demais elementos, conforme indicado na Equação 11.

$$\%O = 100\% - \%Si - \%C - \%H \quad \text{Eq. (11)}$$

A partir dos resultados das porcentagens de cada elemento foi possível obter a quantidade em mols de cada um deles, por meio da razão da porcentagem pela sua massa molar. Esse resultado permitiu a obtenção das fórmulas empíricas e estequiométricas dos polímeros precursores e das cerâmicas de SiCO, seguindo a metodologia proposta por Dibandjo e colaboradores, na qual considera-se o valor de cada elemento ajustado a um mol de silício, por meio da razão do número de mols de carbono ou oxigênio com o número de mols do silício. Esses valores foram aplicados a fórmula geral apresentada na Equação 12, para a obtenção dos valores de carbono ligado e carbono livre (DIBANDJO *et al.*, 2010).

$$SiC_xO_{2(1-x)} + yC_{livre} \quad \text{Eq. (12)}$$

Na qual x representa a proporção de ligações Si-C e (1-x) a proporção de ligações Si-O, considerando as diferentes estequiometrias SiO<sub>2</sub> e SiC, originada do balanço de carga das espécies Si<sup>4+</sup>, C<sup>4-</sup> e O<sup>2-</sup>, e y representa a estequiometria pela qual a fase de C<sub>livre</sub> está presente na matriz.

#### 4.4.5 Espectroscopia Raman

Para avaliar a organização dos domínios de carbono na matriz cerâmica, foi realizada a análise de espectroscopia Raman, no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia (ESPEC) na Universidade Estadual de Londrina, utilizando um espectrômetro confocal WI Tec (Alpha300+), com laser de excitação de 532 nm e resolução de 8 cm<sup>-1</sup>. Em cada uma das amostras, foram realizadas duas medidas em regiões diferentes, e registrado a média dessas medidas. Todos os espectros obtidos foram deconvoluídos e ajustados com auxílio de funções Lorentzianas, para completa análise das bandas D e G.

Para determinação do tamanho médio de clusters de carbono (L<sub>a</sub>) foi utilizado o modelo de Ferrari e Robertson (2000), de acordo com a Equação 13:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C(\lambda)L_a^2 \quad \text{Eq. (13)}$$

Na qual  $C(\lambda)$  representa o coeficiente que depende do comprimento de onda da radiação monocromática  $\lambda$ , que para laser de íons com comprimento de onda de 532 nm, é igual a  $0,62 \text{ nm}^{-2}$  e  $I$  a intensidades das bandas D e G.

#### 4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

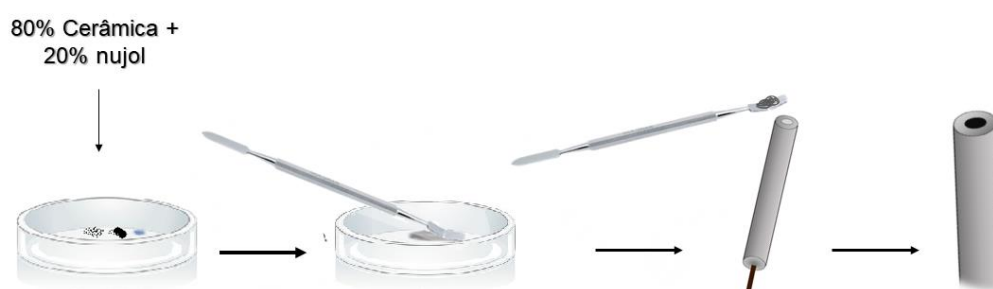
A morfologia dos polímeros precursores e materiais cerâmicos foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura (FEI QUANTA 200, Nova York, EUA), com voltagem de aceleração de 25 keV. As amostras em pó foram colocadas na grade padrão MEV e revestidas com uma fina camada de ouro (30 nm) antes das análises, em um equipamento Sputter Coater (Bal-Tec SCD, Pfäffikon, Suíça), a fim de minimizar a carga sob o elétron incidente feixe.

### 4.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

#### 4.5.1 Eletrodos de Trabalho

Os eletrodos de trabalho foram preparados utilizando 32 mg de cada uma das cerâmicas sintetizadas, e 8 mg de óleo mineral Nujol<sup>®</sup>, fixando o valor total de 40 mg, numa proporção de 80:20 (m/m), que foram homogeneizados em uma placa de Petri, até o ponto de pasta. A mistura foi inserida em um tubo de teflon, com cavidade de  $0,188 \text{ cm}^2$ , compactada e polida, para obtenção de uma superfície plana (Figura 9).

**Figura 9** - Esquema representativo das etapas de confecção dos eletrodos de pasta contendo os materiais cerâmicas e Nujol.



Fonte: A própria autora.

#### 4.5.2 Medidas Voltamétricas

Para avaliar inicialmente as potencialidades eletroquímicas dos materiais cerâmicos, a técnica de voltametria cíclica foi utilizada. As análises foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica de Materiais (LaEEM) da Universidade Estadual de Londrina, utilizando um potenciostato/galvanostato PalmSens controlado pelo software Palm Instruments BV® PS Trace 5.8.

Para as medidas, foi utilizado um eletrodo de referência (Ag/AgCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>), um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de trabalho de cavidade preenchida com a pasta obtida do material conforme descrito anteriormente. Durante as análises iniciais, as condições utilizadas foram de acordo com estudos prévios da literatura, em uma célula eletroquímica, foi utilizado o eletrólito suporte de solução tampão Britton-Robinson (BR) 0,1 mol L<sup>-1</sup> em pH 2, no qual foram adicionados 0,1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de uma solução em etanol dos antioxidantes TBHQ e BHA. A velocidade de varredura utilizada foi 50 mV s<sup>-1</sup>, e sempre registrado o segundo voltamograma de cada leitura (CARAMIT *et al.*, 2013).

Foram realizados os estudos das condições ótimas para o pH, analisados numa faixa de 2 a 8, variando de um em um. Em seguida foram testados, além do tampão BR, solução de KCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólitos, e por fim, foram avaliadas as concentrações do eletrólito em 0,01, 0,05, 0,1, 0,3 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Para a obtenção da área eletroativa e os parâmetros cinéticos coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) e constante de velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ) dos eletrodos foi realizado o estudo da velocidade utilizando os analitos TBHQ e BHA separadamente. As medidas foram feitas em uma faixa de velocidade de varredura de 10 a 150 mV s<sup>-1</sup>, com intervalos de 20 mV s<sup>-1</sup>, utilizando os eletrodos confeccionados com os materiais cerâmicos, além do eletrodo comercial de carbono vítreo para comparação.

#### 4.6 ÂNGULO DE CONTATO ESTÁTICO

Para avaliar a molhabilidade das pastas à base de SiCO, os ângulos de contato estáticos foram investigados pelo método da gota séssil (SUQUILA; DE OLIVEIRA; TARLEY, 2018). Na superfície dos eletrodos preparados com materiais cerâmicos C1\_1500, C2\_1500 e C3\_1500, uma gota de água de 20  $\mu$ L foi

cuidadosamente depositada. As fotografias foram feitas em um celular Samsung Galaxy S20 FE, equipado com sensor Samsung S5K2LD de 12 MPX, tipo Isocell, com sensor 1/1,76 e tamanho de pixel de 1,8  $\mu\text{m}$ . Os ângulos de contato foram medidos com o software ImageJ®.

#### 4.7 TITULAÇÃO DE BOEHM

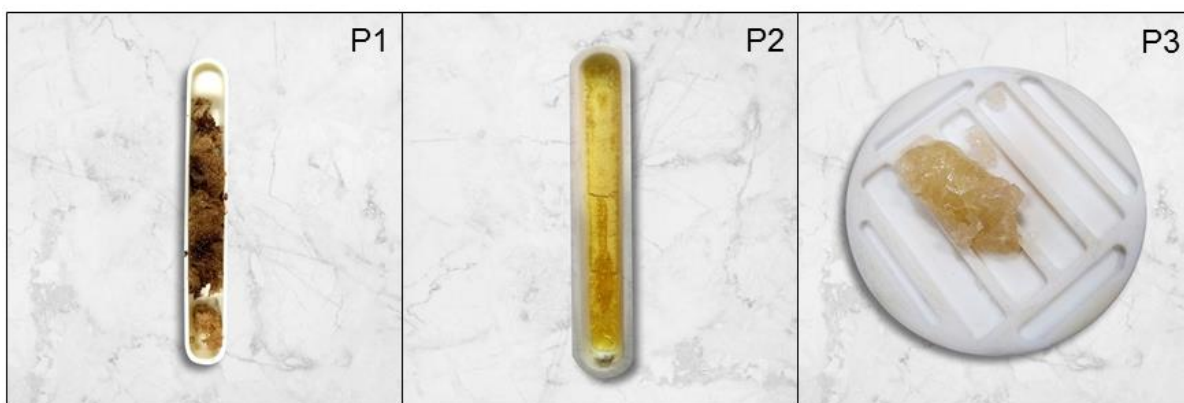
A titulação de Boehm foi realizada para avaliar o teor total de sítios ácidos nos materiais cerâmicos, dispersando 0,5 grama de cada material cerâmico (C1\_1500, C2\_1500 e C3\_1500) em 25,0 mL de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> padronizado e agitado por 24 h. Após esse tempo, a dispersão foi filtrada e uma alíquota de 5,0 mL foi titulada com HCl padronizado. Os sítios ácidos foram quantificados pela diferença no número de mols no ponto de equivalência da solução de NaOH antes e depois do período de agitação (BOEHM, 1994).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 POLÍMEROS PRECURSORES P1, P2 E P3

Inicialmente foram obtidos os polímeros precursores P1, P2 e P3, por diferentes rotas sintéticas, com a finalidade de se estudar a influência dos diferentes teores de anéis aromáticos presentes nas siliconas de partida na estrutura final das cerâmicas, especialmente nos sítios de  $C_{livre}$ . A Figura 10 apresenta os polímeros obtidos ao final de cada uma das reações e do período de pós cura. É possível observar pelas fotos, que os polímeros apresentaram aspectos bem diferentes entre si. O P1 possui uma cor marrom e estrutura esponjosa, enquanto o P2, uma cor amarela e aspecto vítreo, e o P3 é extremamente rígido de cor rosa.

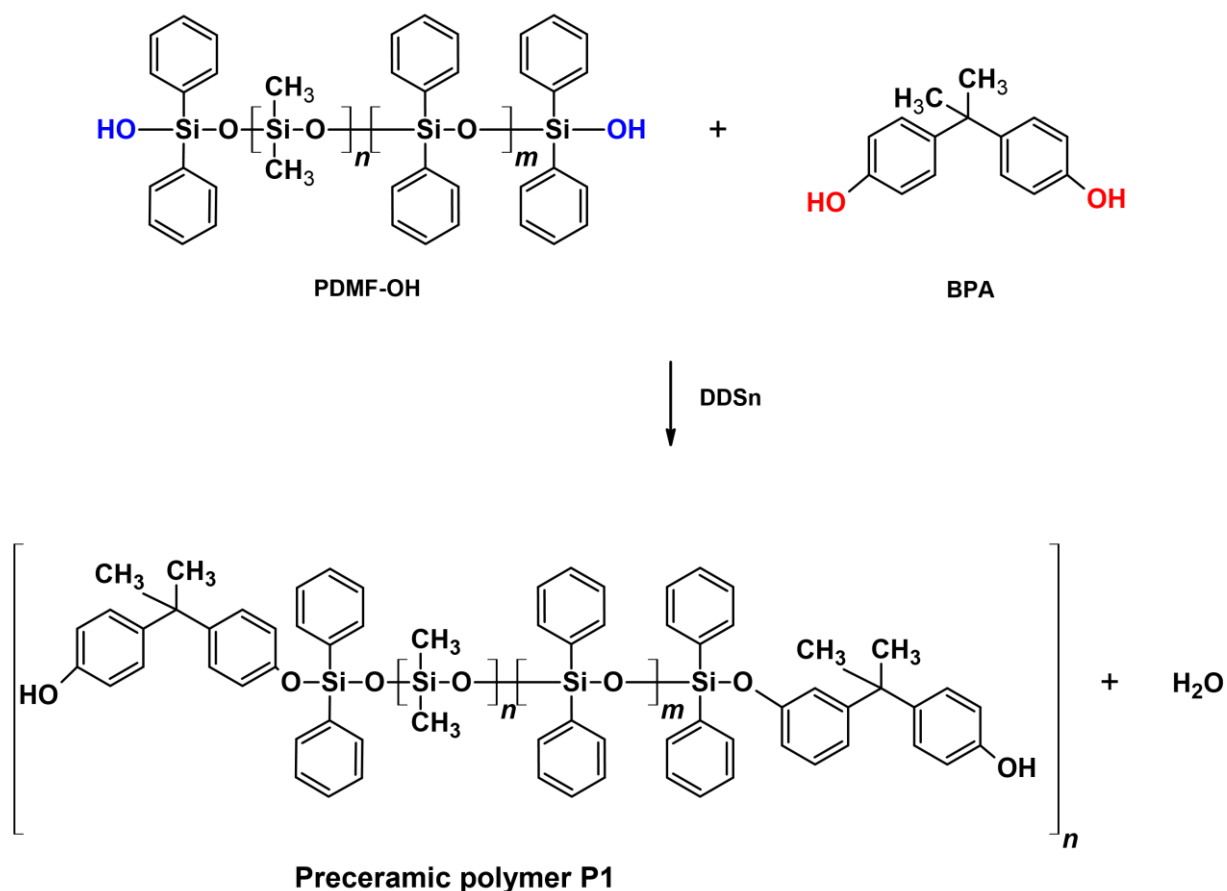
**Figura 10** – Fotos dos polímeros precursores P1, P2 e P3 após o processo de pós-cura.



**Fonte:** A própria autora.

De acordo com a natureza dos grupos reativos presentes nos reagentes foram propostas representações esquemáticas das estruturas das redes poliméricas. A Figura 11 apresenta a reação de policondensação para a obtenção de P1, na qual as terminações hidroxiladas da silicona (destacadas em azul) reagem com os grupos hidroxila do bisfenol A (destacadas em vermelho), formando um polímero com rede linear e água como subproduto, o que pode explicar seu aspecto esponjoso.

**Figura 11** – Representação esquemática da estrutura proposta da rede polimérica P1, obtida por reação de policondensação entre PDMF-OH e BPA.



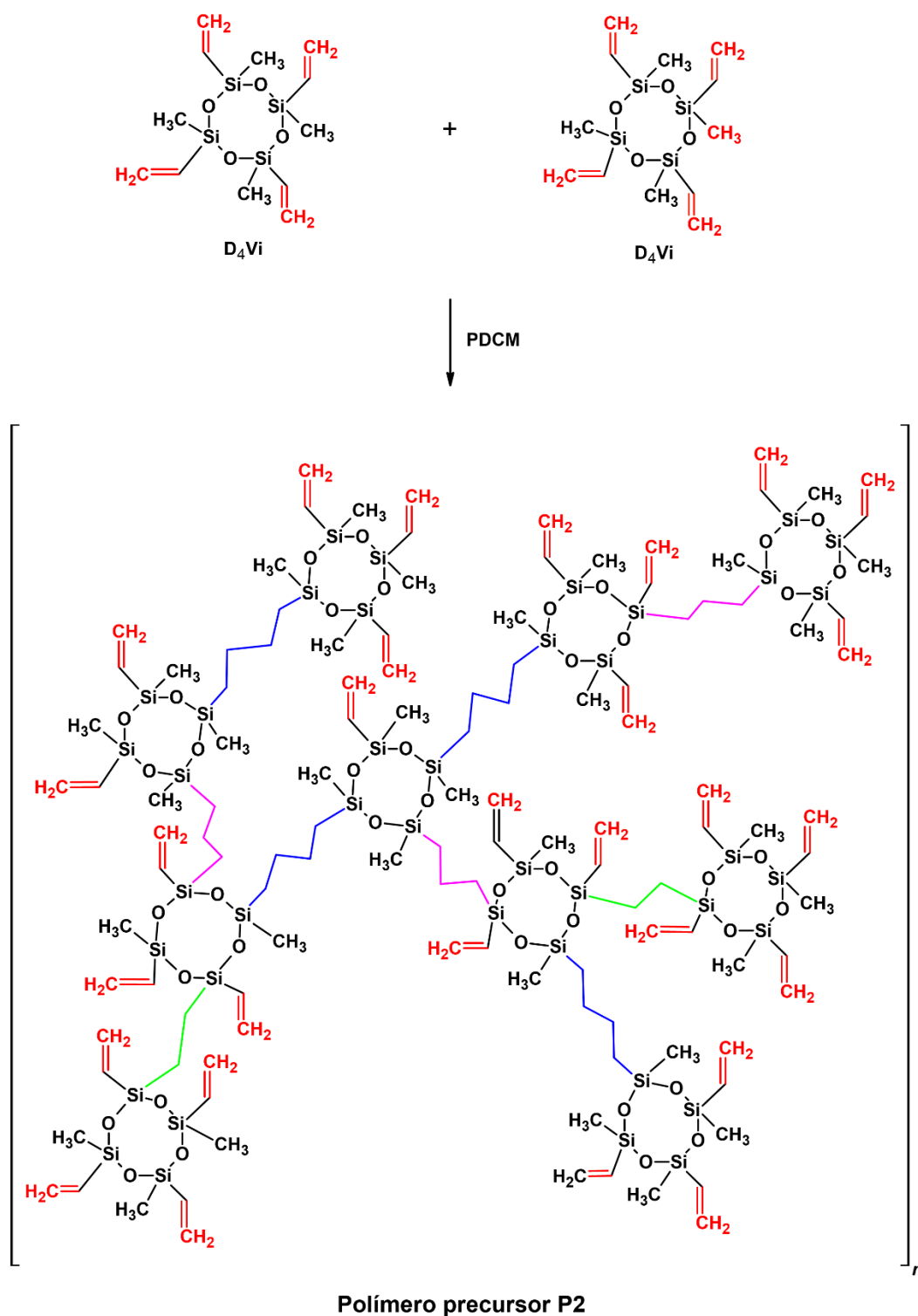
Fonte: A própria autora.

A Figura 12 apresenta a obtenção do P2, por reações radiculares, na qual os grupos vinílicos das cadeias de D<sub>4</sub>Vi (destacados em vermelho) reagem entre si, formando pontes butilênicas (destacadas em azul). Os grupos metil também podem reagir com os grupos vinílicos formando pontes propilênicas (destacadas em rosa) ou também pode ocorrer a reação entre dois grupos metil, gerando pontes etilênicas (destacadas em verde), porém ocorrem em menor proporção, já que o grupo vinil possui maior reatividade, além de menor impedimento estérico. O aspecto mais frágil desses materiais pode estar atribuído aos arranjos de cadeia policíclica, proporcionando uma rede menos densa.

A reação de hidrossililação e estrutura proposta para o P3 é apresentada na Figura 13, na qual os grupos vinílicos reativos do reticulante DVB (destacados em rosa) e o grupo Si-H da silicona (destacadas em vermelho) reagem entre si, formando pontes etilênicas (destacadas em azul). O polímero apresenta uma

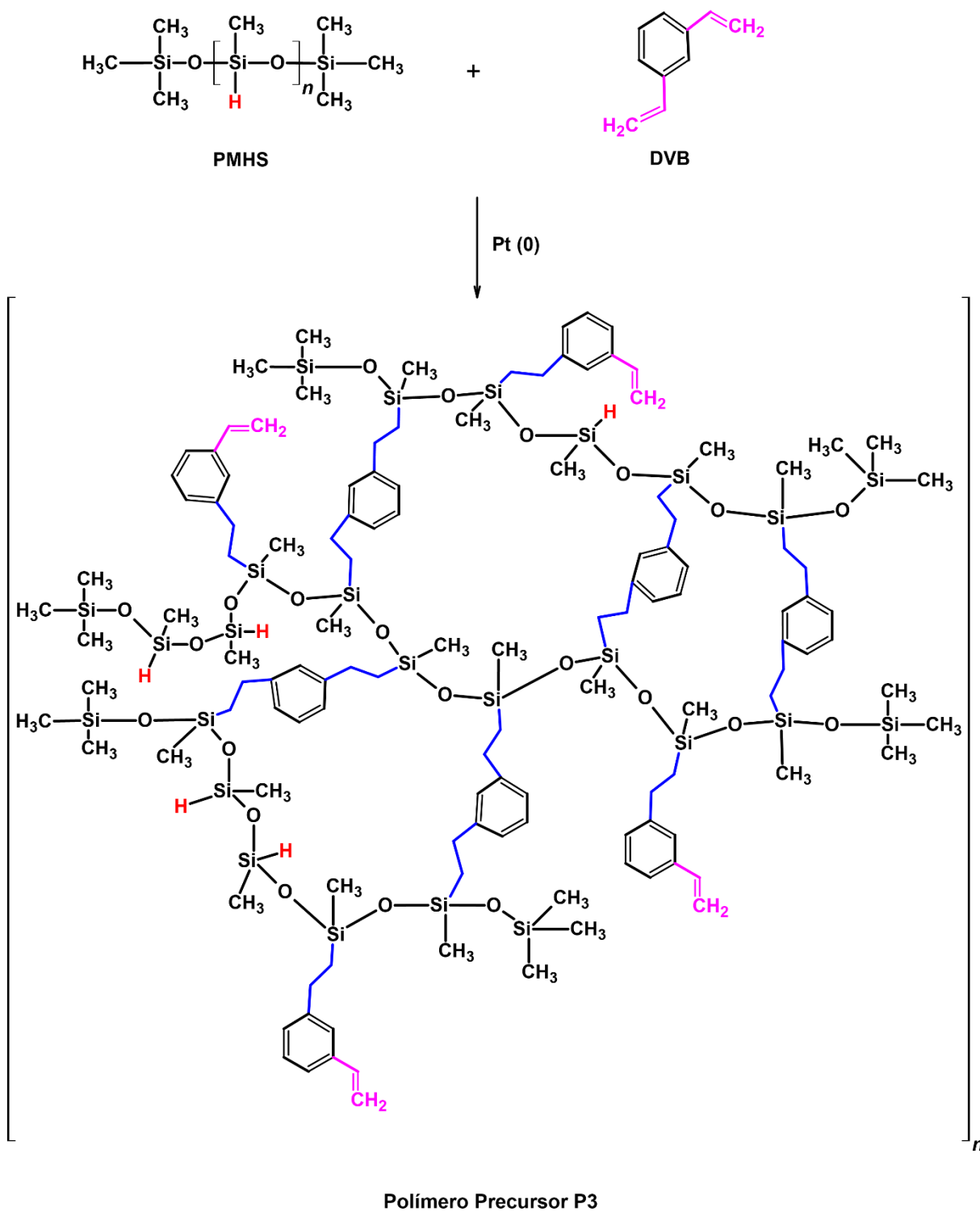
rede tridimensional, devido a reticulação promovida pela reação de hidrossililação, resultando na formação de um material rígido.

**Figura 12** – Representação esquemática da estrutura proposta da rede polimérica P2, obtida por reação radicalar entre as cadeias de D<sub>4</sub>Vi.



Fonte: A própria autora.

**Figura 13** – Estrutura proposta da rede polimérica P3, obtido por meio da reação de hidrossilação entre PMS e DVB.



Fonte: A própria autora.

As diferentes rotas sintéticas selecionadas para a obtenção dos polímeros precursores proporcionam a incorporação de carbono as redes poliméricas

por diferentes vias. Para o P1, a escolha de uma silicona e um reticulante ambos com alto teor de anéis aromáticos, forneceu um polímero linear, com maior quantidade de carbono por meio da policondensação das moléculas dos reagentes de partida. Por se tratar de uma reação radicalar entre as cadeias de D<sub>4</sub>Vi, a inserção de carbono no P2 se dá apenas pelas pontes alquílicas formadas entre os grupos vinil e metil presentes na silicona, originando em uma rede policíclica. A reação de hidrossililação entre uma silicona sem anéis aromáticos e um reticulante com esses compostos permitiu a obtenção de um polímero com teor intermediário de carbono de arquitetura tridimensional.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PRECURSORES P1, P2 E P3

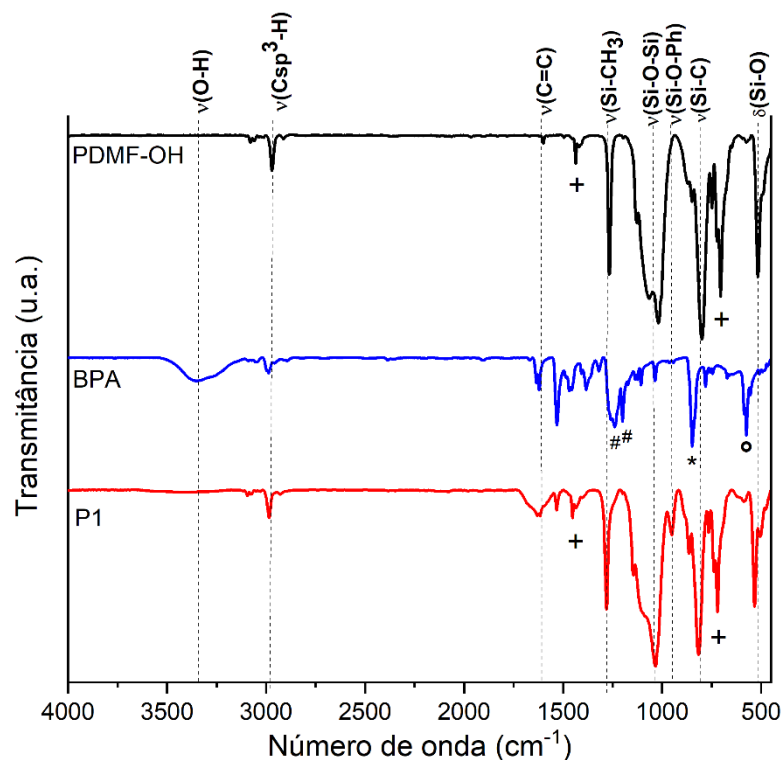
### 5.2.1 Espectroscopia vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR)

Inicialmente, os polímeros precursores foram caracterizados por espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR), para que fosse possível confirmar a efetividade das reações de polimerização durante o processo de síntese dos polímeros precursores. Para isso, foram obtidos espectros dos reagentes (siliconas e reticulantes) e respectivos polímeros.

A Figura 14 apresenta os espectros de ATR-FTIR obtidos para PDMF-OH, BPA e P1. Todos exibiram bandas comuns em 2970 e 1600 cm<sup>-1</sup>, respectivamente atribuídas a  $\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$  e  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . PDMF-OH e P1 apresentaram bandas de absorção atribuídas aos  $\nu(\text{Si-CH}_3)$ ,  $\nu(\text{Si-O-Si})$ ,  $\nu(\text{Si-C})$  e  $\delta(\text{Si-O})$  em 1250, 1033, 820 e 540 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, bem como  $\nu(\text{Si-Ph})$  e  $\delta(\text{Si-Ph})$  em 1450 e 702 cm<sup>-1</sup> (+) (COATES, 2006). Para BPA, as bandas principais incluem  $\nu(\text{O-H})$ ,  $\nu(\text{C-O})$  (#) e  $\nu(\text{C-H})$  (#) em 3500, 1239 e 1203 cm<sup>-1</sup>, juntamente com a banda em 848 cm<sup>-1</sup> (\*) indicando para-substituição dos anéis aromáticos e  $\delta(\text{O-H})$  (°) (COATES, 2006). O surgimento de uma banda de baixa intensidade em 960 cm<sup>-1</sup>, correspondendo a  $\nu(\text{Si-O-Ph})$ , sugere a ocorrência de reações de policondensação entre PDMF-OH e BPA, resultando no polímero precursor P1 (LAUNER; ARKLES, 2013). Não foi verificado nenhum modo vibracional correspondente à ligação O-H nos espectros para P1 e PDMF-OH, provavelmente devido à pronunciada de massa molar

entre a estrutura do polímero e os grupos hidroxila terminais.

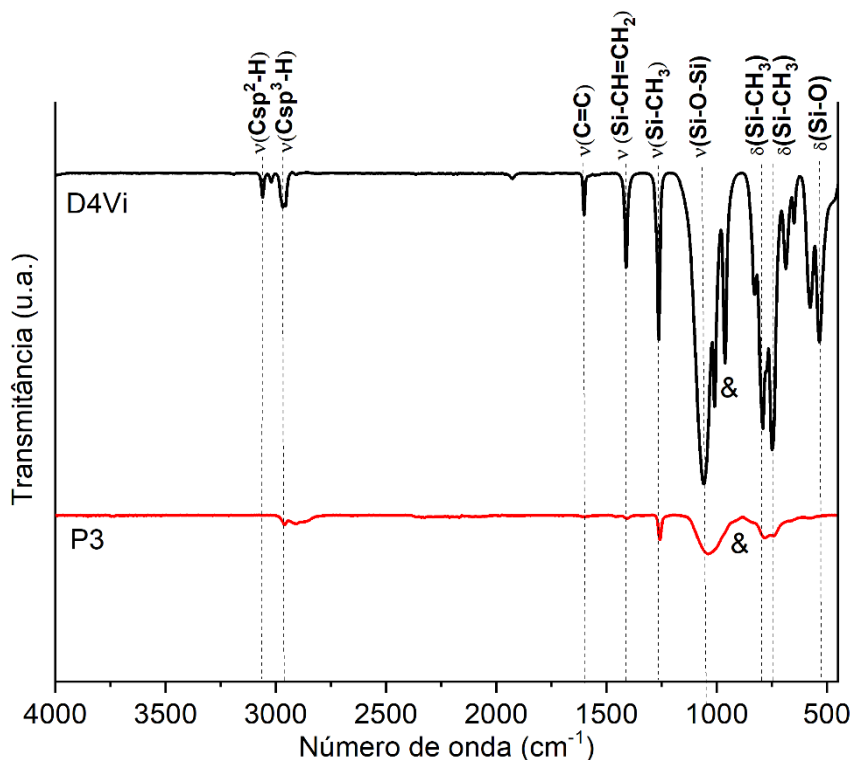
**Figura 14** – Espectros de ATR-FTIR obtidos para a silicona PDMF-OH, o reticulante BPA e o polímero P1.



**Fonte:** A própria autora.

Os espectros de ATR-FTIR para D<sub>4</sub>Vi e P2 são apresentados na Figura 15, por se tratar de uma reação radicalar, não foi necessário o uso de reticulante. O espectro de D<sub>4</sub>Vi exibiu bandas típicas para poli(organoossiloxanos) atribuídas aos  $\nu(\text{Si-CH}_3)$ ,  $\nu(\text{Si-O-Si})$ ,  $\nu(\text{Si-C})$  e  $\delta(\text{Si-O})$ , como àquelas observadas para PDMF-OH, além de outras bandas em 3065, 2960, 1600, 1410, 960 e 745-791  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas respectivamente a  $\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$ ,  $\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$ ,  $\nu(\text{C=C})$ ,  $\nu(\text{Si-CH=CH}_2)$ ,  $\delta(\text{Si-CH=CH}_2)$  (&) e  $\delta(\text{Si-CH}_3)$  (LAUNER; ARKLES, 2013). A diminuição acentuada da intensidade das bandas atribuídas às ligações C=C e Si-CH=CH<sub>2</sub> evidencia o consumo de grupos vinílicos reativos durante as reações de polimerização radicalar para a obtenção de P2.

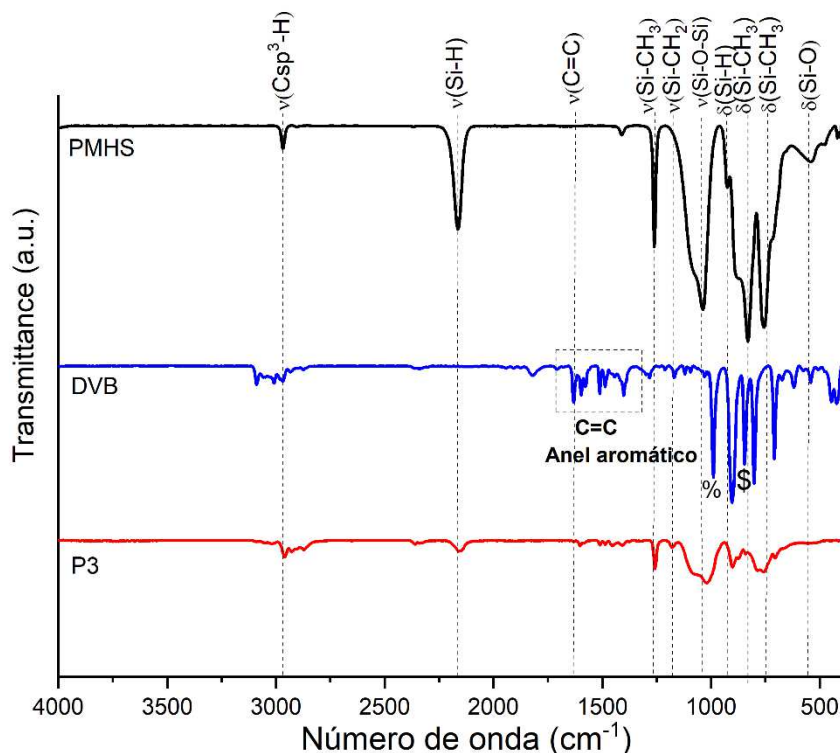
**Figura 15** – Espectros de ATR-FTIR obtidos para a silicona D4Vi, e o polímero P2.



**Fonte:** A própria autora.

A Figura 16 apresenta os espectros de ATR-FTIR obtidos para a silicona PMHS, o reticulante DVB e o precursor P3. As bandas de absorção atribuídas a  $\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$ ,  $\nu(\text{Si-CH}_3)$ ,  $\nu(\text{Si-O-Si})$ ,  $\delta(\text{Si-CH}_3)$  e  $\delta(\text{Si-O})$  foram verificadas para PMHS e P3, além de  $\nu(\text{Si-H})$  e  $\delta(\text{Si-H})$  em 2160 e 910  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (GODOY *et al.*, 2016). Para DVB, as bandas principais incluem  $\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$  e  $\nu(\text{C=C})$  em 3088 e 1630  $\text{cm}^{-1}$  (COATES, 2006). Além disso, foram observadas bandas correspondentes à combinação vibracional das ligações C=C presentes nos anéis aromáticos, na faixa de 1600-1300  $\text{cm}^{-1}$ , e deformação angular fora do plano e para-posição do anel aromático em 990  $\text{cm}^{-1}$  (%) e 850  $\text{cm}^{-1}$  (\$), respectivamente. Bandas menos intensas correspondentes a  $\nu(\text{Si-H})$  e  $\nu(\text{C=C})$ , dos respectivos grupos reativos da silicona e reticulante orgânico no espectro P3, associadas ao surgimento de uma banda de baixa intensidade em 1178  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída as ligações Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-fenil, sugerem a ocorrência da reação de hidrossililação (LAUNER; ARKLES, 2013).

**Figura 16** – Espectros de ATR-FTIR obtidos para a sílica PMHS, o reticulante DVB e o polímero P3.



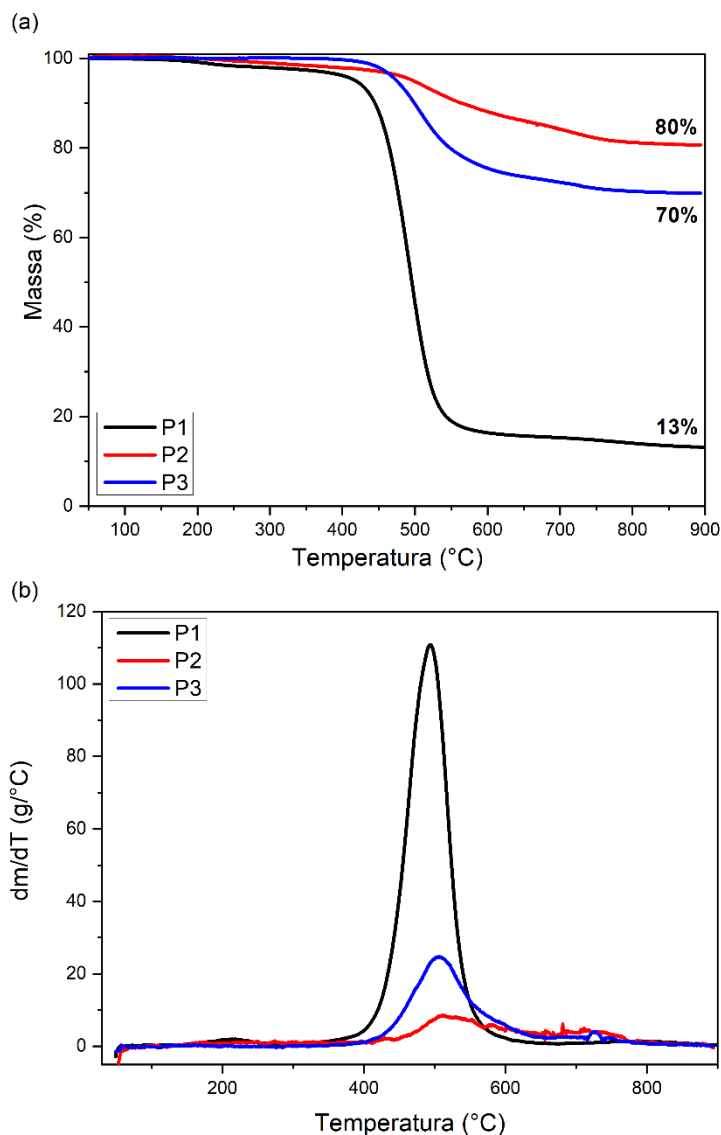
Fonte: A própria autora.

### 5.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica, os principais eventos de degradação e a massa residual de cada um dos polímeros foram determinados por meio da análise termogravimétrica. As curvas TG e DTG para P1, P2 e P3 são apresentadas na Figura 17. O processo de degradação de polímeros precursores derivados de polissiloxanos comumente envolve a quebra de ligações  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  seguido pela degradação parcial de grupos orgânicos de maior massa molar como anéis aromáticos e por fim a transição orgânica-inorgânica. O processo de mineralização ocorre com a quebra das ligações  $\text{Si-C}$ ,  $\text{C-C}$  e  $\text{C-H}$  e a liberação de compostos voláteis, dando origem a matriz cerâmica (SCHIAVON *et al.*, 2015).

Todos os polímeros precursores apresentaram um evento de degradação térmica, de acordo com as curvas DTG, no qual foi possível determinar os valores de temperatura relacionados ao início do processo de decomposição ( $T_{\text{onset}}$ ) iguais a 402, 479 e 457 °C, além de a taxa de degradação máxima ( $T_{\text{max}}$ ) igual a 494, 502 e 507 °C, respectivamente para P1, P2 e P3.

**Figura 17** – Curvas de TG (a) e DTG (b) obtidas para os polímeros P1, P2 e P3, e suas respectivas massas residuais a 900 °C.



**Fonte:** A própria autora.

P1 apresentou uma rede polimérica menos estável termicamente, seguida de P3 e P2, de acordo com os valores de  $T_{\text{onset}}$  correspondentes e deslocamento da curva TG para temperaturas mais baixas. Além disso, a perda de massa abrupta em uma faixa estreita de temperatura para P1 ( $T_{\text{max}}$  a 494 °C) representa um perfil de degradação típico de estruturas poliméricas lineares, enquanto a decomposição gradual e contínua para P2 e P3 indica um comportamento de decomposição térmica relacionado a redes poliméricas tridimensionais, de acordo com as respectivas representações esquemáticas.

Os valores de massa residual foram de 13, 80 e 70% para P1, P2 e

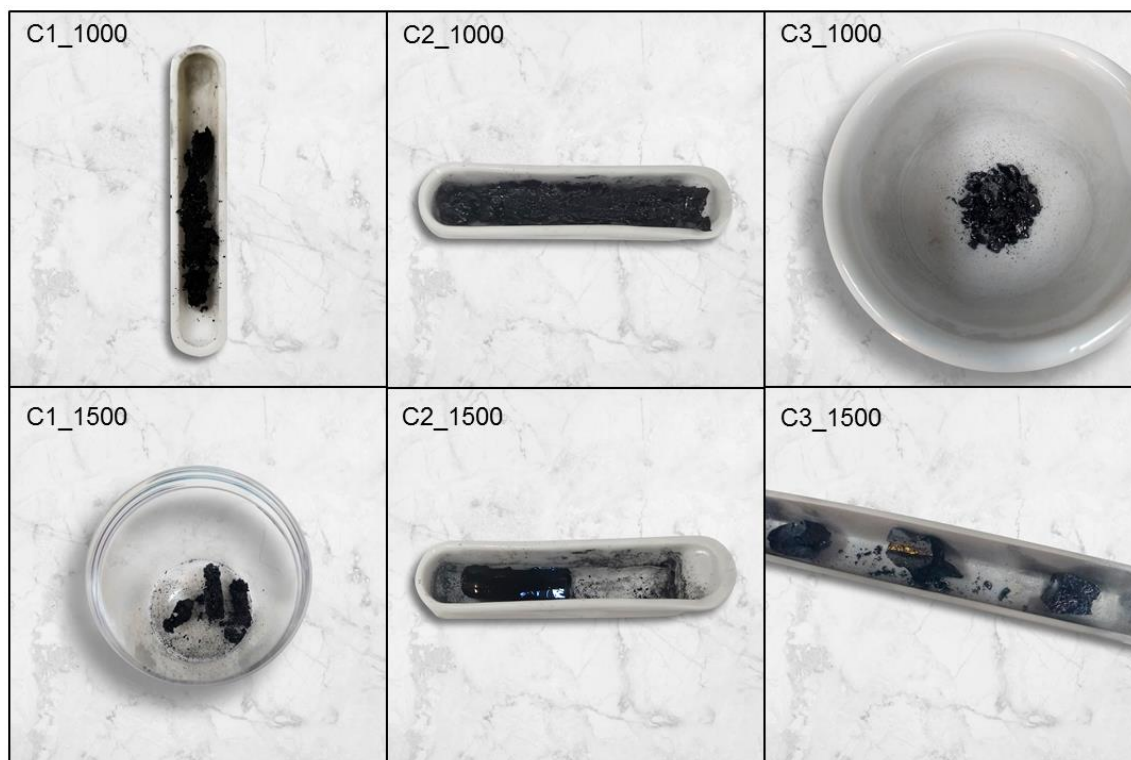
P3, respectivamente. O menor valor para P1 (13%) foi associado à rede polimérica bidimensional e maior teor de carbono provenientes dos dois reagentes de partida (PDMF-OH e BPA), como esperado. Embora ambas as estruturas revelem caráter tridimensional, P3 apresentou rendimento cerâmico inferior (70%) que P2 (80%). Essa pequena diferença pode ser justificada pela presença da fração DVB em P3 em comparação com a rede policíclica P2, composta por ligações puramente inorgânicas na cadeia principal. Além disso, a polimerização adicional de grupos Si-vinil residuais durante o tratamento térmico também contribuiu para a formação da rede polimérica mais interconectada e o maior valor de rendimento cerâmico para P2 (AMBADAS; PACKIRISAMY; NINAN, 2002).

### 5.3 CERÂMICAS DE SiCO OBTIDAS A PARTIR DOS POLÍMEROS PRECURSORES P1, P2 E P3

Após o processo de conversão térmica sob atmosfera de argônio, foi possível obter seis materiais cerâmicos, mostrados na Figura 18. Os materiais C1\_1000 e C1\_1500 ao final do processo apresentaram grande contração volumétrica, o que pode estar associado ao aspecto esponjoso e rede linear de seu precursor P1, além de muito frágil e quebradiço. C2\_1000 e C2\_1500, apesar de não apresentarem contração volumétrica considerável, também apresentou aspecto quebradiço, porém não tão frágil quanto as cerâmicas obtidas a partir de P1. Isso pode ser atribuído à aparência vítrea e arquitetura policíclica com diversas lacunas na rede polimérica do P2.

As cerâmicas C3\_1000 e C3\_1500 também não apresentaram contração volumétrica, e mesmo após a pirólise permaneceram consideravelmente densas e resistentes à ruptura. Isto possivelmente está associado à efetiva reticulação promovida durante o processo de obtenção de P3 e sua estrutura tridimensional.

**Figura 18** – Fotos das cerâmicas de SiCO obtidas por meio de pirólise controlada a 1000 e 1500 °C a partir dos polímeros precursores P1, P2 e P3



Fonte: A própria autora.

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS DE SiCO C1, C2 E C3

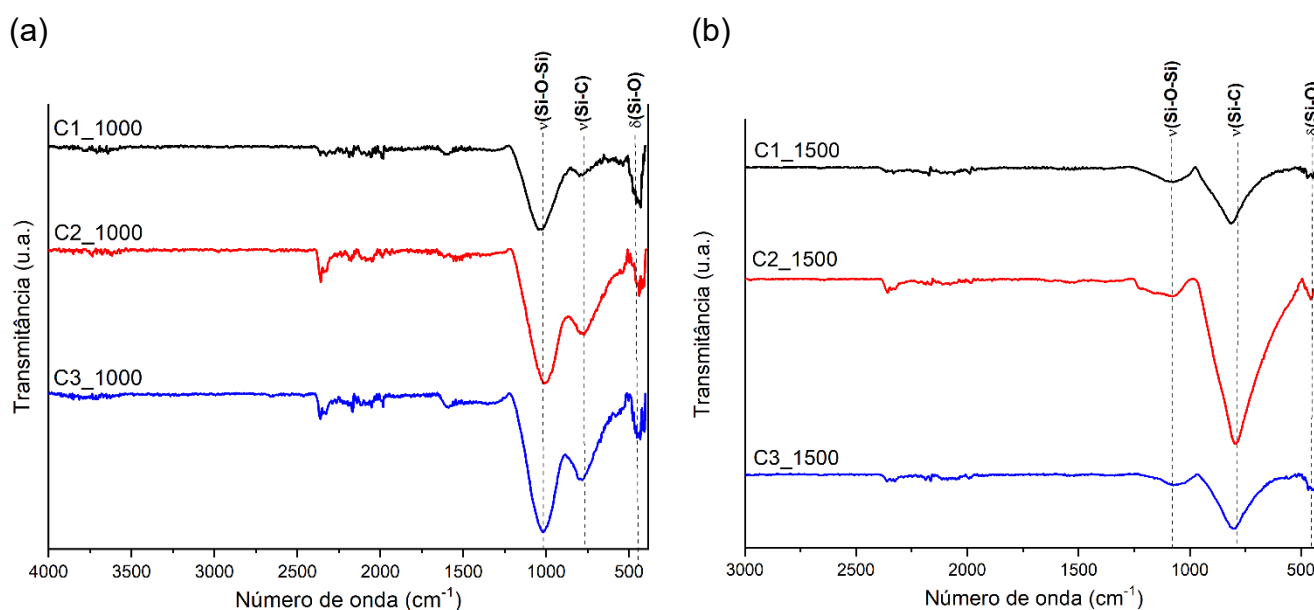
##### 5.4.1 Espectroscopia vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR)

Para uma melhor compreensão da evolução estrutural dos polímeros precursores P1, P2 e P3 aos materiais cerâmicos obtidos em diferentes temperaturas de pirólise, foram realizadas análises de espectroscopia vibracional no infravermelho. Em todos os casos, os perfis dos espectros são característicos de materiais mineralizados, evidenciado pela ausência de bandas referentes a grupos orgânicos. Os espectros obtidos para os materiais pirolisados a 1000 °C e 1500 °C são apresentados na Figura 19.

As principais bandas identificadas nos espectros das cerâmicas obtidas a 1000 °C (Figura 19a) são referentes aos  $\nu(\text{Si—O—Si})$ ,  $\nu(\text{Si—C})$  e  $\delta(\text{Si—O})$  em 1016, 794 e 443  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (HASIK *et al.*, 2013; NYCZYK-

MALINOWSKA *et al.*, 2014) É possível notar uma maior intensidade para a banda  $\nu(\text{Si-O-Si})$  quando comparada com  $\nu(\text{Si-C})$ , e quando comparados entre si, a C1\_1000 apresenta menor intensidade da banda  $\nu(\text{Si-C})$  dentre os três.

**Figura 19** – Espectros de ATR-FTIR para os materiais cerâmicos C1\_1000, C2\_1000 e C3\_1000 (a) e C1\_1500, C2\_1500 e C3\_1500 (b).



Fonte: A própria autora.

Nos espectros obtidos para as cerâmicas a 1500 °C (Figura 19b) foram identificadas as mesmas bandas que em 1000 °C, porém deslocadas para regiões de maiores números de onda. Esse deslocamento está atribuído à troca de átomos bivalentes de oxigênio por átomos tetravalentes de carbono, resultando no aumento da densidade da matriz cerâmica, consequentemente reduzindo sua mobilidade (MAZO *et al.*, 2014; SCHIAVON *et al.*, 2015; SEGATELLI, 2008). Para esses materiais também foi possível notar que a maior intensidade da banda referente à ligação Si-C foi registrada para C2\_1500.

Quando as bandas  $\nu(\text{Si-O-Si})$  e  $\nu(\text{Si-C})$  são comparadas entre as duas temperaturas de pirólise, pode-se observar uma inversão de intensidade relativa, confirmando a hipótese inicial da ocorrência de reação de carborredução mais efetiva em temperaturas mais altas (SAHA; RAJ, 2007).

C2\_1500 exibiu banda mais intensa atribuída ao  $\nu(\text{Si-C})$  quando comparado às demais amostras. Isso sugere um melhor desenvolvimento da fase SiC, apesar da ausência de grupos orgânicos insaturados na estrutura P2 promover

menores quantidades de carbono residual após a pirólise.

#### 5.4.2 Difractometria de Raios X (DRX)

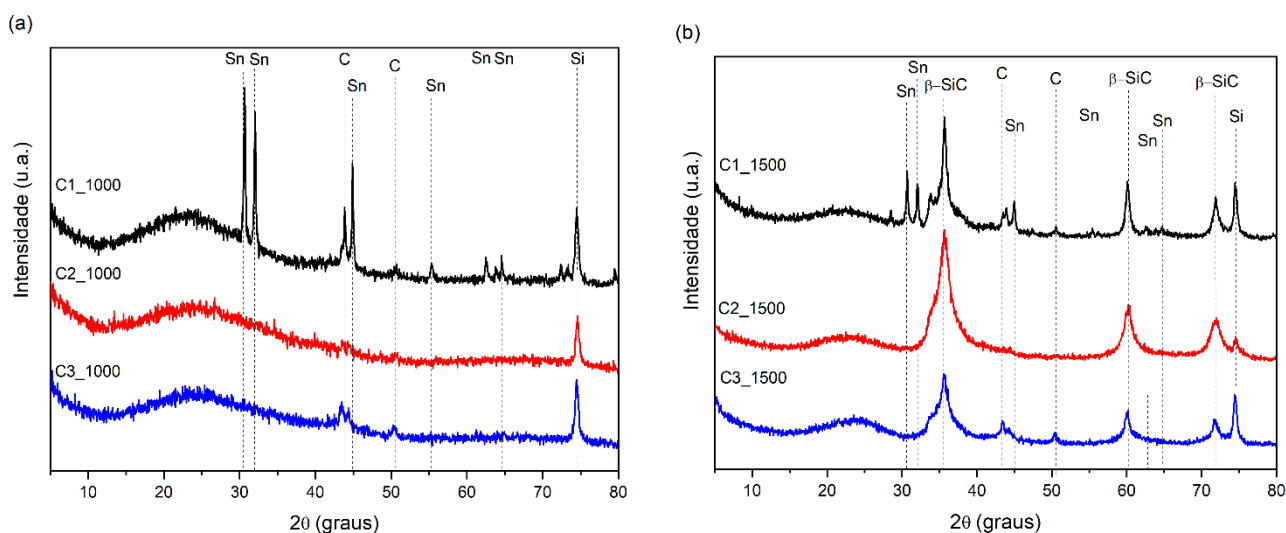
A identificação das diferentes fases cristalinas presentes nas matrizes cerâmicas foi realizada por meio da análise de DRX. Os difratogramas obtidos para os materiais cerâmicos pirolisados a 1000 °C e 1500 °C são apresentados na Figura 20. Para os materiais obtidos a 1000 °C (Figura 20a) foram identificados um halo em 24° (2 $\theta$ ) referente a fase amorfa, constituída dos sítios tetraédricos SiO<sub>4</sub>, SiCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, SiOC<sub>3</sub> e SiC que estão distribuídos aleatoriamente na matriz (MAZO; TAMAYO; RUBIO, 2016; WANG, L.; LU; MA, 2019). Foram verificados dois sinais de difração em 43° e 50,5° (2 $\theta$ ), atribuídos aos planos (100) e (004) de folhas de grafeno presentes de fase de carbono desordenada, típicos do C<sub>grafítico</sub>.

Essas difrações correspondem ao C<sub>livre</sub> produzido após a decomposição incompleta de grupos orgânicos. Os valores obtidos para a razão entre intensidade (I<sub>p</sub>) e largura total à meia altura (FWHM) do pico em 43° (2 $\theta$ ) (I<sub>p</sub>/FWHM) foram 567,53 e 158,68 para C1\_1000 e C3\_1000, confirmando que esta fase foi produzida em maior proporção à medida que o teor de carbono na estrutura do polímero precursor aumentou, como esperado. A ausência deste valor para C2\_1000 é justificada pelo sinal de baixa intensidade em 43° (2 $\theta$ ), uma vez que a inserção de grupos carbonáceos nessa matriz é menor em relação aos demais materiais. Picos em 30,6°, 31,9°, 45,1°, 55,4°, 62,9° e 64,8° (2 $\theta$ ), atribuídos aos planos cristalográficos (200), (101), (211), (301), (112) e (321) de estanho também foram identificados em C1\_1000, devido à presença desse elemento no catalisador DDSn utilizado na reação de policondensação para a obtenção do P1, utilizado como precursor desse material. Além disso, foi observado um pico bem definido em 74° (2 $\theta$ ), correspondente ao plano (331) plano de silício, foi observado para todas as cerâmicas a 1000 °C (SEGATELLI, M. G. *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2014)

Nos difratogramas obtidos para as cerâmicas pirolisadas a 1500 °C (Figura 20b) foram identificados os picos de difração em 35,5°, 60° e 71,7° (2 $\theta$ ), atribuídos aos respectivos planos cristalográficos (111), (220) e (311) da fase  $\beta$ -SiC, efetivamente produzida pela reação de carborredução em temperaturas superiores a 1200 °C confirmando a cristalização desses materiais (LU; ERB, 2018). Este processo foi acompanhado por considerável diminuição do halo em 24° (2 $\theta$ ). C1\_1500 revelou

menor valor de  $I_p/FWHM$  (134,27) em relação à amostra análoga a 1000 °C (567,53), considerando a difração C(100) a 43° ( $2\theta$ ), devido ao consumo de carbono residual para produzir SiC via carborredução. No entanto, as amostras C3 revelaram um comportamento oposto, com valores de 202,21 e 158,68 para C3\_1500 e C3\_1000, respectivamente. Este resultado indica que a fase  $C_{\text{grafite}}$  foi produzida predominantemente em C3\_1500, uma vez que a difração de baixa intensidade em 43° ( $2\theta$ ) impossibilitou a obtenção de tais parâmetros com precisão para C2\_1500. As amostras contendo grupos aromáticos (C1\_1500 e C3\_1500) revelaram picos mais nítidos em 43° ( $2\theta$ ) quando comparadas com C2\_1500, conforme verificado de forma semelhante para o conjunto de amostras a 1000 °C. Este resultado sugere que o carbono foi incorporado covalentemente à estrutura do polímero por meio de diferentes reações de polimerização, dando origem ao carbono residual em cerâmica, cujas proporções variaram de acordo com os grupos orgânicos aromáticos e a arquitetura do polímero.

**Figura 20** – Difratogramas de raios X obtidos para os materiais cerâmicos C1\_1000, C2\_1000 e C3\_1000.



**Fonte:** A própria autora.

Para melhor interpretação dos padrões de DRX foi empregado o método de refinamento de Rietveld foi empregado para obter a porcentagem total da fase cristalina SiC e fração amorfa. A Tabela 2 apresenta valores percentuais totais para ambas as fases juntamente com os tamanhos médios de cristalito  $\beta$ -SiC ( $t$ ),

estimados pela equação de Scherrer, considerando a análise da integral pico de difração em  $35,5^\circ$  ( $2\theta$ ) (CULLITY; STOCK, 2001).

O processo de cristalização a  $1500^\circ\text{C}$  foi confirmado quantitativamente pelo aparecimento da fase SiC e diminuição da fração amorfa para todas as cerâmicas. O maior valor para a fase SiC e seu tamanho médio de cristalito foi encontrado para C1\_1500, seguido por C2\_1500 e C3\_1500 ( $C1_{1500} > C2_{1500} > C3_{1500}$ ). Essa tendência também foi confirmada pelos valores de  $I_p/\text{FWHM}$  de 564,68, 219,19 e 108,71 para C1, C2 e C3 obtidos em  $1500^\circ\text{C}$  considerando o pico mais intenso em  $35,5^\circ$  ( $2\theta$ ). A maior quantidade de carbono na estrutura precursora P1 devido a ambos os reagentes de partida conterem grupos aromáticos provavelmente contribuiu para a formação mais efetiva de  $C_{\text{livre}}$  em C1\_1500, como já atestado pelo pico em  $43^\circ$  ( $2\theta$ ). Átomos de carbono na vizinhança de átomos de silício auxiliam na formação de ligações Si-C (SEGATELLI, M. *et al.*, 2021), tornando mais favorável a reação de carborredução, o que justifica a maior porcentagem de fase SiC para C1\_1500. Além disso, o aumento no número dessas ligações resultou em tamanhos de cristalitos maiores (BREQUEL *et al.*, 1999).

**Tabela 2** – Porcentagens de fase cristalina SiC, fase amorfa e tamanho médio de cristalito  $\beta$ -SiC para os materiais C1\_1500, C2\_1500 e C3\_1500 calculado por meio da Equação de Scherrer, utilizando a integral do pico  $35,5^\circ$  ( $2\theta$ ) e o valor de constante  $k$  igual a 1,0.

Amostra	SiC (%)	Fase Amorfa (%)	Tamanho médio de cristalito $\beta$ -SiC (nm)
C1_1000	0,0	100,0	-
C2_1000	0,0	100,0	-
C3_1000	5,2	94,8	-
C1_1500	49,5	50,5	12,00
C2_1500	41,6	58,4	5,17
C3_1500	13,0	84,6	4,48

Fonte: A própria autora

C2\_1500 apresentou proporções de fase cristalina SiC e fração

amorfa próxima a C1\_1500. Apesar da representação esquemática da estrutura P2 sugerir a menor quantidade de carbono, sua rede polimérica policíclica facilita o processo de desvitrificação para produzir cristais na matriz cerâmica resultante (MAZO; TAMAYO; RUBIO, 2016; MAZO *et al.*, 2014). Este comportamento foi observado anteriormente pelo perfil do espectro FT-IR para C2\_1500.

A fase cristalina SiC foi produzida em menor extensão para C3\_1500, resultando nos menores cristalitos (4,48 nm) e maior proporção de fração amorfa em relação aos demais. Isso pode estar relacionado ao polímero precursor mais estável termicamente, composto por uma rede tridimensional altamente reticulada, que dificulta a desvitrificação durante a etapa de carborredução para a evolução dos cristais de SiC (MAZO *et al.*, 2014).

#### 5.4.3 Análise Elementar

A composição elementar dos polímeros precursores e materiais cerâmicos foi investigada por meio de Fluorescência de Raios X para a obtenção dos valores de silício e por análise elementar de CHN os valores para os elementos carbono e hidrogênio. A quantidade de oxigênio foi calculada pela diferença de 100% das porcentagens em massa dos demais elementos, e no caso das cerâmicas SiCO também foi obtida a quantidade da fase de C<sub>livre</sub> dispersa na matriz, por meio da diferença entre carbono total e carbono ligado. A Tabela 3 apresenta valores de porcentagem em massa e número de mols de cada elemento e da fase de C<sub>livre</sub> presente nos materiais.

Por meio dos valores de números de mols obtidos, seguindo a metodologia proposta por Dibandjo e colaboradores, que considera a normalização de mols das espécies para um mol de silício, foi possível determinar as fórmulas empíricas e estequiométricas, apresentadas na Tabela 4 (DIBANDJO *et al.*, 2010). Para isso foi considerado que a estrutura do oxicarbeto de silício é formada por uma proporção entre SiO<sub>2</sub> e SiC, nas quais os vértices dos tetraedros são totalmente ocupados por átomos de oxigênio e carbono, respectivamente.

**Tabela 3** – Porcentagem em massa e número de mols de silício, carbono, oxigênio e hidrogênio para os polímeros precursores e materiais cerâmicos obtidos a 1000 e 1500 °C, além da porcentagem e número de mols de C<sub>livre</sub> presentes nas cerâmicas.

Amostra	Si		C		O		H		C <sub>livre</sub>	
	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol	%	mol
P1	28,49	1,01	45,33	3,77	19,61	1,23	6,62	6,57	-	-
P2	36,67	1,31	36,27	3,02	20,94	1,31	6,17	6,12	-	-
P3	24,87	0,89	42,03	3,50	25,81	1,61	7,35	7,29	-	-
C1_1000	30,94	1,10	39,31	3,27	29,02	1,81	0,74	0,73	94,05	2,79
C1_1500	42,67	1,52	40,83	3,40	16,37	1,02	0,13	0,13	70,36	1,57
C2_1000	39,24	1,40	25,54	2,13	34,77	2,17	0,45	0,45	85,40	1,30
C2_1500	53,95	1,92	22,56	1,88	23,35	1,46	0,14	0,14	36,58	0,36
C3_1000	35,04	1,25	31,14	2,59	33,11	2,07	0,72	0,71	91,78	1,91
C3_1500	46,35	1,65	30,73	2,56	22,88	1,43	0,04	0,04	63,45	0,98

Fonte: A própria autora

**Tabela 4** – Fórmulas empíricas obtidas para os materiais cerâmicos e polímeros precursores e as fórmulas estequiométricas, obtidas apenas para as cerâmicas a 1000 e 1500 °C.

Amostra	Fórmula empírica	Fórmula estequiométrica
	SiC <sub>(x+y)</sub> O <sub>2(1-x)</sub> H <sub>w</sub>	SiC <sub>x</sub> O <sub>2(1-x)</sub> + yC <sub>livre</sub>
P1	SiO <sub>1,21</sub> C <sub>3,72</sub> H <sub>6,48</sub>	-
P2	SiO <sub>1,00</sub> C <sub>2,31</sub> H <sub>4,69</sub>	-
P3	SiO <sub>1,82</sub> C <sub>3,72</sub> H <sub>6,48</sub>	-
C1_1000	SiO <sub>1,65</sub> C <sub>2,97</sub> H <sub>0,67</sub>	SiO <sub>1,65</sub> C <sub>0,18</sub> + 2,79 C <sub>livre</sub>
C1_1500	SiO <sub>0,67</sub> C <sub>2,24</sub> H <sub>0,08</sub>	SiO <sub>0,67</sub> C <sub>0,66</sub> + 1,57 C <sub>livre</sub>
C2_1000	SiO <sub>1,56</sub> C <sub>1,52</sub> H <sub>0,32</sub>	SiO <sub>1,56</sub> C <sub>0,22</sub> + 1,30 C <sub>livre</sub>
C2_1500	SiO <sub>0,76</sub> C <sub>0,98</sub> H <sub>0,07</sub>	SiO <sub>0,76</sub> C <sub>0,62</sub> + 0,36 C <sub>livre</sub>
C3_1000	SiO <sub>1,66</sub> C <sub>2,08</sub> H <sub>0,57</sub>	SiO <sub>1,66</sub> C <sub>0,17</sub> + 1,91 C <sub>livre</sub>
C3_1500	SiO <sub>0,87</sub> C <sub>1,55</sub> H <sub>0,02</sub>	SiO <sub>0,87</sub> C <sub>0,57</sub> + 0,98 C <sub>livre</sub>

Fonte: A própria autora

A maior porcentagem de carbono foi encontrada em P1, seguido por P3 e por fim P2 (P1>P3>P2), confirmando a proposta inicial de que utilizar reagentes com diferentes teores de carbono, tornaria possível manter essa tendência nos polímeros precursores.

Após a pirólise, as cerâmicas obtidas apresentaram menores valores de carbono e hidrogênio, quando comparadas aos seus respectivos polímeros precursores, o que pode ser atribuído ao processo de degradação da rede polimérica e a consequente liberação de compostos voláteis como hidrocarbonetos. Quando avaliadas entre as temperaturas de pirólise, as cerâmicas obtidas a 1000 °C revelaram maiores porcentagens de oxigênio em sua matriz, indicando a presença de sítios ricos em ligações Si—O (XU; MA; CHEN, 2011).

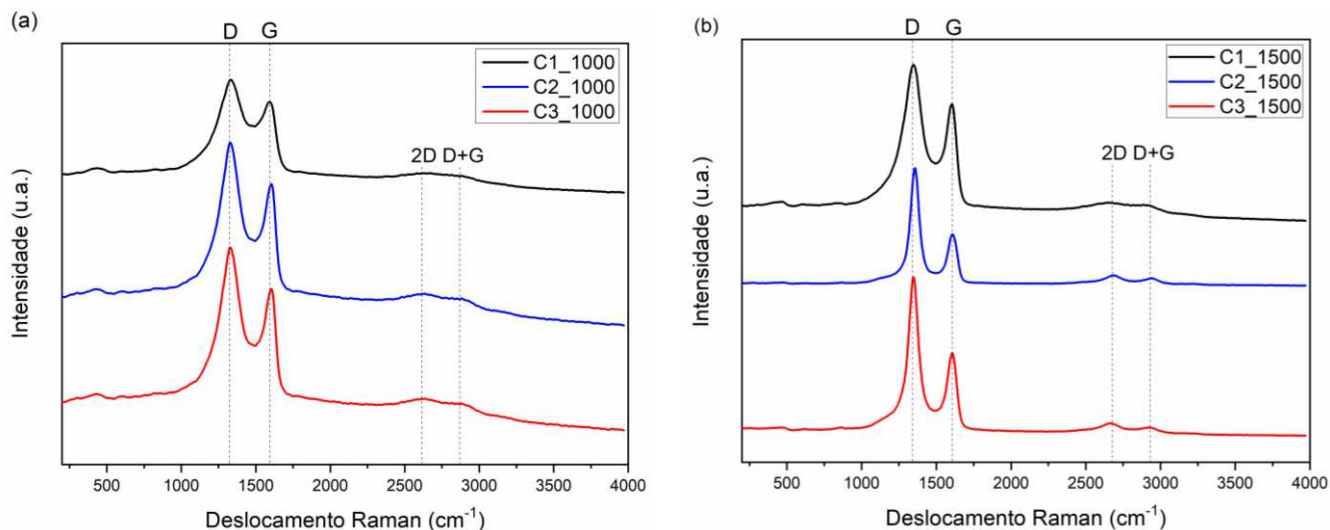
A 1500 °C, as menores quantidades de carbono, oxigênio e hidrogênio são menores em relação às cerâmicas obtidas a 1000 °C, evidencia a transformação estrutural e segregação de fases, além da redistribuição dos diferentes sítios de silício e efetividade da reação de carborredução em temperaturas maiores que 1200 °C, consumindo principalmente as espécies constituídas de Si—O e C.

A fase de C<sub>livre</sub> foi mais efetivamente formada em C1>C3>C2, confirmando que o uso de reagentes com diferentes composições e teores de carbono, além de serem mantidas nos polímeros precursores, também são refletidas na matriz cerâmica. C1 foi obtida a partir de P1, que originalmente contém a maior inserção de carbono em sua rede polimérica por meio de anéis aromáticos presentes na silicona e reticulante, bem como C3, com porcentagens intermediárias desses compostos. A ausência de anéis aromáticos em P2 consequentemente apresentou menor contribuição para a produção da fase carbonácea residual, atribuindo sua formação, nesse caso pela degradação de grupos orgânicos saturados das pontes alquílicas (metil, etileno, propileno e butileno), além de grupos vinílicos residuais. Os valores intermediários para C3 foram compatíveis com a composição e arquitetura do P3, composto por grupos aromáticos apenas devido ao reticulante DVB.

#### 5.4.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Para compreender melhor a composição estrutural das fases de carbono livre produzidas na matriz cerâmica, foi realizada a análise de espectroscopia de espalhamento Raman. Os espectros obtidos para ambas as temperaturas são apresentados na Figura 21, e em todos os materiais foi possível identificar as bandas principais D e G, e as derivadas 2D e D+G características de materiais carbonáceos (FERRARI; ROBERTSON, 2000).

**Figura 21** – Espectros Raman das cerâmicas C1, C2 e C3 obtidas a 1000 °C (a) e 1500 °C (b).



**Fonte:** A própria autora.

Para uma análise mais criteriosa das amostras, foi utilizado o modelo proposto por Ferrari e Robertson (2000) de três estágios, no qual considera-se que o espectro Raman depende de quatro principais fatores, sendo eles:

- Cluster da fase  $sp^2$ .
- Desordem das bandas.
- Presença de cadeias ou anéis  $sp^2$ .
- Razão  $sp^2/sp^3$ .

Esses fatores agem como forças competitivas que originam o formato característico de materiais carbonáceos ao espectro Raman. Além disso, os autores também propõem uma trajetória de amorfização, que consiste em três estágios (FERRARI; ROBERTSON, 2000):

- 1) Carbono grafite (0% de  $C_{sp^3}$ ) ↔ Carbono grafite nanocristalino (0% de  $C_{sp^3}$ ).
- 2) Carbono grafite nanocristalino (0% de  $C_{sp^3}$ ) ↔ Carbono amorfo (~20%  $C_{sp^3}$ ).
- 3) Carbono amorfo (~20%  $C_{sp^3}$ ) ↔ Carbono amorfo tetraédrico (~100%  $C_{sp^3}$ ).

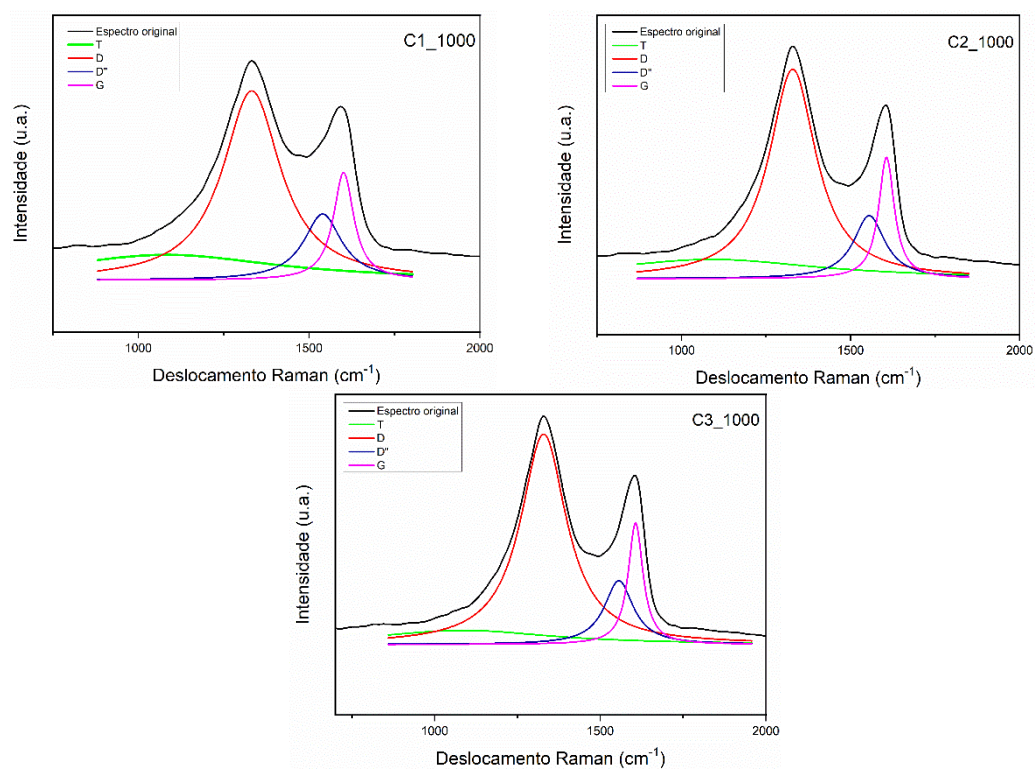
Nos espectros das cerâmicas é possível identificar a banda D que é um modo de respiração da simetria  $A_{1g}$  envolvendo átomos de carbono  $sp^2$  em anéis

aromáticos de seis membros, e a banda G que tem simetria  $E_{2g}$  e corresponde ao alongamento da ligação no plano de todos os sítios de carbono  $sp^2$ . Além disso, também é possível observar a banda 2D que representa o sobretom da banda D e é sempre observado em amostras sem defeitos em  $2700\text{ cm}^{-1}$  (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Normalmente, essas bandas variam em intensidade, posição e largura de acordo com a organização estrutural da cerâmica. Levando em conta que a fase livre de C formada in-situ em matrizes de SiCO após a pirólise de poli(organoossiloxanos) apresenta natureza predominantemente desordenada (SEGATELLI, M. *et al.*, 2021), sua evolução estrutural pode ser interpretada de acordo com a etapa 2 proposta por Ferrari e Robertson. Nesta etapa, o desenvolvimento da banda D indica um processo de ordenação na fase desordenada do carbono, exatamente a tendência oposta para o grafite, devido ao aumento dos anéis ordenados (FERRARI; ROBERTSON, 2000; LU; ERB, 2018).

O comportamento da fase de carbono foi explorado pelas deconvoluções das bandas D e G, por existirem outras duas bandas na mesma região, sendo possível identificar as bandas T, D, G e D' (WILAMOWSKA-ZAWLOCKA *et al.*, 2016). Para isso, foi utilizado o modelo Lorentziano, e em seguida, as integrais de todas as bandas para a obtenção dos valores de altura e largura. As Figuras 22 e 23 apresentam as deconvoluções para as cerâmicas obtidas a  $1000$  e a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente, e os valores de posição, largura a meia altura das bandas (W), razão entre as intensidades D e G ( $I_D/I_G$ ) e tamanho médio de clusters de carbono ( $L_a$ ) são apresentados na Tabela 5.

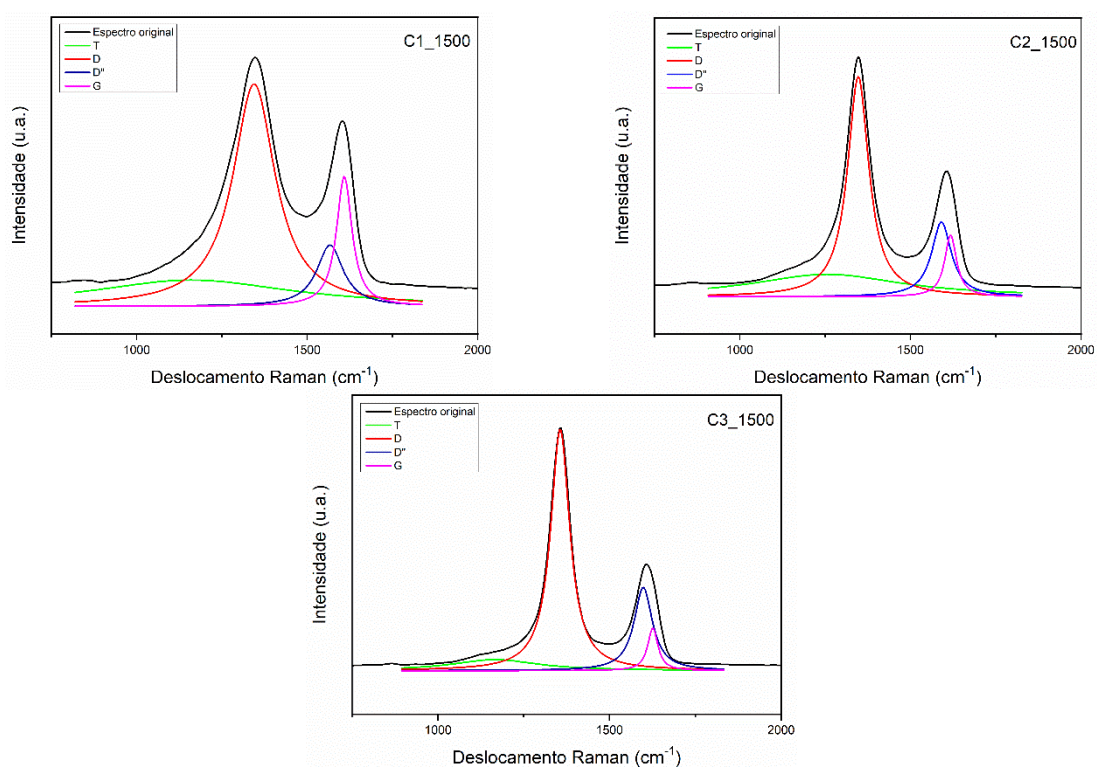
Os valores de posição de bandas D e G, quando observados em termos de temperatura de pirólise, apresentam um deslocamento para maiores números de onda nos materiais obtidos a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , ocasionado pela maior cristalização do carbono ordenado com hibridização  $sp^2$ . Por apresentarem alta energia de ligação, a frequência vibracional destas ligações é deslocada, para maiores valores de números de onda no espectro Raman (WANG; LU; MA, 2019)

**Figura 22** – Deconvolução das bandas T, D, G e D” dos espectros Raman para os materiais cerâmicos C1, C2 e C3 obtidos a 1000 °C.



Fonte: A própria autora.

**Figura 23** – Deconvolução das bandas T, D, G e D” dos espectros Raman para os materiais cerâmicos C1, C2 e C3 obtidos a 1500 °C.



Fonte: A própria autora.

**Tabela 5** – Valores das posições das bandas D, G e 2D, largura a meia altura das respectivas bandas ( $W_D$ ,  $W_G$  e  $W_{2D}$ ), razão  $I_D/I_G$  e  $I_{2D}/I_G$  e tamanho médio dos clusters de carbono ( $L_a$ ) para os materiais cerâmicos C1, C2 e C3 obtidos a 1000 e 1500 °C.

Amostra	D ( $\text{cm}^{-1}$ )	G ( $\text{cm}^{-1}$ )	2D ( $\text{cm}^{-1}$ )	$W_D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$W_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$W_{2D}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_G$	$L_a$ (nm)
C1_1000	1332	1600	-	205	72	-	1,75	-	1,68
C1_1500	1344	1608	2660	150	55	8	1,71	0,08	1,65
C2_1000	1328	1606	-	168	55	-	1,72	-	1,66
C2_1500	1347	1618	2684	75	42	130	3,57	0,15	2,40
C3_1000	1329	1606	-	169	54	-	1,73	-	1,67
C3_1500	1356	1626	2662	68	36	128	5,67	0,30	3,02

Fonte: A própria autora

Com o aumento da temperatura também foi possível observar o estreitamento das bandas D e G, evidenciando do processo de grafitação, com uma quantidade mais baixa de sítios  $sp^3$  e camadas ordenadas e menos defeituosas, além da maior organização da fase de  $C_{livre}$  (FERRARI; ROBERTSON, 2000). A razão  $I_D/I_G$  se manteve em valores muito próximos para C1\_1000 e C1\_1500, porém para as demais nota-se um aumento nos materiais obtidos a 1500 °C, indicando a maior organização da fase de carbono desordenada. Além disso, também foi possível observar a evolução da banda 2D, que se torna bem definida com o aumento da temperatura, reafirmando para esses materiais a organização da fase de carbono desordenada.

Quando comparados em termos de polímeros precursores, C3\_1500 apresentou o maior deslocamento da banda G ( $1626 \text{ cm}^{-1}$ ) e menores valores de largura a meia altura ( $W_D$  e  $W_G$ ). Esses valores indicam que esse material apresentou o processo de grafitação mais efetivo e melhor organização da fase de carbono desordenada, tendo como consequência camadas ordenadas e menos defeituosas. A razão  $I_D/I_G$  está relacionada com tamanho de *cluster* ( $L_a$ ) dos domínios da fase de  $C_{livre}$ , também apresentaram maiores valores para C3\_1500, que indica a maior evolução da microestrutura de carbono amorfo para carbono grafitico para esse material (YAN; SONG; ZHAO-HUI, 2010).

Esse fato pode ser justificado pelo uso de PMHS e DVB, que, de acordo com Kleebe e Blum, esses materiais tendem a formar uma rede de percolação

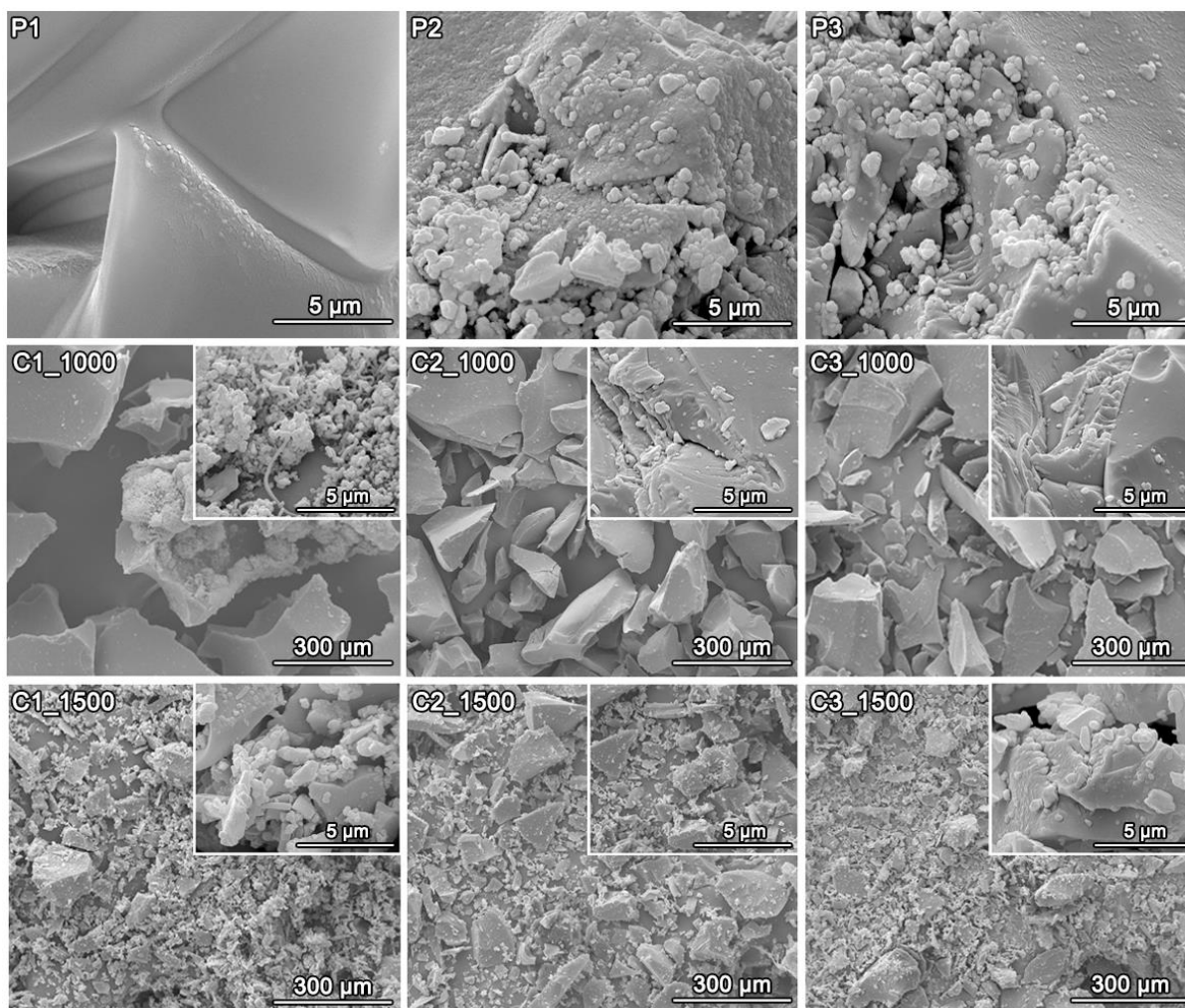
de carbono turbostrático devido ao empilhamento das camadas de grafeno e a presença dos nanocristais de SiC formados pela carborredução (KLEEBE; BLUM, 2008). Além disso, Houlier e colaboradores verificaram que o uso de DVB como reticulante iniciou a formação de  $C_{sp^2}$  livre em temperaturas inferiores à dos demais materiais com grupos orgânicos distintos ligados ao silício, sendo considerado o primeiro resíduo de carbono mais estruturalmente ordenado. Isso pode estar associado ao fato de que a incorporação do DVB e a formação de uma rede tridimensional faz com que a estrutura do polissiloxano não seja facilmente fragmentado termicamente para a produção de compostos voláteis, sendo convertidos em resíduos de carbono turbostrático (HOURLIER *et al.*, 2016).

C2\_1500 revelou melhor organização das fases de carbono do que C1\_1500, conforme demonstrado pelos parâmetros WD, WG, W2D, ID/IG e I2D/IG. Esse comportamento provavelmente está associado à arquitetura molecular dos polímeros precursores P2 e P1 correspondentes. A rede policíclica de caráter tridimensional de P2 favorece o processo de organização da fase de carbono residual, enquanto a estrutura linear representada por P1 dificulta o empilhamento das camadas de grafeno produzidas durante a pirólise e, conseqüentemente, sua evolução para grafitação na fase  $C_{livre}$ . Apesar de possuir a maior quantidade de carbono, a natureza mais desordenada de C1 facilitou a reação com domínios Si–O para produzir SiC, justificando os padrões de DRX. Seguindo exatamente essa tendência estão as cerâmicas C2 e C3 que revelaram uma relação entre o grau de grafitação e a produção da fase semicondutora de SiC.

#### 5.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 24 exibe imagens MEV de polímeros precursores em pó P1, P2 e P3, juntamente com materiais cerâmicos obtidos a 1000 e 1500 °C. P1 revelou uma superfície exclusivamente lisa, típica de materiais de baixa densidade (DEVILLE, 2008; YU *et al.*, 2016). No entanto, P2 e P3 apresentaram semelhanças entre si, caracterizadas por uma morfologia rugosa e densa, contendo partículas granulares/globulares em sua superfície, o que possivelmente está associado ao caráter tridimensional das respectivas redes poliméricas e, conseqüentemente, materiais mais rígidos.

**Figura 24** - Imagens de MEV dos polímeros precursores P1, P2 e P3 e dos materiais cerâmicos obtidos a 1000 °C e 1500 °C.



**Fonte:** A própria autora

No geral, a 1000 °C, a cerâmica em pó exibiu uma morfologia composta por partículas semelhantes a rochas de vários tamanhos e formas (SEGATELLI, *et al.*, 2010) contendo partículas em menor quantidade, mas tamanhos maiores em relação às observadas nos respectivos precursores poliméricos. As partículas dispersas parecem fundidas devido ao tratamento contínuo de aquecimento durante a transição polímero-cerâmica. Estruturas como fios emaranhados evoluídos na superfície das partículas foram observadas em algumas regiões da amostra C1\_1000. A formação de tais estruturas podem estar associada ao processo de pirólise no precursor mais rico em carbono (P1). Durante o tratamento térmico, os compostos orgânicos voláteis são liberados mais efetivamente de P1 em relação a P2 e P3, dando origem a atmosfera redutiva dentro do tubo de alumina. O estanho

empregado para a obtenção do P1, por sua vez, pode ter catalisado a produção dessas estruturas, em uma condição semelhante à fabricação de nanotubos de carbono pelo método de deposição química de vapor (CVD) (USOLTSEVA *et al.*, 2007).

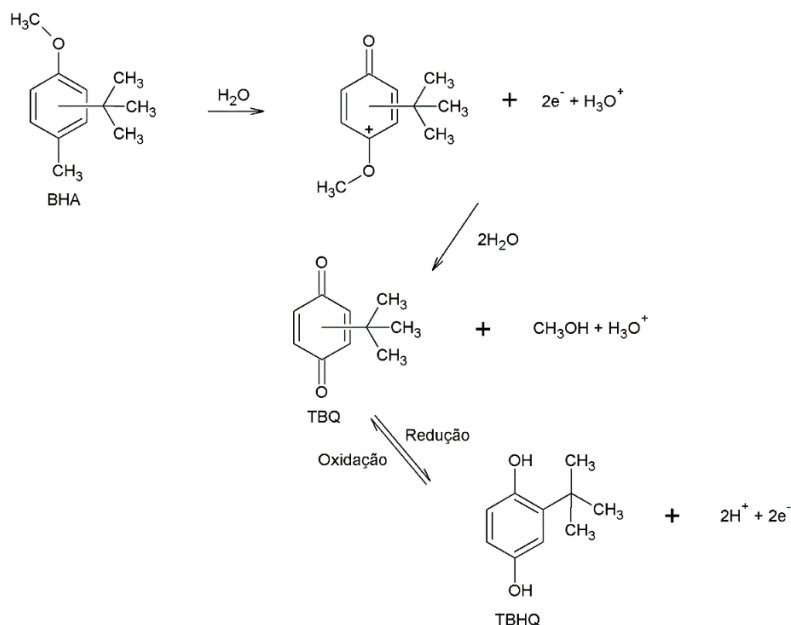
Todas as amostras cerâmicas a 1500 °C apresentaram morfologia semelhante, caracterizada por uma morfologia rugosa contendo partículas menores do que as observadas nos materiais obtidos a 1000 °C. Além disso, as partículas unidas foram mais bem observadas nas respectivas imagens MEV ilustradas na inserção, evidenciando os processos de sinterização e cristalização em temperaturas mais altas (DUAN; MA; CHEN, 2013).

#### 5.5 AVALIAÇÃO DE CERÂMICAS SiCO COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS PARA DETECÇÃO DE ANTIOXIDANTES TBHQ E BHA

As análises de voltametria cíclica utilizando os materiais C1, C2 e C3 como eletrodo de trabalho foram realizadas para a detecção dos antioxidantes TBHQ e BHA, uma vez que possuem reações de oxidação, apresentadas na Figura 25. Tanto TBHQ quanto BHA são oxidados a terc-butilquinona (TBQ) por meio de uma reação de dois H<sup>+</sup>. O perfil característico dos voltamogramas desses analitos apresentam o pico de oxidação do TBHQ na região de ~0,400 mV e o do BHA em torno de ~0,600 mV, podendo variar de acordo com as características do eletrodo e seus parâmetros cinéticos (CARAMIT *et al.*, 2013; FUENTE *et al.*, 1999; ZIYATDINOVA *et al.*, 2015)

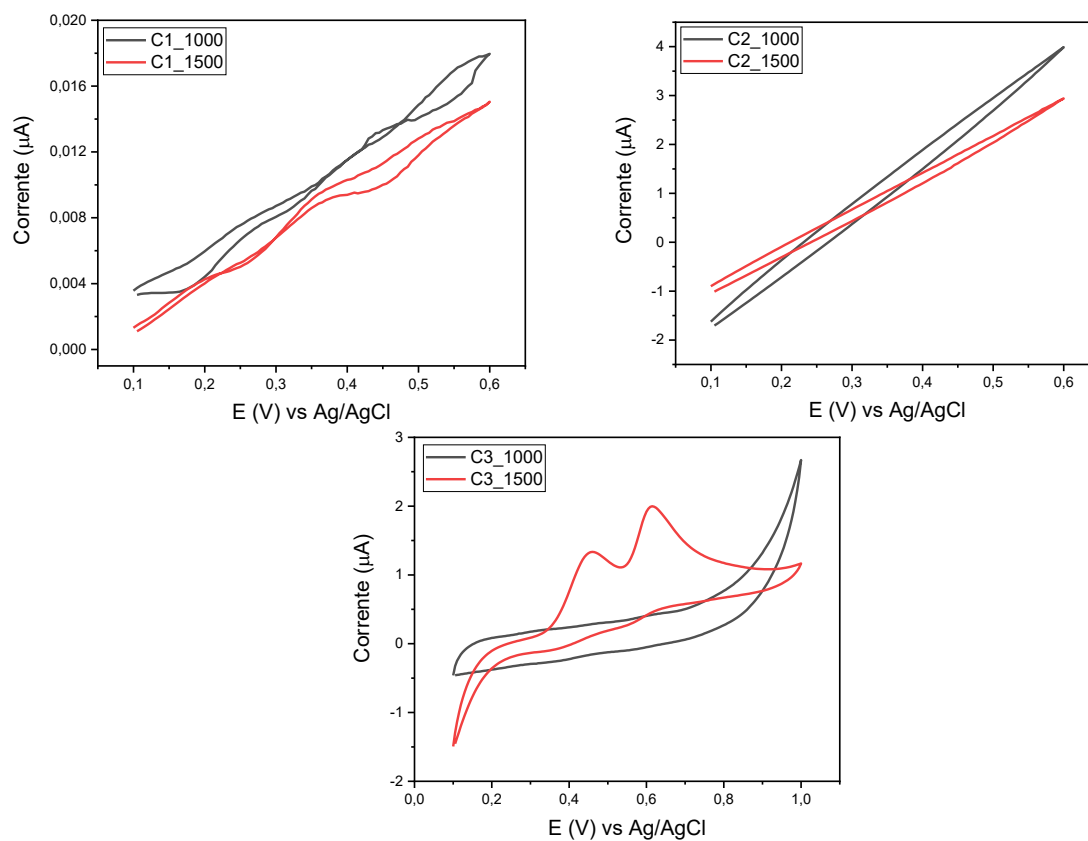
Os resultados obtidos para cada eletrodo, no segundo ciclo de leitura, são apresentados na Figura 28. Como pode ser observado, não houve resposta voltamétrica para os materiais C1 e C2 em ambas as temperaturas, e para C3\_1000, pois não é possível identificar os picos anódicos referentes a oxidação do TBHQ e BHA. A cerâmica C3\_1500 foi a única que apresentou uma resposta voltamétrica desejável, evidenciado pela corrente dos picos anódicos, com os valores de 0,607 e 0,880 µA e potenciais de oxidação de 0,457 e 0,615 V para o TBHQ e BHA respectivamente.

**Figura 25** – Reação de oxidação para BHA e TBHQ.



Fonte: A própria autora adaptado de FUENTE *et al.*, 1999.

**Figura 26** – Voltamogramas cíclicos para a identificação dos antioxidantes TBHQ e BHA, dos eletrodos de pasta produzidos a partir das cerâmicas C1, C2 e C3, em eletrólito suporte tampão BR (pH 2, 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.



Fonte: A própria autora.

Inicialmente, os materiais obtidos a 1000 °C não se mostraram eficazes no estudo dos antioxidantes por voltametria cíclica. Esse fato pode estar atribuído à baixa cristalização desses materiais, evidenciada por meio das técnicas de caracterização, especialmente pela ausência das fases de SiC nos difratogramas de Raios X, que conforme discutido, as reações de carborredução que ocorrem para a formação da fase cristalina SiC são favorecidas em temperaturas acima de 1200 °C.

Apesar de indicarem uma cristalização efetiva, os materiais C1\_1500 e C2\_1500 também não apresentaram respostas voltamétricas. O material do C2\_1500, conforme evidenciado por meio da análise elementar revelou o menor teor para a fase de carbono livre, o que interfere diretamente na condutividade desses materiais, já que essa fase contém sítios de  $C_{sp^2}$ , que conferem essa característica ao material. Apesar de apresentar a maior porcentagem da fase de  $C_{livre}$  dentre todos os materiais, a cerâmica C1\_1500 obtida a partir de um polímero precursor com arquitetura linear e composição de alto teor de anel aromático, apresentou uma menor organização da fase de carbono ordenada, além de um processo de grafitação menos efetivo.

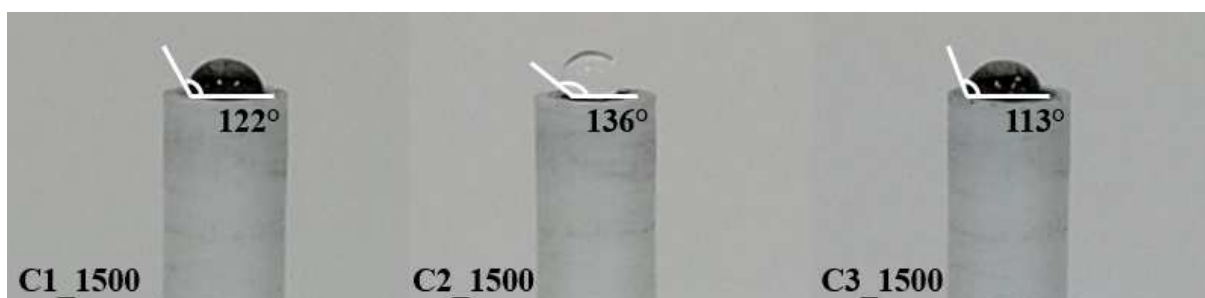
Apenas C3\_1500 apresentou resposta eletroquímica, caracterizada pela presença dos picos de oxidação do TBHQ e BHA. Este resultado pode ser justificado por uma composição com quantidades pequenas de anéis aromáticos em relação a C1 associada a arquitetura tridimensional do polímero precursor que forneceu uma matriz cerâmica com boa cristalização, com uma alta relação  $I_D/I_G$ , evidenciando a alta organização da fase de carbono desordenada, além da grafitação e possível empilhamento das camadas de grafeno desses materiais (HOURLIER *et al.*, 2016).

#### 5.5.1 Ângulo de contato dos eletrodos de cerâmica e determinação de sítios ácidos em sua composição

Para uma melhor compreensão acerca da influência da composição química eletrodos cerâmicos SiCO obtidos a 1500 °C em relação ao desempenho eletroquímico, foi realizado o experimento de ângulo de contato de água estática, apresentado na Figura 27. Os respectivos ângulos de contato encontrados para C1\_1500, C2\_1500 e C3\_1500 foram 122°, 136° e 113°, indicando que C3\_1500

exibiu maior hidrofiliçidade. O caráter hidrofílico pode estar associado a sítios tetraédricos de silício ( $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_3\text{C}$ ,  $\text{SiC}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SiCO}_3$  e  $\text{SiC}_4$ ) usualmente presentes em matrizes cerâmicas derivadas de polissiloxanos. Espera-se que materiais SiCO mais ricos em ligações Si—O resultem em matrizes cerâmicas mais hidrofílicas, uma vez que esta ligação tem mais caráter iônico em relação às ligações Si—C e C—C, permitindo melhor interação com moléculas polares do solvente. Além disso, cada átomo de oxigênio permanece com dois pares de elétrons livres, contribuindo para aumentar a hidrofiliçidade da cerâmica e, conseqüentemente, o processo de solvatação com as moléculas do solvente.

**Figura 27** - Perfis de queda de água na superfície dos materiais C1\_1500, C2\_1500 e C3\_1500 preparados na proporção de 80:20%<sub>m/m</sub> (cerâmica:Nujol®), compactados em um eletrodo de cavidade seguido de polimento com superfície plana de papel e lavagem com água ultrapura.



Fonte: A própria autora.

A hidrofiliçidade observada pelo ângulo de contato, juntamente com a presença de sítios ácidos na matriz cerâmica pode contribuir muito na interpretação da interação dos compostos fenólicos na interface eletrodo-solução. Dessa forma, foi realizada a titulação de Boehm para a determinação dos sítios ácidos presentes no eletrodo (BOEHM, 1994). Em matrizes cerâmicas de SiCO, os sítios ácidos são constituídos principalmente por domínios rico em Si—O, especialmente  $\text{SiO}_4$ , considerado o sítio mais ácido quando comparado aos demais. Assim, um procedimento simples para estimar a proporção de sítios ácidos em matrizes SiCO envolve a reação destes materiais com solução de NaOH e posterior titulação com solução de HCl.

Os resultados obtidos na titulação de concentração de sítios ácidos para C1\_1500, C2\_1500 e C3\_1500 foram respectivamente 20, 60 e 100 mmol g<sup>-1</sup>. A maior hidrofiliçidade de C3\_1500 verificada pelo ângulo de contato pode ser atribuída

a maior quantidade de sítios ácidos em sua estrutura. Esse aspecto favorece a interação entre o eletrodo e os compostos fenólicos e posterior eletroxidação na interface eletrodo-solução, contribuindo para o satisfatório desempenho eletroquímico desse eletrodo na detecção dos antioxidantes (ALULEMA-PULLUPAXI *et al.*, 2021; DU *et al.*, 2007)

Apesar de apresentar uma hidrofiliabilidade semelhante ao C3\_1500, C1\_1500 possui menor concentração de sítios ácidos, o que pode estar relacionado ao seu perfil mais cristalino e maior quantidade de  $C_{livre}$ . Sua alta hidrofiliabilidade também pode estar relacionada a baixa densidade do polímero precursor, que forneceu uma cerâmica de pó fino, facilitando seu manuseio durante o preparo do eletrodo de pasta. Esses resultados, associados a baixa organização da fase de carbono dos materiais C1\_1500 e C2\_1500 contribuíram para justificar a ausência de resposta eletroquímica para essas cerâmicas.

## 5.6 ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE UTILIZADAS NA VOLTAMETRIA CÍCLICA

Buscando o melhor desempenho dos eletrodos na detecção dos antioxidantes de Ipa e perfil voltamétrico em termos de separação e boa definição de picos, as condições de análise pH, eletrólito e concentração do eletrólito foram estudadas, utilizando o eletrodo C3\_1500.

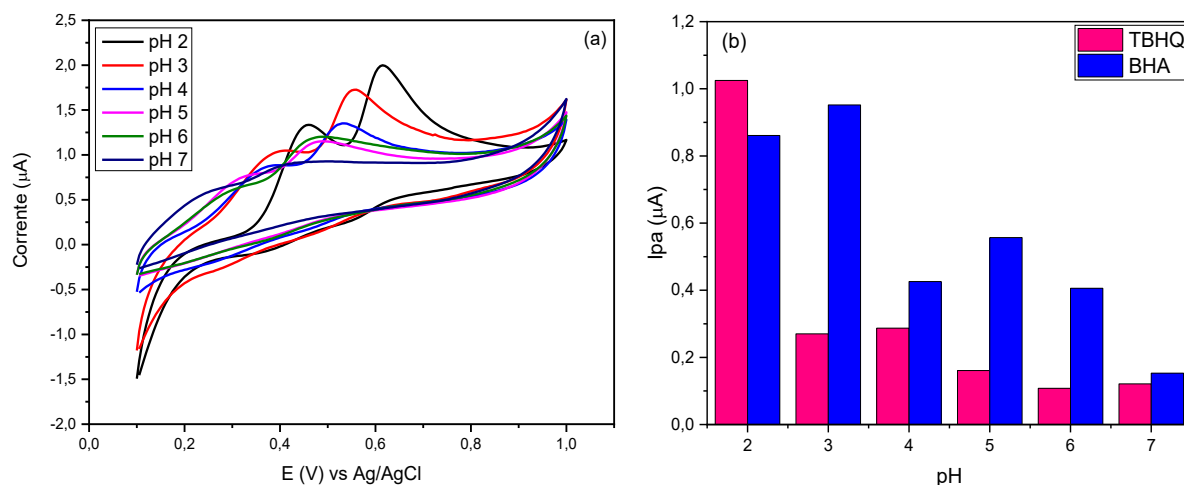
### 5.6.1 Estudo do pH do eletrólito

Para obter o pH que apresentasse os melhores resultados durante as análises voltamétricas, foi utilizada uma solução tampão BR com concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com pH variando de 2 a 7, no qual foram adicionados  $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  dos antioxidantes analisados. Os voltamogramas cíclicos obtidos, bem como o gráfico comparativo para os valores de correntes determinados nos diferentes valores de pHs, são apresentados na Figura 28.

O maior valor de Ipa para o analito TBHQ foi obtido com eletrólito em pH 2, enquanto para o analito BHA o melhor resultado foi verificado em pH 3. Ao analisar cada perfil voltamétrico, é possível verificar picos mais bem definidos na condição de pH 2, o que pode estar associado com a perda de corrente para o TBHQ no pH 3, já que picos muito próximos dificultam que a medida de corrente seja

realizada com precisão (LIN; NI; KOKOT, 2013).

**Figura 28** – Voltamogramas obtidos com o eletrodo C3\_1500 de TBHQ e BHA (a) em eletrólitos com pH variando de 2 a 7, em solução tampão BR, 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O Gráfico (b) apresenta os valores de corrente de pico anódico obtidos para cada analito nos diferentes valores de pH.

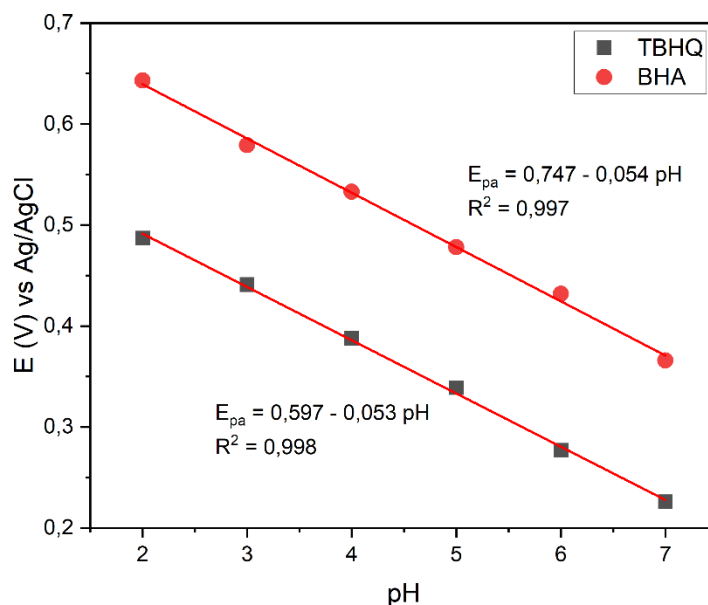


**Fonte:** A própria autora

A Figura 29 apresenta a variação do potencial dos picos anódicos dos analitos TBHQ e BHA promovida pelos diferentes valores de pHs. As relações lineares entre o potencial de pico ( $E_{pa}$ ) versus pH apresentam coeficientes angulares iguais a  $-0,053$  e  $-0,054$  V pH<sup>-1</sup> para TBHQ e BHA respectivamente. Esses valores, próximos a  $-0,059$  VpH<sup>-1</sup> sugerem que a oxidação dos analitos segue o comportamento Nernstiano, no qual o número de elétrons e prótons envolvidos na reação de oxidação são iguais ( $ne^- = nH^+$ ) (NG; TAN; KHOR, 2017; RAGHU *et al.*, 2013).

Em meios mais ácidos, o equilíbrio da reação é deslocado para a forma molecular do analito, não favorecendo a reação de oxidação, sendo necessário o fornecimento de maior energia, nesse caso por meio do potencial, para que a reação ocorra, o que faz com que pHs mais baixos apresentem maiores valores de  $E_{pa}$  (MORETTI *et al.*, 2016). Apesar de favorecer a reação de oxidação, pHs mais altos não apresentaram boa interação com o analito, decaindo os valores de corrente anódica. Dessa forma, o pH 2 apresentou a melhor interação do analito com o eletrodo, evidenciando que pHs baixos favorecem a condutividade do eletrodo, portanto esse pH foi selecionado para o estudo posterior do tipo de eletrólito.

**Figura 29** - Influência do pH nos potenciais de picos anódicos dos analitos TBHQ e BHA utilizando o eletrodo C3\_1500.



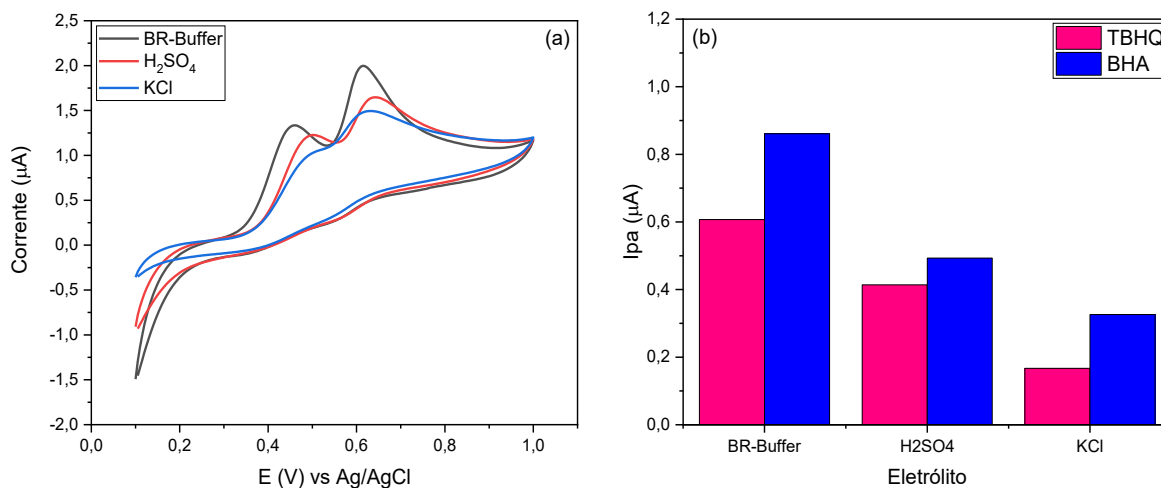
Fonte: A própria autora

### 5.6.2 Estudo do eletrólito

Após selecionar o pH mais adequado para as análises voltamétricas, foi realizada a escolha do eletrólito. Para isso, além do tampão BR, também foram avaliadas soluções de KCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , todos em concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , empregando pH 2. Os voltamogramas obtidos e suas respectivas correntes de pico anódico dispostas no gráfico, são apresentadas na Figura 30.

Para ambos os analitos, os maiores valores de corrente foram obtidos utilizando o eletrólito tampão BR, além de apresentar um voltamograma com picos bem definidos e separados. O eletrólito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apesar de fornecer um voltamograma com o perfil desejado, apresentou menores valores de corrente anódica para os analitos. Este resultado pode estar associado com o fato de sulfatos possuírem alta adsorção em eletrodos carbonáceos, o que pode dificultar a interação dos analitos com a superfície, fornecendo um menor valor de corrente (DUARTE *et al.*, 2014). O eletrólito KCl não foi satisfatório já que não foi possível separar os picos referentes a cada um dos antioxidantes, ocasionando em medidas de correntes não confiáveis. Por meio desses resultados foi possível concluir que o eletrólito que melhor corresponde ao desempenho esperado das análises voltamétricas foi o tampão BR.

**Figura 30** – Voltamogramas obtidos com o eletrodo C3\_1500 de TBHQ e BHA (a) em eletrólitos de solução tampão BR, KCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup> e pH 2. O Gráfico (b) apresenta os valores de corrente obtidos para cada analito nos diferentes eletrólitos.



Fonte: A própria autora

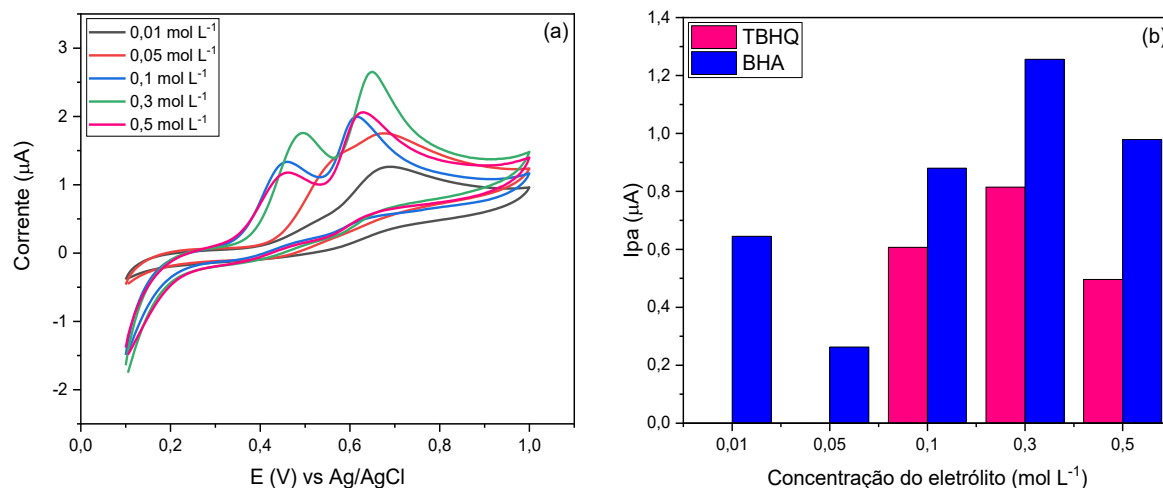
### 5.6.3 Estudo da concentração do eletrólito

Após a seleção do pH e eletrólito que forneceram os resultados mais satisfatórios na identificação dos antioxidantes, foi realizado o estudo da concentração do eletrólito. Para isso, foram realizadas medidas com o tampão BR a 0,01, 0,05, 0,1, 0,3 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e os voltamogramas obtidos, bem como as correntes anódicas dispostas no gráfico são apresentadas na Figura 31.

Ao analisar as concentrações do eletrólito tampão BR, é possível observar que em valores muito baixos, os picos referentes a cada um dos antioxidantes se sobrepõem, não permitindo a distinção e medida de corrente anódica de cada um deles. A partir de 0,1 mol L<sup>-1</sup> os picos se tornaram bem definidos, e as maiores correntes anódicas foram obtidas na concentração 0,3 mol L<sup>-1</sup>.

Dessa maneira, as condições mais favoráveis que apresentaram os perfis voltamétricos mais bem definidos e correntes anódicas maiores para a detecção simultânea dos antioxidantes TBHQ e BHA foram eletrólito de solução tampão BR, com concentração 0,3 mol L<sup>-1</sup> e pH 2. Essas condições otimizadas foram utilizadas em todas as medidas no decorrer dos estudos.

**Figura 31** – Voltamogramas obtidos com o eletrodo C3\_1500 de TBHQ e BHA (a) em eletrólito de solução BR-Buffer, nas concentrações 0,01, 0,05, 0,1, 0,3 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> e pH 2. O Gráfico apresenta os valores de corrente obtidos para cada analito nos diferentes eletrólitos.



Fonte: A própria autora

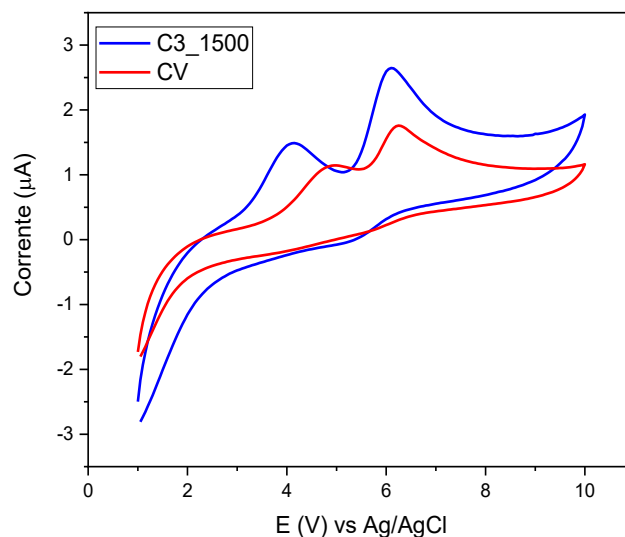
## 5.7 AVALIAÇÃO DE CERÂMICAS SiCO COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS PARA DETECÇÃO DE ANTIOXIDANTES TBHQ E BHA APÓS O ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE

Após a determinação das condições que apresentassem os resultados mais satisfatórios para o estudo dos antioxidantes TBHQ e BHA por voltametria cíclica, o eletrodo da cerâmica C3\_1500, além do eletrodo de Carbono Vítreo (CV) para fins comparativos, foram submetidos a novos experimentos utilizando a combinação ideal das condições de solução tampão BR, com concentração 0,3 mol L<sup>-1</sup> e pH 2. Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 32.

Os valores para as correntes de pico anódico e potencial de oxidação, medidos em triplicata, bem como o desvio padrão são apresentados na Tabela 6. É possível observar um aumento de corrente do eletrodo C3\_1500, quando comparado as medidas antes da otimização (Figura 26 – TBHQ = 0,457 e BHA = 0,615 V) das condições de análise. Além disso, os valores de correntes obtidas com o eletrodo C3\_1500 são maiores que os valores de correntes obtidos com o eletrodo comercial de Carbono Vítreo. Os valores de potencial apresentaram maior diferença de valores entre eles, quando comparado a análise antes da otimização das condições, indicando perfis voltamétricos mais bem definidos, possibilitando medidas de correntes mais confiáveis. Para o TBHQ, o potencial foi maior no eletrodo C3\_1500, enquanto para o

BHA essa diferença não foi considerável.

**Figura 32** – Voltamogramas cíclicos de TBHQ e BHA  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , obtidos com os eletrodos da cerâmica C3\_1500 e eletrodo comercial CV em eletrólito suporte BR ( $\text{pH } 2, 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Fonte:** A própria autora

**Tabela 6** – Valores de correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e potenciais de oxidação ( $E_{pa}$ ) do TBHQ e BHA obtidos com o eletrodo produzido com a cerâmica C3\_1500, além dos valores obtidos para CV, nas condições ideais de análise.

Eletrodo	TBHQ		BHA	
	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{pa}$ (V)	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{pa}$ (V)
CV	$0,310 \pm 0,012$	$0,492 \pm 0,007$	$0,627 \pm 0,016$	$0,620 \pm 0,005$
C3_1500	$0,805 \pm 0,006$	$0,408 \pm 0,006$	$1,447 \pm 0,005$	$0,608 \pm 0,004$

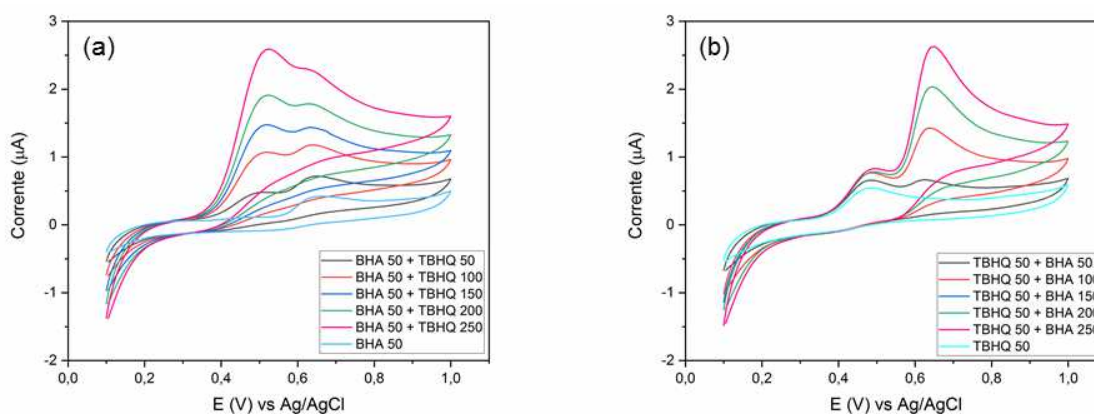
**Fonte:** A própria autora

## 5.8 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS SOBRE A EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO DOS PICOS DE OXIDAÇÃO

O estudo do efeito da concentração dos antioxidantes na eficiência de separação dos picos de oxidação foi realizado com o intuito de investigar se existe influência de um dos analitos na resposta eletroanalítica do outro. Para isso foram realizados dois experimentos: o primeiro deles, mantendo a concentração de BHA fixa em  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  e variando a concentração do TBHQ de 0 a  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Figura 33a),

e o segundo mantendo a concentração do TBHQ fixa e variando a concentração de BHA (Figura 33b). As correntes de picos anódicos e potencial de oxidação de cada estudo são apresentados na Tabela 7, bem como o resultado de teste t para uma amostra, comparando os resultados individuais das concentrações crescentes com o analito puro, para verificar se existe, estatisticamente, diferença entre os valores de corrente e potencial entre as medidas.

**Figura 33** – Voltamogramas cíclicos de BHA e TBHQ para o estudo da influência da concentração dos antioxidantes, empregando o eletrodo de pasta de cerâmica C3\_1500. Condições: eletrólito suporte BR-Buffer pH 2 0,3 mol L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.



**Fonte:** A própria autora

Por meio dos valores de corrente obtidos durante as análises, é possível observar o aumento de  $I_{pa}$  para os analitos com o aumento gradativo de sua concentração, e uma pequena diferença entre os valores de  $I_{pa}$  para o analito com concentração constante.

Para verificar se a diferença foi significativa entre os potenciais de oxidação e valores de corrente para os analitos mantidos fixos durante a análise, o teste t para uma amostra foi realizado, com intervalo de confiança de 95%. Todos os valores de significância do teste permaneceram próximos de 1,000, acima do valor crítico de 0,05, indicando que não existe diferença significativa para os valores de corrente e potencial. Esse resultado indica que não existe interferência entre os antioxidantes durante as medidas voltamétricas, corroborando com as condições de análise obtidas experimentalmente. Ainda estes resultados permitiram concluir que o método proposto utilizando eletrodo de pasta produzido com cerâmica C3\_1500 é confiável para a determinação simultânea destes analitos em diferentes

concentrações.

**Tabela 7** – Valores de correntes de pico anódico (Ipa) e potenciais de oxidação (Epa) do TBHQ e BHA obtidos com os eletrodos produzidos com C3\_1500 para ambos os estudos de concentração, além do valor de significância do teste t para uma amostra.

Análise (concentração = $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	TBHQ		BHA		Teste t (analito fixo)	
	Ipa ( $\mu\text{A}$ )	Epa (V)	Ipa ( $\mu\text{A}$ )	Epa (V)	(a)	(b)
BHA 50	0	0	0,192	0,646		
BHA 50 + TBHQ 50	0,125	0,483	0,197	0,639		
BHA 50 + TBHQ 100	0,394	0,506	0,182	0,639	0,984	0,899
BHA 50 + TBHQ 150	0,568	0,514	0,153	0,632		
BHA 50 + TBHQ 200	0,753	0,517	0,116	0,63		
BHA 50 + TBHQ 250	1,098	0,523	0,11	0,632		
TBHQ 50	0,342	0,48	0	0		
TBHQ 50 + BHA 50	0,271	0,481	0,105	0,628		
TBHQ 50 + BHA 100	0,26	0,487	0,67	0,639	0,966	0,938
TBHQ 50 + BHA 150	0,201	0,461	0,74	0,62		
TBHQ 50 + BHA 200	0,19	0,487	1,153	0,645		
TBHQ 50 + BHA 250	0,236	0,486	1,643	0,646		

(a)Valores obtidos por meio do teste t referente aos valores de corrente Ipa( $\mu\text{A}$ ), calculados a partir da amostra com concentração fixa para TBHQ e BHA.

(b)Valores obtidos por meio do teste t referente aos valores de potencial Epa (V), calculados a partir da amostra com concentração fixa para TBHQ e BHA.

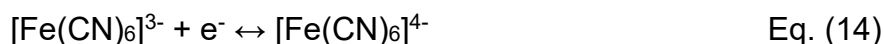
**Fonte:** A própria autora

## 5.9 DETERMINAÇÃO DA ÁREA ELETROATIVA E PARÂMETROS CINÉTICOS

Com o intuito de compreender melhor os diferentes comportamentos voltamétricos de TBHQ e BHA, foram determinadas as áreas eletroativas ( $A_e$ ), o coeficiente de transferência de carga anódico ( $\alpha_{\text{anódico}}$ ) e catódico ( $\alpha_{\text{catódico}}$ ) e a velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ). Todos os parâmetros foram determinados para o eletrodo de pasta produzido com o material cerâmico C3\_1500 e para eletrodo comercial de CV, a fim de comparar os resultados. Para cada eletrodo, foram realizadas as medidas com o analito ferrocianeto de potássio e os analitos foram estudados separadamente, obtendo-se os picos de oxidação e redução, utilizando as condições de análises determinadas previamente. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

### 5.9.1 Área eletroativa (Ae)

A determinação da área eletroativa foi realizada por meio do estudo da velocidade de varredura utilizando o analito sonda ferrocianeto de potássio, que pode assumir estados de oxidação 3+ e 2+, o que permite uma troca de elétrons facilitada com o eletrodo de trabalho, de acordo com a Equação 14.

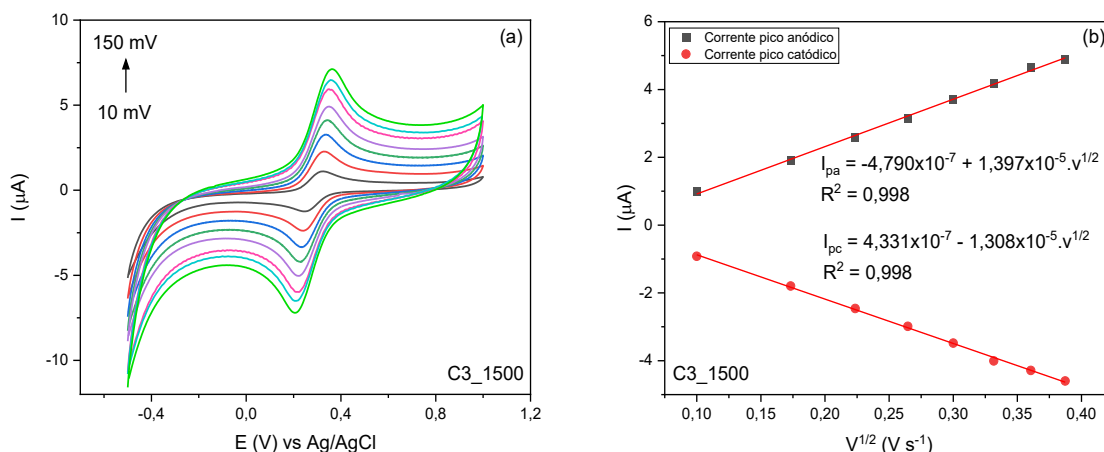


A partir dos voltamogramas obtidos em diferentes velocidades (Figura 34a), foi construído um gráfico da corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) versus a raiz quadrada da velocidade ( $v^{1/2}$ ) (Figura 34b). O cálculo da área eletroativa foi realizado por meio da equação de Randles Sevcik (Equação 15) (SKOOG, 2006), associada a equação da reta referente ao pico anódico.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot Ae \cdot c \cdot D_0^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad \text{Eq. (15)}$$

Na qual  $Ae$  é a área eletroativa do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $n$  o número de elétrons envolvidos na reação redox ( $1 e^-$ ),  $c$  a concentração do analito  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ),  $D_0$  o coeficiente de difusão da molécula sonda ( $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), além de  $v$  ( $\text{mV s}^{-1}$ ) e  $I_p$  (A), que são representados pelo coeficiente angular da equação da reta.

**Figura 34** - Voltamogramas cíclicos de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  nas diferentes velocidades de varredura, em eletrólito tampão BR,  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2 (a), para o material C3\_1500 e a relação linear da corrente de  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  (b).



Fonte: A própria autora

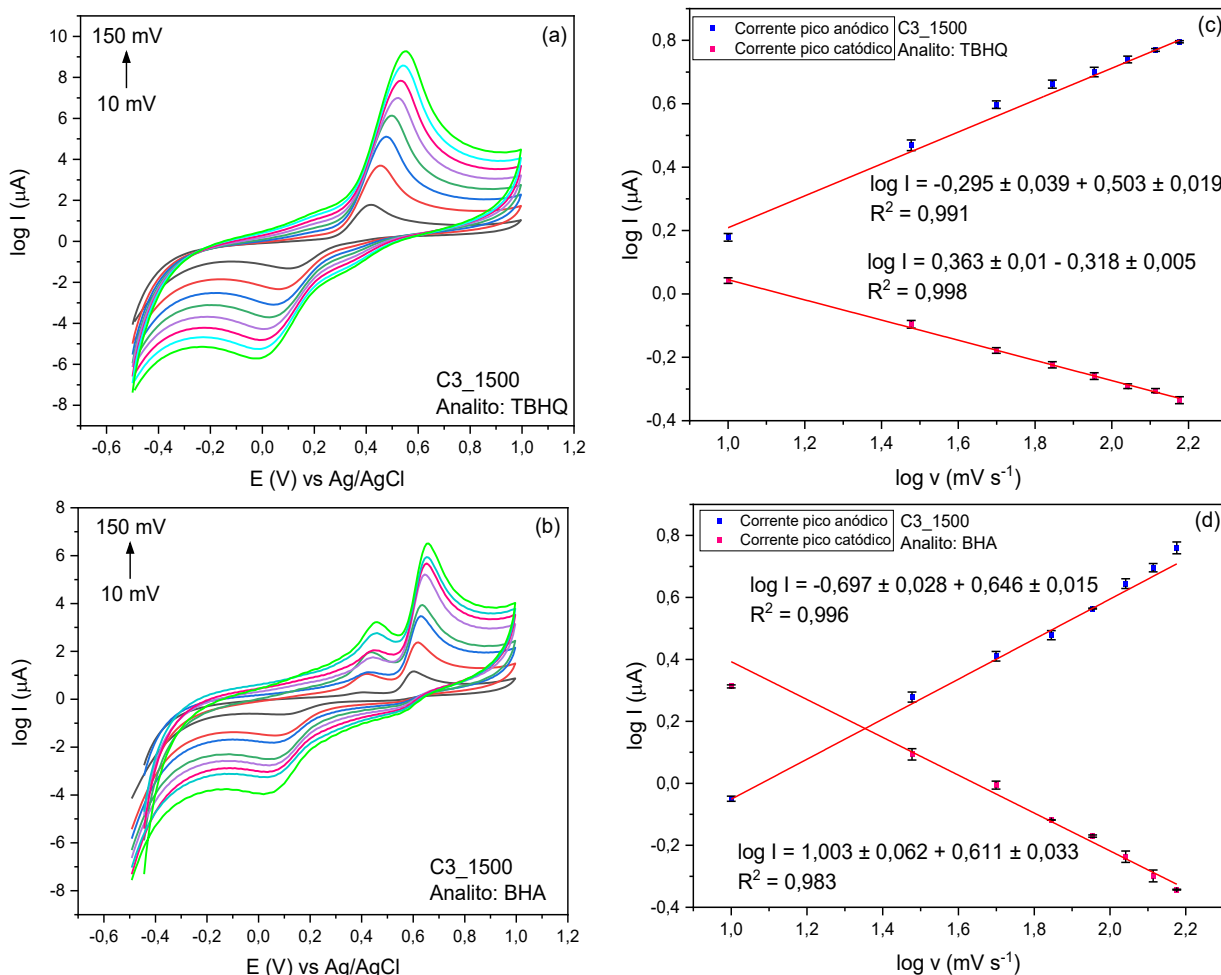
O valor de área eletroativa ( $A_e$ ) obtido para o eletrodo C3\_1500 foi de  $0,0182 \pm 0,0001$  e para o eletrodo de CV igual a  $0,0065 \pm 0,0002$ . O eletrodo produzido a partir do material C3\_1500 apresentou a maior área eletroativa quando comparado ao CV. Esses valores estão de acordo com as correntes obtidas para os analitos, tendo em vista que a tendência de aumento para  $I_{pa}$  pode ser justificada pelo aumento da  $A_e$ .

### 5.9.2 Parâmetros cinéticos

Por meio do estudo da velocidade de varredura dos eletrodos de trabalho utilizando os antioxidantes TBHQ e BHA como analitos (Figura 35 a e b), foram determinados o coeficiente de transferência de carga anódico ( $\alpha_{anódico}$ ) e catódico ( $\alpha_{catódico}$ ) e a velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ). Inicialmente, para um melhor entendimento dos processos redox envolvidos no estudo, foram plotados os gráficos do logaritmo da corrente ( $\log I$ ) versus o logaritmo da velocidade ( $\log v$ ) (Figura 35 c e d) para que, por meio das equações da reta fornecidas pelo mesmo, fosse possível avaliar se os processos são controlados por difusão ou adsorção. Pelo fato dos analitos serem produtos de redução e oxidação na reação em equilíbrio, é possível notar o surgimento do pico de TBHQ nas leituras de BHA.

Os valores obtidos por meio do coeficiente angular das equações da reta apresentaram valores próximos a 0,5, que de acordo com a literatura estão relacionados com processos controlados por difusão (BARD *et al.*, 2000; GORLA *et al.*, 2016).

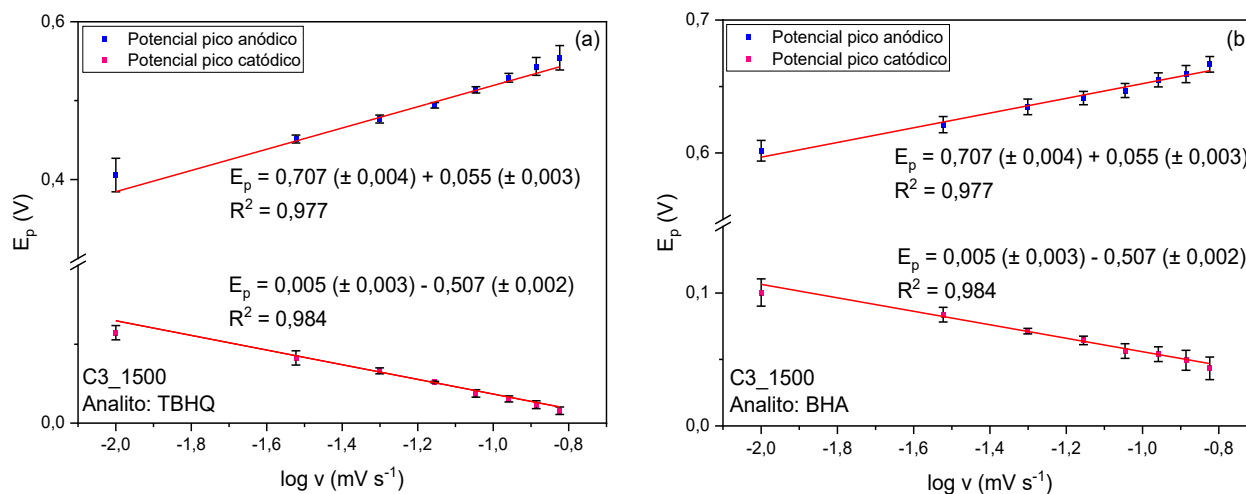
**Figura 35**– Sobreposição dos voltamogramas cíclicos de TBHQ (a) e BHA (b)  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  nas diferentes velocidades de varredura, em eletrólito tampão BR,  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2, para o material C3\_1500 e a relação linear do  $\log I$  vs  $\log v$  de TBHQ (c) e BHA (d).



Fonte: A própria autora

Para a determinação dos coeficientes de transferência de carga anódico ( $\alpha_{\text{anódico}}$ ) e catódico ( $\alpha_{\text{catódico}}$ ), foram plotados os gráficos de potencial de corrente de pico ( $E_p$ ) *versus* o logaritmo da velocidade de varredura ( $\log v$ ). Os gráficos referentes ao analito TBHQ (a) e ao analito BHA (b), são apresentados na Figura 38, obtidos com o eletrodo do material C3\_1500.

**Figura 36**– Relação linear entre potencial de corrente de pico ( $E_p$ ) versus o logaritmo da velocidade de varredura ( $\log v$ ) para os analitos TBHQ (a) e BHA (c)  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em eletrólito tampão BR,  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2, para o eletrodo do material C3\_1500.



Fonte: A própria autora

Os resultados obtidos por meio dos coeficientes angulares das equações da reta foram associados à Equação 16, para o cálculo do  $\alpha$  anódico e catódico.

$$\frac{E_p}{\log v} = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F} \quad \text{Eq. (16)}$$

Sendo  $E_p$  o potencial da corrente de pico que associado ao  $\log v$  corresponde ao coeficiente angular da equação da reta,  $R$  a constante geral dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura ( $298 \text{ K}$ ),  $n$  o número de elétrons envolvidos no processo ( $n = 2$ ),  $F$  a constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ) e  $\alpha$  o coeficiente de transferência de carga.

Por fim, para a determinação da constante de velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ), foi utilizada a equação de Laviron para sistemas quasi reversíveis (Equação 17) (ZIYATDINOVA *et al.*, 2015).

$$\log K_s = \alpha \cdot \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \cdot \log(\alpha) - \log \frac{R \cdot T}{n F v} - \frac{(1 - \alpha) \cdot \alpha \cdot n \cdot F \cdot (\Delta E_p)}{2,3 \cdot R T} \quad \text{Eq. (17)}$$

Na qual  $\Delta E_p$  a variação de potencial (V),  $R$  a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura ( $298 \text{ K}$ ),  $n$  o número de elétrons envolvidos no processo ( $n = 2$ ),  $F$  a constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $v$  a velocidade  $0,05 \text{ V}$

$s^{-1}$   $\alpha$  o valor médio entre coeficientes de transferência de carga anódico e catódico e  $K_s$  a constante de velocidade de transferência eletrônica.

Os valores obtidos para o coeficiente de transferência de carga anódico ( $\alpha_{\text{anódico}}$ ) e catódico ( $\alpha_{\text{catódico}}$ ) e a velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ) são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8** – Valores de coeficiente de transferência de carga anódico e catódico ( $\alpha$ ) e velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ) obtidos para os eletrodos de C3\_1500 e CV, utilizando os analitos TBHQ e BHA.

Analito	Eletrodo	$\alpha_{\text{anódico}}$	$\alpha_{\text{catódico}}$	$K_s$
TBHQ	CV	0,605 $\pm$ 0,047	0,495 $\pm$ 0,071	0,014 $\pm$ 0,001
	C3_1500	0,759 $\pm$ 0,047	0,650 $\pm$ 0,031	0,053 $\pm$ 0,004
BHA	CV	0,515 $\pm$ 0,007	0,567 $\pm$ 0,032	0,005 $\pm$ 0,000
	C3_1500	0,440 $\pm$ 0,098	0,359 $\pm$ 0,153	0,011 $\pm$ 0,003

Fonte: A própria autora

Os valores de  $\alpha_{\text{anódico}}$  e  $\alpha_{\text{catódico}}$  para o eletrodo C3\_1500 no analito BHA foram menores que 0,5, indicando uma baixa barreira de oxidação. Para o TBHQ os valores tanto de  $\alpha_{\text{anódico}}$  quanto de  $\alpha_{\text{catódico}}$  foram superiores ao CV e ao valor de referência de 0,5 indicando que o processo de oxidação é dificultado para esse analito. Dessa forma, o eletrodo C3\_1500 mostrou-se mais satisfatório para a detecção do analito BHA (BARD *et al.*, 2000).

Os valores de velocidade de transferência de carga para ambos os analitos foram maiores no eletrodo C3\_1500, indicando que a cinética do processo de transferência de elétrons é mais rápida nesses casos.

Os maiores valores de corrente anódica são obtidos para ambos os antioxidantes a partir do uso do eletrodo confeccionado com o material C3\_1500 quando comparado ao CV. Esses resultados, quando associados aos maiores valores de  $K_s$  e menores e menores valores de  $\alpha_{\text{anódico}}$  e  $\alpha_{\text{catódico}}$  indicam a boa interação do analito com a superfície do eletrodo e uma baixa barreira para a ocorrência da reação de oxidação.

## 5.10 CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA NO DESEMPENHO VOLTAMÉTRICO DOS ELETRODOS BASEADOS EM SiCO

Após avaliar os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização dos materiais, fica evidente que a composição dos reagentes influencia diretamente na composição química dos polímeros precursores e em sua arquitetura molecular. Conseqüentemente, essas características são refletidas nas cerâmicas, levando a obtenção de materiais com diferentes propriedades.

Dessa forma, é possível correlacionar resposta voltamétrica com tais características. As cerâmicas obtidas a 1000 °C não se mostraram eficazes na detecção dos antioxidantes TBHQ e BHA por voltametria cíclica, uma vez que apresentaram uma baixa cristalização, evidenciada pela ausência de fases SiC nos difratogramas de Raios X. Esse comportamento era esperado, já que as reações de carborredução ocorrem em temperaturas superiores a 1200 °C.

C1\_1500 e C2\_1500 também não apresentaram respostas voltamétricas, apesar de possuírem uma cristalização mais efetiva da matriz cerâmica. C2\_1500, por se tratar de uma cerâmica derivada de um polímero precursor sem anéis aromáticos em sua silicona de partida, apresentou menor quantidade da fase C<sub>livre</sub>, interferindo na condutividade do material, uma vez que essa fase contém sítios Csp<sup>2</sup>, que conferem essa característica ao material.

A cerâmica C1\_1500, como esperado, apresentou o maior teor de C<sub>livre</sub>, por P1, seu precursor possuir maior quantidade de anéis aromáticos em sua estrutura, porém sua arquitetura linear ocasionou uma baixa organização dessa fase, com um processo de grafitação pouco efetivo.

O material C3\_1500 apresentou uma excelente resposta voltamétrica na detecção simultânea de TBHQ e BHA, tanto em termos de corrente anódica, superior ao eletrodo comercial de carbono vítreo, quanto na diferença de potencial entre os picos, evitando o uso de surfactantes durante as análises. Suas caracterizações evidenciaram a cristalização desse material, além de uma alta organização da fase de carbono desordenado. A arquitetura tridimensional do polímero precursor possibilitou a obtenção de uma matriz cerâmica com empilhamento de camadas de grafeno, formando carbono turbostrático, com alta condutividade (HOURLIER *et al.*, 2016).

Além disso, C3\_1500 apresentou maior hidrofiliabilidade, consequência

da maior quantidade de sítios ácidos nesses materiais. Essas características favorecem a interação dos antioxidantes com a superfície do eletrodo, contribuindo para o satisfatório desempenho eletroquímico.

Apesar de não apresentarem resultados como materiais eletródicos na detecção dos antioxidantes, as cerâmicas obtidas a 1000 °C podem ser destinadas a aplicações eletroquímicas, como anodo de baterias íon-lítio assim como reportado na literatura (JI *et al.*, 2009)

## 6 CONCLUSÃO

Por meio da pirólise controlada de três polímeros precursores, com diferentes arquiteturas e composições, foi possível obter seis diferentes matrizes cerâmicas de SiCO, que apresentaram diferentes características estruturais. Os polímeros pirolisados a 1000 °C forneceram materiais com baixa cristalização, demonstrando a baixa efetividade das reações de carborredução nessa temperatura. Com o aumento da temperatura de pirólise para 1500 °C foi possível obter materiais com cristalização mais efetiva, confirmada pela formação de fases SiC, conforme verificadas por FT-IR e DRX.

A baixa cristalização dos materiais obtidos a 1000 °C refletiu na ausência de resposta voltamétrica quando utilizados no estudo dos antioxidantes TBHQ e BHA. Nos materiais obtidos a 1500 °C, apenas o C3\_1500 apresentou corrente anódica referente aos analitos, atribuída a sua organização da fase de carbono desordenada, levando ao empilhamento das camadas de grafeno, conforme evidenciado pela análise de Raman, e conseqüentemente ao favorecimento do bom desempenho eletródico desse material (HOURLIER *et al.*, 2016). Além disso, a molhabilidade do eletrodo, associado a quantidade de sítios ácidos do material utilizado, revelaram uma maior interação dos analitos na interface eletrodo-solução.

Dessa forma, o eletrodo produzido com a cerâmica C3\_1500 mostrou-se eficaz na detecção dos antioxidantes TBHQ e BHA, com correntes de picos anódicos superiores ao eletrodo comercial de carbono vítreo. Além disso, os picos apresentaram uma boa separação, permitindo medidas satisfatórias sem a necessidade da adição de surfactantes.

## **7 PERSPECTIVAS FUTURAS**

Os resultados obtidos revelam potencialidade para o estudo do desenvolvimento do método analítico para a quantificação dos antioxidantes em amostras reais de óleos comestíveis, principalmente maioneses.

## REFERÊNCIAS

- ALULEMA-PULLUPAXI, P. *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of glyphosate on titanium dioxide synthesized by sol-gel/spin-coating on boron doped diamond (TiO<sub>2</sub>/BDD) as a photoanode. **Chemosphere**, v. 278, 2021.
- AMBADAS, G.; PACKIRISAMY, S.; NINAN, K. N. Synthesis, characterization and thermal properties of boron and silicon containing preceramic oligomers. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, n. 13, p. 1003–1005, 2002.
- AMMAWATH, W *et al.* A new method for determination of tert-butylhydroquinone (tbhq) in rbd palm olein with ftir spectroscopy. **Journal of food lipids**, v. 11, p. 266–277, 2004.
- ARAUJO, T. A.; *et al.* Electroanalytical determination of TBHQ , a synthetic antioxidant in soybean biodiesel samples. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 707–712, 2011.
- BAI, H. W. *et al.* Synthesis and structural characterization of SiBOC ceramic fibers derived from single-source polyborosiloxane. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 5, p. 931–940, 2011.
- BARD, A. J.; *et al.* **Fundamentals and Applications**. John Wiley: New York, 2000.
- BHANDAVAT, R; SINGH, G. Stable and Efficient Li-Ion Battery Anodes Prepared from Polymer- Derived Silicon Oxycarbide – Carbon Nanotube Shell/Core Composites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 11899–11905, 2013.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbonS. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.
- BREQUEL, H. *et al.* Study of the phase separation in amorphous silicon oxycarbide glasses under heat treatment. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 6, p. 721–731, 1999.
- CAMPOSTRINIR, R. *et al.* Pyrolysis study of methyl-substituted gels as precursors Si-H containing for oxycarbide glasses , gas chromatographic and mass by combined thermogravimetryo spectrometric analysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 585–594, 1996.
- CARAMIT, R. P. *et al.* A new voltammetric method for the simultaneous determination of the antioxidants TBHQ and BHA in biodiesel using multi-walled carbon nanotube screen-printed electrodes. **Fuel**, v. 105, p. 306–313, 2013.
- CHALK, A. J.; HARROLD, J. F. Hydrosilation of Olefins Catalyzed by. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, n. 1, 1965.
- CLASS, J B; GRASSO, R P. The efficiency of peroxides for curing silicone elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 66, 1993.
- COATES, John. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. John Wiley: New York, 2006.

COLAS, A.; CURTIS, J. Silicone Biomaterials: History and Chemistry Medical Applications of Silicones. **Biomaterials Science**, v. 2, 2005.

COLOMBO, Paolo *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. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 12, p. 1947–1957, 2000.

CULLITY, B. D; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. Prentice Hall: New Jersey, 2001.

DAVID, L. *et al.* Silicon oxycarbide glass-graphene composite paper electrode for long-cycle lithium-ion batteries. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–10, 2016.

DEVILLE, S. Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 3, p. 155–169, 2008.

DIBANDJO, P. *et al.* Influence of the polymer architecture on the high temperature behavior of SiCO glasses: A comparison between linear- and cyclic-derived precursors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 3, p. 132–140, 2010.

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

DU, Y. *et al.* Cyclic voltammetry and contact angle measurement studies of the Mo(VI) ions doped TiO<sub>2</sub> thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, n. 2–3, p. 446–449, 2007.

DUAN, Li.; MA, Q.; CHEN, Z. Preparation and characterization of mesoporous silicon oxycarbide ceramics without free carbon from polysiloxane. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 4, p. 841–846, 2013.

DUARTE, E. *et al.* A highly improved method for sensitive determination of amitriptyline in pharmaceutical formulations using an unmodified carbon nanotube electrode in the presence of sulfuric acid. **Talanta**, v. 127, p. 26–32, 2014.

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

FU, S; ZHU, M; ZHU, Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 8, n. 4, p. 457–478, 2019.

FUENTE, C. *et al.* Voltammetric determination of the phenolic antioxidants 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole and tert-butylhydroquinone at a polypyrrole electrode modified with a nickel phthalocyanine complex. **Talanta** v. 49, n. 99, p. 441–452, 1999.

FUKUI, H. *et al.* A Si-O-C Composite Anode: High Capability and Proposed Mechanism of Lithium Storage Associated with Microstructural Characteristics.

**Applied Materials and interfaces**, v. 2, n. 4, 2010.

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.

GONZALEZ, M; GALLEGO, M; VALCARCEL, M. Gas chromatographic flow method for the preconcentration and simultaneous determination of antioxidant and preservative additives in fatty foods. **Journal of Chromatography A**, v. 848, n. 99, p. 529–536, 1999.

GORLA, F. A. *et al.* Electrochemical study for the simultaneous determination of phenolic compounds and emerging pollutant using an electroanalytical sensing system based on carbon nanotubes/surfactant and multivariate approach in the optimization. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 65–75, 2016.

GREIL, P. Polymer Derived Engineering Ceramics. **Advanced Engineering Materials**, v. 2, n. 6, p. 339–348, 2000.

GUO, L. *et al.* Simultaneous determination of five synthetic antioxidants in edible vegetable oil by GC – MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, p. 1881–1887, 2006.

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.

HASIK, M. *et al.* Polysiloxane-POSS systems as precursors to SiCO ceramics. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 5, p. 779–788, 2013.

HOURLIER, Djamila *et al.* Pyrolytic conversion of organopolysiloxanes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 123, p. 296–306, 2016.

IASTRENSKI, M. F. *et al.* Influence of molecular architecture of Si-containing precursors and HF chemical treatment on structural and textural features of silicon oxycarbide (SiOC) materials. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 21698–21708, 2019.

IONESCU, E. Polymer-Derived Ceramics. **Ceramics Science and Technology**, v. 3–4, p. 457–500, 2013.

ITAMI, K. *et al.* Metal-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes Using Dimethyl (pyridyl) silane. **Journal of Organic Chemistry**, v. 3, n. 8, p. 2645–2652, 2002.

IWASHITA, N. *et al.* Erratum: Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 10, p. 2131, 2004.

Jl, F. *et al.* Electrochemical performance of graphene nanosheets and ceramic composites as anodes for lithium batteries. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 9063–9067, 2009.

KASPAR, J. *et al.* Impact of the electrical conductivity on the lithium capacity of polymer-derived silicon oxycarbide (SiOC) ceramics. **Electrochimica Acta**, v. 216, p. 196–202, 2016.

KASPAR, J.; GRACZYK-ZAJAC, M.; RIEDEL, R. Lithium insertion into carbon-rich SiOC ceramics: Influence of pyrolysis temperature on electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, v. 244, p. 450–455, 2013.

KIM, C. H.; KIM, B. Electrochimica Acta Effects of thermal treatment on the structural and capacitive properties of polyphenylsilane-derived porous carbon nanofibers. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 26–33, 2014.

KLEEBE, H. J.; BLUM, Yigal D. SiOC ceramic with high excess free carbon. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 5, p. 1037–1042, 2008.

KUMAR, B. V. M.; KIM, Y. Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 11, p. 1-16, 2010.

LAUNER, P. J; ARKLES, B. Infrared analysis of organosilicon compounds : spectra-structure correlations. **Silicon Compounds: Silanes & Silicones**, p. 175–178, 2013.

LEWIS, By Larry N *et al.* Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry. **Platinum Metals Review**, v.41, n. 2, p. 66–75, 1997.

LI, X. *et al.* Preparation and properties of SiBCO aerogel and its composites. **Nanomaterials**, v. 9, n. 1, 2019.

LI, X. *et al.* Preparation and properties of TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-borosilicate glass coating on porous SiCO ceramic composites for thermal protection. **Ceramics International**, v. 44, n. 16, p. 19143–19150, 2018.

LI, Z. Q. *et al.* X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, v. 45, p. 1686–1695, 2007.

LIM, D. J.; MARKS, N. A.; ROWLES, M. R. Universal Scherrer equation for graphene fragments. **Carbon**, v. 162, p. 475–480, 2020.

LIN, X.; NI, Y.; KOKOT, S. Glassy carbon electrodes modified with gold nanoparticles for the simultaneous determination of three food antioxidants. **Analytica Chimica Acta**, v. 765, p. 54–62, 2013.

LU, K.; ERB, D. Polymer derived silicon oxycarbide-based coatings. **International Materials Reviews**, v. 63, n. 3, p. 139–161, 2018.

MAZO, M. A. *et al.* Effect of processing on the structural characteristics of sintered silicon oxycarbide materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 391, p. 23–31, 2014.

MAZO, M. A.; TAMAYO, A.; RUBIO, J. Advanced silicon oxycarbide-carbon composites for high temperature resistant friction systems. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 10, p. 2443–2452, 2016.

MERA, G. *et al.* Polymer-derived SiCN and SiOC ceramics – structure and energetics at the nanoscale. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 12, p. 3826, 2013.

MORETTI, E. S. *et al.* Synthesis of Surface Molecularly Imprinted Poly(methacrylic acid-hemin) on Carbon Nanotubes for the Voltammetric Simultaneous Determination of Antioxidants from Lipid Matrices and Biodiesel. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 322–332, 2016.

NARISAWA, M. Silicone resin applications for ceramic precursors and composites. **Materials**, v. 3, n. 6, p. 3518–3536, 2010.

NG, K. L.; TAN, G. H.; KHOR, S. M. Graphite nanocomposites sensor for multiplex detection of antioxidants in food. **Food Chemistry**, v. 237, p. 912–920, 2017.

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.

PAN, J. M. *et al.* Preparation of SiC nanowires-filled cellular SiCO ceramics from polymeric precursor. **Ceramics International**, v. 38, n. 8, p. 6823–6829, 2012.

PANTANO, C. G; SINGH, A. K; ZHANG, H. Silicon Oxycarbide Glasses. **Journal Of Sol-Gel Science And Technology**, v. 14, n. 1, p. 7–25, 1999.

PEREIRA, J. L. *et al.* Synthesis and structural characterization of hybrid polymeric networks-derived-SiC in the presence and absence of cobalt acetate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 11–21, 2015.

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

PERRIN, C.; MEYER, L. Quantification of synthetic phenolic antioxidants in dry foods by reversed-phase HPLC with photodiode array detection. **Food Chemistry**, v. 77, p. 93–100, 2002.

RAGHU, P. *et al.* A novel electrochemical biosensor based on horseradish peroxidase immobilized on Ag-nanoparticles/poly(l-arginine) modified carbon paste electrode toward the determination of pyrogallol/hydroquinone. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 52, n. 6–7, p. 377–385, 2013.

RUBINSZTAJN, S.; CELLA, J. A. A new polycondensation process for the preparation of polysiloxane copolymers. **Macromolecules**, v. 38, n. 4, p. 1061–1063, 2005.

SAHA, A.; RAJ, R. Crystallization Maps for SiCO Amorphous Ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 583, p. 578–583, 2007.

SAKAKI, S.; MIZOE, N.; SUGIMOTO, M. Theoretical Study of Platinum (0) -Catalyzed Hydrosilylation of Ethylene. Chal-Harrod Mechanism or Modified Chalk-Harrod Mechanism. **Organometallics**, v. 7333, n. 0, p. 2510–2523, 1998.

SCHIAVON, M. A. *et al.* Vidros de oxycarbeto de silício obtidos a partir de polissiloxanos. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 610–617, 2015.

SEGATELLI, M. *et al.* Study of Crystallization and Composition on Silicon Oxycarbide (SiOC) and Silicon Boron Oxycarbide (SiBOC) Ceramics Obtained from Alkoxysilanes Precursors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 6, p. 1222–1238, 2021.

SEGATELLI, M. G. **Estudos em materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> e/ou SiC enriquecidos com fase dispersa de**. Campinas, 2008.

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. *et al.* Influence of reduced graphene oxide (rGO) on phase development and porosity of SiOC/rGO ceramic composites. **Ceramics International**, v. 47, n. 5, p. 6030–6040, 2021.

SHOPOVA-GOSPODINOVA, D. *et al.* Mechanical and electrical properties of polymer-derived Si-C-N ceramics reinforced by octadecylamine-Modified single-wall carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 6, p. 931–937, 2011.

SIMKO, P.; KAROVICOVA, Jolana. Determination of synthetic phenolic antioxidants in food by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 882, p. 271–281, 2000.

SOUSA, B. F. *et al.* Silicon oxycarbide glasses derived from polymeric networks with different molecular architecture prepared by hydrosilylation reaction. **Journal of Material Science**, v. 48, p. 1911–1919, 2013.

STABLER, C. *et al.* Silicon oxycarbide glasses and glass - ceramics: “All - Rounder” materials for advanced structural and functional applications. **Journal of American Ceramic Society**, v. 101, n. 6, p. 4817–4856, 2018.

STÖRMER, H.; KLEEBE, H. J.; ZIEGLER, G.. Metastable SiCN glass matrices studied by energy-filtered electron diffraction pattern analysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 30–31, p. 2867–2877, 2007.

SUQUILA, F. A. C.; DE OLIVEIRA, Leandro L. G.; TARLEY, C. R. T. Restricted access copper imprinted poly(allylthiourea): The role of hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and bovine serum albumin (BSA) on the sorptive performance of imprinted polymer. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, n. 5, p. 714–728, 2018.

TOLOSA, A. *et al.* Electrospinning and electrospaying of silicon oxycarbide-derived nanoporous carbon for supercapacitor electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 313, p. 178–188, 2016.

TOMÁŠKOVÁ, M. *et al.* Simultaneous determination of BHT and BHA in mineral and synthetic oils using linear scan voltammetry with a gold disc electrode. **Fuel**, v. 123, p. 107–112, 2014.

TORMIN, T. F. *et al.* Fast simultaneous determination of BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel by batch injection analysis using pulsed-amperometric detection. **Talanta**, v. 99, p. 527–531, 2012.

TOURY, B.; BABONNEAU, F. Synthesis of periodic mesoporous organosilica from bis (triethoxysilyl) methane and their pyrolytic conversion into porous SiCO glasses. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 265–270, 2005.

USOLTSEVA, A. *et al.* Influence of catalysts' activation on their activity and selectivity in carbon nanotubes synthesis. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 244, n. 11, p. 3920–3924, 2007.

WANG, L.; LU, K.; MA, R.. Effects of different polymer precursors on the characteristics of SiOC bulk ceramics. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 125, n. 6, p. 1–13, 2019.

WANG, M. *et al.* Silicon Oxycarbide/Carbon Nanohybrids with Tiny Silicon Oxycarbide Particles Embedded in Free Carbon Matrix Based on Photoactive Dental Methacrylates. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 22, p. 13982–13992, 2016.

WANG, X.; GONG, Cairong; FAN, Guoliang. Preparation and mechanical properties of silicon oxycarbide fibers from electrospinning/sol–gel process. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 12, p. 2398–2402, 2011.

WANG, Yiguang *et al.* Oxidation behavior of polymer derived SiCO powders. **Ceramics International**, v. 35, n. 3, p. 1129–1132, 2009.

WEIBEL, A. *et al.* The big problem of small particles: a comparison of methods for determination of particle size in nanocrystalline anatase powders. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 9, p. 2378–2385, 2005.

WEINBERGER, M. *et al.* Sol - Gel Processing of a Glycolated Cyclic Organosilane and Its Pyrolysis to Silicon Oxycarbide Monoliths with Multiscale Porosity and Large Surface Areas. **Chemistry of Materials**, n. 11, p. 1509–1520, 2010.

WILAMOWSKA-ZAWLOCKA, M. *et al.* Silicon oxycarbide ceramics as anodes for lithium ion batteries: influence of carbon content on lithium storage capacity. **RSC Advances**, v. 6, n. 106, p. 104597–104607, 2016.

WU, Jinbo *et al.* A novel nano-structured interpenetrating phase composite of silicon/graphite-tin for lithium-ion rechargeable batteries anode materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 596, p. 86–91, 2014.

XU, T.; MA, Q.; CHEN, Z. The effect of aluminum additive on structure evolution of silicon oxycarbide derived from polysiloxane. **Materials Letters**, v. 65, n. 3, p. 433–435, 2011.

YAJIMA, S.; HAYASHI, J.; OMORI, M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength. **Chemistry Letters**, v. 4, n. 9, p. 931–934, 1975.

YAMAMOTO, K. *et al.* Efficient synthesis of SiOC glasses from ethane, ethylene, and acetylene-bridged polysilsesquioxanes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 408, p. 137–141, 2015.

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

YU, Z. *et al.* Influence of the polymer–polymer miscibility on the formation of mesoporous SiC(O) ceramics for highly efficient adsorption of organic dyes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 15, p. 3627–3635, 2016.

ZHUO, R. *et al.* Silicon oxycarbide glasses for blood-contact applications. **Acta Biomaterialia**, v. 1, n. 5, p. 583–589, 2005.

ZIYATDINOVA, Guzel *et al.* Simultaneous determination of TBHQ and BHA on a MWNT-Brij® 35 modified electrode in micellar media. **Analytical Methods**, v. 7, n. 19, p. 8344–8351, 2015.