



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BEATRIZ HELENA COSTA

**SÍNTESE DE MATRIZES CERÂMICAS DE OXICARBETO DE
SILÍCIO (SICO) DERIVADAS DE POLÍMEROS HÍBRIDOS
ORGÂNICO-INORGÂNICOS E AVALIAÇÃO COMO
MATERIAIS ELETRÓDICOS EM MEDIDAS
VOLTAMÉTRICAS**

Londrina
2020

BEATRIZ HELENA COSTA

**SÍNTESE DE MATRIZES CERÂMICAS DE OXICARBETO DE
SILÍCIO (SICO) DERIVADAS DE POLÍMEROS HÍBRIDOS
ORGÂNICO-INORGÂNICOS E AVALIAÇÃO COMO
MATERIAIS ELETRÓDICOS EM MEDIDAS
VOLTAMÉTRICAS**

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

Orientadora: Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli.

Londrina
2020

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

C837s Costa, Beatriz Helena.
Síntese de matrizes cerâmicas de oxycarbeto de silício (SiCO) derivadas de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos e avaliação como materiais eletródicos em medidas voltamétricas / Beatriz Helena Costa. - Londrina, 2020.
94 f.

Orientador: Mariana Gava Segatelli.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Oxycarbeto de silício - Tese. 2. Pirólise controlada - Tese. 3. Polímeros precursores - Tese. 4. Voltametria cíclica - Tese. I. Segatelli, Mariana Gava. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

BEATRIZ HELENA COSTA

**SÍNTESE DE MATRIZES CERÂMICAS DE OXICARBETO DE
SILÍCIO (SICO) DERIVADAS DE POLÍMEROS HÍBRIDOS
ORGÂNICO-INORGÂNICOS E AVALIAÇÃO COMO
MATERIAIS ELETRÓDICOS EM MEDIDAS
VOLTAMÉTRICAS**

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

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 28 de fevereiro de 2020.

Dedico esse trabalho aos meus pais Soraia e Tadeu, meus irmãos Bruno e Marcio e aos meus tios Sônia e Manuel por me apoiarem sempre na minha formação acadêmica e por terem compartilhado comigo todos os momentos de conquistas e obstáculos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha orientadora Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli por toda dedicação ao me orientar no decorrer do trabalho. Obrigada por todo conhecimento que compartilhou e principalmente, por ter me aceitado como aluna e depositado sua confiança em mim ao longo desses dois anos de mestrado.

Ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley por todo apoio e conhecimento compartilhado na parte eletroanalítica, contribuindo sempre de forma prestativa e atenciosa.

A todos os professores que contribuíram de alguma maneira na minha formação acadêmica, meu muito obrigada.

A Universidade Estadual de Londrina, por ser minha segunda casa ao longo desses anos e por ter me proporcionado encontrar pessoas tão maravilhosas, as quais vou guardar no coração pelo resto da minha vida.

A CNPq pela bolsa concedida e ao programa de Mestrado em Química – UEL.

As amigas do grupo de pesquisa GMPC: Maria, Érica e Lívia por sempre me apoiarem e estarem dispostas a ajudar em qualquer discussão. Além de compartilharem dia a dia cada momento de alegria ou tristeza. Obrigada por tudo.

Aos amigos de laboratório: Luciane, Milena, Beatriz, Caroline Santana, Caroline Teixeira, Túlio e Paula, que apesar de serem de grupos diferentes, também sempre estiveram dispostos a ajudar em qualquer situação, tornando o dia a dia mais leve.

Aos meus amigos de graduação: Bruna, Claudia, Bruno e Marco Aurélio por todos os momentos vividos durante todos esses anos de UEL.

A minha amiga Mariana, que mesmo longe, nunca deixamos de ter aquela amizade desde a infância e que se depender de mim teremos para o resto da vida.

E por fim, agradeço aos meus pais Soraia e Tadeu por terem compartilhado cada conquista e estarem presentes nos momentos mais difíceis. Aos meus tios Manuel e Sônia por todo apoio, vocês são exemplos para mim. Ao meu irmão Marcio por sempre ser carinhoso e ser um exemplo de ser humano e ao meu irmão Bruno, que sempre foi a inspiração para eu estar neste caminho acadêmico. Meu mais sincero obrigada à todos vocês.

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.”

Albert Einstein.

COSTA, Beatriz Helena. **Síntese de Matrizes Cerâmicas de Oxicarbeto De Silício (SiCO) Derivadas de Polímeros Híbridos Orgânico-Inorgânicos e Avaliação como Materiais Eletródicos em Medidas Voltamétricas**. 2020. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos materiais cerâmicos de oxicarbeto de silício derivados de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos a partir da pirólise controlada de polissiloxanos ligados por reticulantes orgânicos como polímeros precursores, para posterior avaliação como materiais eletródicos em medidas voltamétricas. Três polímeros híbridos foram sintetizados, o primeiro (P1) foi preparado por reação de hidrossililação entre poli(metilhidrossililoxano) (PMS) e divinilbenzeno (DVB) em quantidade estequiométrica; o segundo (P2), obtido pela mesma reação, mas com excesso de DVB (60% (m/m)) e o terceiro (P3), também com 60% (m/m) de DVB, envolvendo simultaneamente as reações de hidrossililação e radicalar. As respectivas cerâmicas foram obtidas por pirólise dos polímeros precursores sob atmosfera de argônio nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C, e codificadas como C1, C2 e C3 de acordo com o respectivo polímero precursor e temperatura de pirólise. Para caracterização dos polímeros precursores foram empregadas espectroscopia vibracional no infravermelho (ATRFTIR) e análise termogravimétrica (TGA), enquanto que os materiais cerâmicos foram caracterizados por ATR-FTIR, difratometria de raios X (XRD), Raman e fisiossorção de gás nitrogênio a 77 K. Para o estudo eletroanalítico foram construídos eletrodos de pasta na proporção 80:20 (m/m) de material cerâmico e óleo mineral (Nujol). A voltametria cíclica foi empregada para detecção de diuron e ferrocianeto de potássio para determinação da áreas eletroativas (A_e) e parâmetros cinéticos como concentração superficial (Γ), coeficiente de transferência de carga (α) e constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s). Os coeficientes de difusão (D_0) foram determinados por medidas de cronoamperometria. Os polímeros precursores apresentaram diferentes graus de reticulação conforme a reação envolvida e proporção de fração orgânica na matriz polimérica. Os materiais obtidos a 1000 e 1200 °C apresentaram perfis amorfos e fase de carbono livre (Clivre) mais desorganizada, enquanto que os materiais cerâmicos obtidos a 1500 °C apresentaram fases semicondutoras de SiC, as quais intensificaram conforme o aumento da proporção de Clivre, e áreas específicas maiores do que àqueles pirolisados a 1000 e 1200 °C. Os eletrodos de trabalho que apresentaram corrente foram aqueles contendo os materiais obtidos a 1500 °C, os quais tiveram valores de corrente e parâmetros eletroanalíticos (A_e , Γ , α e K_s) superiores ou semelhantes ao eletrodo de carbono vítreo (CV). Os eletrodos que exibiram maiores respostas voltamétricas foram aqueles contendo os materiais C1 e C2 obtidos a 1500 °C, sendo as melhores respostas obtidas para C1, enquanto que C3_1500 teve um resultado menos satisfatório, porém muito semelhante ao CV. Provavelmente a degradação parcial dos anéis aromáticos em P1 gerou segmentos condutores na matriz, ocasionando em um melhor desempenho voltamétrico de C1 em relação a C2, o qual apresentou regiões com maior desordem devido ao excesso de DVB. A degradação da cadeia orgânica de P3 possibilitou a formação da fase de Clivre mais desorganizada e com mais defeitos, justificando seu menor desempenho voltamétrico. Diante disso, a rota de síntese, proporção da fração orgânica e temperatura de pirólise impactaram diretamente nos desempenhos voltamétricos dos materiais. Contudo, os materiais cerâmicos obtidos a 1500 °C foram promissores para serem empregados como materiais eletródicos para detecção de diuron.

Palavras-chave: Pirólise controlada. Polímeros precursores. Voltametria cíclica e diuron.

COSTA, Beatriz Helena. **Synthesis of Silicon Oxycarbide (SiCO) Ceramic Matrices Derived from Organic-Inorganic Hybrid Polymers and Evaluation as Electrode Materials in Voltammetric Measurements.** 2020. 94 p. Dissertation (Master's in Chemistry) – State University of Londrina, Londrina, 2020.

ABSTRACT

In this work were produced silicon oxycarbide ceramic materials derived from organo-inorganic hybrid polymers from controlled pyrolysis of polysiloxanes crosslinked by organic crosslinker as precursor polymers, for further evaluation as electrode materials in voltammetric measurements. Three hybrid polymers, the first (P1) was prepared by hydrosilylation reaction between poly(methylhydrosiloxane) (PMS) and divinylbenzene (DVB) in stoichiometric quantity, the second (P2), obtained by the same reaction, but with DVB in excess (60 wt.%) and the third (P3), also with 60 wt.% DVB, involving simultaneous hydrosilylation and radical reactions. The respective ceramics were obtained by pyrolysis of the precursor polymers under argon atmosphere at temperatures of 1000, 1200 and 1500 °C, and named as C1, C2 and C3 according to the respective precursor polymer and pyrolysis temperature. For characterization of the precursor polymers, infrared vibrational spectroscopy (ATR-FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) were employed, whilst the ceramic materials were characterized by ATR-FTIR, X-ray diffractometry (XRD), Raman and nitrogen gas physisorption at 77 K. For the electroanalytical study, were built paste electrodes with ceramic materials and mineral oil (Nujol) at 80:20 wt.% ratio. Cyclic voltammetry was used to detection of diuron and potassium ferrocyanide for determination of electroactive areas (A_e) and kinetic parameters such as surface concentration (Γ), charge transfer coefficient (α) and electronic transfer speed constant (K_s). Diffusion coefficients (D_0) were determined by chronoamperometry measurements. The precursor polymers presented different degrees of crosslinking according to the reaction involved and the proportion of organic fraction in the polymeric matrix. The materials obtained at 1000 and 1200 °C presented amorphous profiles and more disorganized free carbon phase (C_{free}), whilst the ceramic materials obtained at 1500 °C presented SiC semiconductor phases, which intensified as the proportion of C_{free} increased and specific areas larger than those pyrolysed at 1000 and 1200 °C. The working electrodes that presented current were those prepared from materials obtained at 1500 °C, which had current values and electroanalytical parameters (A_e , Γ , α and K_s) higher or similar to the commercial glassy carbon electrode (GCE). The electrodes that exhibited the highest voltammetric responses were those containing the materials C1 and C2 obtained at 1500 °C, with the best response obtained for C1, whilst C3_1500 had a less satisfactory result, but very similar to GCE. Probably the partial degradation of aromatic rings in P1 generated conducting segments, causing a better voltammetric performance of C1 in relation to C2, which presented regions with greater disorder due to the excess of DVB. The degradation of the P3 organic chain enabled the formation of the most disorganized C_{free} phase and with more defects, justifying its lower voltammetric performance. Therefore, the synthesis route, proportion of the organic fraction and pyrolysis temperature directly impacted the voltammetric performances of the materials. However, the ceramic materials obtained at 1500 °C were promising to be used as electrode materials for diuron detection.

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular dos polissiloxanos.	18
Figura 2 -	Mecanismo de termo-despolimerização inter e intracadeias envolvendo polissiloxanos lineares	19
Figura 3 -	Mecanismo de Chalk-Harrod e de Chalk-Harrod Modificado propostos para a reação de hidrossililação.	20
Figura 4 -	Mecanismo proposto de reação radicalar em siliconas que contêm grupos vinílicos induzida por peróxido.....	21
Figura 5 -	Esquema dos processos de transformações estruturais dos polissiloxanos na sua conversão térmica à cerâmicas de SiCO.....	25
Figura 6 -	Estrutura química do Diuron.	30
Figura 7 -	Esquemas representativos das sínteses dos polímeros P1 e P2 (a) e do polímero P3 (b).	34
Figura 8 -	Esquema das etapas de construção do eletrodo de trabalho contendo o material cerâmico e Nujol.....	38
Figura 9 -	Representação esquemática da cela eletroquímica, do potenciostato e do sistema de aquisição de dados.....	39
Figura 10 -	Fotos dos polímeros P1, P2 e P3 (da esquerda para direita)	40
Figura 11 -	Estrutura idealizada da rede polimérica de P1 formada pela reação de hidrossililação entre PMS e DVB na proporção molar 1:1.	41
Figura 12 -	Estrutura idealizada da rede polimérica do P2 formada pela reação de hidrossililação entre PMS e DVB na proporção em massa de 40 e 60%, respectivamente.....	41
Figura 13 -	Estrutura idealizada da rede polimérica de P3 formada pelas reações de hidrossililação e radicalar entre PMS e DVB na proporção em massa de 40 e 60%, respectivamente.	42
Figura 14 -	Espectros ATR-FTIR dos reagentes de partida (PMS e DVB) e dos polímeros precursores P1, P2 e P3.	43
Figura 15 -	Espectros ATR-FTIR dos polímeros precursores P1, P2 e P3.	43
Figura 16 -	Curvas TG dos polímeros precursores P1, P2 e P3 sob atmosfera de nitrogênio	45
Figura 17 -	Curvas TG dos polímeros precursores P1, P2 e P3 sob atmosfera de ar sintético	47

Figura 18 -	Espectros ATR-FTIR das cerâmicas C1, C2 e C3 obtidas nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C.	49
Figura 19 -	Espectros deconvoluídos das cerâmicas C1, C2 e C3 pirolisadas na temperatura de 1500 °C, empregando curvas Gaussianas.	51
Figura 20 -	Difratogramas de Raios X das cerâmicas C1, C2 e C3 obtidas nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C.	53
Figura 21 -	Espectros Raman das cerâmicas C1, C2 e C3 obtidas nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C.	56
Figura 22 -	Deconvolução das bandas T, D, D' e G do espectro Raman do material C1 com tratamento térmico a 1200 °C (C1_1200)	57
Figura 23 -	Isotermas de adsorção/dessorção obtidas por fisiossorção de gás N ₂ à 77 K para os materiais cerâmicos C1, C2 e C3 pirolisados nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C.	60
Figura 24 -	Classificação atualizada da IUPAC para as isotermas de adsorção/dessorção	61
Figura 25 -	Classificação da IUPAC para os tipos de histereses.....	62
Figura 26 -	Reação de eletroxidação da molécula de diuron.....	64
Figura 27 -	Voltamogramas cíclicos para a detecção de diuron 0,1 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ empregando eletrodos de pasta dos materiais cerâmicos pirolisados a 1500 °C e comercial de carbono vítreo Solução de ácido sulfúrico 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	65
Figura 28 -	Relação linear da corrente de pico anódico (I _{pa}) e corrente de pico catódico (I _{pc}) pela raiz quadrada da velocidade de varredura (v ^{1/2}) (a) e sobreposição dos voltamogramas cíclicos de ferrocianeto de potássio 2,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ nas diferente velocidades de varredura em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (b) para o material C1_1500.	66
Figura 29 -	Cronoamperogramas do analito diuron em diferentes concentrações (50, 100, 150 e 200 µmol L ⁻¹) para o material C1_1500, empregando H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ como eletrólito suporte e potencial de oxidação de 1,2 V no intervalo de tempo de 60 segundos.	68
Figura 30 -	Relação linear I versus t ^{-1/2} de diferentes concentrações para o diuron (50, 100, 150 e 200 µmol L ⁻¹), empregando o material eletródico C1_1500 e H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ como eletrólito.....	68

Figura 31 -	Relação $\log I$ versus $\log v$ (a) e sobreposição dos voltamogramas cíclicos de diuron $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nas diferentes velocidades de varredura em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (b) para o material C1_1500.....	70
Figura 32 -	Relação linear I_p versus v empregando o eletrodo de trabalho contendo o material C1_1500 para diuron $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	71
Figura 33 -	Relação linear do potencial de corrente de pico (E_p) versus logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) empregando o eletrodo contendo o material C1_1500 para o analito diuron $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	72
Figura 34 -	Relação linear do potencial de corrente de pico anódico E_p (V) versus velocidade de varredura v (V s^{-1}) para o eletrodo contendo o material cerâmico C1_1500 para diuron $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	73

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Reagentes de partida e códigos dos precursores poliméricos e correspondentes materiais cerâmicos obtidos em 1000, 1200 e 1500 °C 35
- Tabela 2** - Intensidade relativa (Abs) das bandas ν Si-H e ν Si-CH₃ e razão da intensidade SiH/Si-CH₃ do PMS e dos polímeros precursores P1, P2 e P3 .. 44
- Tabela 3** - Valores das posições (ν) e área integrada (A) em porcentagem de cada uma das bandas referentes às fases α -SiC, α -SiO₂ e β -SiC presentes nas amostras C1, C2 e C3 pirolisadas a 1500 °C. 52
- Tabela 4** - Tamanho médio dos cristalitos (t) β -SiC calculados pela equação de Scherrer, referentes ao sinal em 35,5° (2θ), dos materiais cerâmicos com tratamento térmico em 1500°C 55
- Tabela 5** - Posição das bandas D, G e 2D, largura à meia altura das respectivas bandas (w_D , w_G e w_{2D}), razão ID/IG e I_{2D}/IG e tamanho médio dos clusters de carbono (L_a) para as cerâmicas C1, C2 e C3 obtidas nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C..... 58
- Tabela 6** - Valores obtidos pelo método B.E.T para área específica (AS) e por B.J.H para volume médio de poros (VMP) e diâmetro médio de poros (DMP), para os materiais C1, C2 e C3 pirolisados nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C, obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂. 62
- Tabela 7** - Valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) e potenciais de oxidação (E_{pa}) para os eletrodos comercial de carbono vítreo e de pasta contendo materiais cerâmicos pirolisados a 1500 °C. 65
- Tabela 8** - Valores de área eletroativa (A_e) determinados pela equação de Randles Sevcik para os eletrodos contendo os materiais cerâmicos pirolisados a 1500 °C e eletrodo comercial de carbono vítreo..... 67
- Tabela 9** - Valores de coeficientes de difusão (D_0) para o eletrodo comercial de carbono vítreo e para os eletrodos contendo os materiais pirolisados a 1500 °C. 69
- Tabela 10** - Concentrações superficiais (Γ), coeficientes de transferência de carga (α) e constantes de velocidade de transferência eletrônica (K_s) para os eletrodos de trabalho contendo os materiais cerâmicos obtidos a 1500 °C e para o eletrodo comercial CV. 74

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PMS	Poli(metilhidrossiloxano)
DVB	Divinilbenzeno
P1	Polímero PMS – DVB (1:1) – reação de hidrossililação
P2	Polímero PMS – DVB com 60% em massa de DVB – reação de hidrossililação
P3	Polímero PMS – DVB com 60% em massa de DVB – reações de hidrossililação e radicalar
SiCO	Oxicarbeto de silício
SiC	Carbeto de silício
Clivre	Carbono livre
C1_1000	Cerâmica de SiCO derivada de P1 obtida a 1000 °C por 2 horas
C1_1200	Cerâmica de SiCO derivada de P1 obtida a 1200 °C por 2 horas
C1_1500	Cerâmica de SiCO derivada de P1 obtida a 1500 °C por 2 horas
C2_1000	Cerâmica de SiCO derivada de P2 obtida a 1000 °C por 2 horas
C2_1200	Cerâmica de SiCO derivada de P2 obtida a 1200 °C por 2 horas
C2_1500	Cerâmica de SiCO derivada de P2 obtida a 1500 °C por 2 horas
C3_1000	Cerâmica de SiCO derivada de P3 obtida a 1000 °C por 2 horas
C3_1200	Cerâmica de SiCO derivada de P3 obtida a 1200 °C por 2 horas
C3_1500	Cerâmica de SiCO derivada de P3 obtida a 1500 °C por 2 horas
ATR-FTIR	Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância difusa atenuada
TGA	Análise termogravimétrica
XRD	Difratometria de raios X
Tg	Temperatura de transição vítrea
CV	Carbono vítreo
Ae	Área eletroativa
D0	Coefficiente de difusão
Ks	Constante de velocidade de transferência eletrônica
α	Coefficiente de transferência de carga
Γ	Concentração superficial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	SÍNTESE DE MATERIAIS CERÂMICOS VIA PIRÓLISE CONTROLADA DE PRECURSORES POLIMÉRICOS.....	17
2.2	POLISSILOXANOS NA OBTENÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS DE SICO	18
2.2.1	Polímeros Híbridos Orgânico-Inorgânicos Como Precursores de Cerâmicas de Sico	21
2.3	CONVERSÃO TÉRMICA DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS À CERÂMICAS DE SICO	24
2.4	OXICARBETO DE SILÍCIO: ESTRUTURA QUÍMICA.....	27
2.5	CERÂMICAS DE SICO COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS.....	28
2.6	DIURON	29
3	OBJETIVOS	32
3.1	OBJETIVO GERAL	32
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
4.1	MATERIAIS DE PARTIDA E REAGENTES	33
4.2	SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES.....	33
4.3	OBTENÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS DE SICO	34
4.4	CÓDIGOS DAS AMOSTRAS	35
4.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	35
4.5.1	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho Por Transformada de Fourier Com Reflectância Difusa Atenuada (ATR-FTIR)	35
4.5.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	36
4.5.3	Difratometria De Raios X (XRD).....	36
4.5.4	Espectroscopia Raman	36
4.5.5	Fisiossorção de Gás Nitrogênio a 77 K.....	37
4.6	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	37
4.6.1	Preparo dos Eletrodos de Trabalho	37

4.6.2	Medidas Voltamétricas	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	POLÍMEROS PRECURSORES	40
5.1.1	Características Gerais	40
5.1.2	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Difusa Atenuada (ATR-FTIR)	42
5.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	45
5.2	MATERIAIS CERÂMICOS	49
5.2.1	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Difusa Atenuada (ATR-FTIR)	49
5.2.2	Difratometria de Raios X (XRD)	52
5.2.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman	55
5.2.4	Fisiossorção de Gás Nitrogênio a 77 K	60
5.2.5	Avaliação dos Desempenhos Voltamétricos dos Materiais Cerâmicos	64
5.2.5.1	Voltametria cíclica	64
5.2.5.2	Determinação do coeficiente de difusão (D0)	67
5.2.5.3	Determinação dos parâmetros cinéticos.....	70
5.2.5.4	Correlação entre a Estrutura Química e Resposta Voltamétrica dos Materiais Cerâmicos.....	75
6	CONCLUSÃO	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
	APÊNDICES.....	90
	APÊNDICE I – Espectros Raman deconvoluídos dos materiais cerâmicos C1, C2 e C3 obtidos a 1000, 1200 e 1500 °C.....	90
	APÊNDICE II – Gráficos da relação I vs $v_{1/2}$ e sobreposição dos voltamogramas cíclicos do ferrocianeto de potássio para os eletrodos de trabalho contendo os materiais cerâmicos C2 e C3 obtidos a 1500 °C e para o eletrodo comercial de carbono vítreo.....	91

APÊNDICE III – Cronoamperogramas e relações I vs $t^{1/2}$ para os eletrodos de trabalho contendo os materiais cerâmicos C2 e C3 obtidos a 1500 °C e para o eletrodo comercial de carbono vítreo	92
APÊNDICE IV – Gráfico da relação $\log I$ vs $\log v$ e sobreposição dos voltamogramas cíclicos do diuron para os eletrodos de trabalho contendo os materiais cerâmicos C2 e C3 obtidos a 1500 °C e para o eletrodo comercial de carbono vítreo.....	93
APÊNDICE V – Gráficos utilizados para determinação dos parâmetros cinéticos concentração superficial (I vs v), coeficiente de transferência de carga (E_p vs $\log v$) e constante de velocidade de transferência eletrônica (E_p vs v).	94

1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas derivadas de polímeros (PDCs) obtidas via pirólise de precursores poliméricos contendo Si, como os polissiloxanos, têm sido o foco principal de muitos estudos na produção de materiais à base de oxicarbeto de silício (SiC_xO_y) (SORARÙ et al., 2002; SEGATELLI, PIRES E YOSHIDA, 2008; LIU et al., 2012; LU, 2015; GODOY et al., 2016; HOURLIER et al., 2017; SASIKUMAR et al., 2018; WANG, LU E MA, 2019). As cerâmicas de SiCO apresentam características interessantes como estabilidade térmica, resistência à oxidação, alta resistência mecânica e baixa densidade (IASTRENSKI et al., 2019), o que possibilita uma variedade de aplicações. Algumas dessas aplicações incluem isolamento térmico sob altas temperaturas (WU et al., 2012), catalisador (SCHEFFLER et al., 2005), adsorção de gás (CHAUHAN et al., 2019), separação e armazenamento de gases quentes (MEIER et al., 2014), fibras cerâmicas resistentes à altas temperaturas (MAHALINGAM et al., 2015) e revestimentos resistentes ao desgaste (LI et al., 2019), entre outras.

O método de obtenção destas cerâmicas oferece algumas vantagens quando comparado ao método convencional no estado sólido, incluindo associação das técnicas de processamento de polímeros, utilização dos precursores em nível molecular, menores temperaturas de processamento e possibilidade de produção de materiais multicomponentes (SOUSA et al., 2013).

A produção das PDCs consiste basicamente nas etapas de polimerização, moldagem e/ou cura e pirólise sob atmosfera inerte ou reativa. Inicialmente é feita a síntese do precursor polimérico a partir de monômeros ou oligômeros. Em seguida ocorre a moldagem e/ou cura, onde há a finalização da reação, a qual ocorre usualmente entre 100 e 250 °C, e por último a pirólise, processo envolvendo a conversão térmica, dando origem à cerâmica resultante. Durante a pirólise, na faixa de 400 a 800 °C ocorre a transformação orgânica-inorgânica, onde no final se obtém um material vítreo. Acima de 1200 °C há uma etapa de cristalização, após a qual ocorre a formação da cerâmica com microestrutura diversificada conforme se altera o precursor polimérico, uma vez que ambos estão associados (GREIL, 2000).

O oxicarbeto de silício é constituído de sítios de Si tetracoordenados simultaneamente com átomos de carbono e oxigênio, sendo que essas espécies tetraédricas podem ser descritas como $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$, sendo $0 \leq x \leq 4$. Além disso, é constituído de uma fase de carbono dispersa na matriz, conhecida como carbono livre (C_{livre}) ou residual (BLUM, MACQUEEN E KLEEBE, 2005; KOLÁŘ et al., 2004; PANTANO, SINGH E ZHANG, 1999).

A fase de C_{livre} é responsável por promover propriedades térmicas e elétricas, e ainda atuar na formação de SiC a partir da reação carbotérmica da sílica ($\text{SiO}_{2(s)} + 3\text{C}_{(s)} \rightarrow \text{SiC}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)}$) (HARSHE, BALAN E RIEDEL, 2004; MAZO et al., 2014). O SiC é um material semicondutor amplamente estudado por apresentar excelente condutividade de calor, alta dureza e estabilidade mecânica sob temperaturas elevadas, o que possibilita sua aplicação principalmente em eletrônicos (GUMULA, PALUSZKIEWICZ E BLAZEWICZ, 2004; KRAWIEC E KASKEL, 2006; SALIMI et al, 2009; GHAVAMI, SALIMI E NAVAAEE, 2011).

Diante da variedade de reagentes de partida utilizados na produção de materiais cerâmicos, os polissiloxanos ou siliconas se destacam na obtenção de cerâmicas de SiCO pois são um tipo de polímero que possui em sua estrutura uma cadeia principal com ligações Si-O-Si e grupos laterais ligados aos átomos de Si que podem ser grupos orgânicos ou hidrogênio. Devido à sua inércia, estabilidade e flexibilidade abrangem uma vasta área de aplicações biomédicas como em próteses, órgãos artificiais, pele artificial, lentes de contato e administração de medicamentos, e não medicinais como membranas isolantes, agentes antiespumantes, revestimentos de proteção, entre outras (ZHOU et al., 2006; MARK, ALLCOCK E WEST, 2005)

A escolha dos precursores baseada em suas estruturas permite o controle da formação de SiCO enriquecido ou não em C_{livre} , uma vez que esta fase é resultante da degradação incompleta de grupos orgânicos. O conteúdo de carbono na matriz de SiCO depende da natureza do grupo orgânico, sendo que substituintes orgânicos insaturados são preferíveis para obtenção de uma maior proporção de C_{livre} quando comparado aos substituintes orgânicos saturados (FUKUI et al., 2010; KLEEBE E BLUM, 2008; MUTIN, 1999). Dessa maneira, polímeros híbridos orgânico-inorgânicos resultam em fases de carbono dispersas em diferentes proporções e extensões em materiais à base de SiCO, diante dos diferentes teores incorporados de fração orgânica e inorgânica (BLUM, MACQUEEN E KLEEBE, 2005; LIU et al., 2013).

A utilização de polímeros híbridos orgânico-inorgânico consiste em uma alternativa para incorporar mais carbono ligado covalentemente à rede polimérica e, conseqüentemente, gerar cerâmicas enriquecidas em fase de C_{livre} . Essa fase é constituída de domínios de Csp^2 (condutor) e Csp^3 , e responsável pela formação de SiC (semicondutor) a partir da reação de carborredução, fazendo com que estas cerâmicas apresentem potencialidades para ânodo em baterias de íons lítio (KASPAR, GRACZYK-ZAJAC E RIEDEL, 2013), piezorresistores (RIEDEL et al., 2010), supercapacitores (TOLOSA et al, 2016) e microssistemas eletromecânicos (DALCANALE et al, 2014). Apesar dessas aplicações serem bastante importantes tecnologicamente, e exigirem controle da resistividade elétrica, os dados sobre

propriedades elétricas das cerâmicas de SiCO são bastante limitados na literatura (KIM et al, 2016). Dessa forma, matrizes cerâmicas de SiCO também exibem potencialidades estruturais para investigação como materiais eletródicos em medidas voltamétricas, sendo esta uma nova vertente para esta classe de materiais cerâmicos por ser uma área pouco explorada na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SÍNTESE DE MATERIAIS CERÂMICOS VIA PIRÓLISE CONTROLADA DE PRECURSORES POLIMÉRICOS

A pirólise controlada é um dos métodos alternativos utilizados na síntese de cerâmicas, o qual vem se destacando em relação ao método convencional que envolve reações no estado sólido. O grande interesse nesse método se deve ao fato das cerâmicas produzidas apresentarem características desejadas, e, ainda desempenhos maiores do que aquelas obtidas pelo método convencional, uma vez que é possível escolher reagentes de partida de acordo com a aplicação final (SCHIAVON et al., 2015).

A síntese de materiais cerâmicos a partir da pirólise de polímeros precursores teve seu início na década de 60, proposta por Chantrell e Popper (1965). Na época a pirólise já era utilizada com materiais carbonáceos na preparação de fibras, grafite, vidros de carbono e compósitos carbono-carbono (JAMET et al, 1984) porém, somente na década de 70 esse método foi potencialmente reconhecido por Yajima e colaboradores (1978), com a preparação de fibras de carbetto de silício não-cristalino a partir da pirólise de polissiloxanos. Desde aquela época, esse método vem sendo estudado e desenvolvido, uma vez que o mesmo possibilita a obtenção de cerâmicas com composições e microestruturas distintas devido à grande variedade de precursores poliméricos disponíveis (GODOY et al., 2016; SEGATELLI, PIRES E YOSHIDA, 2008).

A pirólise controlada de polímeros precursores apresenta diversas vantagens quando comparada aos métodos convencionais de sinterização, como a produção de cerâmicas com alta homogeneidade estrutural, além da facilidade de moldagem, dispersão de aditivos e temperaturas de processamento relativamente mais baixas (BIASETTO et al., 2008; KUMAR E KIM, 2010; SCHIAVON et al., 2015). Além disso, permite o uso de reagentes líquidos possibilitando um melhor controle da composição e facilidade de moldagem, uma vez que os precursores podem ser curados em moldes com geometrias definidas (KUMAR E KIM, 2010; LAINE E BABONNEAU, 1993).

O método também apresenta algumas desvantagens como a origem de trincas e/ou formação de poros derivados da contração volumétrica devido ao aumento de massa específica durante a fase de conversão polímero-cerâmica (GREIL, 2000). No entanto, essas desvantagens se tornam minoritárias quando comparadas com as vantagens que o método apresenta.

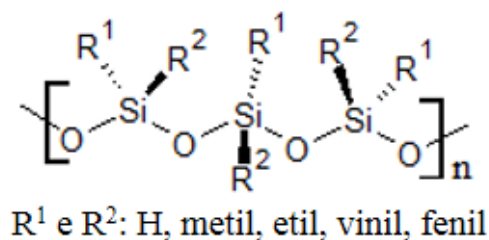
2.2. POLISSILOXANOS NA OBTENÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS DE SiCO

Os polissiloxanos ou siliconas, como também são conhecidos, pertencem a uma classe de polímeros de silício, e são muito utilizados como polímeros precursores na obtenção de cerâmicas de oxycarbeto de silício a partir da pirólise dos mesmos em atmosfera inerte (PEREIRA et al., 2015; SCHIAVON et al., 2015).

Esses polímeros se destacam por apresentarem uma ampla diversidade de estruturas quando comparados aos polímeros orgânicos encontrados comercialmente, apresentando alta estabilidade química, facilidade de processamento e estabilidade térmica elevada. A degradação destes últimos se inicia em temperaturas de 150 a 200 °C, enquanto que as siliconas são bastante estáveis de 350 a 400 °C sob atmosfera inerte, uma vez que a ligação Si-O possui uma alta energia de $799,6 \pm 13,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que gera uma maior estabilidade térmica quando comparada com a da ligação C-C ($605,03 \pm 0,28 \text{ kJ mol}^{-1}$), presente na cadeia de polímeros orgânicos (NARISAWA, 2010; COLOMBO et al., 2010; HAYNES et al., 2016).

A estrutura geral desses polímeros se constitui em uma cadeia principal inorgânica de ligações siloxano (Si-O-Si) e grupos laterais orgânicos ligados ao átomo de silício, como metil, etil, vinil, fenil e até o próprio átomo de hidrogênio (COLOMBO et al., 2010). Na Figura 1 é apresentada a estrutura molecular geral dos polissiloxanos.

Figura 1 - Estrutura molecular dos polissiloxanos.



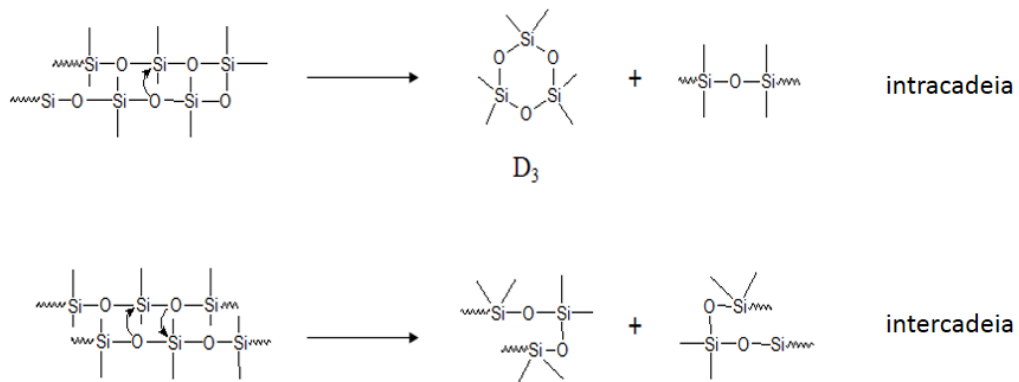
Fonte: própria autora.

Algumas propriedades específicas desses polímeros, como estabilidade térmica, química e solubilidade, podem ser alteradas conforme a natureza dos grupos laterais presentes em suas cadeias (COLOMBO et al., 2010). A natureza do grupo orgânico, como por exemplo o fenil, ligado ao esqueleto do polímero pode promover uma diminuição no rendimento cerâmico e na estabilidade térmica do mesmo (ZHOU et al., 2006).

Devido à baixa temperatura de transição vítrea (T_g) dos polissiloxanos, estes se mantêm líquidos por uma ampla faixa de temperatura, e assim é preciso que eles passem por um processo

de reticulação para se transformarem no polímero precursor e só então serem submetidos ao tratamento térmico. Essa reticulação provoca uma diminuição na produção e eliminação de moléculas de baixa massa molar, observadas no processo de degradação térmica dos polissiloxanos, uma vez que os rearranjos inter e intracadeias (Figura 2) que ocorrem nas cadeias desses polímeros lineares durante a pirólise são menos pronunciados (KUMAR E KIM, 2010; NARISAWA, 2010; SCHIAVON et al., 2002). Dessa maneira, polímeros densamente reticulados são adequados para fabricação de SiCO com altos rendimentos cerâmicos.

Figura 2 - Mecanismo de termo-despolimerização inter e intracadeias envolvendo polissiloxanos lineares.



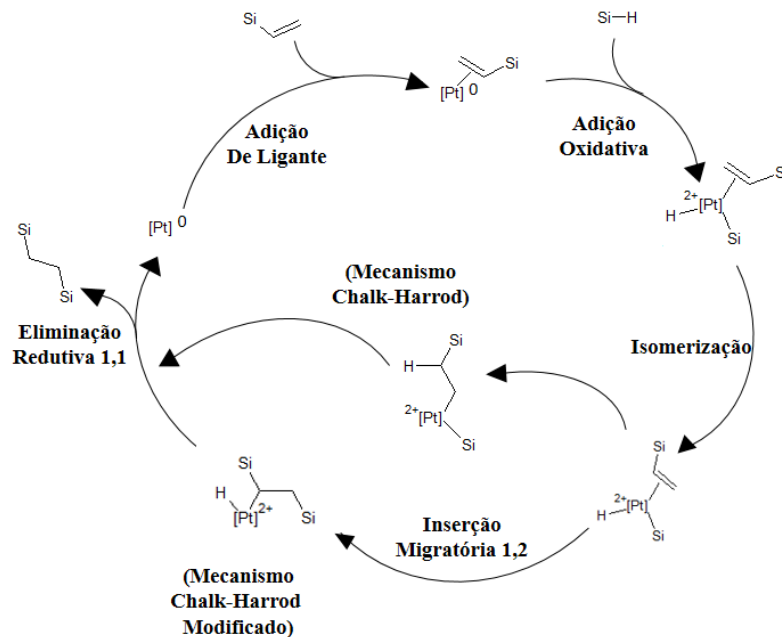
Fonte: própria autora.

Os dois métodos de reticulação de polissiloxanos que já são bem estabelecidos na literatura consistem na reação de hidrossililação e na reação radicalar (MORETTO, SCHULZE E WAGNER, 2000). A reação de hidrossililação se baseia na adição da ligação Si-H do polissiloxano a um grupo insaturado C=C do outro precursor (silicona ou molécula orgânica), normalmente na presença de catalisadores metálicos ou induzida termicamente. Essa reação promove muitos benefícios em relação à outros métodos de reticulação, como menor tempo de preparação devido a cura ocorrer em temperatura ambiente na presença de catalisador, podendo também ser acelerada por calor. Adicionalmente, não há formação de subprodutos, ocorre menor contração do material resultante, e ainda permite a incorporação de carbono ligado covalentemente à rede polimérica (SOUSA et al., 2013; WÓJCIK-BANIA et al., 2017).

Em 1964, Chalk e Harrod propuseram um mecanismo para a reação de hidrossililação, aceito até os dias atuais, que se baseia em etapas de adição oxidativa, adição de ligante, inserção migratória 1,2 e eliminação redutiva, na presença de catalisador de Pt (CHALK E HARROD, 1965; LEWIS et al., 1997). Além desse, há também um mecanismo modificado de Chalk e

Harrod, no qual a etapa de inserção migratória ocorre pela ligação vinil na ligação Pt-Si, diferentemente do primeiro que ocorre na ligação Pt-H (CHALK E HARROD, 1965; SAKAKI, MIZOE E SUGIMOTO, 1998). Os dois mecanismos podem ser observados na Figura 3.

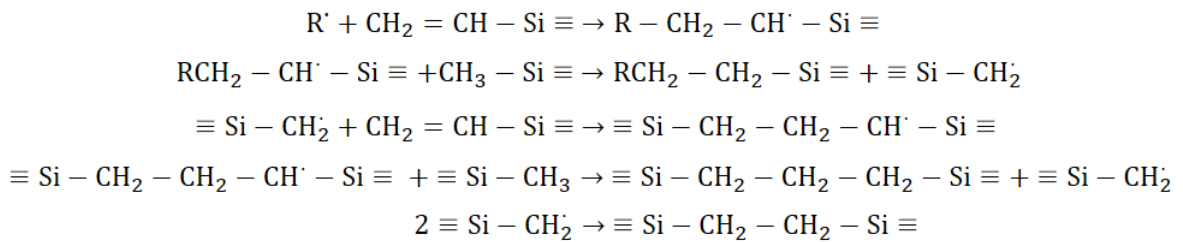
Figura 3 – Mecanismo de Chalk-Harrod e de Chalk-Harrod Modificado propostos para a reação de hidrossililação.



Fonte: própria autora.

A reticulação radicalar de polissiloxanos ou de moléculas orgânicas contendo grupos metil ou vinil pode ser realizada termicamente utilizando peróxidos. Na reação radicalar ocorre primeiramente a decomposição do peróxido com consequente formação de um radical iniciador, o qual se liga ao monômero de modo a transformar moléculas em radicais. Cada radical proveniente da quebra desse iniciador se liga a um monômero que contém uma ligação insaturada, convertendo o mesmo em radical, e analogamente a cadeia se propaga (BRUICE, 2006). A Figura 4 representa um mecanismo proposto para a reação radicalar em siliconas que apresentam grupos vinílicos em suas cadeias induzida por um peróxido orgânico (COLAS E CURTIS, 2005).

Figura 4 - Mecanismo proposto de reação radicalar em siliconas que contêm grupos vinílicos induzida por peróxido.



Fonte: COLAS E CURTIS, 2005.

Os peróxidos utilizados para reticulação de siliconas são divididos em dois grupos. O primeiro grupo é composto pelos peróxidos de uso geral. Esses peróxidos apresentam temperaturas de decomposição baixas e fornecem curas rápidas através de grupos metil ou vinil. Normalmente são utilizados para cura à baixa pressão, como extrusão, porque a cura rápida minimiza a formação de bolhas. O segundo grupo é comumente chamado de “vinil específico”, porque eles ativam a cura principalmente a partir de grupos vinil. Esses peróxidos apresentam temperaturas de decomposição mais altas e podem fornecer tempo de queima adequado para uso em aplicações de moldagem por compressão. Os principais peróxidos “vinil-específicos” são os peróxidos de dialquil e diaralquil, sendo o peróxido de dicumila pertencente ao último tipo (CLASS E GRASSO, 1993).

A reação radicalar, assim como a hidrossililação, é uma maneira de incorporar carbono ligado covalentemente à rede polimérica. No entanto, não é uma reação pontual, uma vez que os radicais são formados em grupos metil ou vinil (CLASS E GRASSO, 1993), o que não ocorre na reação de hidrossililação onde especificamente a ligação Si-H reage com um grupo vinílico.

2.2.1. Polímeros Híbridos Orgânico-Inorgânicos como Precursores de Cerâmicas de SiCO

O desenvolvimento de materiais a partir de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos que podem ser utilizados em ambientes agressivos e com características mecânicas desejáveis em altas temperaturas levou pesquisadores estudarem principalmente, polímeros que geram baixo teor de C_{livre} nos materiais pirolisados. No entanto, muitas aplicações das PDCs nos dias de hoje, relacionadas a condução elétrica, necessitam da presença de grafeno gerado in situ e domínios de carbono turbostrático, fazendo com que seja necessário o desenvolvimento de cerâmicas de SiCO enriquecidas com carbono. Contrariamente ao que se acreditava, apesar do alto teor de carbono nos materiais derivados de polímeros que contêm grupos orgânicos, eles

são muito resistentes à oxidação quando comparados com outros materiais à base de carbono (HOURLIER et al., 2017).

A utilização de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos com diferentes proporções das frações orgânica e inorgânica são considerados precursores interessantes para obtenção de cerâmicas de SiCO com teores controlados da fase dispersa de carbono livre (C_{livre}) presente na matriz, constituída de domínios de C_{sp^3} e C_{sp^2} . Essa fase é gerada pela degradação incompleta de grupos orgânicos, sendo que grupos orgânicos insaturados como fenil, vinil e moléculas orgânicas aromáticas presentes na rede polimérica são capazes de produzir uma quantidade maior de C_{livre} quando comparados com grupos orgânicos saturados (FUKUI et al., 2010; MUTIN, 1999). Além disso, esses precursores híbridos induzem a formação de carbono grafite (C_{grafite}) no material, uma vez que a degradação dessas moléculas orgânicas disponibilizam grupos orgânicos que podem constituir segmentos da camada de grafeno (SEGATELLI, 2008).

Dessa maneira, polímeros híbridos que possuem moléculas orgânicas aromáticas como fração orgânica podem promover uma elevada quantidade da fase de carbono residual devido a degradação parcial do anel aromático, gerando assim carbono em diferentes formas estruturais (GODOY et al., 2016).

Na literatura são relatados diversos trabalhos nos quais os autores exploram a utilização de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos para obtenção de cerâmicas enriquecidas com carbono, uma vez que a presença e distribuição da fase de C_{livre} são responsáveis por promover propriedades condutoras ao material final (KLEEBE E BLUM, 2008; HOURLIER et al., 2017; SASIKUMAR et al., 2018; PRADEEP et al., 2014).

Kleebe e Blum (2008) estudaram a evolução estrutural de cerâmicas de SiCO enriquecidas com carbono obtidas a partir da pirólise na temperatura de 1000 °C e subsequente aquecimento a 1450 °C do precursor polimérico híbrido constituído de poli(metilhidrossiloxano) (PMS) e divinilbenzeno (DVB), sendo o mesmo reticulado via hidrossililação. Pela microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), foi possível observar que a amostra aquecida a 1450 °C permaneceu predominantemente amorfa com formação de uma rede de percolação de carbono turbostrático devido ao crescimento e empilhamento das camadas de grafeno, e ainda a presença de nanocristais de SiC formados a partir da reação de carborredução. Além disso, a micro/nanoestrutura desse material sob tratamento térmico a 1450 °C foi caracterizada por pequenas regiões ricas em SiO_2 encapsuladas por carbono turbostrático contendo fases de SiC nas bordas, sendo este arranjo responsável por um comportamento viscoelástico do material a alta temperatura.

O trabalho de Houlier e colaboradores (2017) foi uma continuação de estudos anteriores sobre a geração *in situ* de nanodomínios de grafeno em cerâmicas de SiCO. As cerâmicas foram obtidas a partir da pirólise de polímeros híbridos utilizando poli(metilhidrossiloxano)/divinilbenzeno (PMS/DVB) e poli(metilhidrossiloxano)/1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetравинил ciclotetrassiloxano (PMS/TMTVS), sintetizados via hidrossililação catalisada por Pt, nas temperaturas de 1000 e 1400 °C. O uso do reticulante aromático (DVB) induziu um maior teor de carbono e ainda gerou grafeno em temperaturas mais baixas do que as cerâmicas derivadas da matriz PMS/TMTVS. No estudo foi verificado também que a incorporação de DVB na cadeia do polissiloxano faz com que este não seja facilmente fragmentado termicamente para produzir espécies voláteis e então é convertido em resíduos de carbono turbostrático constituídos de poucas camadas de grafeno incorporadas na matriz de SiCO. De maneira sucinta, a clivagem de DVB e outras moléculas orgânicas aromáticas ligadas a polissiloxanos é impedida. Além disso, foi observado por espectroscopia Raman, que o material derivado de PMS reticulado com DVB iniciou a formação de C_{sp^2} livre a partir de 800 °C, 100 °C abaixo do que qualquer outro grupo orgânico ligado ao silício, sendo este primeiro resíduo de carbono mais estruturalmente ordenado, caracterizado por bandas mais estreitas em comparação com o material derivado de PMS/TMTVS.

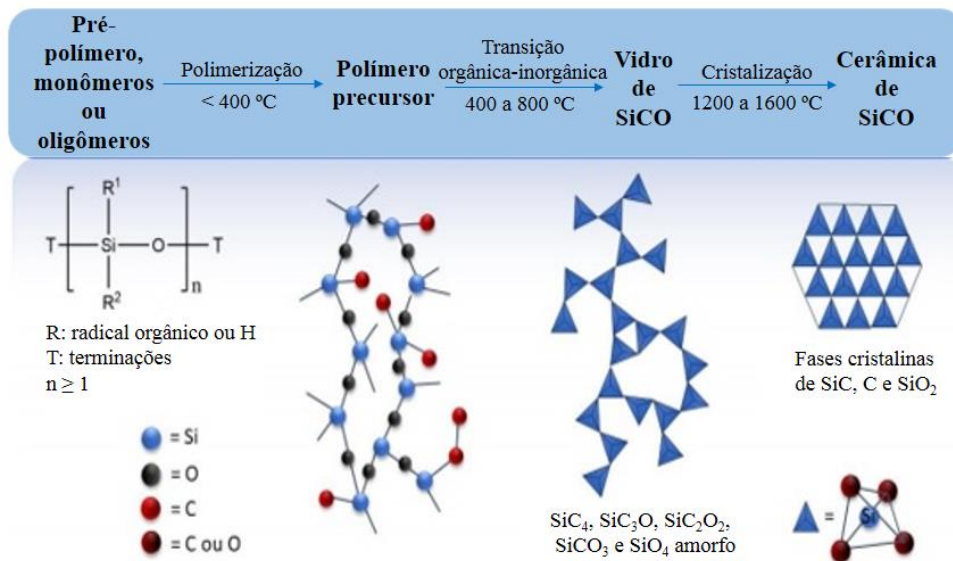
Sasikumar e colaboradores (2018) investigaram monolitos cerâmicos de SiCO sintetizados a partir de um poli(metilhidrossiloxano) (PMS) reticulado com divinilbenzeno (DVB) via hidrossililação catalisada por Pt nas temperaturas de 800 a 1400 °C para fabricação de dispositivos eletromecânicos. No estudo foram verificadas diferenças microestruturais significativas nas amostras pirolisadas a 1000 e 1400 °C. Os difratogramas de raios X e imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostraram um perfil amorfo e uma superfície com geometria uniforme para as amostras pirolisadas a 1000 °C, enquanto que as amostras obtidas a 1400 °C apresentaram perfil mais cristalino e fibras distribuídas pela superfície correspondentes aos nanocristalitos de SiC, formados pela reação de carborredução. Nos espectros Raman foi observado um ordenamento da fase de C_{livre} conforme o aumento da temperatura de pirólise. Por fim, as medidas de condutividade elétrica e de resistência mecânica das amostras mostraram que as cerâmicas obtidas a 1400 °C apresentaram propriedades condutoras maiores e resistência mecânica menor do que aquelas obtidas a 1000 °C, devido as reações de separação de fases e redução carbotérmica predominantes acima de 1200 °C. Baseado nos resultados obtidos concluíram que os materiais pirolisados a 1000 °C apresentaram potencial para aplicação em ambientes biológicos e fabricação de implantes biomédicos.

Pradeep e colaboradores (2014) investigaram materiais cerâmicos de SiCO derivados de dois precursores poliméricos constituídos de poli(metilhidrossiloxano)/divinilbenzeno (PMS/DVB) e poli(metilhidrossiloxano)/1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinil ciclotetrassiloxano (PMS/TMTVS), sintetizados via hidrossililação catalisada por Pt nas temperatura de 1000 e 1300 °C para posterior caracterização estrutural e aplicação como ânodos em baterias de íons-lítio. As amostras mostraram diferenças estruturais devido ao maior conteúdo de carbono nas amostras derivadas de PMS/DVB e temperatura de pirólise. A análise elementar comprovou maior teor de carbono para amostras derivadas de PMS/DVB. Nos espectros de XRD foram observados picos de SiC mais intensos sugerindo formação de nanocristalitos de SiC maiores para amostra derivada PMS/DVB obtida a 1300 °C, quando comparada com a amostra derivada de PMS/TMTVS. A espectroscopia Raman mostrou maior ordenamento da fase de carbono e maiores valores de *clusters* para as amostras derivadas da matriz PMS/DVB. Os resultados sugeriram que ânodos de SiCO se comportaram como compósitos que consistem de uma fase de SiCO desordenada com capacidade de inserção muito alta de 1300 mAh g⁻¹ e uma fase de C_{livre}. A capacidade máxima reversível de armazenamento de lítio de 650 mAh g⁻¹ foi medida em SiCOs com alto teor de C, para os quais o equilíbrio entre as duas fases (SiCO e C_{livre}) é ideal. O SiCO com alto teor de C (derivado de PMS/DVB) também mostrou excelente estabilidade e desempenho com alta taxa de carga/descarga.

2.3. CONVERSÃO TÉRMICA DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS À CERÂMICAS DE SiCO

A conversão térmica de polímeros de silício para obtenção de cerâmicas de SiCO consiste de três etapas principais, sendo realizada normalmente sob atmosfera inerte. A primeira etapa ocorre em temperaturas inferiores à 400 °C, onde há a preparação do polímero precursor a partir de um pré-polímero, monômeros ou oligômeros. Em seguida, há a etapa de moldagem e/ou cura, responsável pela obtenção de estruturas com densidade de reticulação elevada, e por fim a pirólise controlada, a qual consiste dos processos de transição orgânica-inorgânica e cristalização, onde ocorrem as transformações estruturais até a formação do material cerâmico (SCHIAVON et al., 2015). Na Figura 5 estão representadas resumidamente as etapas anteriormente descritas.

Figura 5 - Esquema dos processos de transformações estruturais dos polissilixanos na sua conversão térmica à cerâmicas de SiCO.

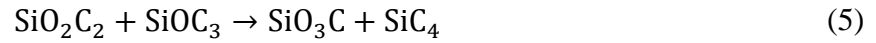
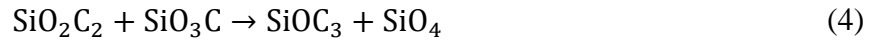


Fonte: Adaptado de IASTRENSKI, 2018.

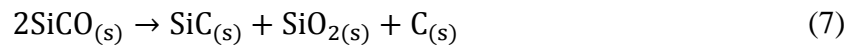
Na faixa de temperatura de 400 a 800 °C ocorre a transição orgânica-inorgânica, na qual acontece a degradação da rede polimérica e liberação de compostos voláteis como metano, etano e hidrogênio, provenientes dos grupos laterais orgânicos ligados à cadeia principal do polímero (KUMAR E KIM, 2010; PRADEEP, 2013). No entanto, isso é menos observado em polímeros que possuem um maior grau de reticulação, o que promove um maior rendimento cerâmico do produto final (SCHIAVON et al., 2015).

Entre 800 e 1000 °C os materiais são normalmente classificados como vítreos por apresentarem um caráter menos cristalino estruturalmente (PRADEEP, 2013). Na etapa de mineralização, aproximadamente 1000 °C, apesar do material já possuir uma natureza cerâmica, ele apresenta uma matriz metaestável de estrutura não cristalina, devido aos sítios tetraédricos de silício estarem aleatoriamente distribuídos (SCHIAVON et al., 2004; SORARÙ et al., 2002). Porém, acima de 1200 °C, começa a ocorrer uma organização estrutural do material que se deve ao surgimento de fases cristalinas, tornando-o cerâmico (PRADEEP, 2013).

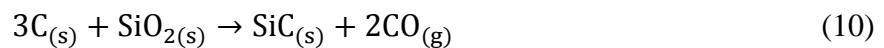
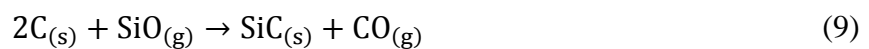
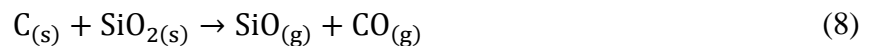
Em temperaturas superiores a 1200 °C começam ocorrer os rearranjos das ligações Si-O e Si-C, e cristalização de fases termodinamicamente estáveis como carбето de silício (β -SiC), sílica (SiO₂) e carbono grafite (C_{grafite}) (LI E LU, 2015; SAHA E RAJ, 2007). Nas Equações 1 a 6 estão representadas as reações que mostram a reorganização dos sítios de silício. Esses rearranjos são permitidos devido a temperatura de transição vítrea do oxicarbeto de silício que se inicia em torno de 1300-1350 °C (GODOY, 2015).



A cristalização de fases em sistemas ternários de SiCO pode ser promovida tanto pela Separação de fases como pela Carborredução. No primeiro caso, a estrutura não cristalina de SiCO é segregada em quantidades estequiométricas de SiO₂, SiC e C, representada pela Equação 7 (PRADEEP, 2013; SAHA E RAJ, 2007). Na separação de fases há perda de massa desprezível durante o processo, e a matriz de SiCO é cristalizada como fases de carbetos de silício, sílica e uma fase de carbono turbostrático, sendo esta última obtida pelo desalinhamento das folhas de grafeno no grafite, não ocorrendo sobreposição perfeita dos orbitais π das folhas de grafeno (SORARÙ et al., 2002).



No segundo caso, a fase semicondutora de SiC é formada pela carborredução da sílica (Equação 10), na qual o carbono livre (C_{livre}) presente na estrutura do material - clusters, carbono turbostrático ou segmentos de grafenos - proveniente do processo de separação de fases ou da degradação incompleta dos grupos orgânicos laterais, participa. Na carborredução, diferentemente da separação de fases, há perda de massa do material devido a formação de carbetos de silício e monóxido de carbono através da reação entre sílica ou grupos ricos em ligações Si-O e carbono livre. A Equação 10 mostra a reação global desse processo, o qual consiste de duas etapas representadas pelas Equações 8 e 9 (PAN et al., 2014; SAHA E RAJ, 2007; SCHIAVON et al., 2015).



De acordo com Saha e Raj (2007), a cristalização em matrizes de SiCO consiste desses dois processos em diferentes extensões, uma vez que um predomina em relação ao outro conforme a quantidade de carbono presente no material. Quando o material apresenta uma quantidade maior de carbono no início, há uma preferência pela reação de carborredução durante a cristalização, ocorrendo então a perda de massa. Ao contrário, quando o material apresenta uma menor quantidade de carbono inicial, há uma maior extensão da separação de fases, acompanhada de perda de massa desprezível. Além disso, esses processos são dependentes um do outro, sendo assim, um pode ocorrer subsequente do outro como foi verificado pelos autores, onde a cristalização se iniciou pela separação de fases e, posteriormente, a carborredução se tornou majoritária (SAHA e RAJ, 2007; SCHIAVON et al., 2015).

2.4. OXICARBETO DE SILÍCIO: ESTRUTURA QUÍMICA

Oxicarbeto de silício tem como fórmula geral $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 4$), a qual compreende os sítios tetraédricos de silício distribuídos aleatoriamente, sendo eles SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 e SiC_4 , denominados na literatura como unidades Q, T, D, M e C, respectivamente (PANTANO, SINGH e ZHANG, 1999). Além desses sítios, há a presença de uma fase de carbono dispersa de C_{livre} , responsável pela coloração preta do material, o que faz com que o SiCO seja também conhecido como “*black glass*” (SCHIAVON et al., 2015).

Em temperaturas inferiores a 1200°C , os vidros de oxicarbeto de silício apresentam matrizes metaestáveis não cristalinas e resistentes à oxidação. Acima de 1200°C , os sítios de silício passam por rearranjos até que o material começa a apresentar fases cristalinas em sua estrutura (SCHIAVON *et al.*, 2015). Esses rearranjos são possíveis devido a estrutura do SiCO possuir certa mobilidade em temperaturas próximas à sua temperatura de transição vítrea, promovendo reações de redistribuição entre as ligações de Si-C e Si-O. Devido a essas reações, os sítios de silício se rearranjam até o início do processo de cristalização de fases (KIM et al., 2004; KLEEBE, TURQUAT E SORARÙ, 2001; ROUXEL, MASSOURAS E SORARÙ, 1999).

A fase de carbono residual ou C_{livre} , como já discutido na seção 2.2.1., é gerada pelo despreendimento de hidrocarbonetos voláteis pela degradação incompleta dos grupos orgânicos laterais presentes nos precursores poliméricos. Devido a essa fase depender diretamente da fração orgânica do polímero precursor, a quantidade de carbono livre no material pirolisado pode ser controlada pela seleção adequada da estrutura molecular desse precursor (GODOY et

al, 2016; SEGATELLI, PIRES E YOSHIDA 2008; SORARÙ et al., 1995). De fato, segundo Kalfat e colaboradores (1996), a composição da cerâmica e a quantidade de carbono livre, dependem da natureza química dos grupos laterais presentes na cadeia do polissiloxano. As razões molares O/Si e C/Si são determinadas pelos grupos laterais do precursor polimérico, e as mesmas definem a composição da fase de SiCO e a quantidade de C_{livre}.

No entanto, ainda não é muito bem estabelecido como ocorre a evolução dos domínios de C_{livre} nos materiais baseados em SiCO. Alguns estudos reportados na literatura discutem que a formação de “clusters” de carbono dispersos na matriz é originada pela difusão de compostos orgânicos voláteis como metano, benzeno e outros, pelo material durante a etapa de mineralização. Subsequentemente, com o aumento da temperatura, esses “clusters” crescem e podem ser detectados microscopicamente (KLEEBE et al., 2006).

Portanto, o controle da presença e distribuição da fase de carbono livre se faz necessário uma vez que a mesma é capaz de promover propriedades satisfatórias ao material como aumento da tenacidade, condições adequadas para armazenamento de íons lítio assim como aumento da condutividade elétrica (HARSHE, BALAN e RIEDEL, 2004).

2.5. CERÂMICAS DE SiCO COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS

Cerâmicas de SiCO vêm se tornando cada vez mais promissoras como materiais alternativos para sensores eletroquímicos em relação aos eletrodos de carbono convencionais. Acredita-se que a fase de C_{livre} dispersa na matriz de oxycarbeto de silício seja a responsável por esse desempenho (COLOMBO et al., 2010; GODOY et al., 2016). Na matriz de SiCO estão presentes domínios isolantes, semicondutores e condutores. As fases de SiO₂ são isolantes (condutividade elétrica de 10^{-14} a $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), as fases de SiC são semicondutoras (10^{-4} a $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e as fases de carbono turbostrático e grafítico são condutoras (1 a $10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (CORDELAIR e GREIL, 2000). Devido aos domínios de SiO₂ atuarem negativamente nas respostas voltamétricas do material por interferirem na percolação dos elétrons, muitos trabalhos reportados na literatura demonstram a lixiviação destes a partir do tratamento químico com uma solução aquosa de ácido fluorídrico (HF) (DIBANDJO et al., 2008; LI et al., 2015; LI E LU, 2015; PRADEEP, 2013).

Como já discutido anteriormente, tanto a cristalização das fases quanto a condutividade elétrica estão diretamente relacionadas com a proporção de carbono e temperatura de pirólise. Enquanto as cerâmicas obtidas em temperaturas inferiores a 600 °C possuem características isolantes, aquelas obtidas em temperaturas superiores a 800 °C exibem um comportamento

semicondutor, e conforme a temperatura de pirólise aumenta, conseqüentemente, há um aumento da condutividade elétrica do material. Além disso, cerâmicas de SiCO obtidas em temperaturas acima de 1400 °C apresentaram condutividade elétrica da ordem de 0,1 a 1 Ω^{-1} cm⁻¹, uma vez que em sua estrutura há uma rede de C_{livre} formada. A proporção de carbono e relação C_{sp²}/C_{sp³} influenciou o comportamento elétrico do material, sendo que o aumento dessa proporção ocasionou diminuição da resistência elétrica do mesmo (COLOMBO et al., 2010; KOLÁŘ et al., 2004).

Alguns trabalhos reportados na literatura trazem valores de resistência ou condutividade elétrica dos materiais de SiCO, uma vez que os mesmos apresentam diversas aplicações comerciais e tecnológicas já citadas anteriormente, as quais podem ser otimizadas a partir do controle dessas características elétricas.

O trabalho encontrado na literatura utilizando cerâmicas de SiCO como sensores eletroquímicos foi publicado por Godoy e colaboradores (2016), no qual os autores investigaram as potencialidades eletroquímicas de cerâmicas derivadas de polímeros híbridos orgânico-inorgânico constituídos de poli(metilhidrossiloxano) (PHMS) e divinilbenzeno (DVB), tanto na presença quanto na ausência de carvão ativado como fonte adicional de carbono, para detecção de paracetamol. O aumento da temperatura de pirólise induziu a segregação de fases principalmente em SiO₂ e/ou SiC, além de influenciar a cristalização de β -SiC e organização da fase de carbono com formação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). Maior corrente anódica e baixo potencial para paracetamol foi observado para a cerâmica obtida a 1500 °C contendo MWCNT, o que indicou o grande efeito eletrocatalítico do material.

Assim, as cerâmicas de SiCO apresentam grande potencial para serem investigadas como materiais eletródicos em medidas voltamétricas. Os eletrodos convencionais a base de carbono vítreo possuem elevada estabilidade química e térmica (DEKANSKI et al., 2001). Então a utilização de oxycarbeto de silício como material eletródico tem por finalidade obter eletrodos com maior tempo de vida útil, uma vez que essas cerâmicas possuem alta resistência mecânica, resistência à oxidação e alta estabilidade térmica e química, e maiores valores de corrente, mantendo as propriedades dos eletrodos convencionais.

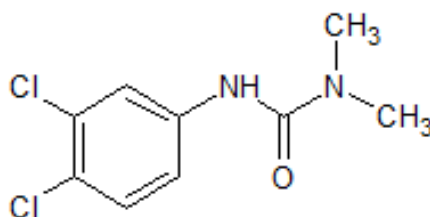
2.6. DIURON

Os agrotóxicos são substâncias muito aplicadas nos sistemas de produção agrícola de modo a reduzir as perdas causadas por pragas, doenças e plantas daninhas. Dentre esses tipos

de compostos, os herbicidas vêm se destacando, representando 40% do mercado brasileiro. Porém, o uso de agrotóxicos equivocado pode acarretar uma redução na sua eficiência e até mesmo aumentar os riscos de contaminação ambiental (ROCHA et al., 2013).

Dentre os herbicidas normalmente utilizados no Brasil, se destaca o Diuron (DI), nome comum para N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia (IUPAC), pertencente à família das fenil amidas e da subclasse fenil ureias substituídas, o qual sua estrutura é mostrada na Figura 6. Este herbicida é responsável pela inibição da fotossíntese, que conseqüentemente impede a produção de oxigênio, e ainda bloqueia a transferência de elétrons no nível fotossistema II de microrganismos e plantas. Um composto que apresenta características como baixa solubilidade em água 42 mg L^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, não-ionizável, não-volátil e elevada persistência no ambiente já estudado por Stork e colaboradores (2008), que verificaram a presença deste herbicida no solo após 267 dias de sua aplicação (GIACOMAZZI e COCHET, 2004; JUNIOR, BRITO e RIBEIRO, 2005; ROCHA et al., 2013).

Figura 6 - Estrutura química do Diuron.



Fonte: própria autora.

O diuron é um poluente ativo biologicamente persistente nos solos, água e lençóis freáticos. Apesar de ser ligeiramente tóxico para mamíferos e aves, bem como para invertebrados aquáticos, o seu principal produto de biodegradação, 3,4-dicloroanilina, apresenta uma elevada toxicidade, e também é persistente em solo e águas. Desse modo, esse herbicida possui indiretamente uma alta toxicidade e torna-se assim, um contaminante em águas subterrâneas (GIACOMAZZI E COCHET, 2004), o qual faz-se necessário a determinação e quantificação.

Assim, a técnica comumente utilizada para determinação de diuron em amostras de solos, águas, entre outras é a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) (HAYNES et al., 2000; JUNIOR, BRITO E RIBEIRO, 2005; MACOUNOVA et al., 1998; POZZEBON et al., 2003; ROCHA et al., 2013). Porém, métodos cromatográficos possuem alto custo, elevada

complexidade, tempo de execução maior e exige um pré-tratamento das amostras. Dessa maneira, a utilização de métodos eletroanalíticos se destacam na determinação e quantificação do diuron.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

O trabalho teve como objetivo geral a síntese e caracterização de materiais cerâmicos de oxycarbeto de silício obtidos a partir de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos, além da avaliação do efeito das proporções e reações de síntese entre poli(metilhidrossiloxano) (PMS) e divinilbenzeno (DVB), de modo a alterar as proporções de fases semicondutoras e condutoras destas matrizes para posterior investigação de suas potencialidades como materiais eletródicos em medidas voltamétricas.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar três polímeros precursores com diferentes proporções de poli(metilhidrossiloxano) e divinilbenzeno a partir das reações de hidrossililação e radicalar;
- Caracterizar estruturalmente os polímeros precursores por espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância difusa atenuada (ATR-FTIR) e análise termogravimétrica (TGA);
- Obter os materiais cerâmicos, por pirólise controlada dos respectivos polímeros precursores em atmosfera de Ar a 1000, 1200 e 1500 °C;
- Caracterizar os materiais cerâmicos por ATR-FTIR, difratometria de raios X (XRD), espectroscopia de espalhamento Raman e fisiossorção de gás N₂ a 77 K;
- Avaliar o potencial eletroquímico dos materiais por voltametria cíclica para a detecção de diuron, calcular a área eletroativa, coeficiente de difusão e parâmetros cinéticos como concentração superficial do analito no eletrodo, coeficiente de transferência de carga e constante de velocidade de transferência eletrônica para os eletrodos de trabalho confeccionados com os materiais cerâmicos;
- Comparar a resposta voltamétrica do diuron nos eletrodos preparados com os dos materiais cerâmicos com aquele observado para o eletrodo comercial de carbono vítreo;
- Correlacionar as respostas voltamétricas com a estrutura e composição química dos respectivos materiais cerâmicos.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS DE PARTIDA E REAGENTES

Para a síntese dos precursores poliméricos foram utilizados a silicona linear poli(metilsiloxano) (PMS), $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, massa molar média de 1700-3200 g mol^{-1} e densidade 1,006 g mL^{-1} e o reticulante orgânico das cadeias de PMS, divinilbenzeno (DVB), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, massa molar de 130,19 g mol^{-1} e densidade de 0,914 g mL^{-1} . Como catalisador da reação de hidrossililação foi utilizada uma solução de complexo de platina em poli(dimetil)siloxano denominado [1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina (0)], $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2\text{Pt}$, massa molar de 381,48 g mol^{-1} e densidade de 0,98 g mL^{-1} e o iniciador da reação radicalar de polimerização foi o peróxido de dicumila [peróxido de bis(1-metil-1-feniletil)], $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}_2$, massa molar de 270,37 g mol^{-1} e densidade de 1,56 g mL^{-1} . Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil).

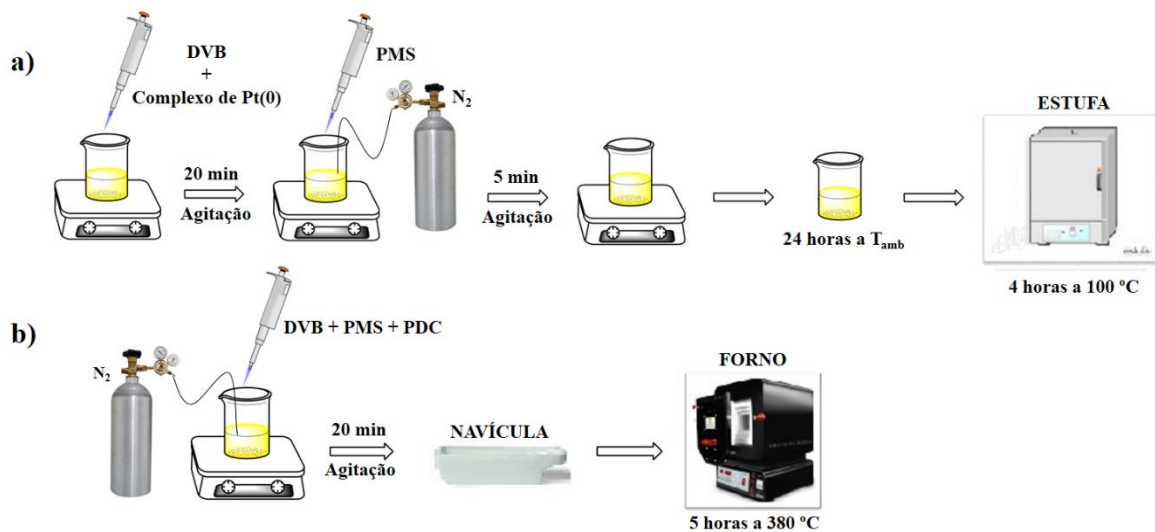
4.2. SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES

A síntese dos polímeros precursores P1 e P2 foi realizada a partir da reação de hidrossililação entre o pré-polímero PMS e o reticulante orgânico DVB, em quantidade estequiométrica (proporção 1:1) e contendo excesso de DVB (60% em massa), respectivamente. Inicialmente foram adicionados em um béquer 12,0 mL de DVB e 1% (em massa) do catalisador de Pt(0), sendo esta mistura submetida à agitação magnética constante durante 20 minutos. Em seguida, 10,0 mL de PMS foram adicionados lentamente sob atmosfera inerte de N_2 , mantendo agitação magnética constante. Após 5 minutos foi observado um aumento da viscosidade da solução para P1, comportamento que ocorreu um pouco mais rápido para P2, caracterizando o início da reticulação (ponto em gel) e, logo em seguida, ocorreu a reticulação instantânea com liberação de calor. As redes poliméricas obtidas foram curadas sob temperatura ambiente por 24 horas, e pós-curadas a 100 °C por 4 horas em estufa convencional, para que a reação de hidrossililação fosse finalizada (IASTRENSKI et al., 2019).

O precursor polimérico P3 foi obtido por meio das reações de hidrossililação e radicalar simultâneas utilizando como iniciador de polimerização radicalar o peróxido de dicumila (PDC) como catalisador da reação de hidrossililação e temperatura de 380 °C. Foram transferidos para um béquer 934 μL de DVB, 566 μL de PMS, juntamente com 1% (0,0085 g) de PDC em relação à massa de DVB. A mistura foi agitada magneticamente por 20 minutos, transferida para uma

navícula de alumina e submetida a 380 °C por 5 horas sob fluxo constante de argônio em forno de alta temperatura, EDG1800, adaptado com tubo de alumina, empregando uma razão de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min (AHN e RAJ, 2010). Na Figura 7 estão representados os esquemas de sínteses dos precursores poliméricos P1, P2 e P3.

Figura 7 - Esquemas representativos das sínteses dos polímeros P1 e P2 (a) e do polímero P3 (b).



Fonte: própria autora.

4.3. OBTENÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS DE SiCO

Os polímeros precursores foram submetidos ao processo de pirólise controlada utilizando um forno de alta temperatura, EDG1800, adaptado com tubo de alumina. A pirólise controlada foi realizada sob fluxo constante de argônio (Ar) com uma razão de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min empregando três temperaturas máximas para cada precursor polimérico, 1000, 1200 e 1500 °C.

A programação do forno para a pirólise em todas as temperaturas foi iniciada com um aquecimento da temperatura ambiente até as temperaturas máximas de 1000, 1200 e 1500 °C com um patamar isotérmico de 120 minutos para cada temperatura, e resfriamento até a temperatura ambiente novamente.

Os materiais obtidos após pirólise foram macerados e peneirados em malha de 106 µm de abertura, de modo a obter uma melhor homogeneização do tamanho das partículas para as caracterizações.

4.4. CÓDIGOS DAS AMOSTRAS

Os polímeros precursores submetidos à pirólise controlada nas três temperaturas distintas possibilitaram a obtenção dos respectivos materiais cerâmicos, totalizando nove amostras. De modo a facilitar a identificação das amostras, foram utilizadas as letras P (Polímero), C (Cerâmica), os números (1, 2 e 3) correspondentes a qual polímero o material é derivado e as temperaturas do tratamento térmico (1000, 1200 e 1500 °C). A Tabela 1 mostra os reagentes de partida, os precursores poliméricos e os respectivos materiais cerâmicos codificados de acordo com a temperatura de pirólise.

Tabela 1 - Reagentes de partida e códigos dos precursores poliméricos e correspondentes materiais cerâmicos obtidos em 1000, 1200 e 1500 °C.

Reagentes de partida	Precursor polimérico	Temperatura de pirólise		
		1000 °C	1200 °C	1500 °C
PMS + DVB (1:1) + Pt(0)	P1	C1_1000	C1_1200	C1_1500
PMS + DVB (60% m/m) + Pt(0)	P2	C2_1000	C2_1200	C2_1500
PMS + DVB (60% m/m) + PDC	P3	C3_1000	C3_1200	C3_1500

Fonte: própria autora.

4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Difusa Atenuada (ATR-FTIR)

As análises de espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas no Laboratório de Química Prebiótica (LQP), localizado no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. Os espectros foram registrados em um equipamento da marca Bruker®, modelo Vertex 70, com acessório de refletância Platinum ATR, utilizando 16 varreduras para obtenção dos espectros de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

4.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

As medidas termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico, localizado na Universidade Federal Fluminense (UFF). Foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra nas análises. A faixa de temperatura investigada foi de 29 a 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio e ar sintético de 20 mL min⁻¹. O rendimento cerâmico foi obtido pela porcentagem de massa residual na temperatura de 900 °C.

4.5.3. Difratometria de Raios X (XRD)

As medidas de difração de raios X (XRD) foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises por Técnicas de Raios X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina, em um difratômetro de marca PANalytical, modelo X'Pert PRO MPD, com radiação CuK α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), utilizando a técnica θ -2 θ . A tensão e a corrente utilizadas foram 40 kV e 30 mA, respectivamente. O intervalo de varredura 2 θ utilizado foi de 5 a 80° com passo angular de 0,04°, e o tempo de contagem por ponto foi de 6,0 s. O tamanho médio dos cristalitos (t) foi calculado pela equação de Scherrer (Equação 11), descrita abaixo (CULLITY, STOCK, 2001).

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (11)$$

sendo λ o comprimento de onda da radiação em nanômetros (0,15406 nm), β a largura à meia altura do pico em radianos e θ a metade do valor do ângulo 2 θ e K é a constante que depende da morfologia da partícula, o qual é igual a 1,0 devido ao cristalito em estudo não ter tamanho definido (IWASHITA et al, 2004; WEIBEL et al, 2005; LIM, MARKS E ROWLES, 2020).

4.5.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos 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⁻¹. Os espectros foram obtidos a partir de dois pontos distintos da amostra, sendo registrada a média dos dois espectros. Os espectros foram deconvoluídos e ajustados matematicamente utilizando funções

Lorentzianas, sendo analisadas as bandas D, G e 2D em aproximadamente 1350, 1600 e 2680 cm^{-1} , respectivamente, conforme o modelo proposto por Ferrari e Robertson (2000).

O tamanho médio dos *clusters* de carbono (L_a) foi estimado pelo modelo de Ferrari e Robertson (2000), de acordo com a Equação 12 a seguir:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C(\lambda)L_a^2 \quad (12)$$

sendo L_a o tamanho dos *clusters* de carbono na direção dos planos de grafite, $C(\lambda)$ o coeficiente que depende do comprimento de onda da radiação monocromática λ (laser) e I a intensidade de cada banda (altura). Para laser de íons com comprimento de onda igual a 532 nm, o valor de C é igual a $0,62 \text{ nm}^{-2}$.

4.5.5. Fisiossorção de Gás Nitrogênio a 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas a partir de um analisador de área específica Quantachrome, modelo Nova 1200e, localizado no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. As cerâmicas foram analisadas na forma de pó e submetidas a um pré-tratamento sob vácuo a 350 °C por 2 horas, e posteriormente foram realizadas as medidas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio a 77 K. Os valores de área específica foram obtidos a partir do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) (BRANAUER, EMMETT E TELLER, 1938), e o volume e diâmetro médio de poros foram determinados pelo modelo de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H) (BARRET, JOYNER E HALENDA, 1951).

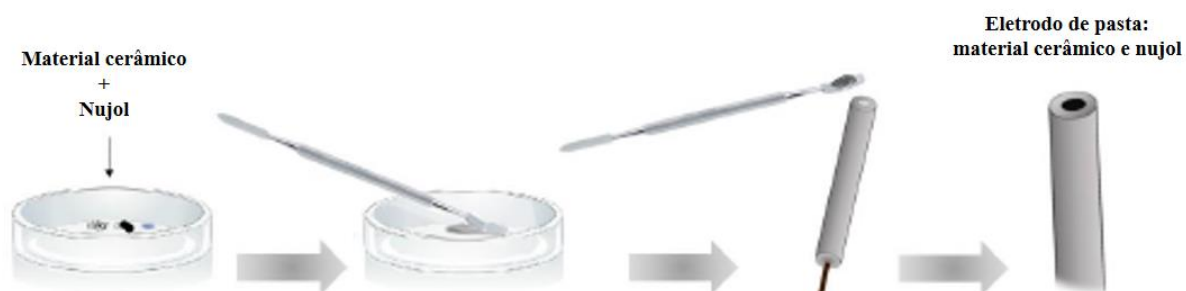
4.6. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.6.1. Preparo dos Eletrodos de Trabalho

Os eletrodos de trabalho foram produzidos a partir de cada material cerâmico obtido a 1000, 1200 e 1500 °C. Foram confeccionados eletrodos de pasta contendo 32 mg do material pulverizado e 8 mg de óleo mineral Nujol, sendo que a massa resultante de cada pasta foi fixada em 40 mg. Os componentes foram primeiramente misturados em uma placa de Petri e homogeneizados com o auxílio de uma espátula metálica. A pasta foi inserida dentro da

cavidade de área $0,188 \text{ cm}^2$ de um tubo de Teflon. Por fim, a pasta foi compactada e polida de modo a obter uma superfície plana, a qual foi posteriormente lavada com água ultrapura. O esquema do procedimento das etapas da construção do eletrodo é apresentado na Figura 8 a seguir.

Figura 8 - Esquema das etapas de construção do eletrodo de trabalho contendo o material cerâmico e Nujol.



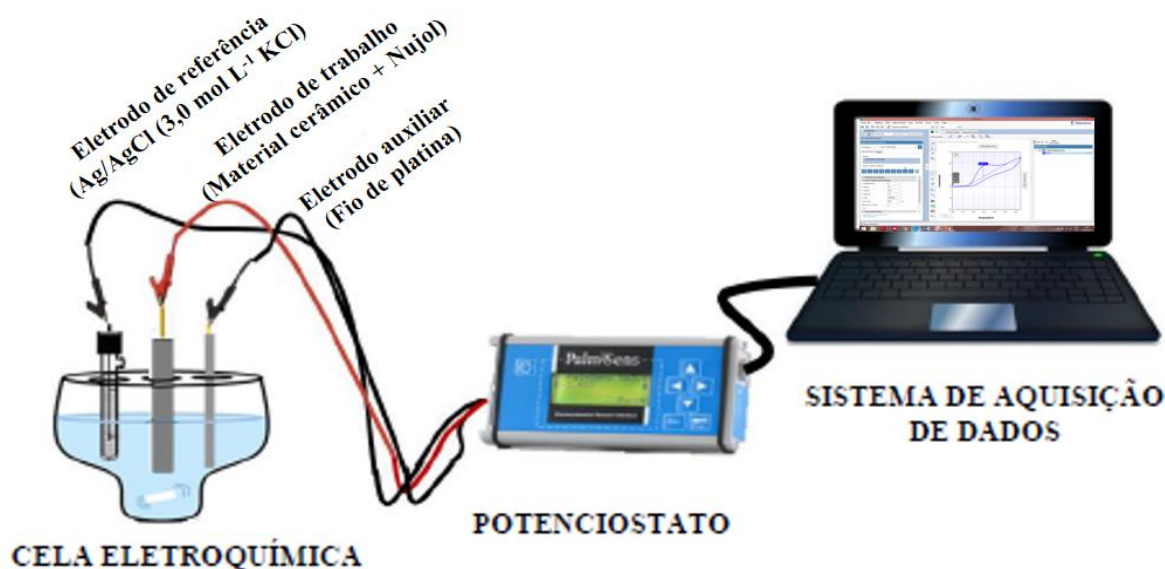
Fonte: Adaptado de SILVA, 2019.

4.6.2. Medidas Voltamétricas

A voltametria cíclica foi a técnica eletroquímica utilizada para avaliar as potencialidades eletroquímicas dos materiais cerâmicos. As medidas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PalmSens (Palm Instruments BV), localizado no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica de Materiais (LaEEM) da Universidade Estadual de Londrina.

Para as medidas foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de 10 mL contendo três eletrodos, sendo eles o eletrodo de trabalho de cavidade, o eletrodo de referência (Ag/AgCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e um eletrodo auxiliar de fio de platina. O eletrólito suporte utilizado foi o ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O comportamento voltamétrico do diuron foi investigado na concentração de $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A Figura 9 ilustra o sistema eletroanalítico utilizado na realização das medidas voltamétricas.

Figura 9 – Representação esquemática da cela eletroquímica, do potenciostato e do sistema de aquisição de dados.



Fonte: Adaptado de SILVA, 2019.

O estudo da velocidade de varredura para determinação da área eletroativa de cada material, foi realizado a partir de medidas voltamétricas de ferrocianeto de potássio $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram feitas numa faixa de velocidade de varredura de 10 a 150 mV s^{-1} , com intervalos de 20 mV s^{-1} , empregando os eletrodos de trabalho confeccionados com os materiais cerâmicos e a solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte.

Para determinação dos coeficientes de difusão do diuron nos eletrodos de trabalho que apresentaram respostas voltamétricas, foram realizadas medidas de cronoamperometria em quatro concentrações diferentes de diuron ($50, 100, 150$ e $200 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), no potencial de oxidação do analito ($1,2 \text{ V}$) e no intervalo de tempo de 60 segundos.

Por fim, para determinar os parâmetros cinéticos relativos à eletroxidação do diuron foi realizado o estudo da velocidade utilizando o diuron $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ como analito. As medidas foram feitas numa faixa de velocidade de varredura de 10 a 150 mV s^{-1} , com intervalos de 20 mV s^{-1} , empregando os eletrodos de trabalho confeccionados com os materiais cerâmicos e a solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. POLÍMEROS PRECURSORES

5.1.1. Características Gerais

Os três polímeros precursores obtidos a partir do polissiloxano PMS e do reticulante orgânico DVB (Figura 10) diferem-se conforme a proporção de DVB presente na matriz polimérica e pela reação envolvida durante a síntese. As redes poliméricas P1 e P2 (Figuras 11 e 12) foram semelhantes e apresentaram um arranjo tridimensional composto de cadeias de PMS ligadas ao DVB por pontes etilênicas, sendo distintas somente na quantidade de grupos vinílicos e hidrossilanos residuais presentes na matriz devido a proporção da fração orgânica ser diferente para esses polímeros. Já a rede polimérica P3 (Figura 13) também apresentou um arranjo tridimensional com PMS ligados por pontes etilênicas (azul) e/ou propilênicas (laranja) ao DVB, formadas pela reação de hidrossililação e radicalar, respectivamente, além da presença de uma rede de DVB ligada entre si por pontes butilênicas (rosa), formadas a partir da reação radicalar

Figura 10 - Fotos dos polímeros P1, P2 e P3 (da esquerda para direita).

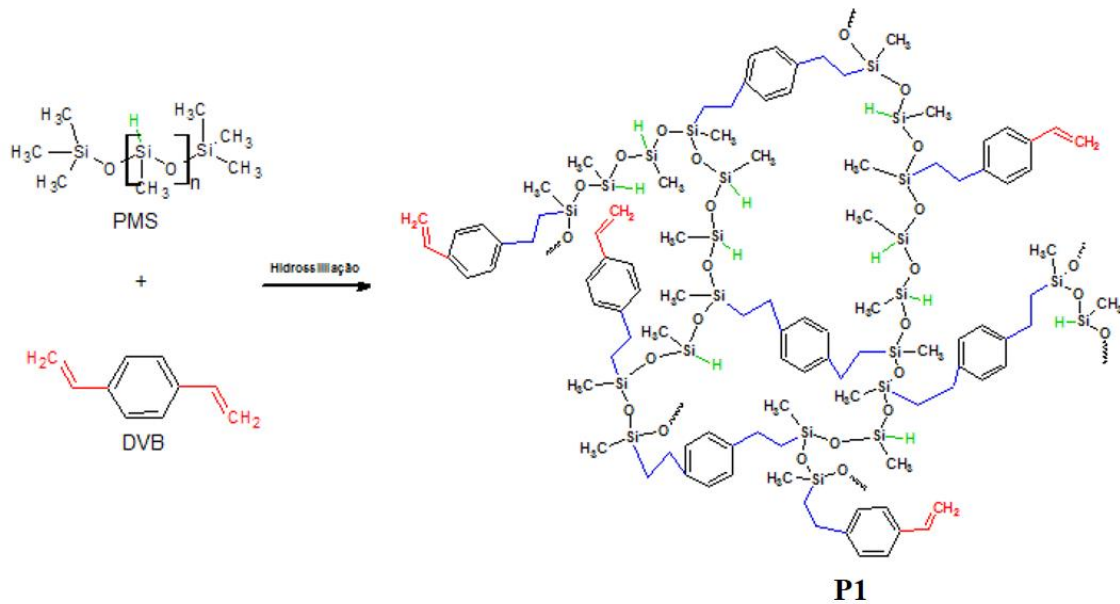


Fonte: própria autora.

Como pode ser observado na Figura 10, o polímero P2 exibiu uma coloração mais castanha que P1 e, durante a síntese dos mesmos, foi possível notar que o início da reticulação de P2 ocorreu mais rapidamente que P1. Tanto a coloração quanto a velocidade de reticulação podem ser justificados pelo excesso de DVB presente na matriz polimérica P2. Além disso, P1 e P2 apresentaram-se bastante rígidos como consequência da reticulação tridimensional promovida pela reação de hidrossililação entre PMS e DVB. No entanto, o polímero P3 com

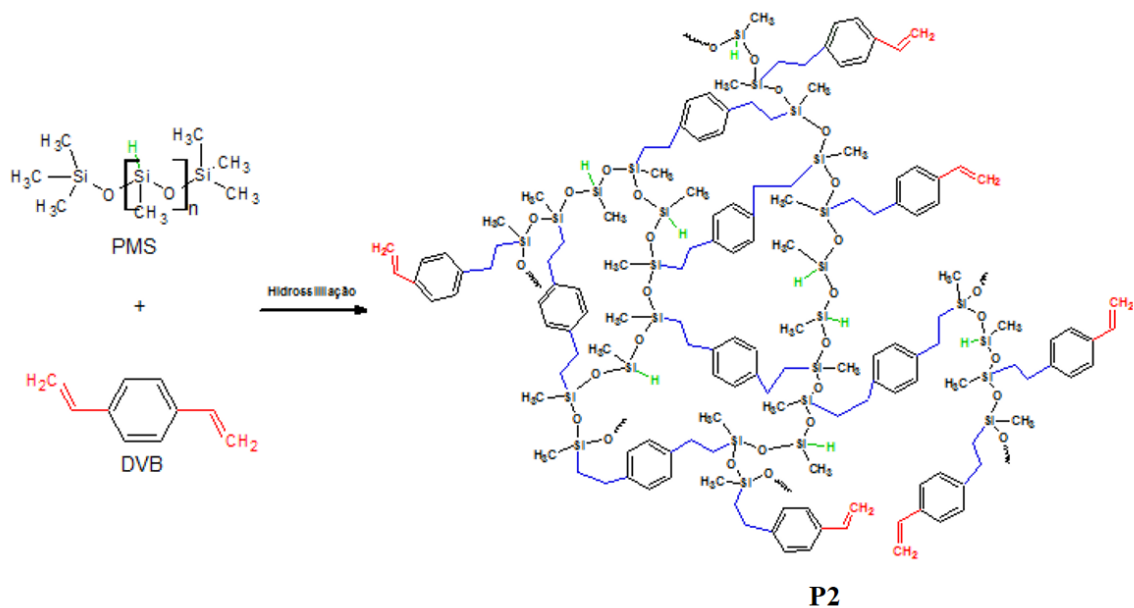
coloração amarelada revelou-se mais frágil, e com aspecto mais macio devido ao teor e maneira como o DVB está presente na matriz polimérica, evidenciando o caráter tenaz da fração orgânica e diferenciando-se dos demais.

Figura 11 - Estrutura idealizada da rede polimérica de P1 formada pela reação de hidrossililação entre PMS e DVB na proporção molar 1:1.



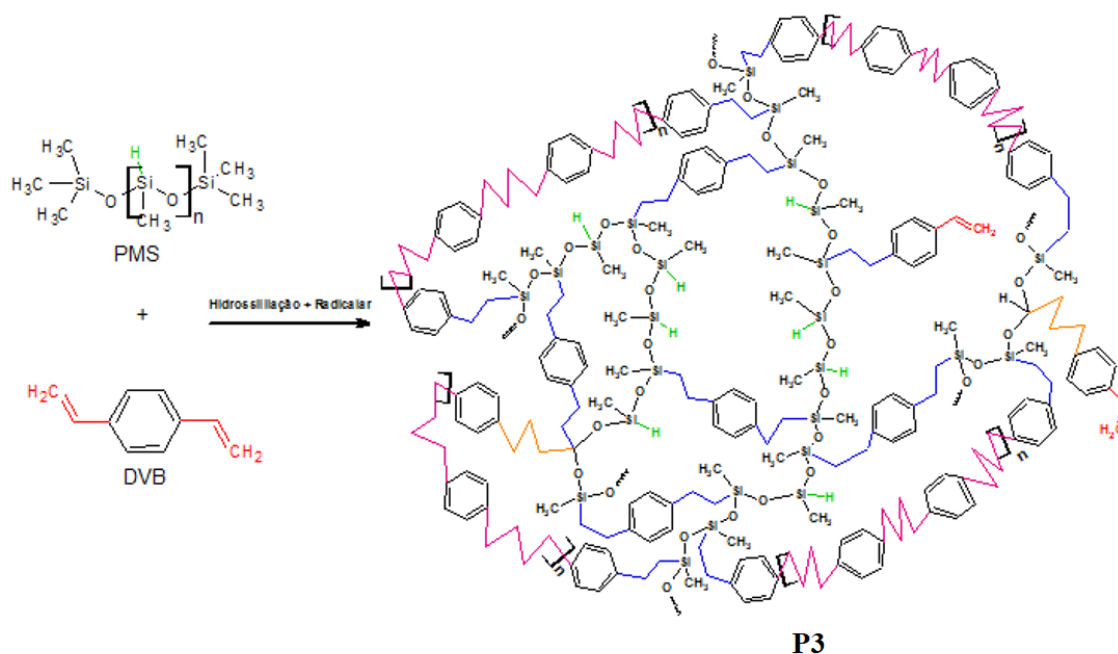
Fonte: própria autora.

Figura 12 - Estrutura idealizada da rede polimérica do P2 formada pela reação de hidrossililação entre PMS e DVB na proporção em massa de 40 e 60%, respectivamente.



Fonte: própria autora.

Figura 13 - Estrutura idealizada da rede polimérica de P3 formada pelas reações de hidrossililação e radicalar entre PMS e DVB na proporção em massa de 40 e 60%, respectivamente.



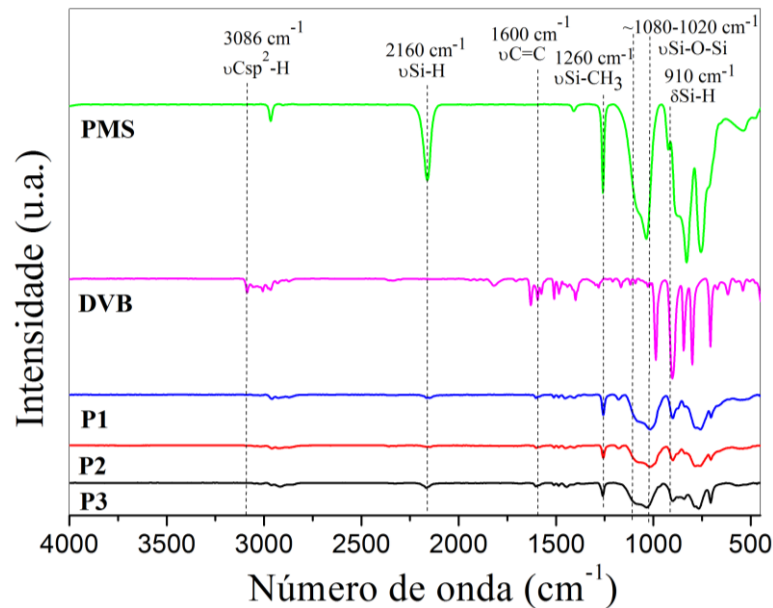
Fonte: própria autora.

5.1.2. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Difusa Atenuada (ATR-FTIR)

A espectroscopia vibracional no infravermelho foi empregada a fim de verificar a efetividade das reações de hidrossililação e radicalar entre o pré-polímero PMS e o reticulante orgânico DVB na formação dos polímeros precursores. Na Figura 14 estão apresentados os espectros ATR-FTIR dos reagentes de partida PMS e DVB e dos polímeros precursores P1, P2 e P3.

No espectro do PMS foram observadas quatro bandas importantes sendo duas referentes a ligação Si-H, uma de maior intensidade na região de 2160 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-H}}$) e outra em 910 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-H}}$), uma banda larga e intensa entre 1080 e 1020 cm^{-1} ($\nu_{\text{asSi-O-Si}}$) e uma banda estreita em 1260 cm^{-1} referente ao $\nu_{\text{Si-CH}_3}$ (LAUNER E ARKLES, 2013; NIEMIEC et al., 2018). Da mesma maneira, o espectro do DVB apresentou duas bandas principais, sendo uma na região de 3086 cm^{-1} ($\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) e a outra em 1600 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$) (DIBANDJO et al., 2010). Entretanto, ao observar as bandas de Si-H e de $\text{Csp}^2\text{-H}$ e C=C nos polímeros precursores verificou-se uma diminuição na intensidade relativa das mesmas, demonstrando que essas ligações presentes nos reagentes foram consumidas durante a formação dos polímeros.

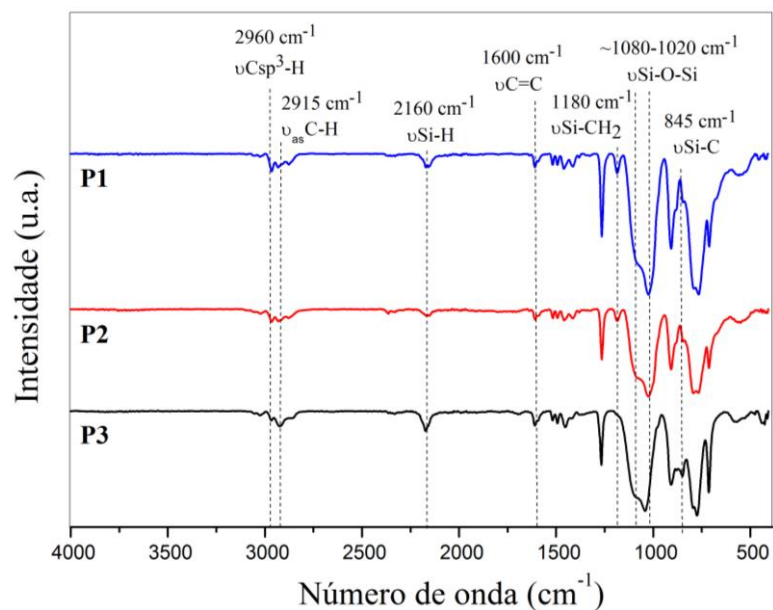
Figura 14 - Espectros ATR-FTIR dos reagentes de partida (PMS e DVB) e dos polímeros precursores P1, P2 e P3.



Fonte: própria autora.

Para uma melhor visualização e discussão das bandas dos polímeros P1, P2 e P3, os espectros dos mesmos estão mostrados na Figura 15, nos quais ficaram mais visíveis as bandas em 2960 cm^{-1} e 2915 cm^{-1} , referentes aos $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ e $\nu_{\text{asC-H}}$ de grupos CH_2 , respectivamente, além da banda em 1600 cm^{-1} referente ao $\nu_{\text{C=C}}$ do grupo vinílico do DVB que ficou remanescente na estrutura polimérica (COATES, 2006; DIBANDJO et al., 2010).

Figura 15 - Espectros ATR-FTIR dos polímeros precursores P1, P2 e P3.



Fonte: própria autora.

Para avaliar a evolução da reação de hidrossililação foi feita uma relação comparativa entre as absorções das bandas $\nu\text{Si-H}$ (2160 cm^{-1}) e $\nu\text{Si-CH}_3$ (1260 cm^{-1}), visto que a ligação Si-CH₃ é completamente inativa durante a reação. Ao comparar a razão de intensidade Si-H/Si-CH₃ do PMS puro, o qual possui 100% de ligações disponíveis, com a das redes poliméricas, a redução dessa razão indica o consumo de ligações Si-H durante a reação. A intensidade relativa das bandas $\nu\text{Si-H}$ e $\nu\text{Si-CH}_3$ para PMS e demais polímeros, juntamente com a razão dessas intensidades estão expostas na Tabela 2.

Tabela 2 - Intensidade relativa (Abs) das bandas $\nu\text{Si-H}$ e $\nu\text{Si-CH}_3$ e razão da intensidade Si-H/Si-CH₃ do PMS e dos polímeros precursores P1, P2 e P3.

Amostra	$\nu\text{Si-H}$	$\nu\text{Si-CH}_3$	Si-H/Si-CH ₃
PMS	0,244	0,300	0,813
P1	0,007	0,053	0,132
P2	0,004	0,032	0,125
P3	0,011	0,032	0,343

Fonte: própria autora.

Ao analisar os espectros na Figura 15 e os valores expostos na Tabela 2, observou-se que todos os polímeros exibiram diminuição da intensidade relativa da banda em 2160 cm^{-1} ($\nu\text{Si-H}$) em relação ao PMS puro, indicando a ocorrência da reação de hidrossililação para os três. Além disso, verificou-se que a intensidade da banda de $\nu\text{Si-H}$ diminuiu mais em P2 que em P1 com relação ao PMS puro, uma vez que P2 possuía um excesso de DVB em sua composição, e assim a reação de hidrossililação ocorreu de forma mais efetiva. Entretanto, para P3, o qual também possuía um excesso de DVB, a intensidade dessa banda foi maior que P1 e P2, indicando que a reação de hidrossililação ocorreu em P3, mas de forma menos efetiva que P1 e P2, nos quais ocorreram apenas a reação de hidrossililação. Sendo assim, esse resultado comprovou a ocorrência de uma competição entre as reações de hidrossililação e radicalar para o polímero P3.

A banda em $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ é referente ao $\nu\text{Si-CH}_2$ da ligação Si-CH₂-CH₂-anel que foi formada durante a reação de hidrossililação, porém só apareceu definida nos polímeros P1 e P2, enquanto que para o polímero P3 não foi observada (LAUNER E ARKLES, 2013; NIEMIEC et al., 2018). Com isso foi possível concluir novamente que a reação de hidrossililação foi menos efetiva em P3, já que este revelou ausência da banda referente ao $\nu\text{Si-CH}_2$, também mostrando que provavelmente houve uma competição das duas reações,

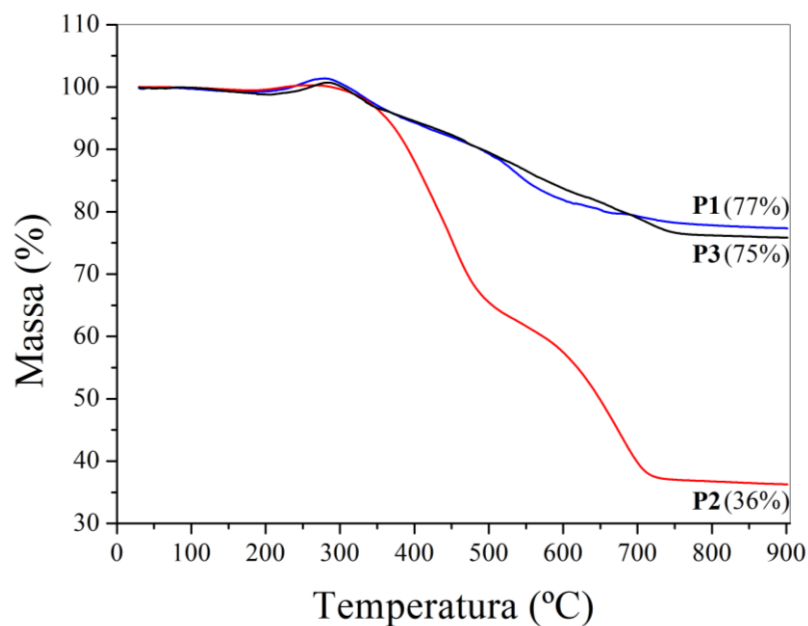
conforme proposto na estrutura idealizada (Figura 13). Além disso, somente em P3 houve uma predominância da banda em 845 cm^{-1} referente ao $\nu\text{Si-C}$, demonstrando que na rede polimérica deste precursor há uma maior presença de ligações Si-C provenientes tanto da reação de hidrossililação quanto da reação radicalar entre PMS e DVB (NIEMIEC et al., 2018), representadas pelas ligações em azul e laranja, respectivamente.

Outra comprovação que provavelmente houve a competição das duas reações foi a intensidade relativa da banda em 2915 cm^{-1} referente ao $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$ do grupo CH_2 que é maior em P3, juntamente com a diminuição da banda em 2960 cm^{-1} referente ao $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$, em comparação com os outros dois polímeros, devido à ponte etilênica formada entre PMS e DVB pela reação de hidrossililação, e ainda às pontes propilênicas e butilênicas formadas a partir da reação radicalar entre PMS e DVB e entre as próprias moléculas de DVB, respectivamente (PAN et al., 2014; COATES, 2006).

5.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica e rendimento cerâmico dos três precursores poliméricos foram avaliados por análise termogravimétrica sob atmosfera inerte de nitrogênio e as curvas TG obtidas podem ser observadas na Figura 16.

Figura 16 – Curvas TG dos polímeros precursores P1, P2 e P3 sob atmosfera de nitrogênio.



Fonte: própria autora.

Como pôde ser observado pelas curvas TG, os polímeros P1 e P3 exibiram perfis de degradação térmica semelhantes, enquanto P2 apresentou um perfil de degradação mais distinto. O rendimento cerâmico a 900 °C dos polímeros P1 e P3 foi 77 e 75%, respectivamente, enquanto do polímero P2, 36%. As redes de P1 e P3 apresentaram maior estabilidade térmica em relação à rede de P2. Esse aspecto pode ser comprovado pela temperatura de início da degradação (T_{onset}) de P2, utilizando como referência o ponto 90% (massa), em 392 °C, enquanto que dos outros dois polímeros se iniciaram em 489 °C (CANEVAROLO, 2003).

Os polímeros P1 e P3 apresentaram três eventos de degradação, e o polímero P2 apresentou dois eventos. O evento que ocorre na temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima ($T_{\text{máx}}$) de 281 e 276 °C para P1 e P3, respectivamente, está relacionado com a liberação de compostos orgânicos ou siloxanos remanescentes que não reagiram durante a formação da rede polimérica. Além disso, siloxanos com baixa massa molar podem ser formados a partir de rearranjos inter ou intracadeia (Figura 2) durante as reações de termodespolimerização nesta faixa de temperatura (SCHIAVON et al., 2015; MUTIN, 1999), o que pode justificar o ganho de massa observado em ~300 °C para P1 e P3. Esses rearranjos ocorrem via ataque nucleofílico de oxigênios da cadeia de Si-O-Si à centros eletrofílicos de silício pertencentes a outra porção de cadeia do polissiloxano, gerando siloxanos voláteis cíclicos e/ou lineares (IASTRENSKI et al, 2019).

Por sua vez, o evento presente em $T_{\text{máx}} \sim 500$ °C para os três polímeros, está associado ao início da transformação do polímero em cerâmica (transição orgânica-inorgânica). Normalmente, nesta faixa de temperatura ocorre quebra de ligações Si-C, C-C e C-H, com formação e desprendimento de voláteis como metano, etano ou hidrogênio (IASTRENSKI et al, 2019). Os valores de $T_{\text{máx}}$ de 448 e 451 °C para P2 e P3, respectivamente, foram inferiores à $T_{\text{máx}}$ de 491 °C para P1, pelo fato de possuírem um excesso de moléculas de DVB que não reticularam junto ao PMS ou a outros DVB, tornando-se passíveis de degradação em temperaturas mais baixas. Além do excesso de grupos vinílicos em relação às ligações Si-H justificar o deslocamento das curvas para temperaturas menores, também explica a maior extensão dessa degradação, como pôde ser observado para P2 em relação a P3, o qual também continha excesso de DVB (GODOY E SEGATELLI, 2015), mas provavelmente a rede de poli(divinilbenzeno) atuou como uma proteção para a matriz polimérica do mesmo.

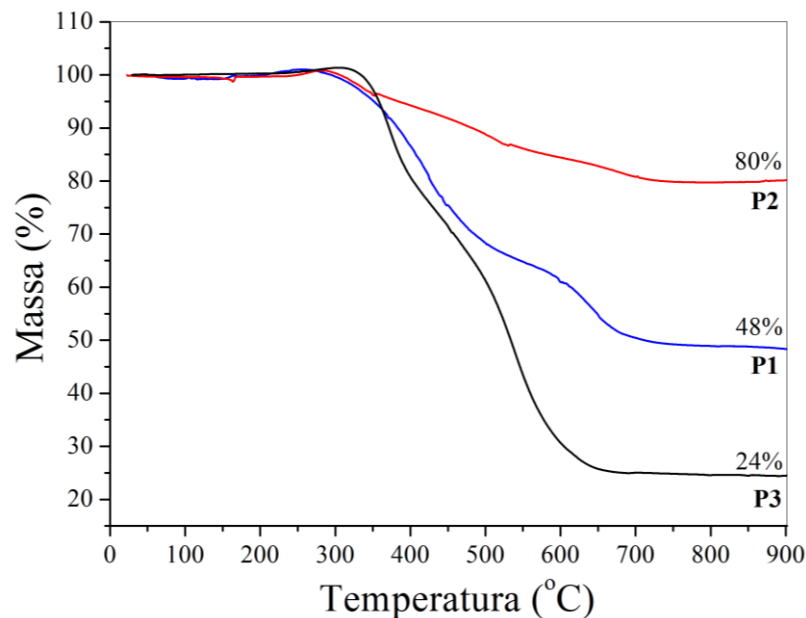
No trabalho de Moni e colaboradores (2017), o óxido de grafeno (GO) protege a matriz polimérica devido ao sinergismo entre ambos, então provavelmente a rede de poli(divinilbenzeno) formada na estrutura de P3 (Figura 13) devido ao excesso de fração orgânica, está protegendo a matriz polimérica da degradação, uma vez que pode estar ocorrendo

um efeito sinérgico entre essa rede e a matriz polimérica, o que justifica o seu maior rendimento cerâmico em comparação a P2.

Por fim, o evento em $T_{\text{máx}} \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ para os três polímeros, corresponde ao processo de mineralização do polímero em material cerâmico, no qual ocorre a redistribuição dos diferentes sítios tetraédricos de silício, resultando na estrutura inorgânica de oxycarbeto de silício (GODOY E SEGATELLI, 2015).

Para avaliar também a estabilidade térmica dos precursores poliméricos frente a um ambiente oxidante foi realizada análise termogravimétrica sob atmosfera de ar sintético. As curvas TG dos três polímeros podem ser observadas na Figura 17.

Figura 17 - Curvas TG dos polímeros precursores P1, P2 e P3 sob atmosfera de ar sintético.



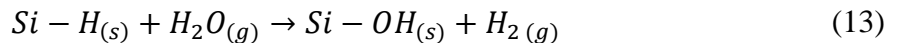
Fonte: própria autora.

A partir das curvas TG dos precursores foi possível observar que eles apresentaram diferentes estabilidades térmicas devido aos deslocamentos das curvas, que resultaram em porcentagens de massa residual distintas devido a diferença estrutural e teor de carbono dos precursores poliméricos. Pelas curvas TG, o precursor P3 apresentou estabilidade térmica menor do que P1, e este menor do que P2, uma vez que a T_{onset} dos polímeros P3, P1 e P2, utilizando como referência o ponto 90% (massa), foram de 371, 383 e 481 $^\circ\text{C}$, respectivamente (CANEVAROLO, 2003). Assim, essa tendência indicou que o precursor P3 era menos estável termicamente em ambiente oxidante que P1 e P2, os quais apresentaram matrizes semelhantes,

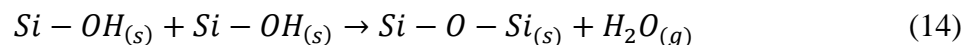
devido ao maior teor de carbono em P3, uma vez que sua síntese envolvendo as reações de hidrossililação e radicalar simultâneas possibilitou a formação de estruturas lineares orgânicas, resultando em fração bidimensional na rede polimérica e, conseqüentemente, diminuindo o grau de reticulação sob ar sintético.

Compostos orgânicos são mais susceptíveis à degradação frente a ambientes oxidantes, como é o caso do carbono nesses materiais, constituinte muito vulnerável, especialmente em baixas temperaturas onde a camada protetora de sílica não pode ser formada para inibir a difusão do oxigênio (PRADO e FARIAS, 2015; HOULIER et al., 2017). Sendo assim, era esperado que P3 apresentasse um menor valor de massa residual que P2, e este menor que P1, devido P2 e P3 apresentarem um excesso de DVB, além de P3 apresentar uma rede de poli(divinilbenzeno) na estrutura (BREWER et al., 1999).

No entanto, P1 apresentou 48% de massa residual, enquanto P2 apresentou um valor de 80%, devido P2 conter em sua composição 60% (m/m) de DVB. Essa tendência pode ser explicada pelo fato que na análise de TG sob ar sintético ocorre uma combustão e, conseqüentemente, liberação de dióxido de carbono (CO₂) e vapor d'água (H₂O). Com a presença de vapor d'água entre 500-700 °C, pode ocorrer a seguinte reação (Equação 13):



Em seguida, as ligações Si-OH podem condensar e formar ligações Si-O-Si (Equação 14):



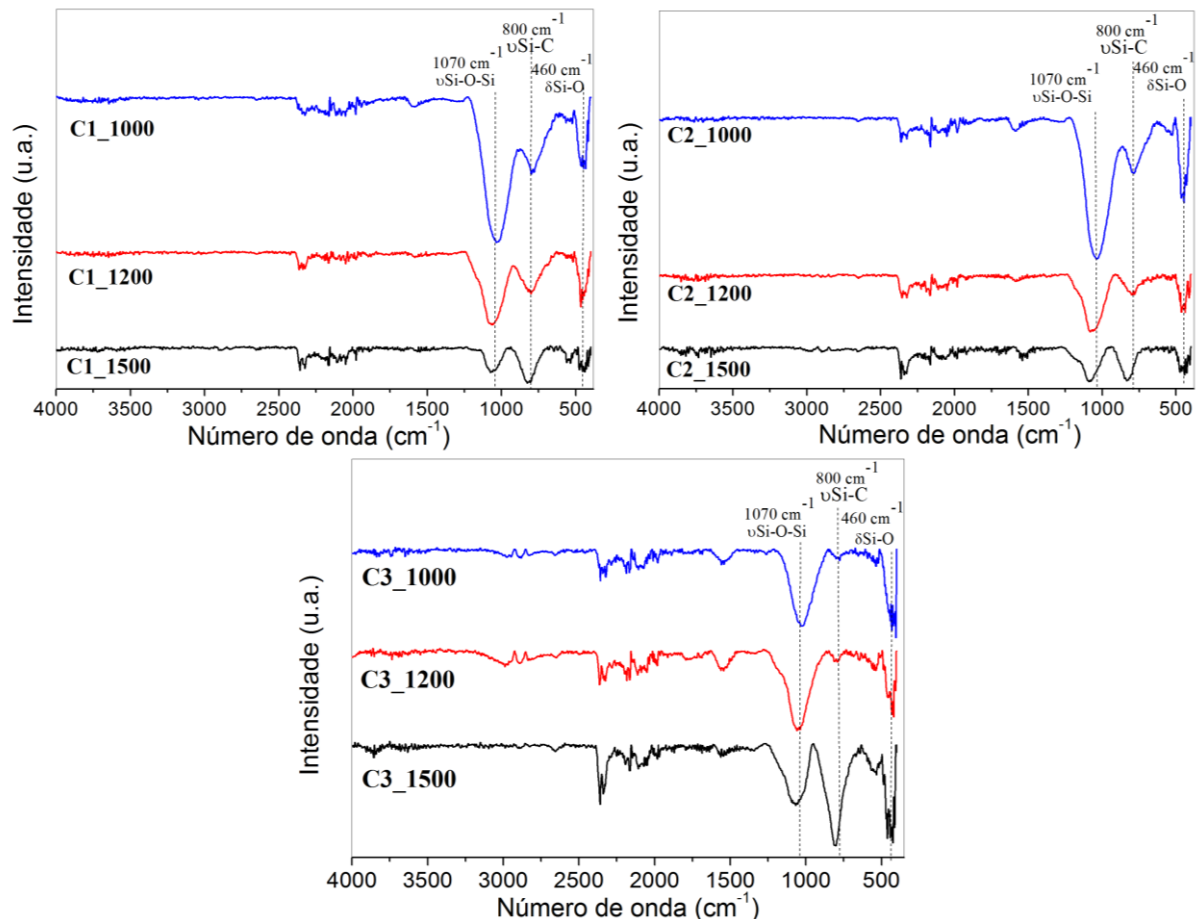
De acordo com as Equações 13 e 14, o vapor d'água facilita a formação de ligações Si-O, o que faz com que a matriz polimérica seja mais estável termicamente. Assim, o fato do precursor P2 conter um excesso de fração orgânica em relação a P1 fez com que a combustão fosse mais efetiva em P2 gerando maior proporção de CO₂ e H₂O, desencadeando as reações citadas anteriormente (BAWANE, ERB E LU). Por último, P3 apresentou 24% de massa residual, valor menor em relação aos outros dois precursores, provavelmente devido à rede de poli(divinilbenzeno) formada em sua estrutura (Figura 13), como já discutido previamente.

5.2. MATERIAIS CERÂMICOS

5.2.1. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Difusa Atenuada (ATR-FTIR)

O monitoramento da evolução estrutural dos polímeros precursores às respectivas cerâmicas foi realizado por medidas de espectroscopia vibracional no infravermelho de todos os materiais cerâmicos. As cerâmicas apresentaram espectros característicos de materiais cerâmicos derivados de polímeros de silício, os quais podem ser observados na Figura 18.

Figura 18 - Espectros ATR-FTIR das cerâmicas C1, C2 e C3 obtidas nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C.



Fonte: própria autora.

Todos os espectros apresentaram três bandas alargadas principais em aproximadamente 1070, 800 e 460 cm^{-1} referentes aos $\nu\text{Si-O-Si}$, $\nu\text{Si-C}$ e $\delta\text{Si-O}$, respectivamente. Isso confirmou a ocorrência do processo de mineralização após a pirólise, uma vez que há ausência das bandas

referentes à ligação Si-H e grupos orgânicos, anteriormente presentes nos polímeros precursores (Figura 15) (MAZO et al., 2018).

Nos espectros de todos os materiais foi observada uma inversão na intensidade relativa das bandas referentes aos ν Si-O-Si e ν Si-C nas cerâmicas obtidas a 1500 °C com relação àquelas pirolisadas a 1000 °C e 1200 °C. Isso se deve à ocorrência da reação de carborredução (Equação 10), predominante em temperaturas ao redor de 1200 °C, na qual ligações Si-O são consumidas enquanto Si-C são formadas (SASIKUMAR et al., 2018). O deslocamento da banda referente ao ν Si-C nos espectros para maiores valores de número de ondas conforme o aumento da temperatura de pirólise pode ser justificado pela substituição de átomos bivalentes (oxigênio) por átomos tetravalentes (carbono) durante essa reação, o que causa uma densificação da matriz cerâmica, restringindo a mobilidade da estrutura cerâmica (MAZO et al., 2014; SEGATELLI, 2008). Pelos espectros C2 e C3 apresentaram maior deslocamento da banda referente ao ν Si-C pelo fato de os respectivos precursores P2 e P3 revelarem maior teor de carbono em relação à P1, o que corroborou com a análise de TGA (Figura 17).

O espectro do material C3 obtido a 1500 °C apresentou a banda de absorção referente ao ν Si-C com intensidade relativa maior em relação à C1 e C2 obtidas na mesma temperatura, o que corroborou com os espectros ATR-FTIR (Figura 15) e a análise de TGA (Figura 17) dos polímeros, nos quais o precursor P3 apresentou banda mais intensa referente ao ν Si-C e um menor valor de massa residual, respectivamente. Provavelmente a cerâmica C3 possuía em sua matriz uma maior quantidade de C_{livre} , proveniente da degradação parcial da rede de poli(divinilbenzeno) da estruturada idealizada para P3. Dessa maneira, como a carborredução é predominante em materiais com maior teor de grupos orgânicos insaturados nos precursores, justifica-se o fato de C3_1500 ter apresentado uma banda mais intensa atribuída à fase SiC (SAHA e RAJ, 2007).

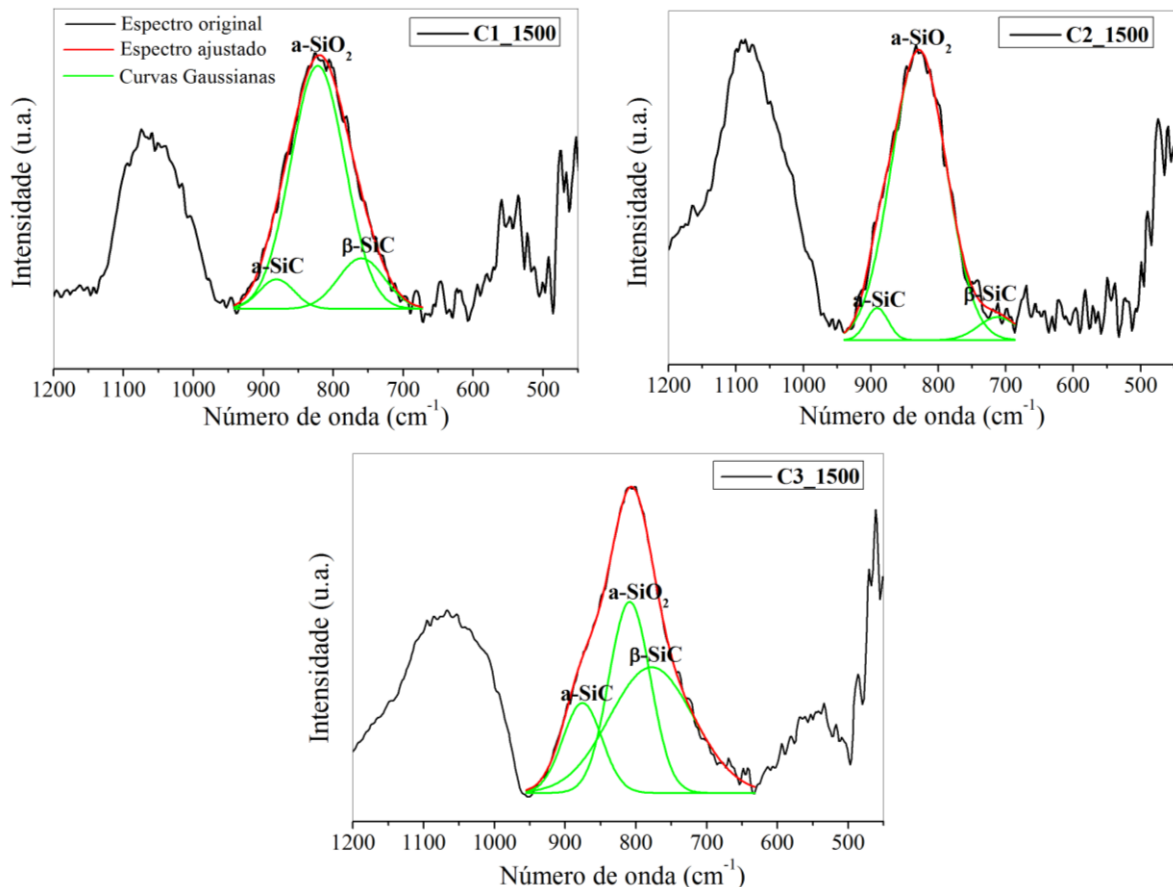
Além disso, foi possível notar visualmente uma maior contração volumétrica dos materiais conforme o aumento da temperatura de pirólise, principalmente do material C3_1500. Ao introduzir uma maior proporção de carbono no polímero precursor, os grupos orgânicos geram mais espécies voláteis e formação de C_{livre} . Essa maior incorporação de carbono na rede polimérica contribui para maior contração volumétrica, uma vez que, o aumento da temperatura de pirólise gera maior formação da fase cristalina SiC e liberação de voláteis (WANG, LU E MA, 2019).

Os materiais pirolisados a 1000 °C exibiram uma banda localizada em aproximadamente 810 cm^{-1} referente à rede mista de SiCO, porém conforme o aumento da temperatura a fase de SiCO passa por uma decomposição térmica gerando compostos estáveis como SiO_2 e SiC.

Assim, essa banda é característica das fases α -SiO₂ e α -SiC (a = amorfa), localizadas em torno de 800 e 880 cm⁻¹, respectivamente. Além disso, se a temperatura de pirólise ou o teor de carbono presente no precursor forem elevados, alguma parte de α -SiC pode se transformar em β -SiC, ocorrendo o aparecimento de outra banda em 780 cm⁻¹ (MAZO et al., 2018).

Para uma melhor visualização e interpretação dessas bandas foram realizadas deconvoluções na faixa espectral de 950-650 cm⁻¹, empregando curvas Gaussianas. A Figura 19 ilustra os espectros deconvoluídos das cerâmicas C1, C2 e C3 obtidas na temperatura de 1500 °C, enquanto na Tabela 3 estão compilados os valores referentes às posições das bandas (ν) e a área integrada (A), em porcentagem, de cada uma delas (α -SiC, α -SiO₂ e β -SiC).

Figura 19 - Espectros deconvoluídos das cerâmicas C1, C2 e C3 pirolisadas na temperatura de 1500 °C, empregando curvas Gaussianas.



Fonte: própria autora.

Tabela 3 - Valores das posições (ν) e área integrada (A) em porcentagem de cada uma das bandas referentes às fases α -SiC, α -SiO₂ e β -SiC presentes nas amostras C1, C2 e C3 pirolisadas a 1500 °C.

Amostra	α -SiC		α -SiO ₂		β -SiC	
	ν (cm ⁻¹)	A (%)	ν (cm ⁻¹)	A (%)	ν (cm ⁻¹)	A (%)
C1_1500	875	6	808	80	777	14
C2_1500	890	4	829	91	712	5
C3_1500	880	16	822	36	759	48

Fonte: própria autora.

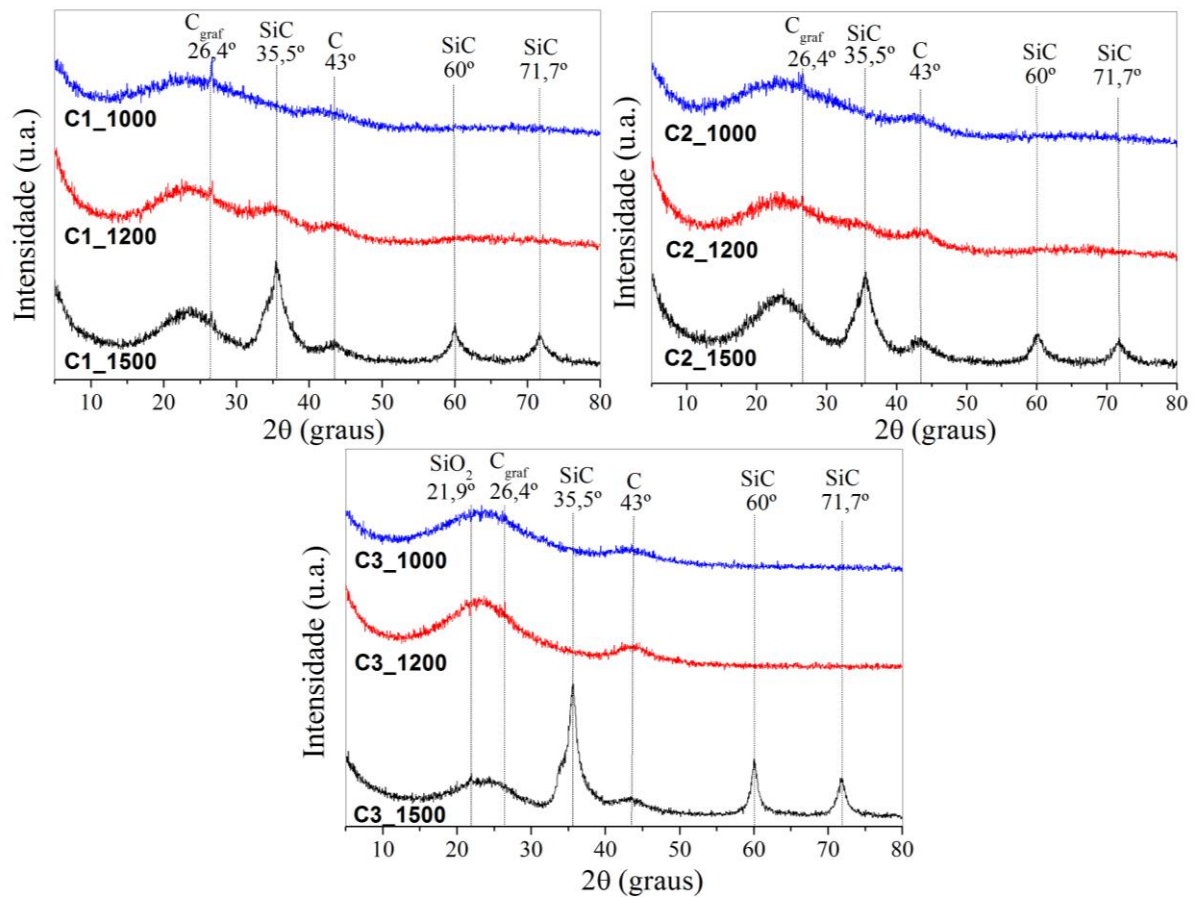
A partir dos valores de área integrada das bandas referentes à α -SiC, α -SiO₂ e β -SiC (Tabela 3), a carborredução no material C2_1500 foi menos efetiva que em C1_1500 como também pôde ser observado nos espectros ATR-FTIR (Figura 18), apesar da presença de alto teor de carbono promover a redução carbotérmica em altas temperaturas. No entanto, o fato de C2 exibir uma matriz cerâmica mais reticulada derivada do polímero precursor P2, a redução carbotérmica pode ter começado ao redor de 1500 °C, sendo que algumas vezes pode até ser inibida mesmo na presença de excesso de DVB (60% em massa) (HOULIER et al., 2017). Para C3_1500, as maiores porcentagens de área integrada verificadas para as fases α -SiC e β -SiC, indicaram que a carborredução foi mais efetiva devido ao maior teor de carbono nesse material, o que corroborou com as medidas de TGA (Figura 17) e espectros ATR-FTIR (Figura 18).

Além disso, também foi observado na Tabela 2 que C3_1500 não apresentou o deslocamento da banda referente à fase β -SiC para o maior valor de número de onda, o que era esperado para esse material, uma vez que o mesmo possuía maior porcentagem dessa fase, responsável por promover maior rigidez na matriz cerâmica. No entanto, como C3 formou mais β -SiC, provavelmente deve ter formado mais C_{livre}, assim o efeito tenaz intrínseco da fase de carbono deve ter contribuído para a banda não ter deslocado para maior valor de ν (cm⁻¹).

5.2.2. Difratomia de Raios X (XRD)

Os materiais cerâmicos também foram analisados por difratometria de raios X, de modo a investigar as fases cristalinas presentes nos mesmos. Os difratogramas apresentaram perfis diferentes conforme a temperatura de pirólise e estrutura do respectivo polímero precursor, e podem ser observados na Figura 20.

Figura 20 - Difratomogramas de Raios X das cerâmicas C1, C2 e C3 obtidas nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C.



Fonte: própria autora.

Os materiais C1 e C2 obtidos a 1000 e 1200 °C, C1_1500 e C3_1200 apresentaram um sinal pouco intenso e distinto na região de 26,4° (2θ) referente a carbono gráfico (C_{graf}). Além disso, todos os materiais exibiram fases amorfas, indicadas pela presença de um halo centrado em 23° (2θ), referente aos sítios de silício SiO₄, SiO₃C, SiO₂C₂, SiOC₃ e SiC distribuídos aleatoriamente na matriz do material. Apenas C3_1500 apresentou sinal de difração pouco intenso em 21,9° (2θ), referente à sílica cristobalita (sílica cristalina), o que corroborou com o fato deste material ter apresentado a menor porcentagem (36%) de a-SiO₂ (sílica amorfa) (Tabela 3). O sinal alargado em 43° (2θ) em todos os materiais é referente ao carbono turbostrático, o qual indica a presença de carbono desordenado devido à fase de C_{livre}, uma vez que os respectivos polímeros precursores apresentam fração orgânica em sua composição (ERB e LU, 2017; GODOY et al., 2016; IASTRENSKI et al., 2019; SOUSA et al., 2013).

Nos difratogramas de todas as amostras foi possível observar que os materiais cerâmicos com tratamento térmico a 1500 °C exibiram maior cristalinidade que os materiais obtidos a

1000 e 1200 °C, os quais apresentaram basicamente matrizes mais amorfas. A estabilidade contra a cristalização das amostras pirolisadas a 1200 °C é atribuída ao conteúdo de carbono nesses materiais (DIBANDJO et al., 2010; SASIKUMAR et al., 2018; SORARÛ et al., 2002). No trabalho de Zhang e colaboradores (2012) foi observado que em cerâmicas de SiBCN, a estrutura turbostrática BN(C), caracterizada pela estrutura da camada semelhante ao grafite ou h-BN, não é apenas difícil de cristalizar, mas também pode retardar a cristalização e o crescimento de cristalitos de SiC. Sendo assim, o carbono presente nos materiais C1, C2 e C3 obtidos a 1200 °C pode estar atuando da mesma maneira, como uma barreira, dificultando assim a cristalização.

Todos os materiais com tratamento térmico a 1500 °C apresentaram sinais de difração em torno de 35,5, 60 e 71,7 ° (2 θ) referentes à fase β -SiC. O surgimento dessa fase somente nos materiais pirolisados a 1500 °C pode ser justificado pela reação de redução carbotérmica, a qual usualmente ocorre em temperaturas maiores que 1200 °C, na qual a fase de carbono reage com óxido de silício formando carbetos de silício. Normalmente, materiais mais enriquecidos com carbono, como é o caso de C2 e C3 obtidos a 1500 °C, tendem a apresentar picos de β -SiC mais intensos, uma vez que a carborredução (Equação 10) nesses materiais é predominante (ERB E LU, 2017; WANG, LU E MA, 2019). No entanto, C1 e C2 apresentaram intensidades de picos β -SiC semelhantes, pois devido às matrizes mais reticuladas desses materiais, provavelmente a carborredução começou somente ao redor de 1500 °C, o que ocorre mesmo quando o excesso de carbono incorporado no precursor é significativo (60% (m/m)), como em P2 (HOURLIER et al., 2017).

O material C3_1500 apresentou picos de β -SiC mais intensos que C1 e C2 a 1500°C, como já observado nos perfis espectrais (Figura 18), devido à estrutura idealizada de P3 (Figura 13) e comportamento térmico do precursor em ar sintético (Figura 17), o qual além de possuir o mesmo excesso de fração orgânica que P2, foi sintetizado a partir das reações de hidrossililação e radicalar, sendo que esta última permitiu a formação de uma rede de anéis aromáticos (DVB) que ao ser degradada provavelmente gerou maior proporção de C_{livre}.

A partir da análise de XRD também foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos de β -SiC para cerâmicas obtidas após tratamento térmico a 1500 °C empregando a equação de Scherrer (Equação 11) utilizando o pico de difração em 35,5° (2 θ). Os valores estão reunidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Tamanho médio dos cristalitos (t) β -SiC calculados pela equação de Scherrer, referentes ao sinal em $35,5^\circ$ (2θ), dos materiais cerâmicos com tratamento térmico em 1500°C .

Amostra	t (nm)
C1_1500	2,98
C2_1500	2,98
C3_1500	4,28

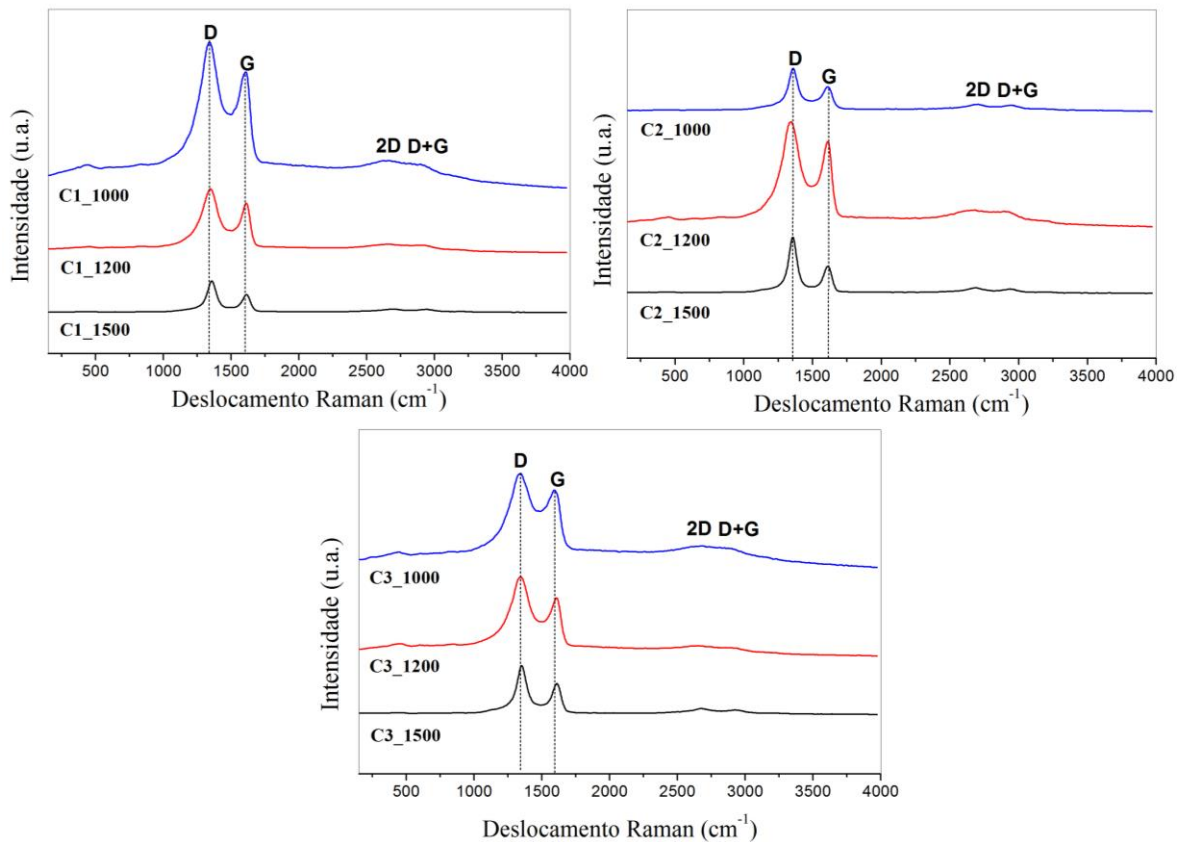
Fonte: própria autora.

Segundo Sousa e colaboradores (2013), SiCO enriquecidos com carbono resultam em maiores cristalitos β -SiC, sendo o inverso observado quando diminui a quantidade de carbono no SiCO. Entretanto, Burns e colaboradores (1992) explicaram que o crescimento de cristalitos β -SiC é retardado pela presença de carbono semelhante à grafite, sendo esta situação verificada nos difratogramas das amostras C1 e C2 pirolisadas a 1500°C . A ausência de cristobalita nesses materiais, juntamente com os menores tamanhos de cristalitos β -SiC indicaram que estas amostras cerâmicas exibiram maior resistência à desvitrificação por meio da redução carbotérmica, comportamento inverso ao observado para o material C3 obtido a 1500°C (MAZO et al., 2014). Assim, C3 apresentou maiores cristalitos β -SiC devido à maior quantidade de C_{livre} , comprovando a cristalização por meio da carborredução. Esses valores indicaram que além do tratamento térmico, a proporção de carbono e estrutura dos polímeros precursores influenciaram na formação de fases cristalinas, principalmente de β -SiC, nos materiais cerâmicos.

5.2.3. Espectroscopia de Espalhamento Raman

A investigação da composição estrutural da fase de C_{livre} presente na matriz cerâmica foi realizada por espectroscopia de espalhamento Raman. Os espectros Raman de todos os materiais apresentaram as bandas D G, características de materiais carbonáceos, e são mostrados na Figura 21.

Figura 21 - Espectros Raman das cerâmicas C1, C2 e C3 obtidas nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C.



Fonte: própria autora.

Como já observado nos difratogramas de raios X dos materiais, a fase de carbono presente nos mesmos é predominantemente amorfa. Segundo o modelo proposto por Ferrari e Robertson (2000), há três estágios que definem a trajetória amorfização-ordenamento conforme a porcentagem de C_{sp^3} e organização da fase de carbono, resumidos a seguir (1 a 3). As cerâmicas deste trabalho se enquadram no estágio 2, no qual a fase de C_{livre} no interior da matriz cerâmica está organizada entre as formas de carbono nanocristalino e carbono amorfo.

- (1) C. Grafite (0% C_{sp^3}) \leftrightarrow C. Graf. Nanocristalino (0% C_{sp^3})
- (2) C. Graf. Nanocristalino (0% C_{sp^3}) \leftrightarrow C. amorfo (~20% C_{sp^3})
- (3) C. amorfo (~20% C_{sp^3}) \leftrightarrow C. amorfo tetraédrico (~100% C_{sp^3})

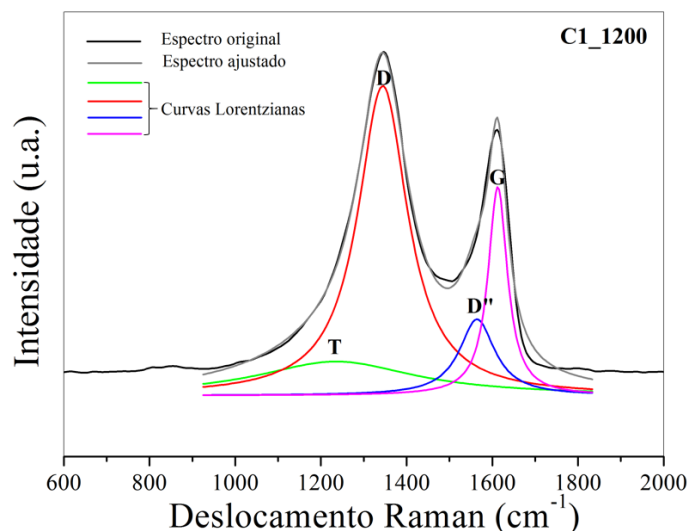
O modelo referente ao estágio 2 se baseia na interpretação de duas bandas principais, a banda D referente ao modo vibracional de anéis hexagonais de simetria A_{1g} e a banda G referente ao $\nu C=C$ presente na fase de carbono grafítico. Além disso, descreve sistemas com

domínios de carbonos desordenados, denominados como *clusters*. O surgimento dos anéis de seis membros observado pela evolução da banda D e valores de razões I_D/I_G maiores que 1,0, indicam a organização da fase de carbono desordenada, enquanto que o estreitamento da banda G e seu deslocamento para valores superiores a 1600 cm^{-1} caracterizam um processo de grafitação da fase de carbono, na qual começa a se assemelhar ao grafite nanocristalino, apresentando menor desordem e defeitos dentro de suas camadas (FERRARI E ROBERTSON, 2000; MA, ERB E LU, 2018).

Outras duas bandas com menores intensidades, derivadas das bandas de primeira ordem D e G, são observadas nos espectros: banda 2D em $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$, relacionada a grafeno sem nenhum tipo de desordem ou defeito, e a banda de combinação D+G $\sim 2945\text{ cm}^{-1}$ (MALARD et al., 2009; MAZO et al., 2018).

Para melhor compreensão do comportamento da fase de carbono residual na presente na estrutura das matrizes cerâmicas, foram obtidos alguns parâmetros pela integração das bandas D, G e 2D. Para isto, os espectros Raman de todos os materiais foram deconvoluídos a partir de ajuste matemático utilizando o modelo Lorentziana, devido à presença de duas outras bandas (T e D'') na mesma faixa de deslocamento Raman das bandas D e G, gerando uma sobreposição dos sinais. A deconvolução do espectro Raman de C1_1200 pode ser observada na Figura 22 e para os demais materiais estão apresentadas no Apêndice I. Apesar das bandas T e D'' também serem referentes à fase de carbono, estas não são muito exploradas na literatura (WÓJCIK-BANIA et al., 2017).

Figura 22 - Deconvolução das bandas T, D, D'' e G do espectro Raman do material C1 com tratamento térmico a 1200 °C (C1_1200).



Fonte: própria autora.

Na Tabela 5 estão apresentados os parâmetros referentes às posições das bandas D, G e 2D, larguras à meia altura das respectivas bandas (w_D , w_G e w_{2D}), razão entre as intensidades (alturas) das bandas D e G (I_D/I_G) e 2D e G (I_{2D}/I_G), assim como tamanho médio dos *clusters* de carbono (L_a), calculados a partir da Equação 12. Os parâmetros para a banda 2D apenas foram extraídos para as cerâmicas pirolisadas a 1500 °C, devido à baixa intensidade verificada nas temperaturas inferiores.

Tabela 5 - Posição das bandas D, G e 2D, largura à 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 as cerâmicas C1, C2 e C3 obtidas nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C.

Amostra	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	2D (cm^{-1})	w_D (cm^{-1})	w_G (cm^{-1})	w_{2D} (cm^{-1})	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	L_a (nm)
C1_1000	1338	1609	-	178	58	-	1,75	-	1,68
C1_1200	1345	1612	-	136	52	-	1,50	-	1,55
C1_1500	1356	1620	2682	81	45	226	2,72	0,22	2,09
C2_1000	1355	1610	-	83	69	-	1,90	-	1,75
C2_1200	1343	1613	-	160	50	-	1,62	-	1,61
C2_1500	1355	1623	2680	71	39	171	4,01	0,30	2,64
C3_1000	1338	1603	-	201	63	-	1,82	-	1,71
C3_1200	1340	1611	-	169	55	-	1,83	-	1,72
C3_1500	1350	1610	2674	88	62	216	1,65	0,15	1,63

Fonte: própria autora.

Pelos espectros dos materiais foi observado que conforme há o aumento da temperatura, as bandas D e G deslocam para números de onda maiores e as larguras das mesmas diminuem. Com o aumento da temperatura de pirólise há uma maior cristalização do carbono ordenado com hibridização sp^2 . A ligação mais forte (alta energia das ligações sp^2) desloca a frequência vibracional das ligações e, portanto, seu número de onda no espectro Raman aumenta (WANG, LU E MA, 2019).

Os espectros dos materiais C1 e C2 com tratamento térmico à 1500 °C apresentaram maior distinção das bandas D e G. O estreitamento das bandas D e G, verificado pelos menores valores de largura à meia altura (w_D e w_G), indicaram uma maior organização da fase de C_{livre} nesses materiais. Além disso, o aumento nos valores I_D/I_G e o aparecimento da banda 2D bem definida também comprovaram organização da fase de carbono desordenada. O estreitamento da banda G, verificado em todos os materiais, juntamente com seu deslocamento para valores maiores que 1600 cm^{-1} , indicaram a ocorrência do processo de grafitação da fase de carbono,

o qual é acompanhado pela diminuição da quantidade de sítios de C_{sp^3} (FERRARI E ROBERTSON, 2000; HOURLIER et al., 2017; SASIKUMAR et al., 2018).

Em relação à banda 2D para os materiais C1 e C2 a 1500 °C notou-se que houve um aumento na intensidade dessa banda, confirmado pelo aumento da razão I_{2D}/I_G (0,22 para 0,30) e diminuição da largura à meia altura w_{2D} (226 para 171 cm^{-1}). Provavelmente o aumento do teor de carbono no material, devido ao excesso de DVB em C2, ocasionou a organização da fase de C_{livre} na matriz cerâmica (MAZO et al., 2018), comportamento que não foi observado para C3_1500. Uma das possíveis explicações pode ser que o excesso de carbono na estrutura do precursor polimérico P3 tenha contribuído para maior desordenamento da fase de carbono no material C3_1500 devido provavelmente à formação de maior quantidade de sítios de C_{sp^3} e anéis com membros inferiores à 6, os quais possuem angulação diferente do anel com eixo C_6 sendo, portanto, mais tensionados (FERRARI E ROBERTSON, 2000).

A elevação da temperatura de pirólise de 1000 até 1500 °C para os materiais C1 e C2 promoveu o aumento no tamanho dos *clusters* de carbono, verificado pelo aumento dos valores de L_a , confirmando o processo de grafitação nesses materiais. De acordo com os valores de L_a para C1 e C2 obtidos a 1500 °C, verificou-se que o excesso de DVB em C2 promoveu o aumento no tamanho dos *clusters*, comportamento que não foi observado para C3 (KLEBEE et al, 2006; MAZO et al., 2018).

No caso de C3 pirolisado a 1500 °C, este apresentou também uma maior distinção em relação a banda D verificado pela diminuição dos valores de w_D , entretanto a banda G não mostrou um comportamento linear de diminuição de w_G em função da temperatura. Porém, o estreitamento da banda D e o deslocamento da banda G para valores maiores que 1600 cm^{-1} , indicaram a organização da fase de carbono e o processo de grafitação, respectivamente (FERRARI E ROBERTSON, 2000). Também foi observada para esse material a diminuição da banda D'', referente a carbono amorfo, conforme o aumento da temperatura (Apêndice I) (WÓJCIK-BANIA et al., 2017).

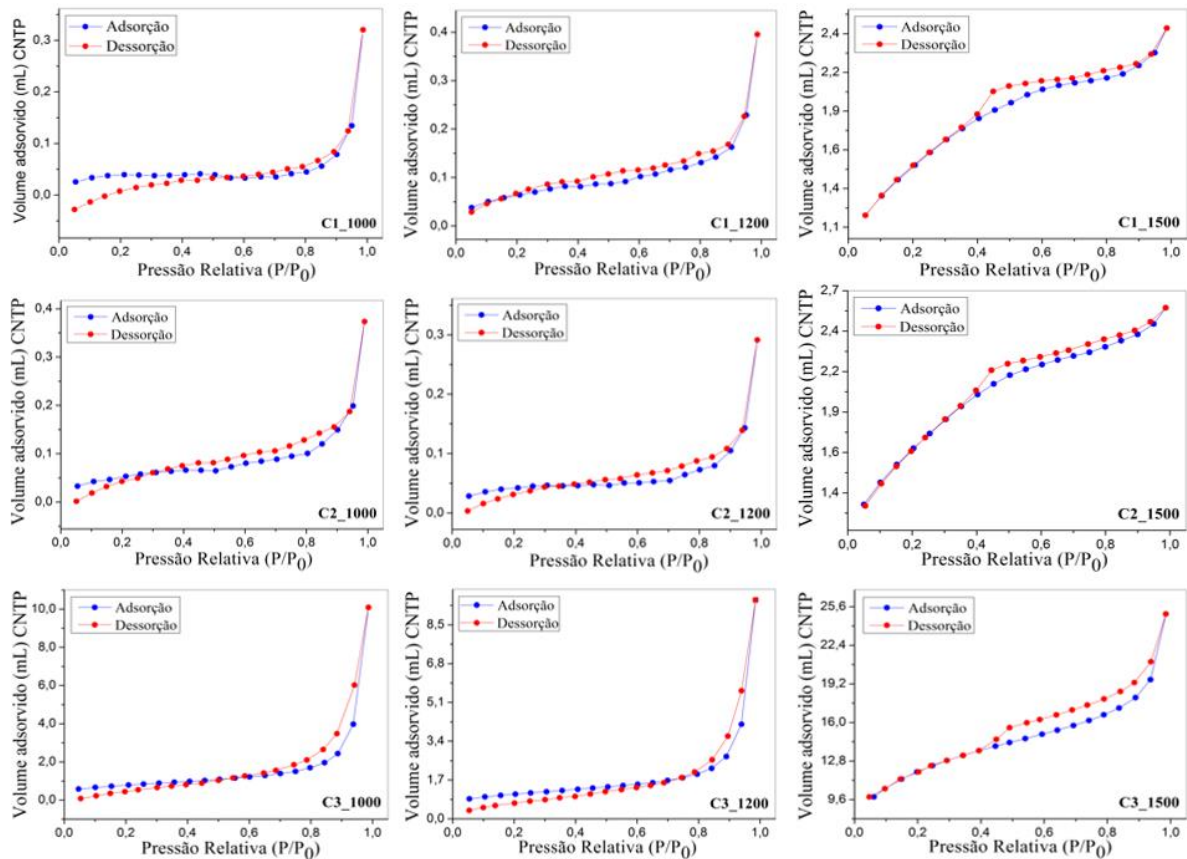
Outro fator importante a ser considerado em relação ao material C3 é que o tamanho médio de *clusters* diminuiu com a elevação da temperatura de pirólise, e ainda C3_1500 apresentou L_a menor que os materiais C1 e C2 também pirolisados a 1500 °C. Isso indica que provavelmente o aumento do teor de DVB e a síntese do precursor P3 por meio das duas reações geraram uma proporção maior de C_{livre} no material C3. Assim, esta fase influenciou na diminuição de L_a devido ao consumo mais pronunciado de C_{livre} para formação de SiC pela redução carbotérmica da sílica, como comprovado nos espectros

ATR_FTIR (Figura 18) e difratogramas de raios X (Figura 20) para C3_1500 em comparação com os demais (MAZO et al., 2018).

5.2.4. Fisiossorção de Gás Nitrogênio a 77 K

Para avaliar a porosidade dos materiais cerâmicos foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção de gás N₂, as quais podem ser observadas na Figura 23. Os materiais podem ser classificados de acordo com a IUPAC conforme a micro e mesoporosidade, além das interações distintas dos mesmos com o adsorvato.

Figura 23 - Isotermas de adsorção/dessorção obtidas por fisiossorção de gás N₂ à 77 K para os materiais cerâmicos C1, C2 e C3 pirolisados nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C.



Fonte: própria autora.

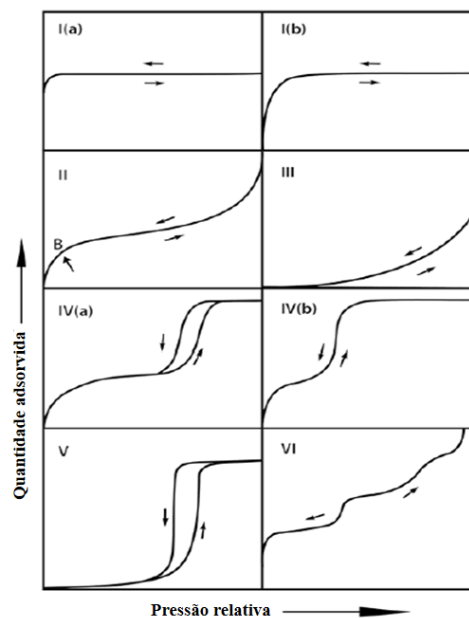
De acordo com a classificação da IUPAC (Figura 24), os materiais cerâmicos C1, C2 e C3 obtidos a 1000 e 1200 °C apresentaram um perfil de isoterma do tipo III (Figura 23), característico de materiais não porosos ou macroporosos, nos quais as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas (SING, 1985; THOMMES et al., 2015). Esses materiais não

apresentaram histereses, as quais são geradas quando há divergência das curvas de adsorção e dessorção em pressões relativas baixas (SING, 1985; THOMMES et al., 2015).

As cerâmicas C1, C2 e C3 obtidas a 1500 °C apresentaram isotermas do tipo IV(a) de acordo com a IUPAC (Figura 24), as quais são típicas de adsorventes mesoporosos. O comportamento de adsorção nos mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Inicialmente há adsorção monocamada-multicamada nas paredes do mesoporo, que segue o mesmo caminho que uma isoterma do tipo II, seguida por condensação dos poros, sendo que esta é acompanhada de histerese. Isto ocorre quando a largura do poro excede uma certa largura crítica, dependente do sistema de adsorção e da temperatura (SING, 1985; THOMMES et al., 2015).

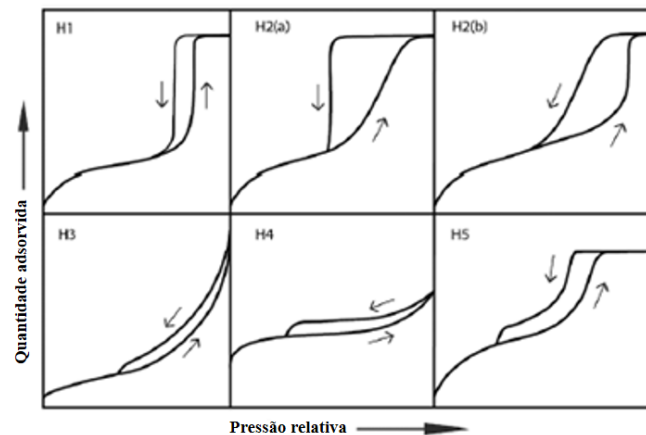
Segundo a classificação da IUPAC (Figura 25), a cerâmica C3 obtida a 1500 °C apresenta ainda histerese do Tipo H4, enquanto as cerâmicas C1 e C2 exibiram apenas uma tendência desse mesmo perfil. As histereses desse tipo são normalmente encontradas em carbonos micro-mesoporosos, associadas frequentemente com poros achatados mais estreitos parecidos com fendas, sendo a adsorção mais pronunciada a baixa p/p^0 , a qual está relacionada ao preenchimento dos microporos (SING, 1985; THOMMES et al., 2015).

Figura 24 - Classificação atualizada da IUPAC para as isotermas de adsorção/dessorção.



Fonte: THOMMES et al., 2015.

Figura 25 - Classificação da IUPAC para os tipos de histereses.



Fonte: THOMESS et al., 2015.

Para auxiliar na discussão estão reunidos alguns parâmetros na Tabela 6 como área específica, obtida pelo método B.E.T. (BRANAUER, EMMETT E TELLER, 1938), e o volume e diâmetro médio de poros obtidos pelo método B.J.H. (BARRET, JOYNER E HALENDA, 1951).

Tabela 6 - Valores obtidos pelo método B.E.T para área específica (AS) e por B.J.H para volume médio de poros (VMP) e diâmetro médio de poros (DMP), para os materiais C1, C2 e C3 pirolisados nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500 °C, obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂.

Amostra	AS (m ² g ⁻¹)	VMP (x10 ⁻³ cm ³ g ⁻¹)	DMP (nm)
C1_1000	0,17	1,00	5,48
C1_1200	0,35	1,00	4,18
C1_1500	11,45	3,50	3,24
C2_1000	0,34	1,00	4,31
C2_1200	0,23	1,00	4,62
C2_1500	17,20	4,50	3,23
C3_1000	7,54	43,00	7,33
C3_1200	15,03	59,00	3,24
C3_1500	254,53	138,00	3,57

Fonte: própria autora.

A partir dos valores foi possível constatar que houve aumento da área específica e volume médio de poros conforme o aumento da temperatura de pirólise. Isso ocorre devido às reações de separação de fases e carborredução, predominantes acima de 1200 °C, responsáveis pela evolução de produtos voláteis como CO e CO₂ e surgimento de fases cristalinas cujas densidades são diferentes daquelas apresentadas pelos polímeros precursores, ocasionando no

aparecimento de trincas e poros, e conseqüentemente aumentando a porosidade do material (FORTUNIAK et al., 2018; IASTRENSKI, 2018; LI et al., 2015). Esses dados corroboram com as medidas de XRD (Figura 20), uma vez que os materiais pirolisados a 1500 °C apresentaram perfis mais cristalinos com presença de fases de SiC, enquanto que os materiais obtidos a 1000 e 1200 °C exibiram perfis amorfos.

A área específica e o volume médio de poros podem ser relacionados com a densidade de reticulação da rede polimérica. Os materiais com maior grau de reticulação e estabilidade térmica (P1 e P2) apresentaram menores área específica e volume médio de poros em relação àquele menos reticulado (P3), devido à ocorrência menos pronunciada de reações envolvendo rearranjo estrutural, liberação de orgânicos e organossilanos voláteis.

Os maiores valores de área específica e volume médio de poros para o material C3_1500 em relação a C1 e C2 obtidos na mesma temperatura, podem ser justificados pela maior proporção de grupos orgânicos na estrutura do polímero precursor (P3) quando comparado com os outros dois polímeros precursores, indicando que a liberação de espécies voláteis foi mais pronunciada no mesmo e, conseqüentemente, gerou um material cerâmico com elevada porosidade.

No caso de C2_1500, como este possuía um excesso de DVB na estrutura do respectivo polímero precursor (P2), o mesmo apresentou valores de área específica e volume médio de poros maiores que C1_1500. Os dois materiais apresentaram espectros ATR-FTIR e difratogramas de raios X (Figuras 18 e 20) semelhantes, mas provavelmente o excesso de grupos orgânicos em C2 proporcionou maior evolução de voláteis que em C1, como visto pelo TGA (Figura 16), ocasionando no aumento dos valores de área específica e volume médio de poros para este material. Desta forma, os diferentes valores de área específica obtidos para os três conjuntos de cerâmicas corroboraram com a proporção de grupos orgânicos presentes nas estruturas dos respectivos polímeros precursores.

A diminuição dos valores de diâmetro médio de poros com o aumento da temperatura pode ser justificada pelo fato dos materiais preparados em altas temperaturas apresentarem uma contribuição de microporos. Portanto, as características dos poros das cerâmicas são dependentes das temperaturas de pirólise (PAN et al., 2014). Pelos valores de diâmetro médio de poros reunidos na Tabela 6, foi observado que não houve diferença pronunciada entre os três sistemas cerâmicos.

Baseado no que foi discutido anteriormente, a temperatura de pirólise determina a microestrutura e controla as características dos poros nos materiais de SiCO. Além disso, o carbono inicialmente incorporado ao precursor polimérico desempenhou um papel importante

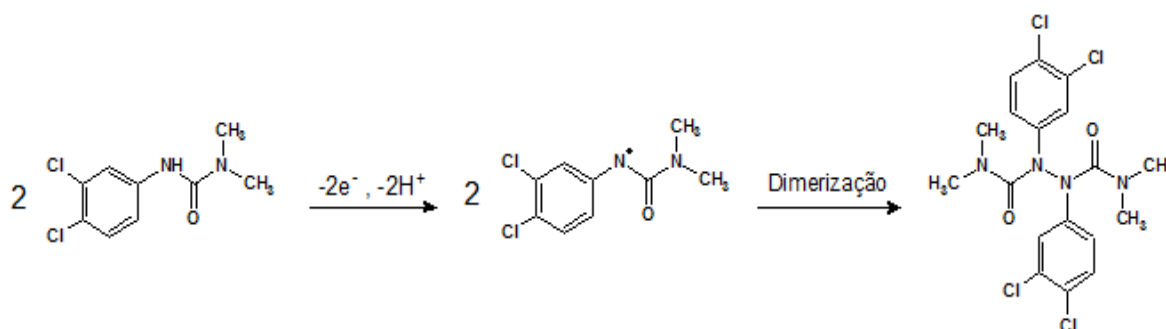
na formação da porosidade. Quando o material é pirolisado em temperaturas mais baixas (1000 ou 1200 °C), ausência de poros ou macroporos são observados na estrutura resultante. Com o aumento da temperatura (1500 °C), houve formação de cristalitos de β -SiC, como visto nos difratogramas dos materiais (Figura 20), resultando em maiores áreas específicas e volume médio de poros (PAN et al., 2014).

5.2.5. Avaliação dos Desempenhos Voltamétricos dos Materiais Cerâmicos

5.2.5.1. Voltametria cíclica

Na investigação das potencialidades dos materiais cerâmicos como materiais eletródicos foi escolhido como analito a molécula de diuron. A molécula de diuron apresenta um perfil voltamétrico irreversível, no qual apenas o sinal referente à oxidação é observado, o que condiz com as reações de eletroxidação reportadas na literatura (ZAREI E KHODADADI, 2017). Acredita-se que a rota de oxidação do diuron envolva o íon hidrogênio e um elétron, dando origem a um radical livre que, por sua vez, dimeriza-se resultando no envolvimento de dois íons hidrogênio e dois elétrons no total (MANI et al., 2015; MUGADZA E NYOKONG, 2010). O esquema da reação de eletroxidação do diuron está apresentado na Figura 26.

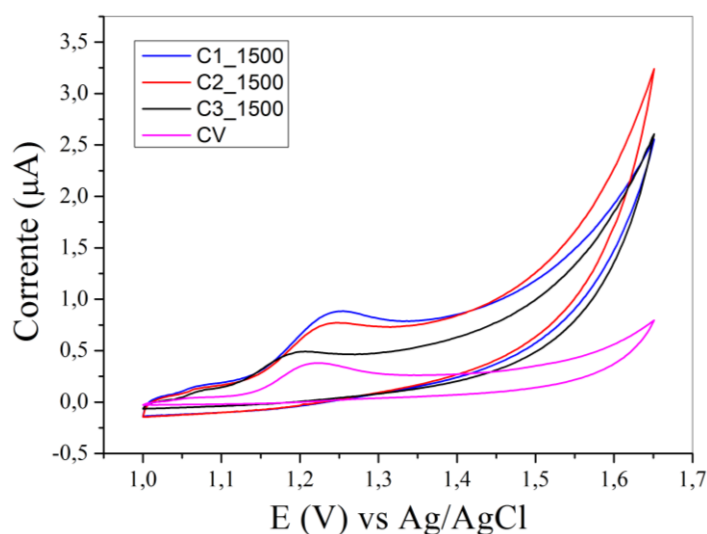
Figura 26 - Reação de eletroxidação da molécula de diuron.



Fonte: Adaptado de Mugadza e Nyokong, 2010.

A resposta voltamétrica do diuron nos eletrodos de pasta contendo os materiais cerâmicos foi comparada com a do eletrodo convencional de carbono vítreo (CV). No entanto, somente os materiais pirolisados a 1500 °C apresentaram respostas voltamétricas satisfatórias, uma vez que apenas nos voltamogramas destes materiais apareceu o sinal do analito, como pode ser observado na Figura 27. Os respectivos valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) e potenciais de oxidação (E_{pa}) estão reunidos na Tabela 7.

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos para a detecção de diuron $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ empregando eletrodos de pasta dos materiais cerâmicos pirolisados a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ e comercial de carbono vítreo. Solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



Fonte: própria autora.

Tabela 7 - Valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) e potenciais de oxidação (E_{pa}) para os eletrodos comercial de carbono vítreo e de pasta contendo materiais cerâmicos pirolisados a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

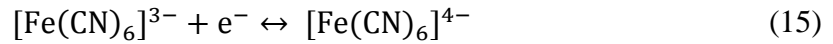
Amostra	I_{pa} (μA)	E_{pa} (V)
CV	$2,62 \pm 0,18$	$1,21 \pm 0,01$
C1_1500	$3,91 \pm 0,06$	$1,26 \pm 0,01$
C2_1500	$3,18 \pm 0,04$	$1,24 \pm 0,01$
C3_1500	$2,24 \pm 0,16$	$1,21 \pm 0,02$

Fonte: própria autora.

De acordo com os perfis voltamétricos e os valores de corrente, notou-se que os eletrodos contendo os materiais cerâmicos C1_1500 e C2_1500 apresentaram valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) superiores ao eletrodo comercial de carbono vítreo. Entretanto, o eletrodo contendo o material C3_1500 apresentou um valor próximo ao do carbono vítreo. Adicionalmente, para todos os eletrodos não foi observada uma variação relevante nos valores de potenciais de oxidação. Portanto, o uso de polímeros híbridos como precursores de materiais cerâmicos de SiCO favoreceu correntes maiores para eletroxidação da molécula de diuron.

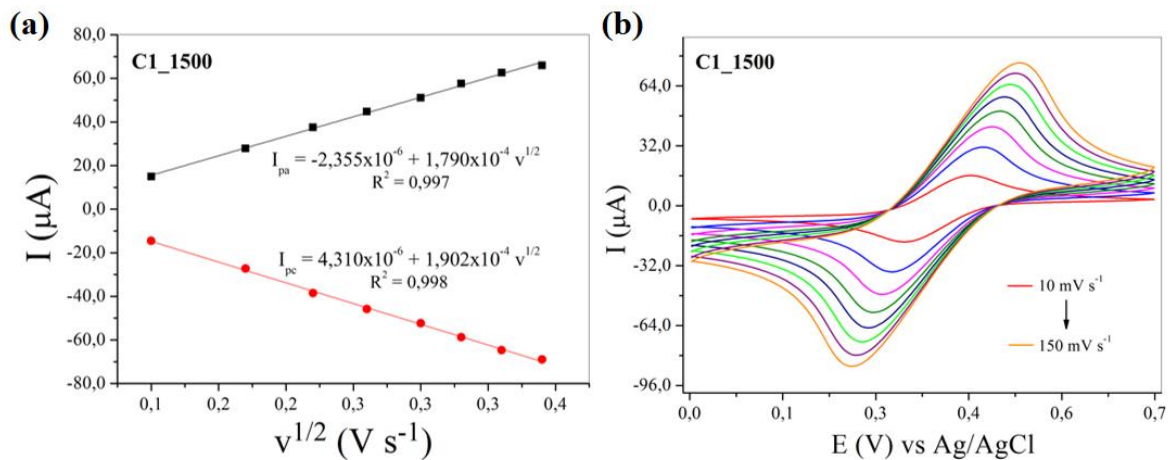
Foram determinados também os valores de área eletroativa dos eletrodos de pasta contendo os materiais cerâmicos e para o eletrodo de carbono vítreo, de modo a contribuir com os resultados já obtidos anteriormente. Assim, foi realizado o estudo da velocidade de varredura

utilizando o analito ferrocianeto de potássio como descrito anteriormente (Seção 4.6.2.). O ferrocianeto de potássio é um analito sonda que pode assumir estados de oxidação 3+ e 2+, permitindo as trocas de elétrons com facilidade com o eletrodo de trabalho, como pode ser observado na Equação 15 abaixo:



Para determinação da área eletroativa dos eletrodos de trabalho foi construído um gráfico da corrente de pico anódico (I_{pa}) *versus* a raiz quadrada da velocidade ($v^{1/2}$). Na Figura 28 está apresentada esta relação, juntamente com a sobreposição dos voltamogramas cíclicos nas diferentes velocidades de varredura referente ao material C1_1500 e para os demais eletrodos são apresentados no Apêndice II.

Figura 28 - Relação linear da corrente de pico anódico (I_{pa}) e corrente de pico catódico (I_{pc}) pela raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) (a) e sobreposição dos voltamogramas cíclicos de ferrocianeto de potássio $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nas diferentes velocidades de varredura em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (b) para o material C1_1500.



Fonte: própria autora.

Para o cálculo da área eletroativa, a equação da reta referente à corrente de pico anódico foi associada a equação de Randles Sevcik (SKOOG, 2006), apresentada na Equação 16 a seguir.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A_e c D_0^{1,2} v^{1/2} \quad (16)$$

sendo A_e a área eletroativa do eletrodo (cm^2), n o número de elétrons envolvidos na reação redox ($1e^-$), c a concentração do analito sonda $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($2,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D_0 o coeficiente de difusão da molécula sonda ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), enquanto que v (mV s^{-1}) e I_{pa} (A) estão associados à equação da reta.

Os valores de área eletroativa (A_e) determinados para os eletrodos contendo os materiais pirolisados a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ e para o eletrodo de carbono vítreo estão reunidos na Tabela 8. Como pode ser observado, os maiores valores de área eletroativa corresponderam aos maiores valores de corrente de pico anódico, ilustrados anteriormente na Tabela 7.

Tabela 8 - Valores de área eletroativa (A_e) determinados pela equação de Randles Sevcik para os eletrodos contendo os materiais cerâmicos pirolisados a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ e eletrodo comercial de carbono vítreo.

Amostra	Área Eletroativa (cm^2)
CV	0,041
C1_1500	0,121
C2_1500	0,077
C3_1500	0,010

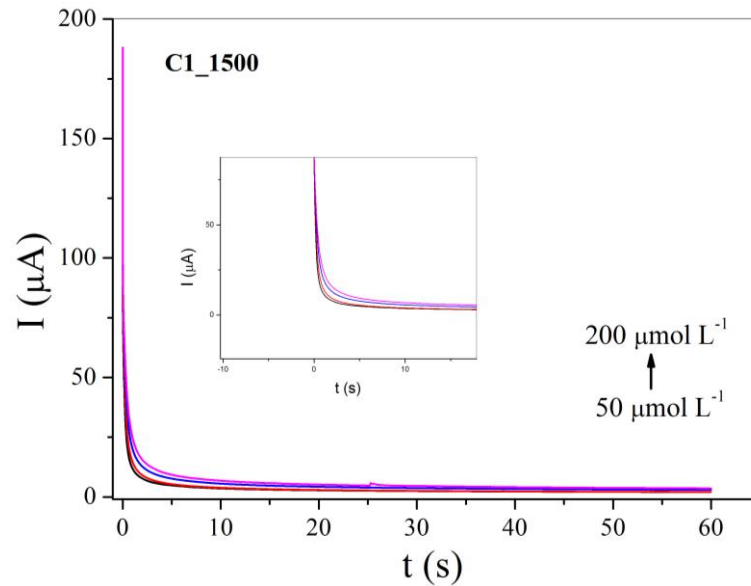
Fonte: própria autora.

Assim, as respostas voltamétricas do diuron superiores nos eletrodos contendo os materiais C1 e C2 obtidos a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ em relação aos eletrodos C3_1500 e comercial de CV, estão relacionadas aos seus maiores valores de área eletroativa. O eletrodo C3_1500, apesar de possuir uma área eletroativa inferior ao do carbono vítreo apresentou um desempenho próximo do mesmo frente ao analito empregado, provavelmente devido à diferença entre os sítios eletroativos para o par ferri-ferro e a molécula de diuron.

5.2.5.2. Determinação do coeficiente de difusão (D_0)

Os coeficientes de difusão do diuron foram determinados para contribuir na investigação dos melhores desempenhos voltamétricos do analito nos eletrodos contendo os materiais cerâmicos e no eletrodo comercial de carbono vítreo. Os cronoamperogramas para o eletrodo de trabalho contendo o material C1_1500 são mostrados na Figura 29, e para os demais eletrodos no Apêndice III.

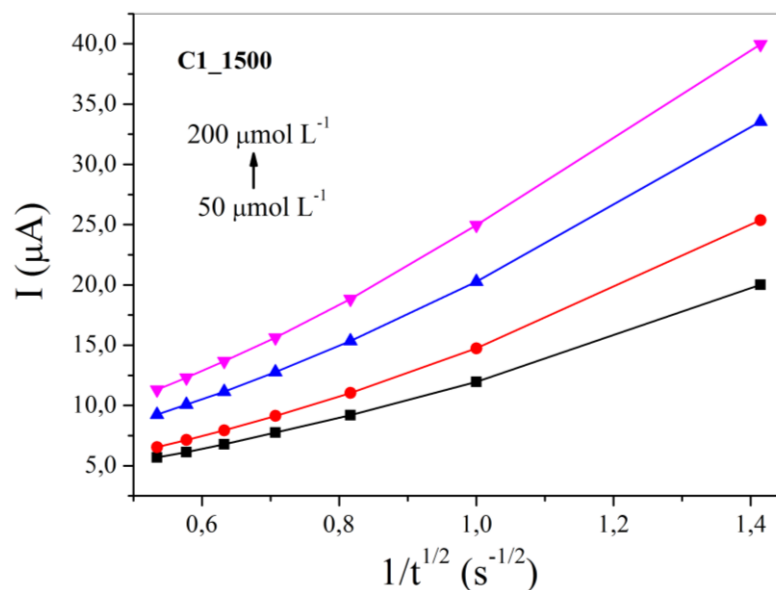
Figura 29 - Cronoamperogramas do analito diuron em diferentes concentrações (50, 100, 150 e 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) para o material C1_1500, empregando H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} como eletrólito suporte e potencial de oxidação de 1,2 V no intervalo de tempo de 60 segundos.



Fonte: própria autora.

Para o cálculo do coeficiente de difusão foram construídas relações de corrente (I) pelo inverso da raiz quadrada do tempo ($t^{-1/2}$) para os pontos anteriores ao equilíbrio (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 s) nos cronoamperogramas, as quais se encontram na Figura 30 para o material C1_1500, e para os demais materiais no Apêndice III.

Figura 30 - Relação de I versus $t^{-1/2}$ para diferentes concentrações de diuron (50, 100, 150 e 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$), empregando o material eletrodico C1_1500 e H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} como eletrólito.



Fonte: própria autora.

Os coeficientes angulares obtidos a partir das equações da reta geradas pelo ajuste matemático dessas relações foram associados com a equação de Cottrell (BARD E FAULKER, 2000; DUARTE et al, 2018), apresentada na Equação 17.

$$I = \frac{n F A_e C_0 D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (17)$$

sendo n o número de elétrons calculado para o diuron previamente, a partir da equação $E_p - E_{p/2} = 47,7/\alpha n$, sendo α o coeficiente de transferência de carga (0,5 para sistemas irreversíveis), encontrando $2e^-$ para todos os eletrodos, o que condiz com outros estudos eletroanalíticos para diuron (DUARTE et al., 2018; GAN et al., 2019), F a constante de Faraday (96500 C mol^{-1}), A_e a área eletroativa dos eletrodos, C_0 a concentração do analito, D_0 o coeficiente de difusão, enquanto que I e $t^{-1/2}$ estão associados à equação da reta. Os coeficientes de difusão para os eletrodos contendo os materiais pirolisados a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ e para o eletrodo comercial de carbono vítreo estão reunidos na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores de coeficientes de difusão (D_0) do diuron para o eletrodo comercial de carbono vítreo e para os eletrodos contendo os materiais pirolisados a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Amostra	Coefficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
CV	$8,94 \times 10^{-5}$
C1_1500	$3,04 \times 10^{-4}$
C2_1500	$7,13 \times 10^{-4}$
C3_1500	$6,97 \times 10^{-1}$

Fonte: própria autora.

Os valores de coeficiente de difusão obtidos para os eletrodos de trabalho contendo os materiais pirolisados a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ foram superiores a outros coeficientes de difusão reportados na literatura para a molécula de diuron. Mugadza e Nuokong (2010) empregaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com tetraamino-ftalocianina de níquel (NiTAPc) para quantificar diuron e obtiveram um coeficiente de difusão de $6,43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Para Duarte e colaboradores (2018) o valor do coeficiente de difusão foi de $1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, empregando um eletrodo de diamante dopado com boro.

Como os valores de coeficiente de difusão para os eletrodos contendo os materiais cerâmicos foram superiores aos relatados na literatura, pode-se inferir que o processo de difusão

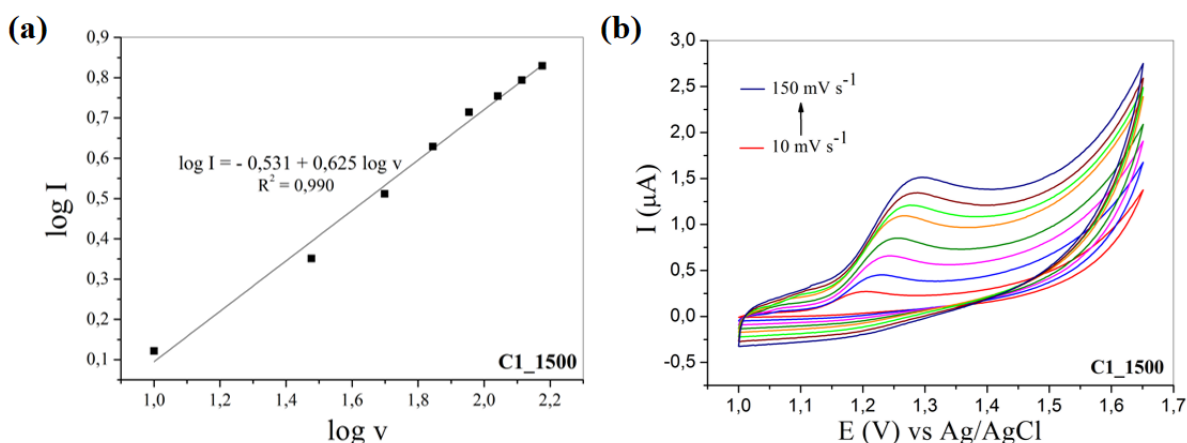
do diuron ocorreu mais facilmente nos mesmos. Além disso, também foram superiores ao coeficiente de difusão determinado para o eletrodo comercial de carbono vítreo, o que demonstra que o transporte de massa ocorreu mais rapidamente nesses eletrodos do que no eletrodo de CV.

Além disso, o coeficiente de difusão determinado para o eletrodo C3_1500 foi bem maior do que para os outros dois eletrodos contendo os materiais C1 e C2 obtidos a 1500 °C, indicando que provavelmente a etapa limitante do processo redox para o eletrodo C3_1500 seja a transferência eletrônica, demonstrando um processo controlado por adsorção, diferente do que ocorre para os outros dois eletrodos de trabalho.

5.2.5.3. Determinação dos parâmetros cinéticos

A partir do estudo da velocidade de varredura realizado para todos os eletrodos de trabalho utilizando o diuron como analito (Seção 4.6.2), foram determinados a concentração superficial (Γ), o coeficiente de transferência de carga (α) e a constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s). Porém, anteriormente foram construídos gráficos do logaritmo da corrente pelo logaritmo da velocidade ($\log I$ vs $\log v$) para avaliar se o processo redox era controlado por difusão ou adsorção. Na Figura 31 (a) é mostrado o gráfico do $\log I$ vs $\log v$, e em (b) se encontram os voltamogramas do estudo da velocidade, ambos referentes ao eletrodo contendo o material C1_1500. Os resultados para os demais eletrodos são encontrados no Apêndice IV.

Figura 31 - Relação $\log I$ versus $\log v$ (a) e sobreposição dos voltamogramas cíclicos de diuron $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nas diferentes velocidades de varredura em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (b) para o material C1_1500.

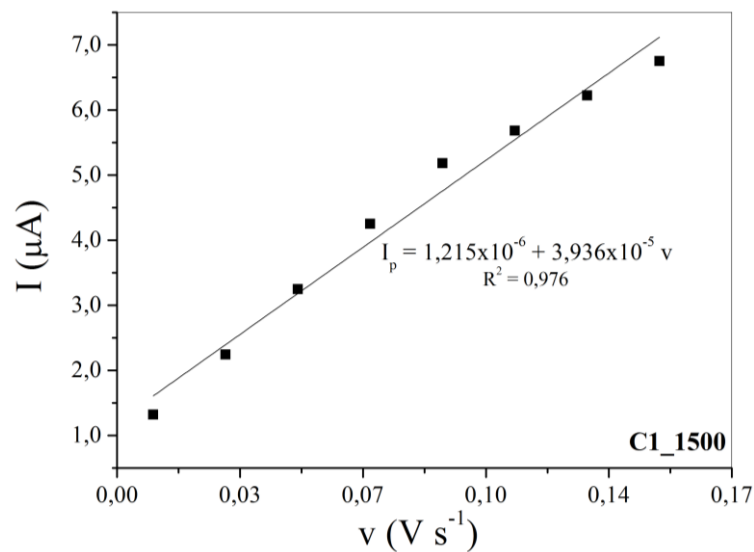


Fonte: própria autora.

Os coeficientes angulares obtidos a partir da equação da reta gerada pelo ajuste matemático no gráfico de $\log I$ vs $\log v$ para os eletrodos de trabalho C1 e C2 obtidos a 1500 °C e para o eletrodo de CV foram próximos a 0,5, valor descrito na literatura para processos difusionais (BARD E FAULKER, 2000; GORLA et al., 2016; MANI et al., 2015). Entretanto, para o eletrodo de trabalho contendo o material C3_1500, o coeficiente angular foi aproximadamente 1, no qual a transferência de massa ocorre de maneira mais rápida que a transferência eletrônica (AFRAZ, RAFATI e NAJAFI, 2014), o que corrobora com o valor maior de D_0 encontrado para o eletrodo C3_1500.

Para o cálculo da concentração superficial (Γ) foi feita uma relação linear entre a corrente de pico anódico e a velocidade de varredura, como pode ser observada na Figura 32 para o eletrodo contendo o material C1_1500, e no Apêndice V para os demais eletrodos de trabalho.

Figura 32 - Relação linear I_p versus v empregando o eletrodo de trabalho contendo o material C1_1500 para diuron $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: própria autora.

O coeficiente angular obtido a partir da equação da reta gerada pelo ajuste linear foi associado à Equação 18 a seguir:

$$I_p = \frac{n^2 F^2 v A_e \Gamma}{4RT} \quad (18)$$

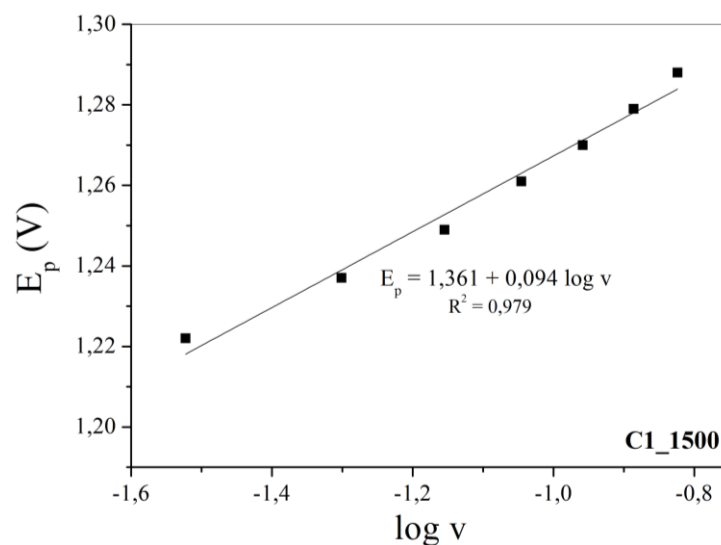
sendo I_p a intensidade de corrente de pico, n o número de elétrons envolvidos no processo ($n = 2$), F a constante de Faraday (96500 C mol^{-1}), v a velocidade de varredura (V s^{-1}), A_e a área eletroativa do eletrodo (cm^2), Γ a concentração superficial (mol cm^{-2}), R a constante geral dos gases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

Para a determinação dos coeficientes de transferência de carga anódico (α) foram obtidos coeficientes angulares a partir de relações lineares entre os potenciais de corrente de pico (E_p) e o logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), associando-os à Equação 19. A relação linear entre os potenciais de corrente de pico e logaritmo da velocidade de varredura para o material C1_1500 pode ser observada na Figura 33, sendo que para os demais eletrodos estão apresentados no Apêndice V.

$$\frac{E_p}{\log v} = \frac{2,3RT}{(1 - \alpha_{\text{anódico}})nF} \quad (19)$$

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

Figura 33 - Relação linear do potencial de corrente de pico (E_p) versus logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) empregando o eletrodo contendo o material C1_1500 para o analito diuron $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



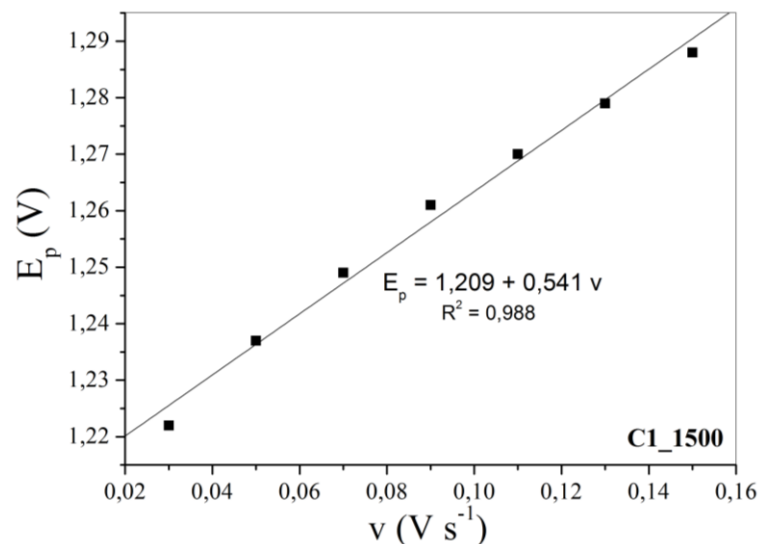
Fonte: própria autora.

Finalmente, a constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s) foi determinada pela equação de Laviron para sistemas irreversíveis (Equação 20) (ZAREI e KHODADADI, 2017).

$$E_p = E^0 + \left(\frac{2,303RT}{\alpha nF}\right) \log K_s + \left(\frac{2,303RT}{\alpha nF}\right) \log v \quad (20)$$

sendo E_p o potencial de pico anódico (V), $\log v$ o logaritmo da velocidade de varredura, R a constante geral dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura (298 K), n o número de elétrons envolvidos no processo ($2e^-$), F a constante de Faraday (96500 C mol^{-1}), α o coeficiente de transferência de carga, K_s a constante de velocidade de transferência eletrônica e E^0 o potencial formal, sendo este obtido do intercepto de E_p (V) vs v (V s^{-1}) pela extrapolação linear para $v = 0$, como mostrado na Figura 34 para o eletrodo contendo o material C1_1500, e para os demais eletrodos no Apêndice V (FOTOUHI, FATOLLAHSADEH e HERAVI, 2012).

Figura 34 - Relação linear do potencial de corrente de pico anódico E_p (V) versus velocidade de varredura v (V s^{-1}) para o eletrodo contendo o material cerâmico C1_1500 para diuron $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: própria autora.

Dessa maneira, os valores obtidos para os parâmetros cinéticos estão reunidos na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10 - Concentrações superficiais (Γ), coeficientes de transferência de carga (α) e constantes de velocidade de transferência eletrônica (Ks) para os eletrodos de trabalho contendo os materiais cerâmicos obtidos a 1500 °C e para o eletrodo comercial CV.

Amostra	Γ (mol cm ⁻²)	α	Ks (s ⁻¹)
CV	1,53 x 10 ⁻¹⁰	0,421	14,0
C1_1500	8,66 x 10 ⁻¹¹	0,686	3311,0
C2_1500	8,17 x 10 ⁻¹¹	0,634	625,0
C3_1500	1,87 x 10 ⁻⁹	0,428	16,0

Fonte: própria autora.

Os eletrodos contendo os materiais C1 e C2 obtidos a 1500 °C apresentaram valores de α superior a 0,5, indicando que a barreira para oxidação é elevada, desfavorecendo assim o processo de oxidação. Entretanto, o eletrodo contendo o material C3_1500 e o eletrodo de CV apresentaram comportamento contrário, com valores de α inferiores a 0,5, evidenciando que a barreira energética para oxidação é baixa, favorecendo a oxidação. Esses dados corroboram com os valores de potenciais dos voltamogramas cíclicos (Tabela 7), uma vez que os eletrodos contendo os materiais C1 e C2 obtidos a 1500 °C apresentaram maiores valores de potenciais de oxidação devido a necessidade de maior energia para eletroxidação do diuron nesses materiais.

Os maiores valores de Ks para os eletrodos contendo os materiais C1 e C2 a 1500 °C, comprovaram as melhores respostas voltamétricas para determinação de diuron, indicando que a cinética do processo de transferência de elétrons ocorreu com maior velocidade nesses eletrodos quando comparados com o eletrodo contendo o material C3_1500 e o eletrodo de carbono vítreo. Para o eletrodo C3_1500, o menor valor de Ks corrobora com o maior valor de D_0 , uma vez que o processo redox é controlado por adsorção, como já discutido anteriormente.

Além disso, o processo redox controlado por adsorção para o material C3_1500 também justificou o maior valor de concentração superficial (1,87x10⁻⁹ mol cm⁻²) obtido para o mesmo, mostrando uma maior interação da molécula de diuron com o mesmo, porém a molécula permanece inativa no material devido provavelmente à distribuição e organização da fase de carbono na matriz cerâmica. No entanto, os eletrodos contendo os materiais C1 e C2 a 1500 °C apresentaram maiores respostas voltamétricas frente à eletroxidação do diuron, apesar de suas concentrações superficiais terem sido inferiores a de C3_1500 e do CV, os quais tiveram respostas semelhantes, uma vez que os valores de Γ e Ks foram semelhantes entre si.

5.2.5.4. Correlação entre a Estrutura Química e Resposta Voltamétrica dos Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos exibiram comportamentos voltamétricos distintos devido às diferenças microestruturais conforme a composição e estrutura química dos respectivos polímeros precursores. Os precursores P1 e P2 apresentaram características semelhantes apesar do excesso de DVB em P2, e P3 exibiu características mais distintas devido ao excesso de DVB e a respectiva síntese envolver duas reações simultâneas (hidrossililação e radicalar). Estas diferenças fazem com que as reações de separação de fases e carborredução (Equações 7 e 10) ocorram em extensões diferentes durante a pirólise de cada polímero, interferindo na composição e estrutura do material cerâmico resultante.

Os perfis voltamétricos obtidos para os eletrodos contendo os materiais pirolisados a 1000 e 1200 °C indicaram que os eletrodos são muito resistivos, independente do precursor, o que dificulta a passagem de corrente pelo sistema, impossibilitando o uso destes como materiais eletródicos.

O comportamento resistivo dos materiais pirolisados a 1000 e 1200 °C corroborou com os resultados de caracterização obtidos para os mesmos. Os difratogramas de raios X dessas amostras (Figura 20) apresentaram perfis mais amorfos com sinais pouco intensos de C_{graf} e ausência de sinais referentes à fase de SiC. Segundo a espectroscopia Raman (Tabela 5), esses materiais, apesar de exibirem fase de C_{livre} , esta foi caracterizada como mais desorganizada e com menores tamanhos de *clusters* de carbono em relação aos materiais cerâmicos obtidos a 1500 °C. Além disso, esses materiais apresentaram valores de área específica muito baixos (Tabela 6), o que provavelmente sugere que a difusibilidade do analito na superfície do eletrodo foi menor durante as medidas voltamétricas (SKEIKA et al., 2011).

Os materiais cerâmicos com tratamento térmico a 1500 °C, exibiram características estruturais favoráveis para serem empregados como materiais eletródicos, pois todas as cerâmicas apresentaram respostas voltamétricas na detecção de diuron e par redox ferri-ferro. Esse desempenho pode ser justificado pela maior cristalinidade desses materiais, os quais apresentaram sinais referentes à fase semicondutora de SiC (Figura 20).

Apesar de C3_1500 apresentar a menor resposta voltamétrica, este exibiu sinais de SiC com maiores intensidades e área específica elevada, o que possibilita esse material ser aplicado em outras áreas, como adsorventes de corantes em águas residuais têxteis, por exemplo (BRUZZONITI et al, 2018). No entanto, a espectroscopia Raman (Tabela 5) revelou que esse mesmo material exibiu uma fase de C_{livre} mais desorganizada e com *clusters* de carbono menores em comparação aos materiais C1 e C2 obtidos a 1500 °C. Assim, a predominância de

sítios de C_{livre} maiores e mais organizados em C1 e C2 promoveu a transferência de elétrons com maior efetividade na interface eletrodo-solução, ocasionando em respostas voltamétricas superiores, além do fato desses materiais apresentarem as maiores áreas eletroativas (Tabela 8).

Os parâmetros usados para avaliar a resposta voltamétrica do diuron nos eletrodos foram os valores de corrente obtidos por voltametria cíclica juntamente com os valores de área eletroativa (A_e), coeficiente de difusão (D_0), concentração superficial (Γ), constante de transferência de carga (α) e constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s). Com isso, pode-se inferir que os materiais com melhores respostas voltamétricas, foram os materiais sintetizados apenas pela reação de hidrossililação entre PMS e DVB (C1 e C2 obtidos a 1500 °C), sendo as melhores respostas obtidas para C1. C3_1500 obteve o resultado menos satisfatório, porém muito semelhante ao eletrodo comercial de carbono vítreo. Diante desse resultado, foi possível concluir que o comportamento da fase de C_{livre} demonstrou mais importância para explicar os comportamentos voltamétricos dos materiais do que a fase de semicondutora SiC, a qual foi apresentada em maior proporção em C3_1500, uma vez que este exibiu resultado menos satisfatório que os demais.

Apesar de P3 apresentar cadeia carbônica mais extensa, com a degradação e aumento da temperatura, a fase de C_{livre} revelou maior desorganização e com maiores quantidades de defeitos, justificando o seu desempenho voltamétrico. Já o fato de C1 ter apresentado resultado melhor que C2, devido provavelmente a degradação parcial dos anéis aromáticos em P1 (proporção estequiométrica), pode ter originado segmentos das camadas de grafeno (segmentos condutores) mais finamente dispersos na sua matriz cerâmica, potencializando os resultados. Como a porção/fração SiC é similar para ambos, então C_{livre} explica melhor os resultados, e apesar do Raman ter indicado maior organização para C2 em relação a C1, deve-se considerar que esta análise é realizada pela média de dois pontos, então provavelmente o excesso de DVB em P2 fez com que C2 apresentasse regiões com maior desordem estrutural que C1, impactando um pouco negativamente nos resultados, uma vez que C1 e C2 exibiram corrente de pico muito próximas, mas o valor de K_s de C1 foi muito superior ao de C2.

5. CONCLUSÃO

A pirólise controlada de precursores poliméricos híbridos orgânico-inorgânicos derivados de poli(metilhidrossiloxano) (PMS) e divinilbenzeno (DVB), com diferentes proporções da fração orgânica e envolvendo diferentes reações em temperaturas distintas, gerou os respectivos materiais cerâmicos baseados no sistema SiCO. Esses materiais apresentaram diferentes características estruturais e texturais e, conseqüentemente, diferentes desempenhos voltamétricos.

O uso de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos sintetizados por diferentes reações e com diferentes teores de carbono na matriz polimérica favoreceu a formação das fase de C_{livre} e SiC, por intensificar a reação de carborredução (Equação 10). Todos os materiais apresentaram ordenamento da fase de carbono residual, cristalinidade, valores de áreas específicas e volume de poros distintos de acordo com a temperatura de pirólise e estrutura do respectivo polímero precursor.

Em relação aos estudos voltamétricos, os materiais cerâmicos derivados de precursores sintetizados apenas pela reação de hidrossililação apresentaram maiores valores de corrente, quando comparados com o eletrodo comercial de carbono vítreo e o eletrodo contendo o material C3_1500. No entanto, apesar desses mesmos valores serem menores para o material C3_1500, foram muito semelhantes ao do eletrodo comercial de carbono vítreo.

A presença da rede de poli(divinilbenzeno) em P3, ocasionou a formação da fase de C_{livre} mais desorganizada e com mais defeitos, justificando seu menor valor de corrente. No caso de C1, este apresentou melhor resultado que C2 devido a degradação parcial dos anéis aromáticos em P1 que pode ter originado condutores dispersos na matriz, enquanto o excesso de DVB na matriz polimérica de P2 fez com que C2 provavelmente apresentasse desordem em algumas regiões da estrutura. Diante disso, a rota de síntese, proporção da fração orgânica e temperatura de pirólise impactaram diretamente nos desempenhos voltamétricos dos materiais.

De maneira geral, os resultados obtidos com os eletrodos de pasta confeccionados com os materiais cerâmicos de SiCO se mostraram promissores para a utilização dos mesmos como materiais eletródicos em medidas voltamétricas na detecção de diuron, revelando diferenças nas respostas voltamétricas diante da temperatura de pirólise, tipo de síntese e composição do precursor polimérico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEIXO, L. M. **Voltametria: conceitos e técnicas**. ChemKeys, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013. Disponível em: <<http://usuarios.upf.br/~gobbi/CADA%20UMA%20DAS%20DISCIPLINAS/QUIMICA%20ANALITICA%20INSTRUMENTAL/voltametria-vf.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2019.

AFRAZ, A.; RAFATI, A. A.; NAJAFI, M. Optimization of modified carbon paste electrode with multiwalled carbon nanotube/ionic liquid/cauliflower-like gold nanostructures for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Materials Science and Engineering: C**, v. 44, p. 58-68, 2014.

AHN, D.; RAJ, R. Thermodynamic measurements pertaining to the hysteretic intercalation of lithium in polymer-derived silicon oxycarbide. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3900-3906, 2010.

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

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BAWANE, K.; ERB, D.; LU, K. Carbon content and pyrolysis atmosphere effects on phase development in SiOC systems. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 39, p. 2846-2854, 2019.

BIASETTO, L. et al. Etching of SiOC ceramic foams. **Advances in Applied Ceramics**, v. 107, n. 2, p. 106–110, 2008.

BLUM, Y. D.; MACQUEEN, D. B.; KLEEBE, H. J. Synthesis and characterization of carbon-enriched silicon oxycarbides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 2- 3, p. 143–149, 2005.

BREWER, C. M. et al. Insights into the oxidation chemistry of SiOC ceramics derived from silsesquioxanes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 14, n. 1, p. 49–68, 1999.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4 ed., Pearson Prentice Hall, São Paulo, v. 2, 2006.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular

- layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- BRUZZONITI, M. C. et al. Regenerable, innovative porous silicon-based polymer-derived ceramics for removal of methylene blue and rhodamine B from textile and environmental waters. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 25, p. 10619-10629, 2018.
- BURNS, G. T. et al. High-temperature chemistry of the conversion of siloxanes to silicon carbide. **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 6, p. 1313-1323, 1992.
- CANEVAROLO, S. V. JR. **Técnicas de Caracterização**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.
- CHALK, A. J.; HARROD, J. F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, n. 1, p. 16–21, 1965.
- CHANTRELL, P. G.; POPPER, P.; Inorganic Polymers for Ceramics. v. Special Ceramics, Academic Press, New York, 1965.
- CHAUHAN, P. K. et al. Role of polysiloxanes in the synthesis of aligned porous silicon oxycarbide ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 7, p. 8150-8156, 2019.
- CLASS, J. B.; GRASSO, R. P. The Efficiency of Peroxides for Curing Silicone Elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 66, n. 4, p. 605-622, 1993.
- COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. **Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation**, 2006.
- COLAS, A.; CURTIS, J. Silicone biomaterials: history and chemistry. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**, v. 2, p. 80-85, 2004.
- COLOMBO, P. et al. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics1). **Ceramics Science and Technology, Applications**, v. 4, p. 245–320, 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.
- DALCANALE, F. et al. Influence of carbon enrichment on electrical conductivity and

processing of polycarbosilane derived ceramic for MEMS applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3559-3570, 2014.

DEKANSKI, A. et al. Glassy carbon electrodes: I. Characterization and electrochemical activation. **Carbon**, v. 39, n. 8, p. 1195-1205, 2001.

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

DIBANDJO, P. et al. New insights into the nanostructure of high-C SiOC glasses obtained via polymer pyrolysis. **Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A**, v. 49, n. 4, p. 175–178, 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.

DUARTE, E. H. et al. Highly improved simultaneous herbicides determination in water samples by differential pulse voltammetry using boron-doped diamond electrode and solid phase extraction on cross-linked poly(vinylimidazole). **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 255, p. 166–175, 2018.

ERB, D.; LU, K. Additive and pyrolysis atmosphere effects on polysiloxane-derived porous SiOC ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 15, p. 4547–4557, 2017.

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

FORTUNIAK, W. et al. Generation of meso- and microporous structures by pyrolysis of polysiloxane microspheres and by HF etching of SiOC microspheres. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 374–383, 2018.

FOTOUHI, L.; FATOLLAHZADEH, M.; HERAVI, M. M. Electrochemical behavior and voltammetric determination of sulfaguanidine at a glassy carbon electrode modified with a multi-walled carbon nanotube. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 3919-3928, 2012.

FUKUI, H. et al. A Si-O-C composite anode: High capability and proposed mechanism of

lithium storage associated with microstructural characteristics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 4, p. 999–1008, 2010.

GAN, T. *et al.* Synthesis of Au nanorod-embedded and graphene oxide-wrapped microporous ZIF-8 with high electrocatalytic activity for the sensing of pesticides. **Nanoscale**, v. 11, n. 16, p. 7839-7849, 2019.

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

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: A review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021–1032, 2004.

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

GODOY, N. V.; SEGATELLI, M. G. Kinetic Investigation of Thermal Formation of SiOC Glasses Derived from C-Containing Hybrid Polymeric Networks. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 26, n. 5, p. 899-909, 2015

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.

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.

GUMULA, T.; PALUSZKIEWICZ, C.; BLAZEWICZ, M. Structural characterization of polysiloxane-derived phases produced during heat treatment. **Journal of Molecular Structure**, v. 704, n. 1–3, p. 259–262, 2004.

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

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

HAYNES, D. et al. The Impact of the Herbicide Diuron on Photosynthesis in Three Species of Tropical Seagrass. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, n. 7–12, p. 288–293, 2000.

HAYNES, W. M. **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2016.

HOURLIER, D. et al. Pyrolytic conversion of organopolysiloxanes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 123, p. 296–306, 2017.

IASTRENSKI, M. F. **Síntese , Caracterização e Avaliação das Potencialidades de Cerâmicas de Oxicarbeto de Silício como Materiais Eletródicos em Medidas Voltamétricas**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

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**, 2019.

IWASHITA, N. et al. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 4, p. 701-714, 2004.

JAMET, J. et al. Ceramic-fiber composite processing via polymer-filler matrices. In: **8th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials**. John Wiley & Sons, p. 677, 2009.

JUNIOR, O. P. DE A.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Desenvolvimento De Método Simples Para a Determinação De Resíduos De Diuron Por Cromatografia a Líquido Em Amostras De Laranja. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 15, p. 15–20, 2005.

KALFAT, R. et al. ²⁹Si MAS NMR investigation of the pyrolysis process of cross-linked polysiloxanes prepared from polymethylhydrosiloxane. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 10, p. 1673–1678, 1996.

KASPAR, J.; GRACZYK-ZAJAC, M.; RIEDEL, R.; Lithium insertion onto carbon-rich SiOC ceramics: influence of pyrolysis temperature on electrochemical properties. **Journal Power Sources**, v. 24, n. 4, p. 450- 455, 2013.

- KIM, K. J. et al. Effects of carbon addition on the electrical properties of bulk silicon-oxycarbide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, p. 2705-2711, 2016.
- KIM, Y. -W. et al. Processing of closed-cell silicon oxycarbide foams from a preceramic polymer. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 5647-5662, 2004.
- KLEEBE, H.-J. et al. Evolution of C-rich SiOC ceramics. Part I. Characterization by integral spectroscopic techniques: Solid-state NMR and Raman spectroscopy. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 97, n. 6, p. 699–709, jun. 2006.
- KLEEBE, H. -J.; BLUM, Y. D. SiOC ceramic with high excess free carbon. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 5, p. 1037–1042, 2008.
- KLEEBE, H. -J.; TURQUAT, C.; SORARÙ, G. D. Phase separation in an SiCO glass studied by transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 1073-1080, 2001
- KOLÁŘ, F. et al. Structural characterization and thermal oxidation resistance of silicon oxycarbides produced by polysiloxane pyrolysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 86, n. 1, p. 88–98, 2004.
- KRAWIEC, P.; KASKEL, S. Thermal stability of high surface area silicon carbide materials. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 8, p. 2281–2289, 2006.
- KUMAR, B. V. M.; KIM, Y. W. Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: A review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 11, n. 4, 2010.
- LAINE, R. M.; BABONNEAU, F. Preceramic Polymer Routes to Silicon Carbide. **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 3, p. 260–279, 1993.
- LEWIS, L. N. et al. Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry | Johnson Matthey Technology Review. **Platinum Metals Rev.**, v. 41, n. 2, p. 66, 1997.
- LAUNER, P. J.; ARKLES, B. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. **Silicone compounds register and review**, 2013.
- LI, J. et al. Preparation of micro-/mesoporous SiOC bulk ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 6, p. 1753–1761, 2015.
- LI, X.; FENG, J.; JIANG, Y.; LI, L.; FENG, J. Anti-oxidation performance of carbon aerogel composites with SiCO ceramic inner coating. **Ceramics International**, v. 45 n. 8, p. 9704-

9711, 2019.

LI, J.; LU, K. Highly Porous SiOC Bulk Ceramics with Water Vapor Assisted Pyrolysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 8, p. 2357–2365, 2015.

LIM, Daniel J.; MARKS, Nigel A.; ROWLES, Matthew R. Universal scherrer equation for graphene fragments. **Carbon**, 2020

LIU, G. et al. Electrochemical performance of DVB-modified SiOC and SiCN polymer-derived negative electrodes for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 106, p. 101–108, 2013.

LIU, X. et al. The relationship between the electrochemical performance and the composition of Si–O–C materials prepared from a phenyl-substituted polysiloxane utilizing various processing methods. **Electrochimica Acta**, v. 59, p. 304–309, 2012.

LU, K. Porous and high surface area silicon oxycarbide-based materials—A review. **Materials Science and Engineering R**, v. 97, p. 23–49, 2015.

MA, R.; ERB, D.; LU, K. Flash pyrolysis of polymer-derived SiOC ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 15, p. 4906–4914, 2018.

MACOUNOVA, K. et al. Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 457, n. 1–2, p. 141–147, 1998.

MAHALINGAM, S.; PIERIN, G.; COLOMBO, P.; EDIRISINGHE, M. Facile one-pot formation of ceramic fibres from preceramic polymers by pressurised gyration. **Ceramics International**, v. 41 n. 4, p. 6067–6073, 2015.

MALARD, L. M. *et al.* Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 43, p. 51–87, 2009.

MANI, V. et al. High-performance electrochemical amperometric sensors for the sensitive determination of phenyl urea herbicides diuron and fenuron. **Ionics**, v. 21, n. 9, p. 2675–2683, 2015.

MARK, J. E.; ALLCOCK, H. R.; WEST, R. **Inorganic polymers**. 2 ed. Oxford University Press on Demand, 2005.

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. et al. Enhanced electrical and thermal conductivities of silicon oxycarbide nanocomposites containing carbon nanofibers. **Carbon**, v. 138, p. 42–51, 2018.

MEIER, A. et al. Silicon oxycarbide-derived carbons from a polyphenylsilsequioxane precursor for supercapacitor applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 188, p. 140-148, 2014.

MONI, P.; WILHELM, M.; REZWAN, K. The influence of carbon nanotubes and graphene oxide sheets on the morphology, porosity, surface characteristics and thermal and electrical properties of polysiloxane derived ceramics. **RSC Advances**. v. 7, p. 37559-37567, 2017.

MORETTO, H.-H.; SCHULZE, M.; WAGNER, G. Silicones. *In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

MUGADZA, T.; NYOKONG, T. Facile electrocatalytic oxidation of diuron on polymerized nickel hydroxo tetraamino-phthalocyanine modified glassy carbon electrodes. **Talanta**, v. 81, n. 4-5, p. 1373-1379, 2010.

MUTIN, P. H. Control of the composition and structure of silicon oxycarbide and oxynitride glasses derived from polysiloxane precursors. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 14, n. 1, p. 27-38, 1999.

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

NIEMIEC, W. et al. IR investigation on silicon oxycarbide structure obtained from precursors with 1:1 silicon to carbon atoms ratio and various carbon atoms distribution. **Journal of Molecular Structure**, v. 1164, p. 217-226, 2018.

PAN, J. et al. Synthesis of hierarchical porous silicon oxycarbide ceramics from preceramic polymer and wood biomass composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 2, p. 249-256, 2014.

PANTANO, C. G.; SINGH, A. K.; ZHANG, H. Silicon Oxycarbide Glasses - Springer. **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_xO_y in the presence and absence of cobalt acetate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 11-21, 2015.

PRADO, A.; FARIAS, R. F. Introdução à Química de Materiais dos Compostos Inorgânicos. **Química dos Materiais**, v. 5, n. 1-2, p. 89-108, 2015.

POZZEBON, J. M. et al. Application of new high-performance liquid chromatography and solid-phase extraction materials to the analysis of pesticides in human urine. **Journal of Chromatography A**, v. 987, n. 1-2, p. 381-387, 2003.

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

PRADEEP, V. S. et al. New Insights in to the Lithium Storage Mechanism in Polymer Derived SiOC Anode Materials. **Electrochimica Acta**, v. 119, p.78-85, 2014.

QUINTINO, M. S. M. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injecion analysis (BIA) para aplicações analíticas**, Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

RIEDEL, R. et al. Piezoresistive Effect in SiOC Ceramics for Integrated Pressure Sensors; **Journal of the American Ceramic Society**, v. 4, n. 93, p. 920-924, 2010.

ROCHA, P. R. R. et al. Meia-vida do diuron em solos com diferentes atributos físicos e químicos. **Ciência Rural**, v. 43, n. 11, p. 1961–1966, 2013.

ROUXEL, T.; MASSOURAS, G.; SORARÙ, G. D. High temperature behavior of a gelderived SiOC glass: Elasticity and viscosity. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 14, p. 87-94, 1999.

SAHA, A.; RAJ, R. Crystallization maps for SiCO amorphous ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 2, p. 578–583, 2007.

SAKAKI, S.; MIZOE, N.; SUGIMOTO, M. Theoretical study of platinum(0)-catalyzed hydrosilylation of ethylene. Chalk-Harrod mechanism or modified Chalk-Harrod mechanism. **Organometallics**, v. 17, n. 12, p. 2510–2523, 1998.

SALIMI, A.; MOHAMADI, L.; HALLAJ, R.; SOLTANIAN, S. Electrooxidation of insulin at silicon carbide nanoparticles modified glassy carbon electrode. **Electrochemistry communications**, v. 11 n. 6, p. 1116-1119, 2009.

SASIKUMAR, P. V. W. et al. Polymer derived silicon oxycarbide ceramic monoliths: Microstructure development and associated materials properties. **Ceramics International**, v. 44, n. 17, p. 20961–20967, 2018.

SCHEFFLER, F. et al. Zeolite covered polymer derived ceramic foams: novel hierarchical pore systems for sorption and catalysis. **Advances in Applied Ceramics**, v. 104, n. 1, p. 43-48, 2005.

SCHIAVON, M. A. et al. Crystallization Behavior of Novel Silicon Boron Oxycarbide Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 2, p. 203–208, 2004.

SCHIAVON, M. A. et al. Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, p. 92-100, 2002.

SCHIAVON, M. A. et al. Vidros de oxicarbeto de silício obtidos a partir de polissiloxanos. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 972–979, 2015.

SEGATELLI, M. G. **Estudos em materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC_xO_y e/ou SiC enriquecidos com fase dispersa de carbono**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SEGATELLI, M. G.; PIRES, A. T. N.; YOSHIDA, I. V. P. Synthesis and structural characterization of carbon-rich SiC_xO_y derived from a Ni-containing hybrid polymer. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 11, p. 2247–2257, 2008.

SILVA, M. A. **Compositos Cerâmicos de Oxicarbeto de Silício/ Carbon Black (SiOC/C_{black}): Síntese, Caracterização e Investigação das Potencialidade Eletroquímicas**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SKEIKA, T. et al. Preparation and electrochemical characterization of a carbon ceramic electrode modified with ferrocenecarboxylic acid. **Sensors**, v. 11, n. 2, p. 1361-1374, 2011.

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

SORARÙ, G. D. et al. Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si-H Bonds. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 2, p. 379–387, 1995.

SORARÙ, G. D. et al. Chemical durability of silicon oxycarbide glasses. **Journal of the**

American Ceramic Society, v. 85, n. 6, p. 1529–1536, 2002.

SOUSA, B. F. et al. Silicon oxycarbide glasses derived from polymeric networks with different molecular architecture prepared by hydrosilylation reaction. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 5, p. 1911–1919, 2013.

STORK, P. R.; BENNETT, F. R.; BELL, M. J. The environmental fate of diuron under a conventional production regime in a sugarcane farm during the plant cane phase. **Pest Management Science: formerly Pesticide Science**, v. 64, n. 9, p. 954-963, 2008.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

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

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.

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.

WÓJCIK-BANIA, M. et al. Poly(methylhydrosiloxane) networks of different structure and content of Si-H groups: Physicochemical properties and transformation into silicon oxycarbide ceramics. **Polymer**, v. 130, p. 170–181, 2017.

WU, J. et al. Simple fabrication of micro]nano-porous SiOC foam from polysiloxane. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 6542-6545, 2012.

YAJIMA, S. et al. Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor. **Nature**, v. 273, n. 5663, p. 525–527, 1978.

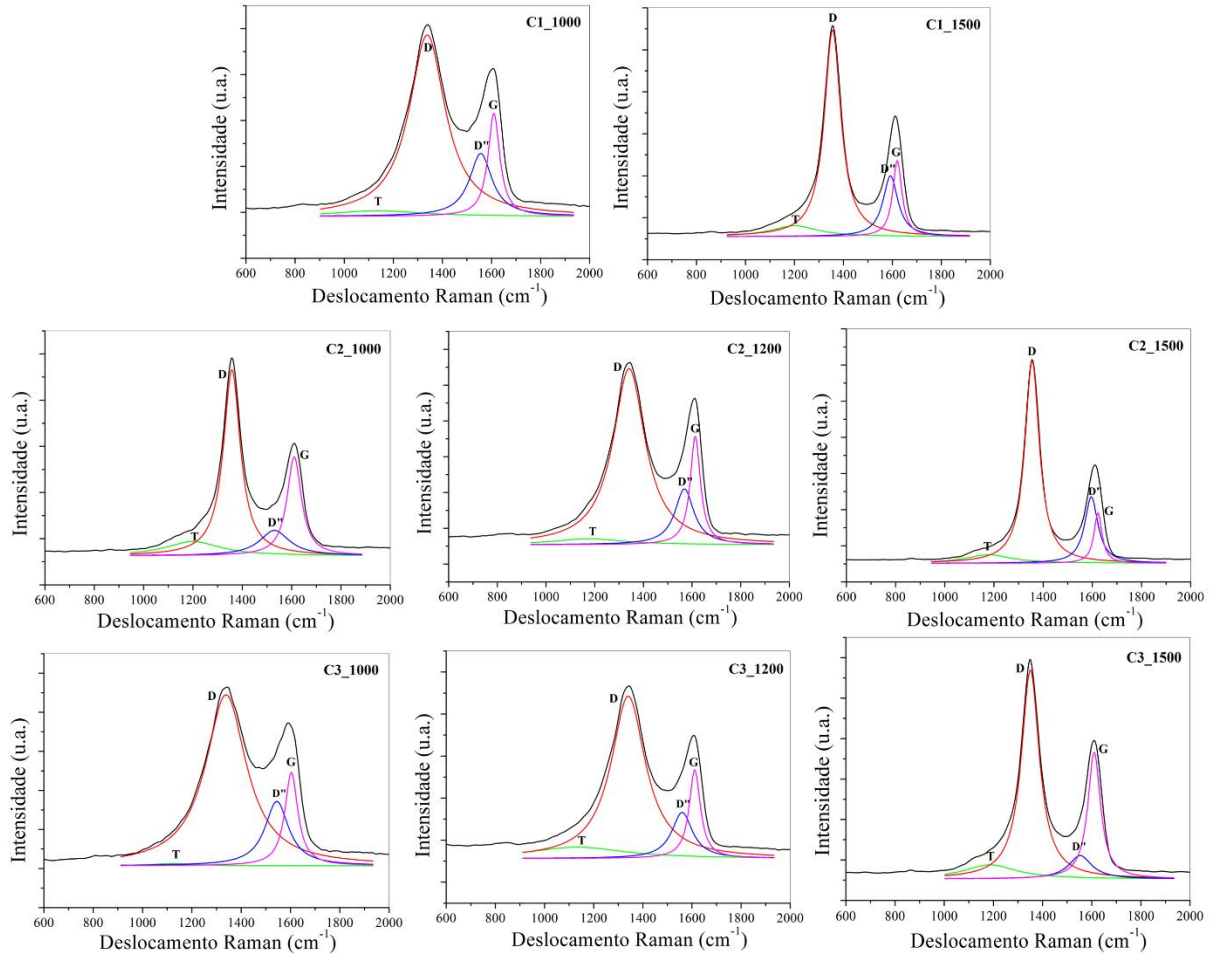
ZAREI, K.; KHODADADI, A. Very sensitive electrochemical determination of diuron on glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide–gold nanoparticle–Nafion composite film. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 144, n. May, p. 171–177, 2017.

ZHANG, P. et al. Crystallization and microstructural evolution process from the mechanically alloyed amorphous SiBCN powder to the hot-pressed nano SiC/BN(C) ceramic. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 7291-7304, 2012.

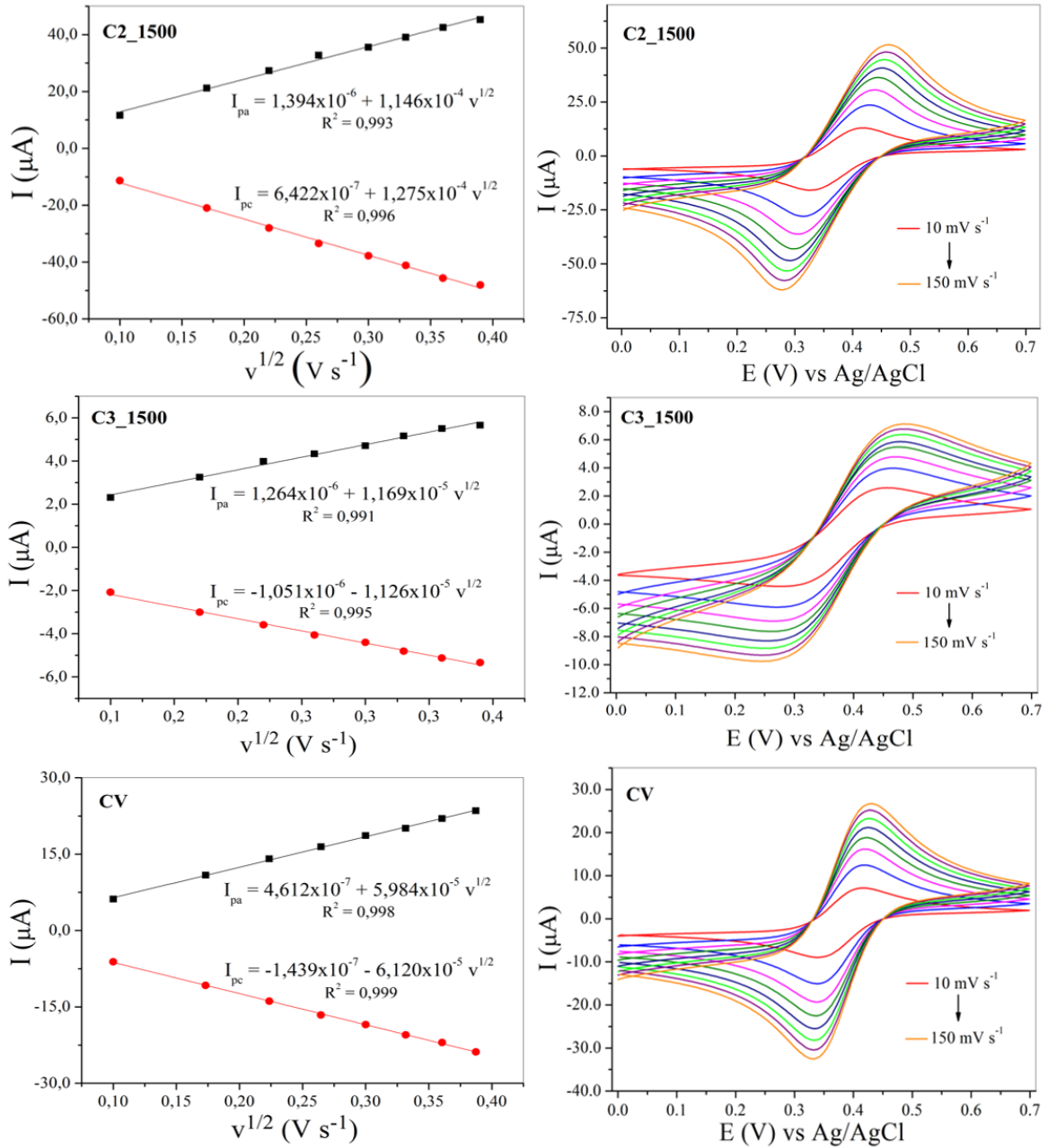
ZHOU, W.; YANG, H.; GUO, X.; LU, J. Thermal degradation behaviors of some branched and linear polysiloxanes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 8, p. 1471–1475, 2006.

7. APÊNDICES

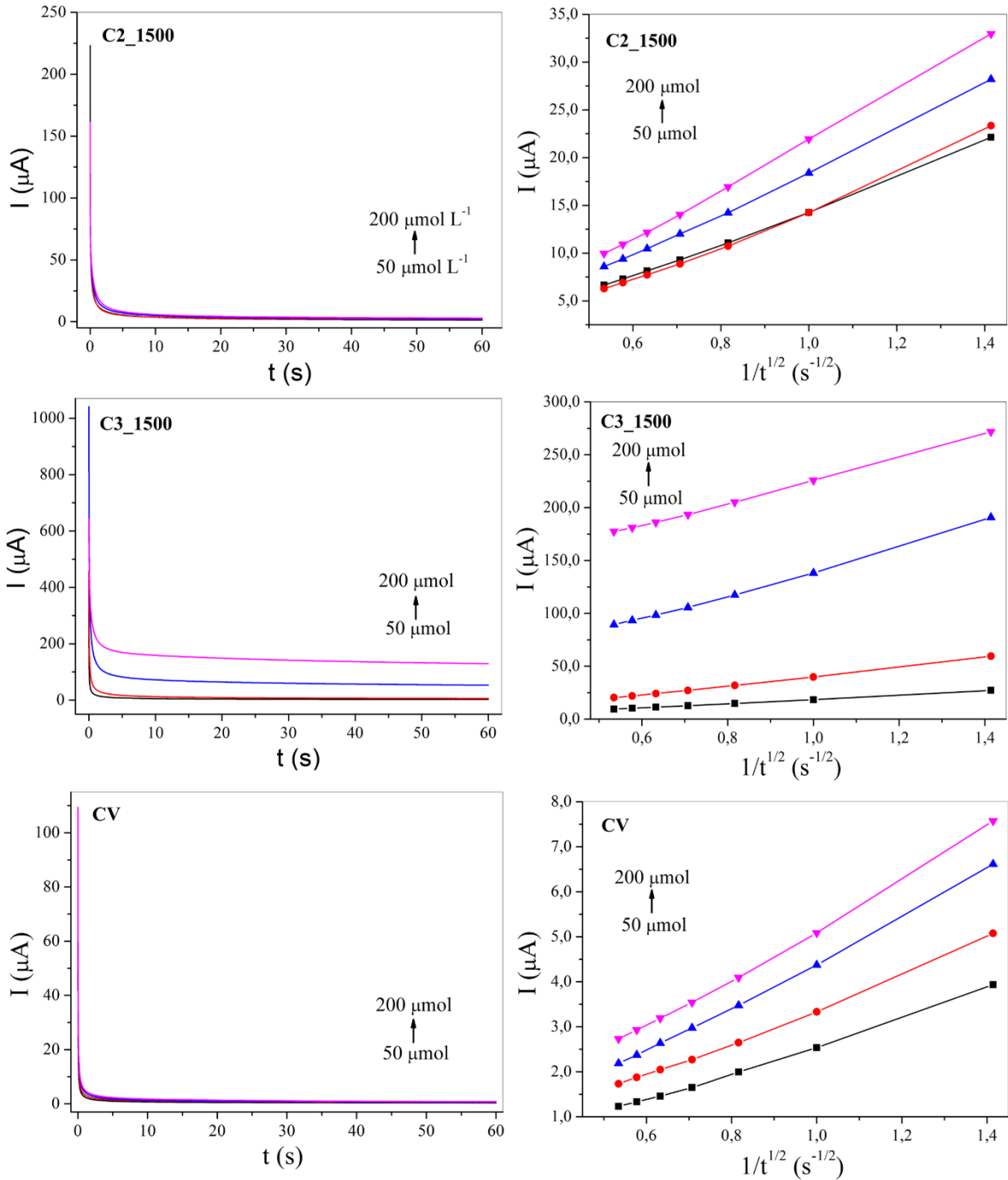
Apêndice I – Espectros Raman deconvoluídos dos materiais cerâmicos C1, C2 e C3 obtidos a 1000, 1200 e 1500 °C.



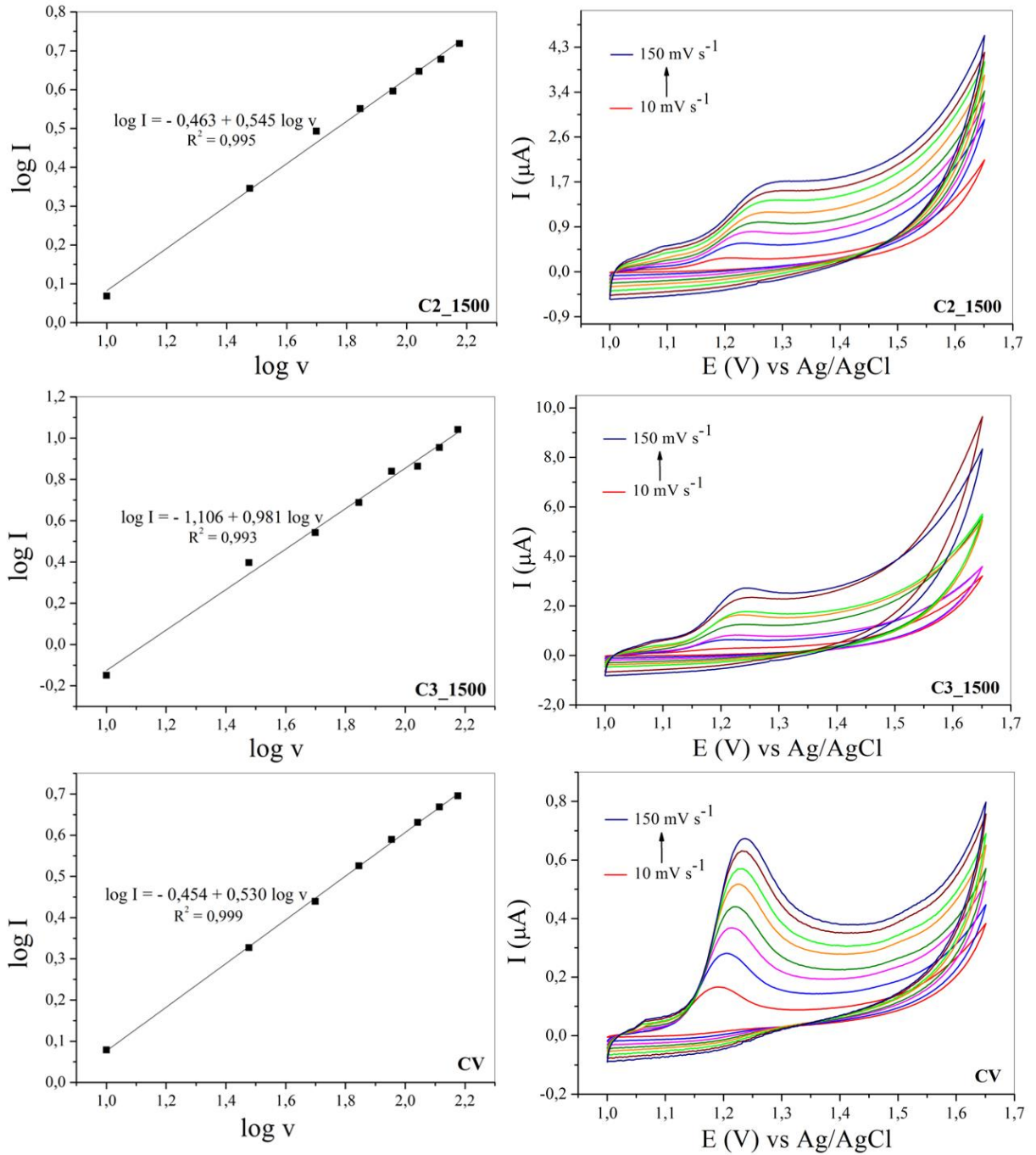
Apêndice II – Gráficos da relação I vs $v^{1/2}$ e sobreposição dos voltamogramas cíclicos do ferrocianeto de potássio para os eletrodos de trabalho contendo os materiais cerâmicos C2 e C3 obtidos a 1500 °C e para o eletrodo comercial de carbono vítreo.



Apêndice III – Cronoamperogramas e relações I vs $1/t^{1/2}$ para os eletrodos de trabalho contendo os materiais cerâmicos C2 e C3 obtidos a 1500 °C e para o eletrodo comercial de carbono vítreo.



Apêndice IV – Gráfico da relação $\log I$ vs $\log v$ e sobreposição dos voltamogramas cíclicos do diuron para os eletrodos de trabalho contendo os materiais cerâmicos C2 e C3 obtidos a 1500 °C e para o eletrodo comercial de carbono vítreo.



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

