



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARIA DE ALMEIDA SILVA

**PRODUÇÃO DE CERÂMICAS CONDUTORAS DE OXICARBETO DE
SILÍCIO (SiOC) E AVALIAÇÃO COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS
PARA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CARBENDAZIM**

Londrina
2023

MARIA DE ALMEIDA SILVA

PRODUÇÃO DE CERÂMICAS CONDUTORAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO (SiOC) E AVALIAÇÃO COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS PARA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CARBENDAZIM

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

Orientadora: Prof. Dra. Mariana Gava Segatelli.

Londrina/PR

2023

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

Silva, Maria de Almeida.

PRODUÇÃO DE CERÂMICAS CONDUTORAS DE OXI-CARBETO DE SILÍCIO (SiOC) E AVALIAÇÃO COMO MATERIAIS ELETRODÍICOS PARA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CARBENDAZIM / Maria de Almeida Silva. - Londrina, 2023.
129 f. : il.

Orientador: Mariana Gava Segatelli.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.
Inclui bibliografia.

1. Materiais cerâmicos - Tese. 2. Voltametria cíclica - Tese. 3. Carbendazim - Tese. 4. Química de materiais - Tese. I. Segatelli, Mariana Gava. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

MARIA DE ALMEIDA SILVA

PRODUÇÃO DE CERÂMICAS CONDUTORAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO (SiOC) E AVALIAÇÃO COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS PARA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CARBENDAZIM

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

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

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

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

Londrina, 31 de março de 2023.

Dedico esse trabalho para as mulheres de fibra da minha vida, minha avó Nair e minha mãe Virgínia, por me mostrarem que feminilidade também é sinônimo de força, capacidade e coragem.

*“Si censuran tus ideas ten valor
No te rindas nunca, siempre alza la voz
Lucha fuerte y sin medidas
No dejes de creer
No te quedes con tu nombre
Escrito en la pared
En la pared.”
Dulce Maria*

AGRADECIMENTOS

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

Agradeço à minha orientadora Prof^a. Dr^a. Mariana Gava Segatelli, por ter me feito mestre, por tornar esses nossos 6 anos de parceria tão agradáveis e enriquecedores profissionalmente, por todo o conhecimento científico compartilhado, por toda a atenção e paciência nas inúmeras discussões no decorrer deste trabalho, pela amizade construída, por sempre me motivar profissionalmente e confiar no meu potencial. Além de ser um exemplo de profissional e ser humano.

Ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley por todo conhecimento e experiência eletroanalítica partilhada, contribuindo sempre de forma prestativa e atenciosa, além dos vários conselhos profissionais e pessoais, meu muito obrigada.

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

Aos membros da banca, por aceitarem prontamente serem banca examinadora, pela atenção e por disponibilizarem seu tempo para as contribuições fundamentais ao trabalho.

A Universidade Estadual de Londrina, por ser minha segunda casa a 12 anos e por ser sempre esse meu berço verde de conhecimento e formação profissional.

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

Aos meus parceiros de grupo de pesquisa GMPC: Beatriz, Érica, Lívia e Alexandre, por serem fundamentais nessa etapa da minha vida, me apoiando em questões científicas e pessoais, além de serem as melhores companhias de laboratório possíveis, serei sempre grata a vida pelo nosso encontro e guardarei sempre em minha memória os momentos que compartilhamos. Aos meus amigos de laboratório Luciane, Milena, Beatriz, Caroline Santana, Caroline Teixeira, Túlio e Letícia por também serem essenciais nessa etapa, sempre me auxiliando, apoiando e incentivando, não medindo esforços para tornar meus dias melhores. Todos vocês foram como uma família para mim nos últimos anos, me deram suporte, colo e amor quando mais precisei, espero que nunca nos esqueçamos da revolução que a nossa união foi capaz de criar.

A todos os membros do laboratório LADEMA, em especial ao Gorla, Luana, Daniel, Paula, Letícia, Franciscara, Maikon e Lucimara por todas as pausas para o café, por todo o incentivo profissional e por toda a amizade cativada.

Aos laboratórios que contribuíram com as caracterizações, Laboratório de análises por técnicas de raios X (LARX), Laboratório de espectroscopia (Labespec), Laboratório de química prebiótica (LQP), Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NACA) e em especial ao Grupo de Pesquisa em Polímeros, Biomassa e Nanomateriais (GPBN).

A minha família, meus pais Virgínia e José, meus irmãos Mirian e André e a minha avó Nair, por compartilharem desse sonho comigo, pelo amor incondicional, por sempre acreditarem mais no meu potencial que eu mesma e por serem sempre a minha certeza de um porto seguro. A minha tia Ana e ao meu primo Vinícius por todo o suporte, apoio e paciência desde a graduação.

Ao meu namorado Fernando por toda a paciência e compreensão nos momentos de correria, e por todo carinho e amor, que sem dúvidas me deram forças para encarar todas as adversidades. A família do meu namorado, minha sogra Valdelice e minhas cunhadas Andressa e Tamires, por me permitirem fazer parte da família, sempre me acolhendo e cuidando de mim.

SILVA, Maria de Almeida. **PRODUCTION OF SILICON OXYCARBIDE (SiOC) CONDUCTIVE CERAMICS AND EVALUATION AS ELECTRODIC MATERIALS FOR VOLTAMETRIC DETERMINATION OF CARBENDAZIM.** 2023. 129f. Doctoral Thesis (Doctorate in Chemistry) – Exact Sciences Center, State University of Londrina, Londrina, 2023.

ABSTRACT

The objective of this study was to demonstrate the significance of selecting the appropriate molecular architecture of ceramic precursors and optimal heat treatment parameters to enhance the conductive properties of SiOC ceramic materials, enabling their application as electrodic materials in the production of electroanalytical sensors. To achieve this, precursors were produced using various organic fractions based on the crosslinking of polysiloxane PMFV with different organic and inorganic crosslinkers. The ceramic materials were obtained through controlled pyrolysis at 1500 °C with three different annealing times (1, 3, and 5 hours). The materials were characterized by FTIR-ATR, TGA, XRD, Raman Spectroscopy, Nitrogen Physiosorption, and XPS Spectroscopy, and the viability of the electrode materials was evaluated by voltammetric measurements of the fungicide carbendazim. The characterizations indicated that the ceramic precursors obtained using organic crosslinkers and an average isothermal time of 3 hours intensified the formation of SiC, the organization of the carbon phase in Csp², and the porosity of the materials produced under these conditions. All electroanalytical sensors produced from the ceramic materials exhibited satisfactory performance for the detection of carbendazim, and the material C2_3 hours was chosen for the development of the analytical method as it demonstrated superior performance over the others. The analytical method developed was effective for the quantification of carbendazim in whole citrus juices, with an LD and LQ of 85 nmol L⁻¹ and 285 nmol L⁻¹, respectively, and validated by HPLC as a reference technique. Thus, this study demonstrated that the conditions for the production of SiOC ceramic materials can significantly impact their conductive properties. Once their conductive capacity is intensified, they have the potential to serve as promising electrodic materials for the production of electroanalytical sensors.

Keywords: Crosslinkers, electroanalytical sensors, electrodic materials, polysiloxane.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estruturas dos polissiloxanos lineares mais utilizados na produção de polímeros precursores de cerâmicas SiOC.....	27
Figura 2 - Polissiloxanos ramificados mais utilizados na síntese de polímeros precursores de materiais cerâmicos SiOC.	28
Figura 3 - Polissiloxanos cíclicos D ₄ H e D ₄ Vi utilizados na síntese de polímeros precursores de cerâmicas SiOC.....	29
Figura 4 - Mecanismo simplificado das etapas de uma reação radicalar.	31
Figura 5 - Estrutura química do carbendazim.....	38
Figura 6 - Procedimento detalhado do preparo do eletrodo de pasta cerâmica.	45
Figura 7 - Curva analítica para quantificação de carbendazim por HPLC utilizada para validação do método analítico.	46
Figura 8 - Foto dos polímeros precursores P1, P2, P3, P4 e P5 obtidos via reação de polimerização radicalar utilizando peróxido de dicumila como catalisador.....	47
Figura 9 – Representação esquemática da estrutura idealizada do precursor P1, obtido por reação radicalar da silicona fluida PMFV.	49
Figura 10 – Representação esquemática da estrutura idealizada do precursor P2, obtido por reação radicalar entre PMFV e DVB.	50
Figura 11 - Representação esquemática da estrutura idealizada do precursor P3, obtido por reação radicalar entre PMFV e BPA-GD.....	51
Figura 12 - Representação esquemática da estrutura idealizada do precursor P4, obtido por reação radicalar entre PMFV e PDMS.	52
Figura 13 - Representação esquemática da estrutura idealizada do precursor P5, obtido por reação radicalar entre PMFV e D ₄ Vi.	53
Figura 14 – Espectros FTIR-ATR da silicona fluida PMFV e polímero precursor P1.	54
Figura 15 – Espectros FTIR-ATR do polímero precursor P2 e respectivos reagentes de partida PMFV e DVB.	55
Figura 16 - Espectros FTIR-ATR do polímero precursor P3 e respectivos reagentes de partida PMFV e BPA-GD.....	56
Figura 17 - Espectros FTIR-ATR do polímero precursor P4 e respectivos reagentes de partida PMFV e PDMS.	57

Figura 18 - Espectros FTIR-ATR do polímero precursor P5 e respectivos reagentes de partida PMFV e D ₄ Vi.	58
Figura 19 - Curvas TGA (a) e DTG (b) para os polímeros precursores P1, P2, P3, P4, P5 e sílica fluida PMFV.	59
Figura 20 - Espectros FTIR-ATR dos materiais cerâmicos C1 a C5, derivados de cada precursor polimérico, obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 h.	62
Figura 21 - Difractogramas de raios X dos materiais cerâmicos C1 a C5, derivados de cada precursor polimérico, obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 h.	64
Figura 22 – Espectros Raman dos materiais cerâmicos C1 a C5, derivados de cada precursor polimérico, obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 h.	68
Figura 23 – Relação dos valores de I _D /I _G (a) e α (b) em função dos diferentes tempos de tratamento térmico.	71
Figura 34 – Espectros de XPS dos cinco sistemas cerâmicos de SiOC (C1, C2, C3, C4 e C5) produzidos a 1500 °C durante 3 horas.	72
Figura 35 – Deconvolução do sinal C1s presente no espectro de XPS do material C2_3h.	74
Figura 24 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais cerâmicos C1 a C5, derivados de cada sistema polimérico, obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 h.	76
Figura 25 - Mecanismo de oxidação eletroquímica do carbendazim (PERIYASAMY et al., 2019).	80
Figura 26 - Perfis voltamétricos da molécula de carbendazim (150 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em diferentes velocidades de varredura, tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ , pH 4.	81
Figura 27 - Gráficos de barra contendo os valores de correntes de pico anódico (I _{pa}) obtidos para o sinal de oxidação de 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim, organizados em função de cada sistema cerâmico e comparados com o eletrodo de carbono vítreo (CV): (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4 e (e) C5.	82
Figura 28 – Diagrama de especificação química da molécula carbendazim em função do pH (CHEMICALIZE 2023)	84
Figura 29 - Voltamogramas de carbendazim (150 $\mu\text{mol L}^{-1}$) nos diferentes valores de pH, tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ (a) e relação linear da dependência do potencial e pH (b).	85

Figura 30 – Comportamento voltamétrico do par ferri-ferro no sensor C1_3h em função de diferentes velocidades de varredura (a) e relação linear entre os valores de corrente (I_{pa}) vs raiz quadrada da velocidade de varredura.	86
Figura 31 – Comportamento voltamétrico de $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ carbendazim em função da variação da velocidade de varredura no sensor C2_3h, usando tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4 (a) e relação linear entre $\log I_{pa}$ e $\log v$ (b).	87
Figura 32- Relação linear de I_{pa} vs $v^{1/2}$ referentes a $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim em função das velocidades de varredura usando tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, para o material C1_3h.	88
Figura 33 - Relação linear dos potenciais de corrente de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) para o eletrodo contendo o material C1_3 h. (indicar E_{pa} e E_{pc} nas equações da reta)	90
Figura 36 - Gráfico de barras referentes à variação dos valores de I_{pa} (μA) em função dos diferentes tempos de pré-deposição, usando $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim, tampão acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4 e voltametria de onda quadrada.	93
Figura 37 – Variação dos valores obtidos de I_{pa} em função dos diferentes valores de amplitude (a) e perfil dos voltamogramas nessas diferentes condições de amplitude (b) obtidos com a técnica de DPV.	94
Figura 38 - Variação dos valores obtidos de I_{pa} em função dos diferentes valores tempo de pulso (5, 10, 12 e 15 ms) (a) e perfil dos voltamogramas nessas diferentes condições de tempo de pulso (b) obtidos com a técnica de DPV.	95
Figura 39 – Variação dos valores obtidos de I_{pa} em função dos valores de velocidade de varredura ($100, 125$ e 150 mV s^{-1}) (a) e perfil dos voltamogramas nessas condições de velocidade de varredura (b) obtidos com a técnica de DPV.	95
Figura 40 - Variação dos valores obtidos de I_{pa} em função dos diferentes valores de amplitude (a) e perfil dos voltamogramas nessas diferentes condições de amplitude (b) obtidos com a técnica de SWV.	96
Figura 41 - Variação dos valores obtidos de I_{pa} em função dos valores step de potencial (3, 5, 10, 15 mV) (a) e perfil dos voltamogramas nessas condições de velocidade de varredura (b) obtidos com a técnica de SWV.	97
Figura 42 - Variação dos valores obtidos de I_{pa} em função dos valores de frequência (10, 15, 25 e 35 Hz) (a) e perfil dos voltamogramas nessas condições de velocidade de varredura (b) obtidos com a técnica de SWV.	97

Figura 43 – Voltamogramas obtidos nas condições ótimas dos parâmetros operacionais das técnicas SWV e DPV (carbendazim 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$, tampão acetato de sódio 0,1 mol L^{-1} em pH 4).	98
Figura 44 - Sobreposição de voltamogramas das medidas de clorpirifós, carbendazim + clorpirifós (a) fipronil, carbendazim + fipronil (b), glifosato, carbendazim + glifosato (c), imidacloprido, carbendazim + imidacloprido (d), tecuconazol, carbendazim + tebuconazol (e) e porcentagens do sinal de carbendazim na presença dos interferentes em comparação com a medida de 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de padrão de carbendazim (f).	100
Figura 45 - Valores médios de Ipa em função dos diferentes eletrodos produzidos, padrão de carbendazim 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$, tampão acetato de sódio 0,1 mol L^{-1} em pH 4.	102
Figura 46 – Valores de Ipa em relação à 50 medidas contínuas de 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim, tampão acetato de sódio, 0,1 mol L^{-1} em pH 4.	102
Figura 47 – Voltamogramas obtidos nas diferentes concentrações usando tampão acetato de sódio 0,1 mol L^{-1} em pH 4 e representação da curva linear ($R^2=0,998$).103	

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Descrição dos códigos de todos os sistemas precursores e seus respectivos materiais cerâmicos obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 horas.	43
Tabela 2 - Valores de massa residual, T_{90} e T_{max} para os polímeros precursores produzidos e sílica fluida PMFV.	59
Tabela 3 – Tamanhos médios de cristalitos (L_{α}) de SiC e c-SiO ₂ , calculados pela equação de Scherrer (CULLITY, 1978), para os materiais cerâmicos C1 a C5, derivados de cada precursor polimérico, obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 h.	66
Tabela 4 – Posição das bandas D e G, intensidades (I_D e I_G), razão das intensidades (I_D/I_G) extraídas dos espectros Raman, após deconvolução utilizando Lorentziana, tamanhos de domínios de carbono (L_{α}) dos materiais cerâmicos C1 a C5 obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 h.	70
Tabela 7 - Porcentagem atômica (%) de Si, C e O, dos materiais cerâmicos C1, C2, C3, C4 e C5 produzidos a 1500 °C durante 3 horas.	73
Tabela 8 – Proporções de cada ligação Csp^3 , Csp^2 , C-O e C-Si presente no sinal C1s do XPS para os materiais cerâmicos obtidos a 1500 °C durante 3 horas.....	74
Tabela 5 - Valores de área específica de micro (AS_{Micro}) e mesoporosidade (AS_{Meso}), obtidas pelo método V-t (THOMMES <i>et al.</i> , 2015), e área específica absoluta ($AS_{absoluta}$), obtida pelo método B.E.T. (THOMMES <i>et al.</i> , 2015), para os materiais cerâmicos C1 a C5 obtidos a 1500 °C durante 1, 3, 5 h.	77
Tabela 6 - Valores de área eletroativa (A_e), coeficiente de transferência de carga (α) e constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s) para os sensores confeccionados com os materiais C1_3 h, C2_3 h, C3_3 h, C4_3 e C5_3 h.	91
Tabela 9 – Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) referentes a trabalhos da literatura para a quantificação de carbendazim utilizando sensores eletroanalíticos, em comparação aos valores obtidos nesse trabalho.	104
Tabela 10 - Determinação de carbendazim em amostras de suco de laranja integral usando sensor C2_3h e técnica de referência (HPLC).	106

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

C _{livre}	Carbono livre
PDMF	Poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) com terminações vinílicas
D ₄ Vi	1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano
D ₄ H	1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano
BPA-GD	Bisfenol A Glicerolato Dimetacrilato
DVB	Divinilbenzeno
PDMS	Poli(dimetilsiloxano) com terminações vinílicas
PDC	Peróxido de dicumila [peróxido de bis(1-metil-1-feniletil)]
SWV	Voltametria de onda quadrada
DPV	Voltametria de pulso diferencial
I _{pa}	Corrente de pico anódico
SiOC	Oxcarbeto de Silício
SiC	Carbeto de Silício
DRX	Difratometria de Raios X
XPS	Espectroscopia de Fóton Elétrons Excitados
TGA	Análise Termogravimétrica
A _e	Área eletroativa
D ₀	Coeficiente de Difusão
K _s	Constante de velocidade de transferência eletrônica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
1.2.	Materiais cerâmicos tradicionais e avançados	22
1.1	Materiais cerâmicos de oxycarbeto de silício: contextualização e método de obtenção	24
1.2	Polímeros precursores	26
1.2.1	Classes de polissiloxanos	26
1.3	Reações de obtenção dos polímeros precursores por meio de polissiloxanos	30
1.3.2	Reações Radicalares	30
2.4.	Influência de polímeros precursores híbridos na composição final dos materiais cerâmicos	32
2.5.	Conversão dos polímeros precursores em cerâmicas SiOC	33
2.6.	Aplicação dos materiais cerâmicos SiOC como materiais eletródicos na produção de sensores voltamétricos.	36
2.6.1	Carbendazim	38
2	OBJETIVOS	40
2. 1	Objetivo geral	40
2. 2.	Objetivos específicos	40
3	EXPERIMENTAL	41
3. 1.	Reagentes	41
3. 2.	Síntese dos polímeros precursores	42
3. 3.	Obtenção dos materiais cerâmicos SiOC	42
3. 4.	Técnicas de Caracterização	43
3. 5.	Medidas Eletroanalíticas	44
3. 6.	método eletroanalítico	45
3. 6. 1	Preparo de amostra	45
3. 6. 2	Condições Cromatográficas	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	Aspectos Gerais dos polímeros precursores	47
4.2	Caracterização estrutural e térmica dos polímeros precursores	54
4.2.1	Espectroscopia vibracional no infravermelho com reflectância total atenuada (FTIR-ATR)	54
4.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	59
4.3	Caracterização dos materiais cerâmicos	62

4.4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR).....	62
4.3.2 Difractometria de Raios X (DRX).....	63
4.3.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman	67
4.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	72
4.3.5 Fiossorção de nitrogênio a 77K.....	76
5.4 Estudos eletroanalíticos	80
5.4.1 Características eletroanalíticas do carbendazim	80
5.4.2 Aspectos iniciais da aplicabilidade dos materiais cerâmicos como sensores	81
5.4.3 Efeito do pH na eletrooxidação do carbendazim	83
5.4.4 Determinação da área eletroativa (Ae), coeficiente de difusão D_0 e parâmetros cinéticos.....	86
5.4.4 Desenvolvimento do Método Analítico.....	92
5 CONCLUSÃO.....	107
6 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	109
7 REFERÊNCIAS	110
8 APÊNDICES.....	118

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas de oxycarbeto de silício (SiOC) se diferem dos demais materiais cerâmicos convencionais, provenientes de matérias primas argilosas, por apresentarem, além de sítios tetraédricos de $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$ (SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3), Csp^2 condutor e fases semicondutoras de β -SiC que atribuem a esses materiais uma propriedade condutora (CORDELAIR; GREIL, 2000; PEREIRA *et al.*, 2015). Essa propriedade condutora, ligada a outras características desses materiais, possibilita diversos estudos inovadores sobre as aplicações dessas cerâmicas (KASPAR; GRACZYK-ZAJAC; RIEDEL, 2013; LIN *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2013; TAHIR *et al.*, 2017). Por exemplo, a capacidade de armazenar energia associada à baixa densidade garantiram o sucesso de estudos que utilizam os materiais cerâmicos de SiOC para a produção de baterias de íons lítio (DAVID *et al.*, 2016; DIBANDJO *et al.*, 2012), ou ainda, propriedades como alta resistência térmica, baixa deformação térmica e resistência à corrosão possibilitaram resultados importantes nos estudos que aplicam esses materiais como piezorresistores (RIEDEL *et al.*, 2010).

Diante das propriedades relacionadas à estabilidade química, resistência mecânica e elétrica, resistência à oxidação e baixa densidade, e buscando aprimorar a propriedade condutora, a aplicação destes materiais em áreas menos exploradas também é promissora como, por exemplo, na produção de sensores eletroanalíticos preparados a partir de oxycarbeto de silício como material eletródico (GODOY *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2022). No entanto, para que uma melhor condutividade elétrica seja alcançada, é necessário uma alta proporção das fases condutora (Csp^2) e semicondutora (β -SiC) na composição final dos materiais cerâmicos SiOC, uma vez que os demais sítios presentes nesta matriz cerâmica são em sua maioria isolantes, como é o caso dos sítios SiO_4 e os demais ricos em ligações Si-O (KALFAT *et al.*, 1996; SILVA *et al.*, 2020).

A fase de Csp^2 é proveniente da fase de carbono livre ou residual formada no material cerâmico, produzida durante o tratamento térmico do respectivo polímero precursor. Os materiais cerâmicos de SiOC fazem parte da classe de cerâmicas derivadas de polímeros (PDCs, do inglês “*Polymer Derived Ceramics*”), e os polímeros utilizados são os poli(organoossiloxanos), constituídos de uma cadeia principal de ligações siloxano (Si-O-Si) e grupos laterais orgânicos (metil, etil, fenil, vinil). A

degradação desses grupos laterais durante o processo de aquecimento produz carbono residual no material, considerado uma fase secundária da matriz cerâmica de SiOC e atribui cor preta ao produto final.

Assim, todo o processo de obtenção desses materiais, desde a produção dos polímeros precursores até a etapa de aquecimento controlado, precisa ser cuidadosamente ajustado para intensificar a formação das fases β -SiC e Csp². Uma estratégia inicial é a de produzir precursores cerâmicos que apresentem uma alta fração de grupos orgânicos em sua composição, principalmente ligantes complexos, como os grupos fenil. Estudos indicaram que a degradação desses grupos durante o tratamento térmico dos precursores resultou em fase de carbono livre ou residual mais organizada em relação ao gerado pela degradação de grupos orgânicos saturados (FUKUI *et al.*, 2010; MUTIN, 1999). Assim, a melhor forma de obter precursores com esse caráter é selecionar polissiloxanos ricos em carbono e, além disso, reticulá-los com reticulantes orgânicos, para a formação de polímeros precursores híbridos orgânico-inorgânico (HOURLIER *et al.*, 2017; KLEEBE; BLUM, 2008; PRADEEP *et al.*, 2014; SASIKUMAR *et al.*, 2018).

A escolha das condições de tratamento térmico que esses precursores serão submetidos também é determinante para favorecer a formação das fases de interesse, principalmente quanto à temperatura final e tempo de tratamento térmico. A transição orgânica – inorgânica do polímero precursor para matriz amorfa ocorre na faixa de temperatura de 400 – 800 °C, entretanto, apenas em temperaturas acima de 1200 °C, inicia-se a cristalização de fases termodinamicamente estáveis (carbeto de silício, sílica cristobalita e grafite) por meio do rearranjo das ligações Si-O, Si-C e organização da fase de C residual. Nessa faixa de temperatura ocorre também a carborredução, reação característica desses materiais, responsável pela formação da fase SiC pelo consumo dos sítios SiO₂ ($\text{SiO}_2 + 3 \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{SiC}_{(s)} + 2 \text{CO}_{(g)}$). Assim, maiores tempos de tratamento t em temperaturas superiores a 1200 °C podem intensificar a formação dos produtos desta reação, em especial o desenvolvimento da fase SiC, além de favorecer a grafitização da fase C residual (SCHIAVON, M A *et al.*, 2015; TABLER *et al.*, 2018).

Além da condutividade elétrica das cerâmicas SiOC, outras propriedades também são relevantes visando a aplicação destas como materiais eletródicos, por exemplo, a porosidade. Estudos indicam que sensores eletroanalíticos baseados em materiais eletródicos com alta área específica, como negro de fumo e nanotubos de carbono, apresentam desempenho superior quando comparados a materiais de

menor porosidade, como carbono vítreo (GORLA *et al.*, 2016; NUNES ANGELIS *et al.*, 2020). Um dos fatores capazes de favorecer a formação de poros na produção de cerâmicas SiOC é intensificar a liberação de CO_(g) por meio de uma reação de carborredução mais efetiva (SCHIAVON, Marco A. *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2020).

Outras características dos materiais cerâmicos SiOC favorecem a aplicação dos mesmos como sensores eletroanalíticos, como a estabilidade química, que possibilita o uso de sensores produzidos a partir desses materiais por várias medidas consecutivas sem sofrer passivação dos sítios eletroativos. A resistência mecânica, por sua vez, pode favorecer a exposição desses sensores a amplas faixas de potenciais elétricos, permitindo que os mesmos possam ser usados na detecção de número maior de analitos (MAZO *et al.*, 2018).

Além disso, a presença de sítios ricos em ligações Si-O não é totalmente indesejada para essa aplicação, uma vez que a diferença de eletronegatividade entre esses átomos permite que o material eletródico tenha melhor interação com eletrólitos e analitos, geralmente polares (TASHKHOURIAN; NAMI-ANA, 2015). Um exemplo de analito que possui em sua estrutura ligações polares é o fungicida carbendazim, vastamente utilizado no cultivo de soja e frutas cítricas. O carbendazim é um dos pesticidas mais comercializados no país. Por fazer parte dos fungicidas sistêmicos do grupo dos benzimidazóis, apresenta toxicidade para o sistema endócrino, hepático e reprodutor do seres humanos e, portanto, precisa de monitoramento criterioso quanto aos limites permitidos em água e alimentos (COUTINHO *et al.*, 2006).

Portanto, o objetivo deste estudo foi produzir materiais cerâmicos SiOC com teores variados de carbono, a partir da incorporação de C covalente via reticulantes orgânicos e inorgânicos, buscando intensificar a formação das fases condutoras e semicondutoras para viabilizar a produção de sensores eletroanalíticos na determinação de carbendazim.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. 2. MATERIAIS CERÂMICOS TRADICIONAIS E AVANÇADOS

Por definição, material cerâmico é todo sólido inorgânico não metálico que apresente cristalinidade após exposição a altas temperaturas ou pressões (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; SURESH, S., MORTENSEN, A., & RAO, 2013). Os materiais cerâmicos podem ser classificados em dois grupos: materiais cerâmicos tradicionais e materiais cerâmicos avançados. A diferença entre eles é baseada nas suas propriedades, características e aplicações

Os tradicionais são aqueles utilizados há séculos, cujo método de obtenção é transmitido como conhecimento cultural e na maioria são cerâmicas utilitárias como telhas, vasos e louças cerâmicas. No método de obtenção dessas cerâmicas, denominado método convencional, os materiais são geralmente produzidas a partir de pós cerâmicos compactados, que são sinterizados a altas temperaturas para formar um corpo cerâmico denso. Esse método é amplamente utilizado para a produção de cerâmicas de óxido, carbetos e nitretos, entre outros materiais. Eles possuem propriedades como alta resistência mecânica, resistência a abrasão e ao calor, entretanto possuem baixa tenacidade, o que os torna frágeis e suscetíveis a fraturas (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976-; RIBEIRO, J. L., & RIBEIRO, 2017).

Por sua vez, os materiais cerâmicos avançados foram desenvolvidos recentemente e possuem as propriedades citadas anteriormente aprimoradas, além de novas propriedades como elétricas, ópticas e térmicas. São compostos por matéria prima de alta pureza e são produzidos por meio de técnicas avançadas de fabricação, como a sinterização a vácuo, a cristalização controlada, a deposição química e vapor e a pirólise controlada de polímeros precursores (J. F. SHACKELFORD AND W. ALEXANDER, 2013).

Os materiais cerâmicos avançados podem ser constituídos de uma ampla variedade de elementos, dependendo da aplicação específica e das propriedades desejadas. No entanto, alguns elementos são mais comuns na composição dos materiais cerâmicos avançados devido às suas propriedades únicas (YOSHIMURA, 2018). Alguns dos elementos mais abundantes na composição dos materiais cerâmicos avançados são:

Oxigênio (O): O oxigênio é um elemento essencial na maioria dos materiais cerâmicos avançados, uma vez que muitos deles são compostos por óxidos metálicos. O oxigênio é um dos elementos mais abundantes na Terra, tornando os materiais cerâmicos uma opção atraente para aplicações em larga escala (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976-; YOSHIMURA, 2018).

Silício (Si): O silício é amplamente utilizado em materiais cerâmicos avançados, como o dióxido de silício (SiO_2), utilizado em vidros e cerâmicas de alta resistência. O silício tem uma alta resistência à temperatura e é um excelente isolante elétrico, o que o torna um elemento ideal para aplicações em eletrônica e outras indústrias (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; YOSHIMURA, 2018).

Alumínio (Al): O alumínio é frequentemente usado em materiais cerâmicos avançados, como o óxido de alumínio (Al_2O_3), que é um material cerâmico amplamente utilizado em aplicações de alta temperatura, como isolamento térmico, refratários e cerâmicas de alta resistência (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976-; YOSHIMURA, 2018).

Zircônio (Zr): O zircônio é um elemento usado em materiais cerâmicos avançados, como o zircônia (ZrO_2), conhecido por sua alta resistência à temperatura e excelente resistência à corrosão. A zircônia é usada em aplicações como implantes dentários, revestimentos cerâmicos e em equipamentos de alta temperatura (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976-; YOSHIMURA, 2018).

Titânio (Ti): O titânio é um elemento usado em materiais cerâmicos de nitreto de titânio (TiN), utilizado em revestimentos de ferramentas de corte e outros revestimentos de alta resistência. O titânio tem uma excelente resistência à corrosão e uma alta resistência à temperatura, o que o torna um elemento ideal para aplicações em ambientes agressivos (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976-; YOSHIMURA, 2018).

Carbono (C): O carbono é um elemento usado em cerâmicas avançadas de carbeto de silício (SiC), por ser um material de alta resistência mecânica e térmica, usado em aplicações como peças de motores a jato e dispositivos eletrônicos de alta potência (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976-; YOSHIMURA, 2018).

Esses são apenas alguns elementos que são comumente encontrados na composição de materiais cerâmicos avançados. A escolha dos elementos e suas proporções dependerá das propriedades desejadas e das necessidades específicas de cada aplicação (YOSHIMURA, 2018).

1.1 MATERIAIS CERÂMICOS DE OXICARBETO DE SILÍCIO: CONTEXTUALIZAÇÃO E MÉTODO DE OBTENÇÃO

Os materiais cerâmicos compostos por silício, oxigênio e carbono são denominadas cerâmicas de oxicarbeto de silício e possuem uma combinação única de propriedades como alta resistência mecânica, alta condutividade térmica, alta resistência a choque térmico e alta resistência à corrosão. Essas propriedades permitem que estes materiais sejam utilizados em uma ampla gama de aplicações, tais como ânodo de bateria de íons Lítio, como piezoresistores, como matéria prima para revestimento de superfície metálicas, ou ainda como substratos de eletrônica de potência (KASPAR; GRACZYK-ZAJAC; RIEDEL, 2013; LIN *et al.*, 2022; RIEDEL *et al.*, 2010; TAHIR *et al.*, 2017) .

Os materiais cerâmicos de oxicarbeto de silício são constituídos de arranjos tetraédricos aleatórios de átomos de silício tetracoordenados a carbono ou oxigênio, com estrutura química global $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$, na qual $0 \leq x \leq 4$. Esses sítios podem assumir diferentes composições como SiO_4 , CSiO_3 , C_2SiO_2 , C_3SiO e C_4Si , denominados respectivamente como unidades Q, T, D, M e C (PANTANO; SINGH; ZHANG, 1999).

Além destes rearranjos, a matriz cerâmica também é composta por uma fase de carbono livre ou residual, que atribui a esses materiais uma cor preta, que os permitem serem conhecidos também por “*blackglass*” (vidro preto). Segundo estudos essa fase é formada pela mistura de átomos de carbono com hibridização sp^3 e sp^2 , e pode ser responsável por propriedades interessantes desses materiais, como suas propriedades condutoras (SCHIAVON, Marco A. *et al.*, 2015; STABLER *et al.*, 2018)

O interesse na produção de cerâmicas de silício ricas em carbono, segundo a literatura, surgiu na década de 50 (ELLIS, R.B 1951), entretanto o sucesso na produção de materiais cerâmicos com a presença do carbono efetivamente em sua matriz principal, denominadas cerâmicas de oxicarbeto de silício, foi obtido apenas há aproximadamente três décadas (S. YAJIMA, 1992). Com exceção de poucos trabalhos na literatura (SONG, Q., ZHAO, X., WANG, C., LI, X., & LI, 2020; TAVAKOLI *et al.*, 2014; ZHANG, Y., WANG, C., ZHAO, X., LI, Z., & LI, 2019) o método de obtenção que vem alcançando maior sucesso na produção dessa classe de cerâmicas é a pirólise controlada de polímeros precursores (Polymer Derived Ceramics ou PDCs).

Esse método baseia-se inicialmente na síntese de um polímero ou gel polimérico, por meio de um processo de polimerização ou reticulação na faixa de temperatura de 25 a 400 °C, dependendo do reagente de partida utilizado. Posteriormente, esses polímeros precursores são submetidos a pirólise controlada em atmosfera inerte ou reativa, podendo variar em suas temperaturas finais de pirólise, mas que na maioria dos casos encontra-se na faixa de temperatura de 800 a 1600 °C (CAMPOSTRINIR *et al.*, 1996; RODRIGUEZ-ROJAS, D., SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E., BELTRÁN-HUARAC, J., & LÓPEZ-SALINAS, 2021; ZHAO *et al.*, 2018).

Historicamente, o conceito de pirólise de materiais foi utilizado inicialmente na fabricação de materiais carbonáceos para a formação de fibras, vidros, grafite e até compósitos carbono-carbono (SCHIAVON *et al.*, 2015). Por sua vez, o uso da pirolise aplicada em polímeros precursores foi proposto primeiramente por Chantrell e Popper na década de 60, em um estudo com o objetivo de sintetizar cerâmicas monolíticas baseadas em nitreto de silício via pirólise de polissilazanos. Entretanto, o método só obteve reconhecimento no final dos anos 70, com os estudos de Yajima e colaboradores no Japão, que trabalharam com polissilanos para obtenção de materiais baseados em fibras de carvão de silício (YAJIMA *et al.*, 1975; YAJIMA *et al.*, 1978).

A produção de materiais cerâmicos, a partir da pirolise de precursores poliméricos é vantajosa frente aos métodos mais tradicionais de produção de cerâmicas. Sendo eles, o maior controle na morfologia, na estrutura e composição química dos materiais finais, pois ao passar pela etapa inicial da produção dos polímeros, esses fatores podem ser previamente estudados, permitindo a obtenção de materiais cerâmicos em diferentes formas: fios, fibras, monólitos, membranas. Além disso, o método possibilita o uso de materiais de partida de alta pureza e que garantem uma homogeneidade nas cerâmicas finais, e ainda o uso de temperaturas relativamente mais baixas que os métodos convencionais (KUMAR; KIM, 2010; LAINE; BABONNEAU, 1993). Como por exemplo, para a produção de cerâmicas tradicionais pelo processo de sinterização é necessário temperaturas entre 1200 e 1700 °C, podendo chegar a temperaturas superiores em alguns casos especiais, enquanto na pirolise controlada de polímeros precursores a faixa de temperatura utilizada é de 800 a 1500 °C, e por volta de 1000 °C os materiais apresentam organização estrutural suficiente para serem classificados como materiais cerâmicos (SHOPOVA-GOSPODINOVA *et al.*, 2011).

Entretanto, a pirólise controlada de polímeros precursores também apresenta algumas desvantagens, pois durante o tratamento térmico, o material sofre uma contração volumétrica e uma diferença de densidade entre o polímero precursor e seu respectivo material cerâmico, o que tende a ocasionar trincas e rachaduras na cerâmica final, que pode ser uma desvantagem para aplicações que exijam uma maior tenacidade do material cerâmico, como para revestimentos. Entretanto, essa contração volumétrica pode ocasionar em um aumento da porosidade dos materiais, característica importante para algumas aplicações específicas como a utilização em filtros de alta eficiência para gases e líquidos, aplicações em catálise, e permite melhor absorção de eletrólitos e a criação de eletrodos eficientes para células de combustível, baterias, supercapacitores e sensores eletroanalíticos (SILVA *et al.*, 2022; VAKIFAHMETOGLU; ZEYDANLI; COLOMBO, 2016).

1.2 POLÍMEROS PRECURSORES

A etapa de obtenção dos polímeros precursores cerâmicos é uma das etapas com maior influência na composição final dos materiais cerâmicos de SiOC. Assim, é importante que a escolha dos mesmos e o processo reacional pelo qual os polímeros serão produzidos tenham um planejamento prévio, pois existem várias possibilidades de escolha (COLOMBO *et al.*, 2010; SCHIAVON *et al.*, 2015; STABLER *et al.*, 2018).

Dentre os principais materiais de partida, especificamente na síntese de precursores cerâmicos para cerâmicas SiOC, destacam-se a classe de polímeros de silício orgânico-inorgânicos (polissiloxanos ou siliconas) por apresentarem ligantes orgânicos (ou hidrogênio) ligados à cadeia principal Si-O-Si. A presença desses ligantes orgânicos pode variar desde ligantes mais simples como metil ou etil, até ligantes mais complexos como ligantes fenil, garantindo amplo número de estruturas comerciais. Outra vantagem dos polissiloxanos é a presença de diferentes terminações reativas, o que permite a combinação dos mesmos com diferentes reticulantes, aumentando a diversidade de produção dos polímeros precursores (COLOMBO *et al.*, 2010; SCHIAVON *et al.*, 2015; STABLER *et al.*, 2018).

1.2.1 Classes de polissiloxanos

Diante da grande variedade estrutural, os polissiloxanos podem ser

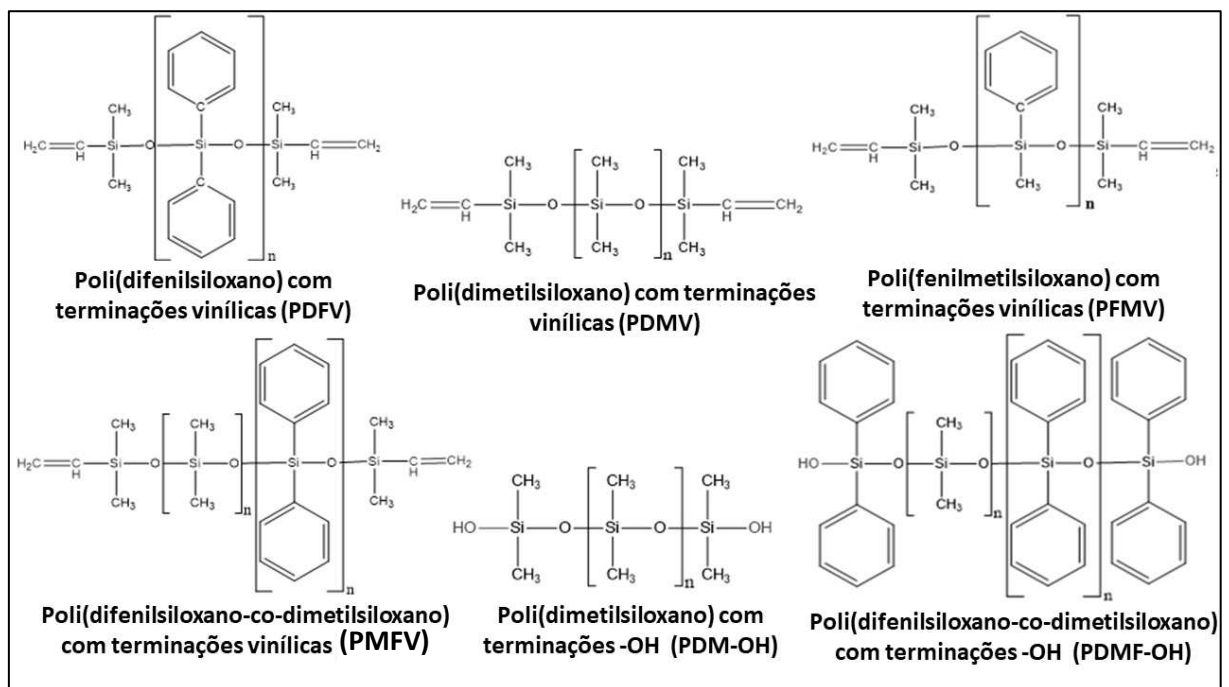
classificados de acordo com suas terminações reativas em: lineares, ramificados e cíclicos (COLOMBO *et al.*, 2010; STABLER *et al.*, 2018)

Polissiloxanos lineares

Os polissiloxanos lineares possuem grupos $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-\text{OH}$ nas terminações das cadeias poliméricas, limitando a reticulação apenas por meio dessas posições. Assim, essa classe de siliconas resulta em polímeros precursores também caracteristicamente lineares (IASTRENSKI *et al* 2019).

As siliconas lineares mais empregadas nas sínteses dos precursores pré-cerâmicos são poli(dimetilsiloxano), poli(difenilsiloxano), poli(fenilmetilsiloxano) e poli[dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano], todos com terminações vinílicas ou poli[(fenilsiloxano-co-dimetilsiloxano)] e poli(dimetilsiloxano) com terminações $-\text{OH}$. As estruturas dos polissiloxanos citados podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 - Estruturas dos polissiloxanos lineares mais utilizados na produção de polímeros precursores de cerâmicas SiOC.



Fonte: Próprio Autor

Essa classe de siliconas possui alta massa molar e quando reticulam entre si, ou com outra silicona linear geram precursores com extensas cadeias poliméricas, que apresentam baixo grau de empacotamento e maior flexibilidade. Durante a etapa de ceramização esses precursores podem gerar matrizes cerâmicas mais

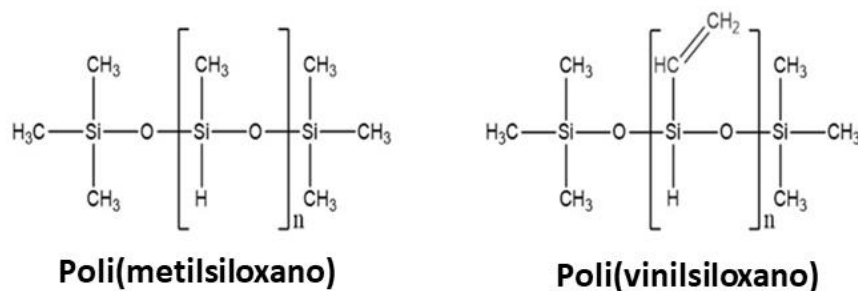
organizadas que os demais precursores (não derivados de siliconas lineares), pois os átomos tendem a permanecer mais próximos no decorrer do processo de tratamento térmico. Considerando o arranjo molecular da reticulação desses precursores em um plano, o polímero além de formar ligações entre cadeias lineares necessita de uma interação molecular intercadeias, minimizando a energia entre grupos laterais gerando uma maior organização do sistema como um todo (FRANCIS 2020; IASTRENSKI *et al* 2019; CENTOFANTI, 2018)

Além disso, esses sistemas poliméricos podem originar cerâmicas com alto teor de carbono livre, principalmente os sistemas derivados dos polissiloxanos que possuem ligantes fenil e terminações vinílicas. Nestes casos, a reticulação é promovida via reação radicalar capaz de gerar “pontes” carbônicas entre as cadeias poliméricas (IASTRENSKI *et al* 2019).

Polissiloxanos Ramificados

Ao contrário das siliconas lineares, as siliconas ramificadas possuem o grupo reativo ao longo da cadeia polimérica, o que permite a formação de inúmeras ramificações e possibilidades de arquiteturas moleculares dos polímeros precursores formados por esses polissiloxanos. Os polissiloxanos mais utilizados na produção de materiais cerâmicos SiOC dentro desta classificação são o poli(metilhidrosiloxano) e o poli(vinilhidrosiloxano) (ERB and LU 2018; STABLER *et al* 2018; Colombo 2010). Ambos possuem a ligação reativa Si-H e estão exemplificados na Figura 2 a seguir.

Figura 2 - Polissiloxanos ramificados mais utilizados na síntese de polímeros precursores de materiais cerâmicos SiOC.



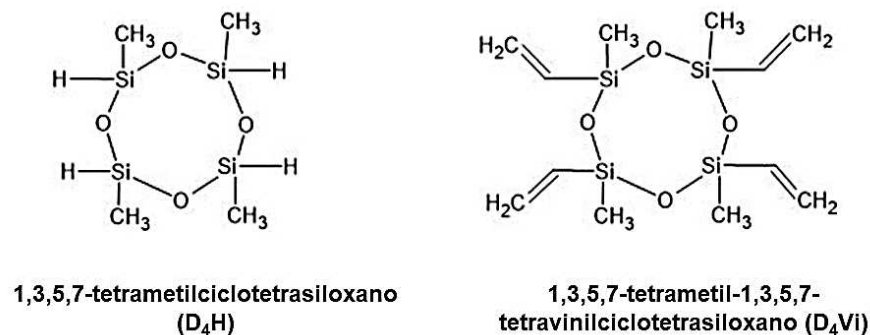
Fonte: Próprio Autor

Diante das inúmeras possibilidades de ramificações que podem ser formadas durante a polimerização desses precursores, não apenas entre eles, mas com qualquer outra substância reativa, não é possível descrever com exatidão suas cadeias poliméricas. Porém é evidente que as ramificações possibilitam uma disposição molecular mais espaçada em comparação às redes lineares, contribuindo para a formação de um material cerâmico final com maior porosidade (Liu *et al* 2009).

Polissiloxanos Cíclicos

Os polissiloxanos cíclicos mais abordados no processo de obtenção de precursores poliméricos de cerâmicas SiOC são classificados como monômeros. Diferente dos anteriores, polissiloxanos cíclicos não apresentam unidades repetitivas, possuindo então menores massas molares. Os principais exemplos são 1,3,5,7-tetrametilciclotetrassiloxano (D_4H) e 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano (D_4Vi), apresentando respectivamente quatro grupos reativos Si-H e quatro Si-CH₂=CH₂ (FRANCIS 2020; MANZANI *et al* 2018), conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Polissiloxanos cíclicos D_4H e D_4Vi utilizados na síntese de polímeros precursores de cerâmicas SiOC.



O polímero precursor resultante desses monômeros, quando observado em apenas um plano, apresenta uma arquitetura molecular com espaços entre as unidades poliméricas. Essa evidência se deve à distância angular de aproximadamente 143° entre os átomos de silício e favorece a formação de sítios tetraédricos de silício durante o processo de pirólise na obtenção dos materiais cerâmicos. Além disso a composição atômica desses materiais cerâmicos provavelmente terá uma proporção média de 1:3:1 para Si:O:C, tomando como base

a disposição dos átomos no precursor formado por esses polissiloxanos (FRANCIS *et al* 2020; MANZANI *et al* 2018; ARANGO-OSPINA *et al* 2020).

1.3 REAÇÕES DE OBTENÇÃO DOS POLÍMEROS PRECURSORES POR MEIO DE POLISSILOXANOS

Diante da variedade estrutural e diversidade de grupos reativos dos polissiloxanos, os polímeros precursores podem ser obtidos por diferentes vias reacionais.

Polissiloxanos lineares que apresentam terminações reativas -OH (Figura 1) podem ser reticulados por reações de policondensação (SEGATELLI *et al.*, 2021), enquanto os ramificados ou cíclicos que apresentam grupo reativo Si-H (Figura 2 e 3) podem formar os precursores a partir de reação característica denominada hidrossililação (SCHIAVON; RADOVANOVIC; YOSHIDA, 2002). Por sua vez, polissiloxanos que apresentam terminações reativas como grupos vinílicos tendem a formar seus respectivos precursores por meio de reações radicalares (PRADEEP *et al.*, 2014), e o processo detalhado consta no subitem 1.3.2 a baixo.

Existe ainda um método de obtenção de polímeros precursores denominado sol-gel, que baseia-se no processo de policondensação assistida por solventes, envolvendo polissiloxanos não citados nesse texto.

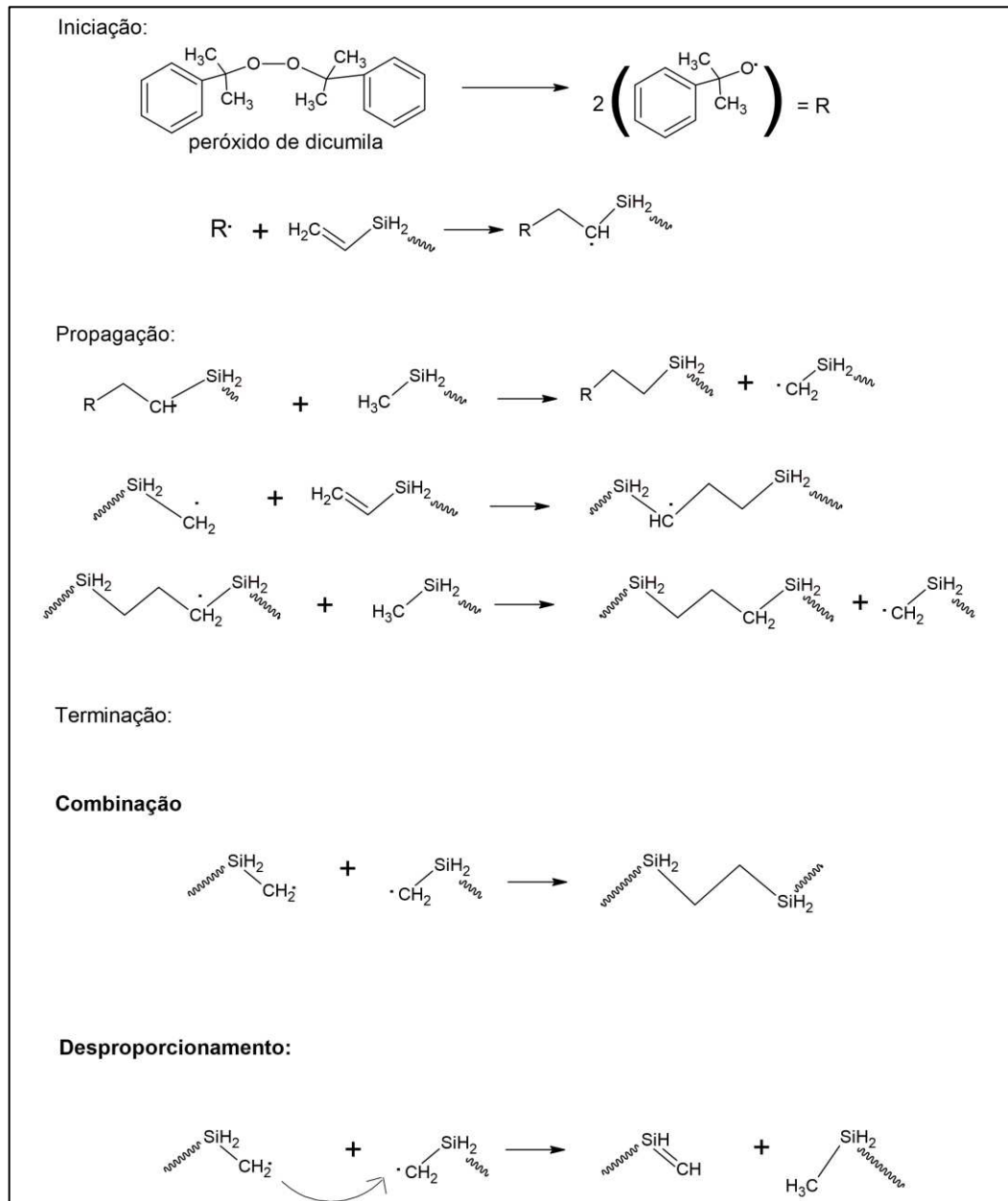
1.3.2 Reações Radicalares

O processo de polimerização via reação radicalar não é exclusivo de polissiloxanos, sendo um processo amplamente abordado também para os polímeros orgânicos. Esse mecanismo reacional pode ser denominado ainda como polimerização em cadeia (CANEVAROLO JR, S, 2006) e consiste na formação de uma cadeia polimérica por meio da instabilização de uma dupla ligação e sua sucessiva reação com a ligação dupla de outras moléculas ou monômeros. Esse processo acontece por três etapas, consistindo em iniciação, propagação e término.

A etapa de iniciação ocorre a partir da decomposição de uma molécula instável termicamente como, por exemplo, o peróxido de dicumila (iniciador radicalar) que se dissocia e forma dois radicais iguais. Posteriormente, cada radical interage com a dupla ligação dos monômeros ou polímeros, rompendo a ligação dupla e mantendo uma simples entre o radical de peróxido e a molécula em questão, iniciando

efetivamente o processo de polimerização. A segunda etapa, por sua vez, consiste no crescimento da cadeia com a transferência do centro ativo de terminação vinílica à terminação vinílica. Finalmente, a etapa de terminação pode ocorrer por meio da combinação dos centros ativos, que considerando a estrutura dos polissiloxanos deve ocorrer pelo encontro de macro radicais, ou ainda pelo processo de desproporcionamento desses centros (CANEVAROLO, 2006), sendo predominante para a reação radicalar entre grupos volumosos como os polissiloxanos a terminação por desproporcionamento. Para melhor compreensão um mecanismo reacional é representado na Figura 4.

Figura 4 - Mecanismo simplificado das etapas de uma reação radicalar.



Fonte: Adaptado de Canevarolo 2006

Durante o processo de iniciação podem ser ativados inúmeros radicais nas cadeias de polissiloxanos, os quais podem dar origem às pontes etilênicas, propilênicas ou butilênicas na rede polimérica. Dessa forma, a reação radicalar é uma alternativa para inserir carbono covalentemente à rede polimérica dos precursores. Além das pontes formadas, esta reação permite a combinação de diferentes reticulantes ricos em carbono, como outros polissiloxanos lineares com terminações vinílicas ou até mesmo moléculas orgânicas como o divinilbenzeno (DVB).

A combinação de uma silicona com uma molécula orgânica, obtida por meio de reação radicalar ou qualquer uma das demais, gera um polímero precursor híbrido orgânico-inorgânico e tende a atribuir ao material cerâmico características diferentes daqueles formados apenas por siliconas.

2.4. INFLUÊNCIA DE POLÍMEROS PRECURSORES HÍBRIDOS NA COMPOSIÇÃO FINAL DOS MATERIAIS CERÂMICOS

Estudos indicam que polímeros precursores ricos em frações orgânicas geram materiais cerâmicos com maiores proporções de carbono residual. Assim, a utilização de precursores híbridos orgânico-inorgânicos, citados anteriormente, é uma estratégia interessante para a produção de materiais cerâmicos SiOC ricos em carbono para diferentes aplicações (GREENOUGH *et al.*, 2021; SAHA; RAJ, 2007a; SCHIAVON, Marco A. *et al.*, 2015; SZYMANSKI *et al.*, 2019).

Na literatura são relatados diversos trabalhos que utilizam esses precursores, sendo as matrizes poliméricas mais exploradas constituídas por poli(metilhidrossiloxano) (PMHS) e reticulante orgânico divinilbenzeno (DVB), obtidas via reação de hidrossililação (HOURLIER *et al.*, 2017; KLEEBE; BLUM, 2008; PRADEEP *et al.*, 2014; SASIKUMAR *et al.*, 2018; VALLACHIRA WARRIAM SASIKUMAR *et al.*, 2016). Como em Kleebe e Blum (2008) que estudaram a evolução estrutural de cerâmicas de SiCO obtidas a partir da pirólise na temperatura de 1000 °C e subsequente aquecimento a 1450 °C do precursor polimérico híbrido baseado em poli(metilhidrossiloxano) (PMS) e divinilbenzeno (DVB). Os autores observaram que a amostra aquecida a 1450 °C apresentou a formação de uma rede de percolação de carbono turbostrático devido ao crescimento e empilhamento das camadas de

grafeno, e a presença de nanocristais de SiC formados a partir da reação de carborredução.

Estes estudos demonstraram, de forma geral, que os precursores híbridos orgânico-inorgânico, durante o processo de degradação, geram uma fase de carbono mais organizada além de uma quantidade de carbono mais elevada. A degradação incompleta dos anéis aromáticos presentes na composição desses precursores pode disponibilizar segmentos da camada de grafeno, favorecendo o processo de grafitação da fase de carbono desses materiais (GODOY *et al.*, 2016; SEGATELLI, 2008).

Além disso, Dibadjo *et al* 2010 demonstraram que a arquitetura molecular do polissiloxano a ser reticulado com o DVB também influencia nas características do polímero precursor híbrido formado e no material cerâmico final. Ao comparar o processo de reticulação com o DVB de um polissiloxano linear (PHMS) e um polissiloxano cíclico (D₄Vi), os autores verificaram que o polissiloxano linear formou polímero precursor com uma estrutura do tipo "escada" com pontes de DVB entre as cadeias de siloxanos. Entretanto, no polissiloxano cíclico, por ser baseado em anéis tetrassiloxanos, permitiu a formação de mais de uma ponte de DVB entre eles. Essa diferença no processo de reticulação posteriormente impactou em diferentes rendimentos cerâmicos e perfis de cristalinidade nos materiais cerâmicos oriundos de cada sistema.

Pode ser utilizado ainda polissiloxanos com anéis aromáticos em sua composição, como o copolímero poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) com terminações vinílicas e a reticulação do mesmo com reticulantes orgânicos que também tenham anéis aromáticos, sendo uma opção favorável para o processo de grafitação da matriz cerâmica e a intensificação das propriedades condutoras dos materiais. Assim, diante da variedade de opções de polissiloxanos e de reticulantes, a etapa de escolha dos mesmos para a formação do polímero precursor deve visar as propriedades de interesse no material cerâmico final.

2.5 CONVERSÃO DOS POLÍMEROS PRECURSORES EM CERÂMICAS SiOC

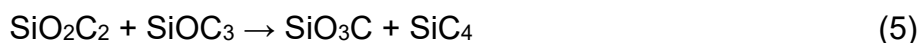
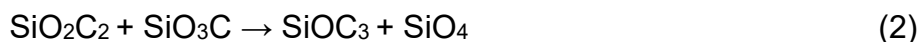
Outro fator que influencia diretamente na composição e conseqüentemente nas propriedades dos materiais cerâmicos de SiOC é a faixa de temperatura selecionada para o processo de pirólise controlada.

A conversão de polissiloxanos em materiais cerâmicos SiOC via pirólise ocorre basicamente em três etapas. Primeiramente é produzido o polímero precursor partindo de monômeros ou oligômeros, ocorrendo normalmente em temperaturas inferiores a 400 °C. Posteriormente ocorre o processo de moldagem e/ou cura do polímero de forma a obter uma rede pré-cerâmica reticulada e, por último, a formação da estrutura cerâmica pelo tratamento térmico em atmosfera inerte ou reativa (SCHIAVON et al, 2015).

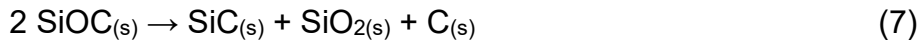
Em temperaturas a partir de 400 °C inicia-se a transição orgânica-inorgânica, responsável pela degradação da rede polimérica e liberação de vários compostos voláteis derivados dos grupos laterais ligados à cadeia polimérica. Nos precursores poliméricos com menores frações orgânicas e mais densamente reticulados esta reação ocorre em menor extensão em relação às estruturas com menor grau de reticulação e maior fração orgânica, gerando materiais com diferentes rendimentos cerâmicos (SENO, 2000).

As principais transformações estruturais dos materiais acontecem em temperaturas mais elevadas. Em torno de 800 e 1000 °C, os materiais passam a ter uma natureza cerâmica, entretanto, com um caráter menos cristalino, classificados como materiais vitrocerâmicos. Em temperaturas superiores a 1200 °C, a estrutura do material passa a se organizar melhor em fases cristalinas, efetivando a obtenção de um material cerâmico (PRADEEP, 2013).

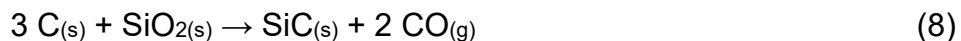
A partir de 1200 °C ocorrem rearranjos das ligações Si-O e Si-C, enquanto a temperatura de transição vítrea do oxycarbeto de silício se inicia em 1300-1350 °C, possibilitando a formação dos sítios tetraédricos de Si ligados a C e O. Os rearranjos que geram esses sítios podem ser observados nas equações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



O processo de cristalização de fases nos sistemas ternários de SiOC pode acontecer por dois caminhos: Separação de fases e Carborredução. Quando a estrutura não-cristalina de SiOC é organizada em proporções estequiométricas de SiO₂, SiC e C, sem perda de massa, a cristalização acontece predominantemente por separação de fases, a qual é representada pela equação 7 (SCHIAVON et al, 2015; PRADEEP, 2013).



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



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

Dessa forma, para a produção de materiais com consideráveis proporções de C_{livre} (C_{sp}² e C_{sp}³) e fase semicondutora de SiC, o ideal é a obtenção dos mesmos

em temperaturas superiores a 1200 °C para garantir que as reações de separação de fases e carborredução ocorram. Além disso, uma estratégia pouco utilizada e que pode contribuir para a efetividade dessas reações é manter o material em temperaturas específicas por maiores tempos durante o processo de pirólise. Como em Barrios e Zhai (2020) e colaboradores, os autores verificaram que a obtenção de materiais cerâmicos SiOC em diferentes tempos de tratamento térmico a 1400 °C gerou um aumento na ordenação estrutural na fase de carbono e no tamanho dos domínios de β -SiC, fase semicondutora importante para algumas propriedades dessa classe de materiais cerâmicos, como a condutividade elétrica (BARRIOS; ZHAI, 2020).

2.6 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS SiOC COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS NA PRODUÇÃO DE SENSORES VOLTAMÉTRICOS

A utilização de materiais cerâmicos SiOC como materiais eletródicos na produção de sensores eletroanalíticos é pouco explorada na literatura atualmente, com apenas dois trabalhos publicados, Godoy e colaboradores (2016) e Silva e colaboradores (2022).

Godoy e colaboradores (2016) produziram matrizes cerâmicas a partir de polímeros precursores com diferentes proporções de PHMS e DVB, com ou sem carvão ativado, em diferentes temperaturas (1000 e 1500 °C). Neste trabalho, todos os materiais obtidos a 1500 °C foram eficientes como materiais eletródicos na detecção de paracetamol, com desempenhos superiores ao eletrodo comercial de carbono vítreo, sendo o sistema com (80:20) de razão molar de PHMS/DVB com adição de 3% carvão ativado superior aos demais.

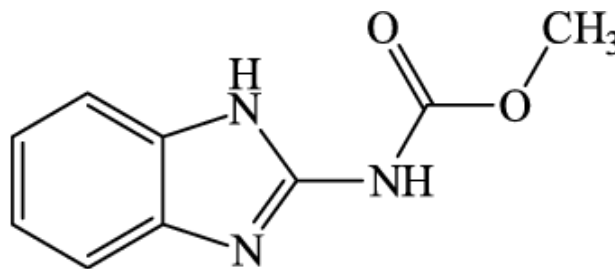
Silva e colaboradores (2022) prepararam sensores eletroanalíticos a partir de cerâmicas derivadas de precursores com variadas arquiteturas moleculares e grupos aromáticos para detecção dos antioxidantes terc-butilhidroquinona (TBHQ) e hidroxianisol butilado (BHA). Neste estudo, os autores demonstraram que a eficiência de um sensor baseado em materiais SiOC é influenciada por diferentes fatores, como o teor de carbono na composição dos precursores, a organização da fase de carbono gerada na matriz cerâmica, a proporção de sítios ácidos e ainda a interação eletrostática entre os eletrólitos utilizados e a interface do eletrodo.

Ambos os trabalhos exploraram apenas os aspectos iniciais da utilização dos materiais cerâmicos de SiOC como materiais eletródicos na produção de sensores eletroanalíticos. No entanto, diante da potencialidade desta classe de materiais cerâmicos, há necessidade de estudos mais aprofundados para comprovar a eficiência das cerâmicas SiOC como novos materiais eletródicos.

2.6.1 CARBENDAZIM

O carbendazim, ou methyl N-(1H-benzimidazol-2-yl)carbamate (MBC), com fórmula molecular $C_9H_9N_3O_2$, é o composto ativo pertencente ao grupo dos fungicidas benzimidazóis mais utilizados para o controle de doenças causadas por fungos em culturas de frutas e vegetais (CÉSAR, 2014). Os benzimidazóis recebem esse nome por se tratar de moléculas orgânicas bicíclicas formadas pela fusão de benzeno e imidazol (RODRIGUES *et al.*, 2007). A Figura 5 a seguir representa a estrutura química do carbendazim.

Figura 5 - Estrutura química do carbendazim.



Fonte: Próprio Autor

As pragas mais populares combatidas por esse fungicida é a *Guignardia citricarpa* (pinta preta) e *Colletotrichum acutatum* (estrelinha), que são fungos comuns em lavouras de laranjas, o que torna o carbendazim muito popular nesse tipo de cultivo (CÉSAR, 2014). Sua atuação ocorre por meio da inibição da formação de microtúbulos de proteínas α e β tubulinas, essenciais para a propagação dos fungos. Devido à sua eficiência no controle das doenças causadas por fungos, o carbendazim passou a ser vastamente utilizado, se tornando um poluente persistente no solo e na água (COUTINHO *et al.*, 2006).

Estudos demonstram que a persistência do carbendazim no meio ambiente é prolongada, causando uma contaminação ambiental. O tempo de meia vida desse composto é de 3-6 meses em turfa, 1-2 meses em sedimento de rio em condições aeróbias e 25 meses em condições anaeróbias. Além disso, resíduos de carbendazim possuem forte interação do anel imidazol com a matéria orgânica do solo, podendo se tornar persistente por mais de 3 anos (COUTINHO *et al.*, 2006).

O ser humano pode ser exposto ao carbendazim por meio da dieta, processo de fabricação e manuseio do produto. Estudos revelaram a toxicidade do carbendazim para o sistema endócrino, hepático e reprodutor dos seres humanos. Segundo a *Food and Drug Administration* (FDA), agência norte-americana responsável pela fiscalização de alimentos e medicamentos, o consumo do fungicida está associado a um aumento no risco de tumores de fígado e, por essa razão, a substância é proibida há muitos anos no país (CÉSAR, 2014).

Por isso, em 2012, os EUA proibiram temporariamente a importação de suco de laranja brasileiro devido à presença desse fungicida. Decisão que causou um impacto negativo na economia do país, uma vez que o Brasil destinava cerca de 1,3 milhões de toneladas de suco de laranja aos EUA, no qual 80% da bebida comercializada era de origem brasileira (CÉSAR, 2014).

Em agosto de 2022, a Diretoria Colegiada da Anvisa proibiu o uso do carbendazim em produtos agrotóxicos no Brasil e a descontinuação da importação, produção e comercialização deveria ocorrer em 12 meses segundo cronograma constante da Resolução aprovada (ANVISA, 2022). Entretanto, em setembro de 2022, um Projeto de Decreto Legislativo (PDL) anulou a resolução da Anvisa e autorizou o uso do carbendazim em produtos agrotóxicos no país até a conclusão do processo de reavaliação toxicológica do produto, iniciado em 2019 (SOUZA, 2022).

Sendo assim, é evidente a importância do desenvolvimento de métodos analíticos simples e de baixo custo para a determinação e quantificação do carbendazim em amostras ambientais e alimentícias.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho foi desenvolver cerâmicas de oxycarbeto de silício derivadas de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos para confecção de sensores voltamétricos na determinação do fungicida carbendazim.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar cinco polímeros precursores, a partir da polimerização do poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) com terminações vinílicas (PMFV), com reticulantes orgânicos (divinilbenzeno e bisfenol A glicerolato dimetacrilato) e reticulantes inorgânicos [1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetравинилциклотетраассилоксано e poli(dimetilsiloxano) com terminações vinílicas];
- Obter matrizes cerâmicas de oxycarbeto de silício (SiOC) a partir dos precursores híbridos descritos acima, por pirólise controlada até 1500 °C durante 1, 3 e 5 horas;
- Caracterizar os polímeros precursores por espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) e análise termogravimétrica (TGA) e as matrizes cerâmicas por ATR-FTIR, difratometria de raios X (XRD), espectroscopia Raman, fisiossorção de gás nitrogênio a 77 K; espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), e técnicas voltamétricas.
- Avaliar a influência dos diferentes reticulantes orgânicos e inorgânicos na porosidade e no desenvolvimento das fases condutoras e semicondutoras;
- Investigar a viabilidade do uso dos materiais cerâmicos produzidos como sensores eletroanalíticos na determinação de carbendazim em comparação ao eletrodo comercial de carbono vítreo;
- Desenvolver um método analítico para a quantificação de carbendazim em matrizes de sucos integrais.

3 EXPERIMENTAL

3. 1 REAGENTES

Os polissiloxanos usados para preparação dos polímeros precursores foram poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) com terminações vinílicas (PMFV), $\{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m-[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}=\text{CH}_2\}$, massa molar média $\sim 9.300 \text{ g mol}^{-1}$, densidade $1,065 \text{ g mL}^{-1}$ (CAS 68951-96-2), poli(dimetilsiloxano) com terminações vinílicas (PDMS), massa molar $\sim 25000 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade $0,965 \text{ g mL}^{-1}$ (CAS 68083-19-2), 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano (D₄Vi), $[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}-]_4$, massa molar $344,66 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade $0,997 \text{ g mL}^{-1}$ (CAS 2554-06-5). Foram utilizados os reticulantes orgânicos divinilbenzeno (DVB) (80%), massa molar $130,19 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade $0,914 \text{ g mL}^{-1}$ (CAS 1321-74-0) e bisfenol A glicerolato dimetacrilato (BPA - GD), massa molar $512,59 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade $1,161 \text{ g mL}^{-1}$ (CAS 1565-94-2). O iniciador radicalar utilizado foi o peróxido de dicumila [bis (1-metil-1-feniletil) peróxido] (PDCM) (98%), massa molar de $270,37 \text{ g mol}^{-1}$ (CAS 80-43-3). Todos os reagentes utilizados foram de procedência Sigma-Aldrich; EUA. Carbendazim $191,2 \text{ g mol}^{-1}$ (ADAMA), Acetato de sódio anidro (Sigma-Aldrich).

3. 2 SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES

Primeiramente foi produzido o precursor puro pela reticulação apenas do polissiloxano PMFV (P1), enquanto os demais foram produzidos por reticulação deste mesmo polissiloxano (PMFV) com os reticulantes orgânicos, DVB (P2) e BPA-GD (P3), e inorgânicos PDMS (P4) e D₄Vi (P5), em proporções estequiométricas 1:1 em relação às extremidades reativas de cada reagente. Inicialmente, para o precursor puro, PMFV foi mantido sob agitação magnética na presença do peróxido de dicumila durante 30 min. Para os demais precursores, o tempo de agitação foi de 15 minutos para o PMFV com o iniciador radicalar e posteriormente adicionou-se os respectivos reticulantes, mantendo a agitação por mais 15 minutos. A quantidade de peróxido de dicumila adicionado foi sempre de 1% em relação à massa total do sistema (PMFV + reticulante). Após decorrido o tempo de homogeneização, os sistemas foram levados ao forno tubular de alumina adaptado (EDG-10P-S) para cura sob atmosfera de argônio, por 5 horas em 380 °C, segundo metodologia descrita por AHN; RAJ, 2010.

3. 3 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS SIOC

Os materiais cerâmicos foram preparados a partir da pirólise controlada dos precursores poliméricos obtidos anteriormente utilizando um forno de alta temperatura contendo um tubo de alumina adaptado (EDG-10P-S).

Para obtenção dos quinze materiais cerâmicos, os sistemas poliméricos precursores foram submetidos à pirólise controlada em atmosfera de argônio a uma temperatura máxima de 1500 °C, por 1, 3 e 5 horas e razão de aquecimento/resfriamento de 5 °C min⁻¹. As pirólises realizadas em temperaturas superiores a 1200 °C são responsáveis pela ocorrência de processos reacionais (carborredução de separação de fases) capazes de intensificar a formação das fases condutoras e semicondutoras. Além disso, manter o tratamento térmico por maiores tempos pode garantir que esses processos ocorram mais efetivamente.

Após a obtenção, todos os materiais foram macerados e peneirados em tamanhos $\leq 106 \mu\text{m}$ (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda) para melhor controle do tamanho das partículas antes da caracterização. A Tabela 1 mostra as descrições atribuídas a todos os precursores poliméricos juntamente com seus respectivos materiais cerâmicos produzidos a 1500 °C.

Tabela 1 - Descrição dos códigos de todos os sistemas precursores e seus respectivos materiais cerâmicos obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 horas.

Reagentes	Polímeros precursores	Tempo de tratamento térmico a 1500 °C (h)		
		1	3	5
PMFV	P1	C1_1h	C1_3h	C1_5h
PMFV + DVB	P2	C2_1h	C2_3h	C2_5h
PMFV + BPA-GD	P3	C3_1h	C3_3h	C3_5h
PMFV + PDMS	P4	C4_1h	C4_3h	C4_5h
PMFV + D ₄ Vi	P5	C5_1h	C5_3h	C5_5h

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os polímeros precursores foram caracterizados por espectroscopia FTIR-ATR e TGA, enquanto os materiais cerâmicos por FTIR-ATR, DRX, fisiossorção de gás nitrogênio a 77 K, espectroscopia de fóton elétrons excitados e espectroscopia Raman,

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um analisador termogravimétrico (TGA, 4000, Perkin Elmer, (Tóquio, Japão)), usando uma faixa de temperatura de 30 a 900 °C, a 10 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 20 mL min⁻¹ para avaliar o comportamento de degradação térmica dos polímeros precursores. Foram utilizados aproximadamente 10 mg de material para cada análise.

Os espectros ATR FT-IR dos polímeros precursores e materiais cerâmicos foram adquiridos em um espectrofotômetro FT-IR (Bruker® Vertex 70 (Dresden, Alemanha)) com um acessório de ATR, resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras, entre 4000 e 400 cm⁻¹.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X (PANalytical, X'Pert PRO MPD (Almelo, Países Baixos)), operando com radiação CuK α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA, e coletados entre 5 e 80° (2 θ), com tamanho de passo de 0,04°. Para evitar orientações preferenciais no processo de preparação, as amostras em pó foram giradas ciclicamente durante as medições por um período de 6,0 s.

As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas utilizando um espectrômetro confocal (WI Tec, Alpha300+ (Abingdon, Reino Unido)) com laser a 532 nm para excitação e resolução de 8 cm^{-1} . Espectros Raman foram obtidos em três regiões diferentes da amostra e um espectro médio foi registrado. Os ajustes matemáticos foram feitos com duas funções Lorentzianas nas bandas principais D (carbono “desordenado”) e G (carbono grafitico), em torno de 1350 e 1600 cm^{-1} , respectivamente, para obter valores mais confiáveis para interpretação. Para todos os espectros foram obtidos valores de $r^2 \geq 0,98$ durante as deconvoluções.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas em um instrumento automático de adsorção de gás N_2 (Quantachrome, Nova 1200e (Flórida, USA)). Previamente às análises, as amostras em pó foram aquecidas, sob vácuo, a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Os valores de área específica foram obtidos a partir de isotermas de adsorção pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) (THOMMES *et al.*, 2015), na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,30, utilizando uma molécula de seção transversal de $0,162 \text{ nm}^2$. O volume e tamanho médio dos poros foram determinados a partir de isotermas de dessorção, de acordo com o método de Barret, Joyner e Halenda (B.J.H.) (THOMMES *et al.*, 2015), assumindo que todos os poros são cilíndricos e fechados em uma extremidade. Os valores de área específica de microporos e mesoporos foram obtidos a partir do método V-t, que leva em consideração a relação entre os valores medidos de N_2 em baixas e altas pressões (MODELS, 2017).

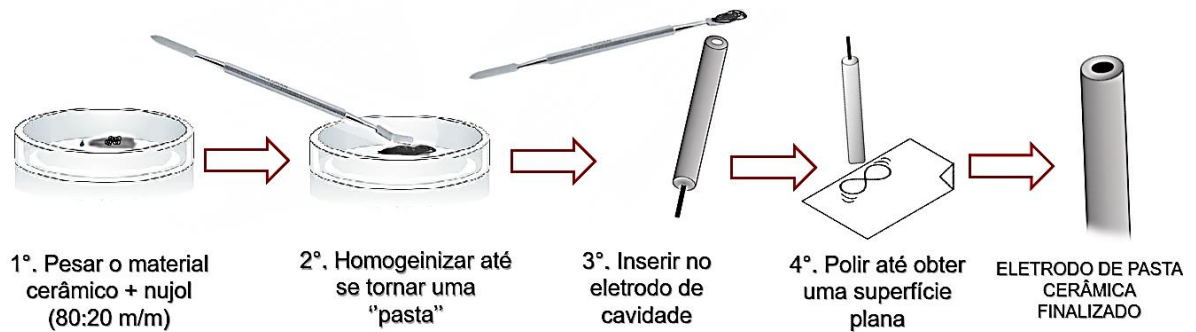
As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foram realizadas em um espectrômetro Scienta-Omicron ESCA+ (Uppsala, Suécia) equipado com um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC - 2000) e uma fonte de raios X monocromática $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). Todas as deconvoluções foram realizadas com o software XPSPEAK® 4.1.

3. 5 MEDIDAS ELETROANALÍTICAS

Para os estudos eletroanalíticos iniciais foram realizadas medidas de voltametria cíclica em um potenciostato/galvanostato PalmSens3®, com eletrodo de referência Ag/AgCl , contra eletrodo de Pt e eletrodos de trabalho de pasta cerâmica preparados com 80% em massa do material cerâmico para 20% em massa de óleo

mineral nujol®. O processo de obtenção do eletrodo de trabalho pode ser observado detalhadamente na Figura 6.

Figura 6- Procedimento detalhado do preparo do eletrodo de pasta cerâmica.



Fonte: Próprio Autor

3.6 MÉTODO ELETROANALÍTICO

O analito estudado foi o fungicida carbendazim (ADAMA, pureza 98,6 %) na concentração de $150 \mu\text{mol L}^{-1}$, em eletrólito suporte acetato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4. Posteriormente, após a escolha do material cerâmico com melhor desempenho electroanalítico foram otimizados univariavelmente os parâmetros das técnicas voltamétricas mais sensíveis de pulso diferencial (DPV) e onda quadrada (SWV). As figuras de mérito do método foram obtidas a partir da técnica SWV por apresentar resultados superiores após a otimização.

3. 6. 1 Preparo de amostra

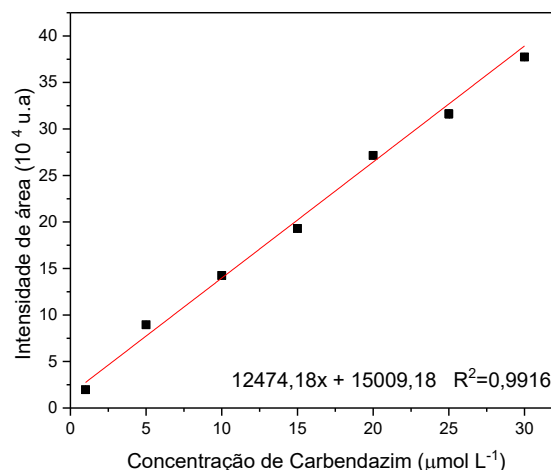
Para a aplicação do método em amostras reais, uma alíquota de 25 mL de cada amostra de suco de laranja integral foi centrifugada e o sobrenadante foi filtrado em milipore® 45 μm (KARIMI-MALEH *et al.*, 2021). Para as injeções no HPLC, 250 μL do extrato foram diluídos com 250 μL de acetonitrila, enquanto para as medidas electroanalíticas, 9 mL do extrato foram diluídos com 1 mL de tampão acetato de sódio 1 mol L^{-1} , pH 4.

3. 6. 2 Condições Cromatográficas

Para a validação do método analítico, a técnica de referência escolhida foi a cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). As medidas foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência Shimadzu® Prominence LC-20AD (Tóquio, Japão), acoplado a um detector de arranjo de diodos (Tóquio, Japão) operando no comprimento de onda de 206 nm, com volumes de injeção de 20 µL. As condições cromatográficas utilizadas foram: coluna Kinetex® core-shell C18 (250 mm x 4,6 mm e tamanho de partícula 5 µm) Phenomenex® (Torrance, Califórnia, EUA), vazão de 1,0 mL min⁻¹. A fase móvel constituída de um gradiente de acetonitrila e água (ACN: H₂O, (27:73, v/v), 0:00 – 2:00 min; ACN: H₂O (61: 39, v/v), 2:00 – 10:00 min). O tempo de retenção do carbendazim foi 5,6 min e o tempo total de corrida de 10 min.

A curva analítica foi obtida a partir da injeção de soluções padrões de carbendazim em água, em triplicata, na faixa de 1,0 a 30,0 µmol L⁻¹. A equação $y = 12474,18x + 15009,18$ ($R^2 = 0,9916$) representa a curva analítica, que pode ser observada na Figura 7.

Figura 7 - Curva analítica para quantificação de carbendazim por HPLC utilizada para validação do método analítico.



Fonte: Próprio Autor

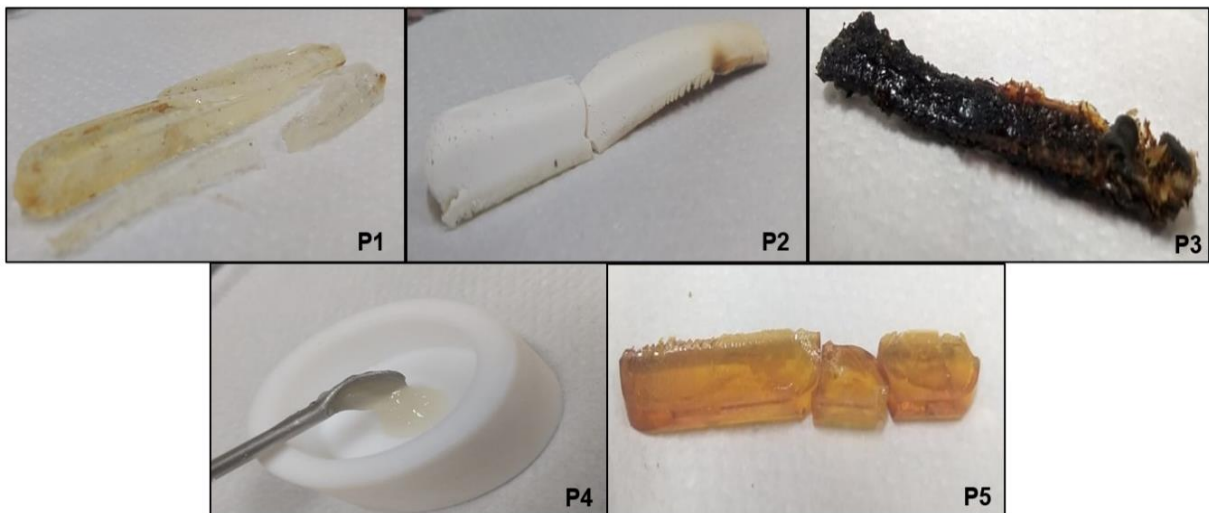
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ASPECTOS GERAIS DOS POLÍMEROS PRECURSORES

Os cinco polímeros precursores apresentaram aparências distintas, como pode ser observado na Figura 8. O polímero P1 apresentou-se translúcido e maleável, enquanto P2 exibiu cor branca e menos flexível que P1. O precursor P3 apresentou cor marrom com rigidez aparentemente superior aos anteriores. P4 revelou-se mais viscoso, com aspecto similar a gel e sem cor predominante e, por fim, P5 apresentou tonalidade marrom clara e a maior rigidez visível dentre eles.

A diferença macroscópica entre eles era esperada, uma vez que a reação entre diferentes reticulantes com o polissiloxano em comum (PMFV) resulta em materiais poliméricos distintos estruturalmente, impactando nas características visuais.

Figura 8 - Foto dos polímeros precursores P1, P2, P3, P4 e P5 obtidos via reação de polimerização radicalar utilizando peróxido de dicumila como catalisador.



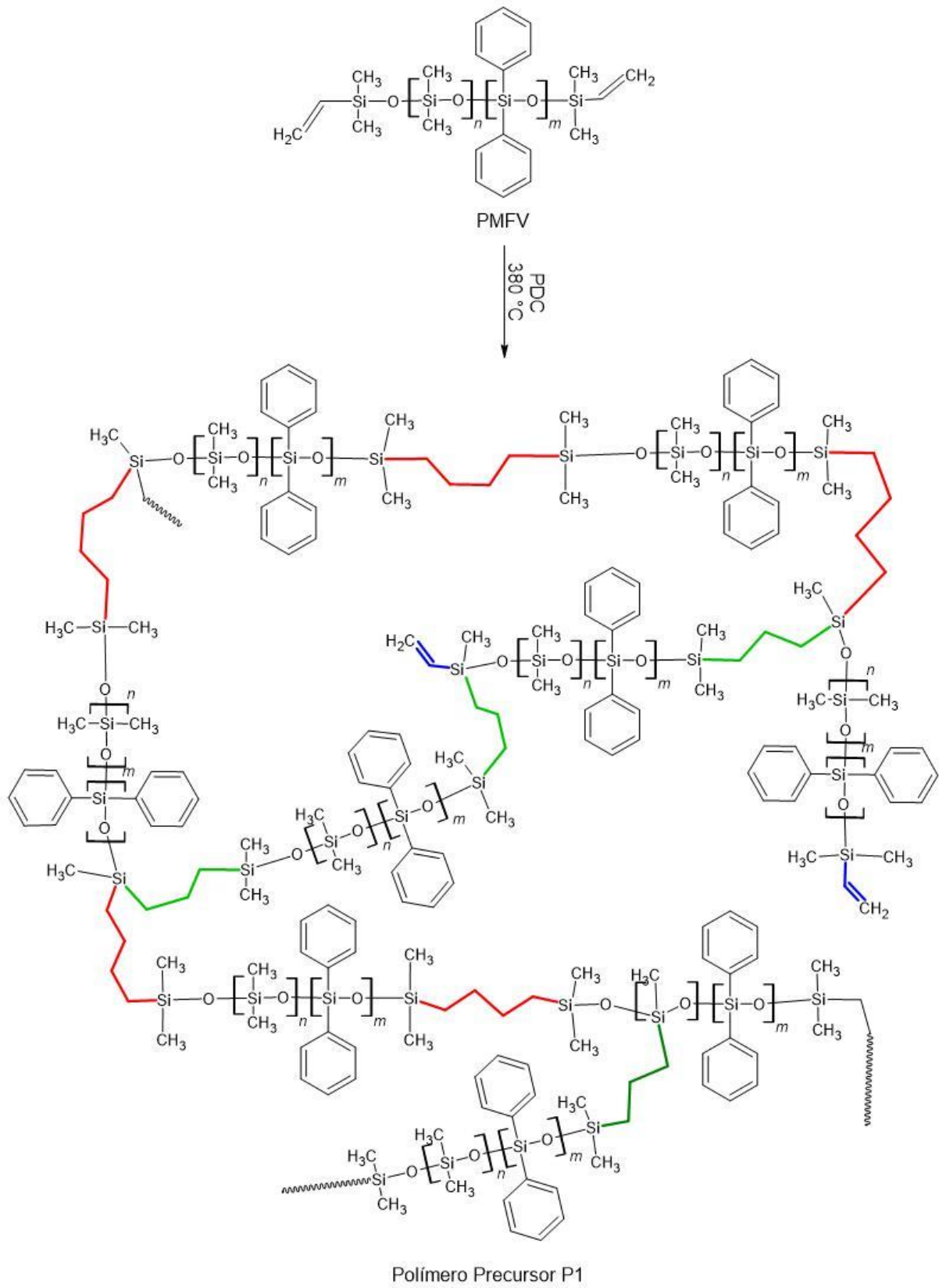
Fonte: Próprio Autor

Para melhor compreensão do processo de reticulação das redes poliméricas após reação radicalar entre PMFV e os diferentes reticulantes, foram feitas

representações esquemáticas das estruturas demonstrando as possíveis ligações formadas durante a obtenção de cada polímero precursor.

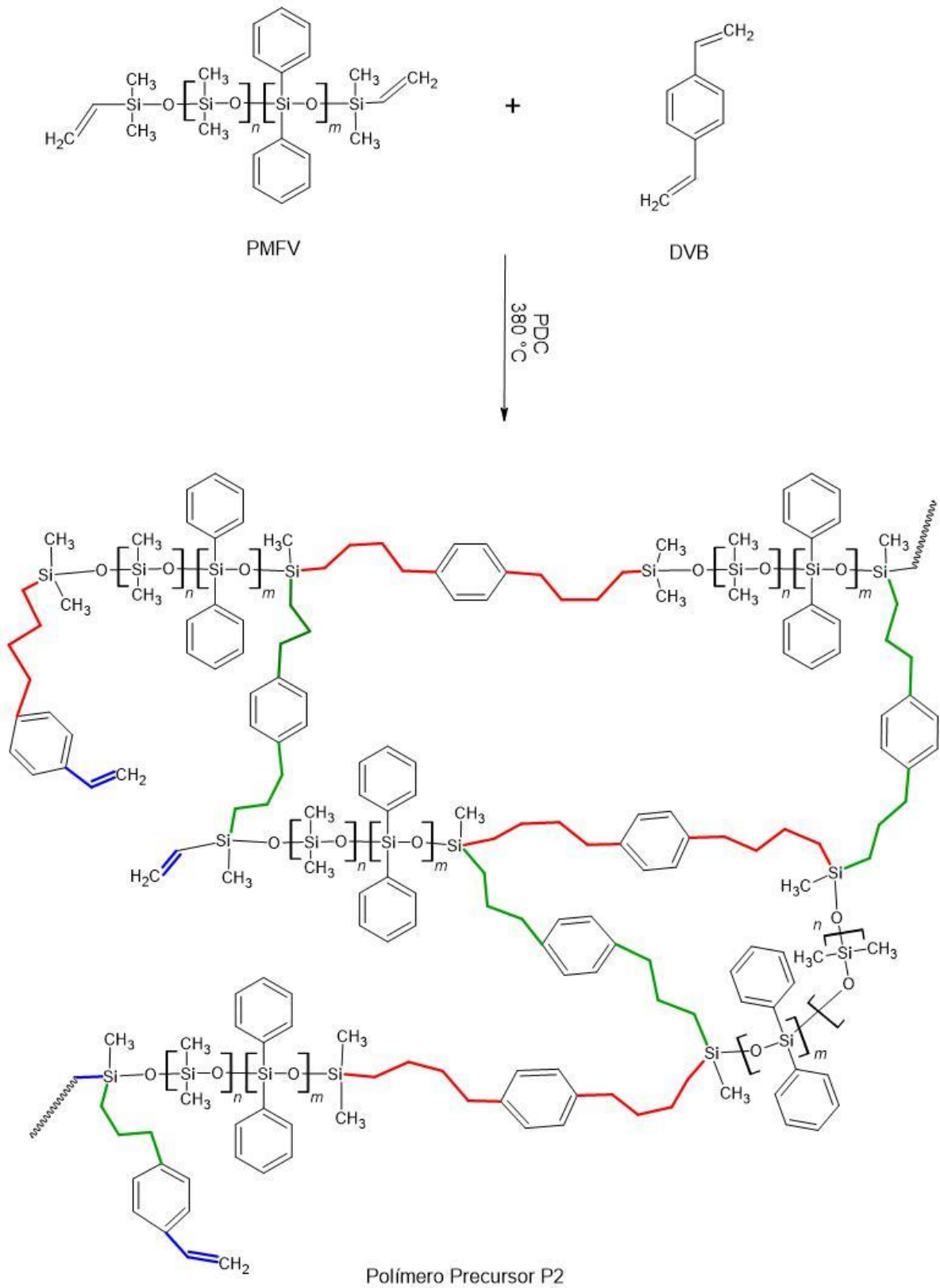
Essas estruturas (Figuras 9 a 13) representam os materiais de partida utilizados em cada reação e a formação das pontes butilênicas (vermelhas) entre as terminações vinílicas do PMFV e de cada reticulante, e pontes propilênicas (verdes) formadas entre os grupos laterais $-CH_3$ e as terminações vinílicas. Além destas pontes, o mecanismo de reações radiculares (COLAS; CURTIS, 2004) propõe ainda a formação de pontes etilênicas formadas pela junção dos grupos laterais $-CH_3$. Entretanto, estas não foram representadas nas estruturas, pois os reticulantes são formados de grupos volumosos que tendem a desfavorecer a formação das pontes etilênicas nos polímeros P3, P4 e P5.

Figura 9 – Representação esquemática da estrutura idealizada do precursor P1, obtido por reação radical da sílica fluida PMFV.



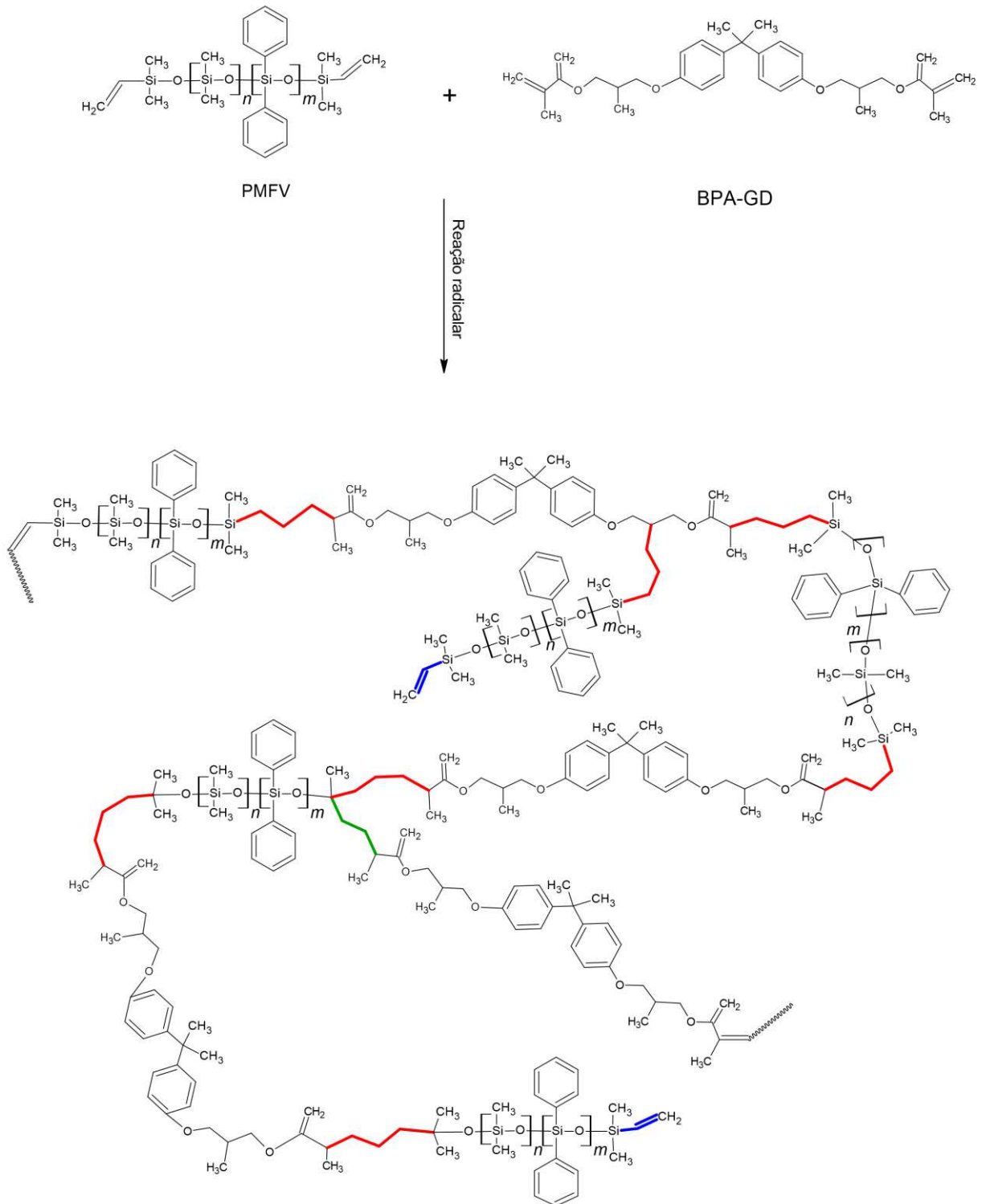
Fonte: Próprio Autor

Figura 10 – Representação esquemática da estrutura idealizada do precursor P2, obtido por reação radicalar entre PMFV e DVB.



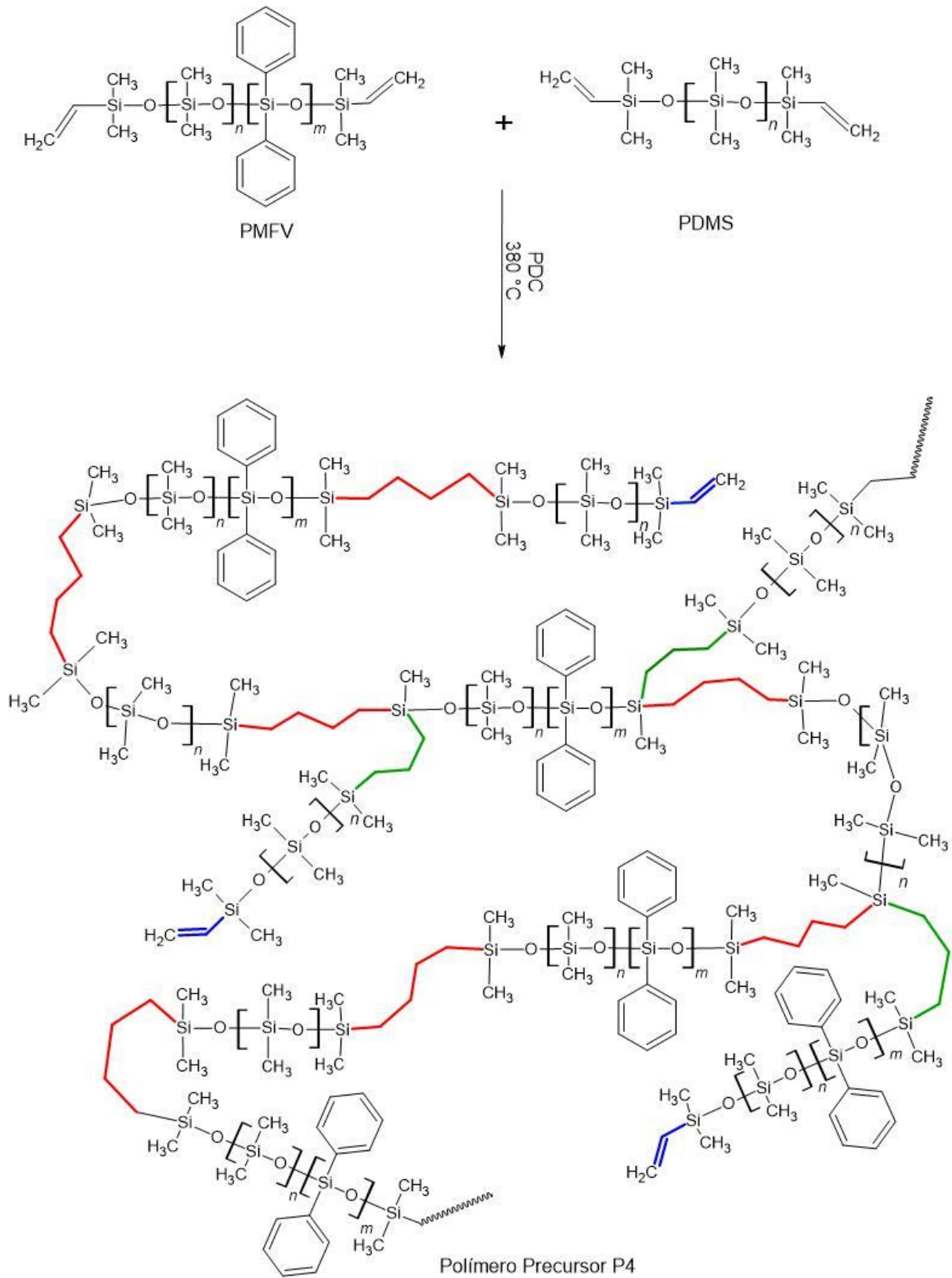
Fonte: Próprio Autor

Figura 11 - Representação esquemática da estrutura idealizada do precursor P3, obtido por reação radicalar entre PMFV e BPA-GD.



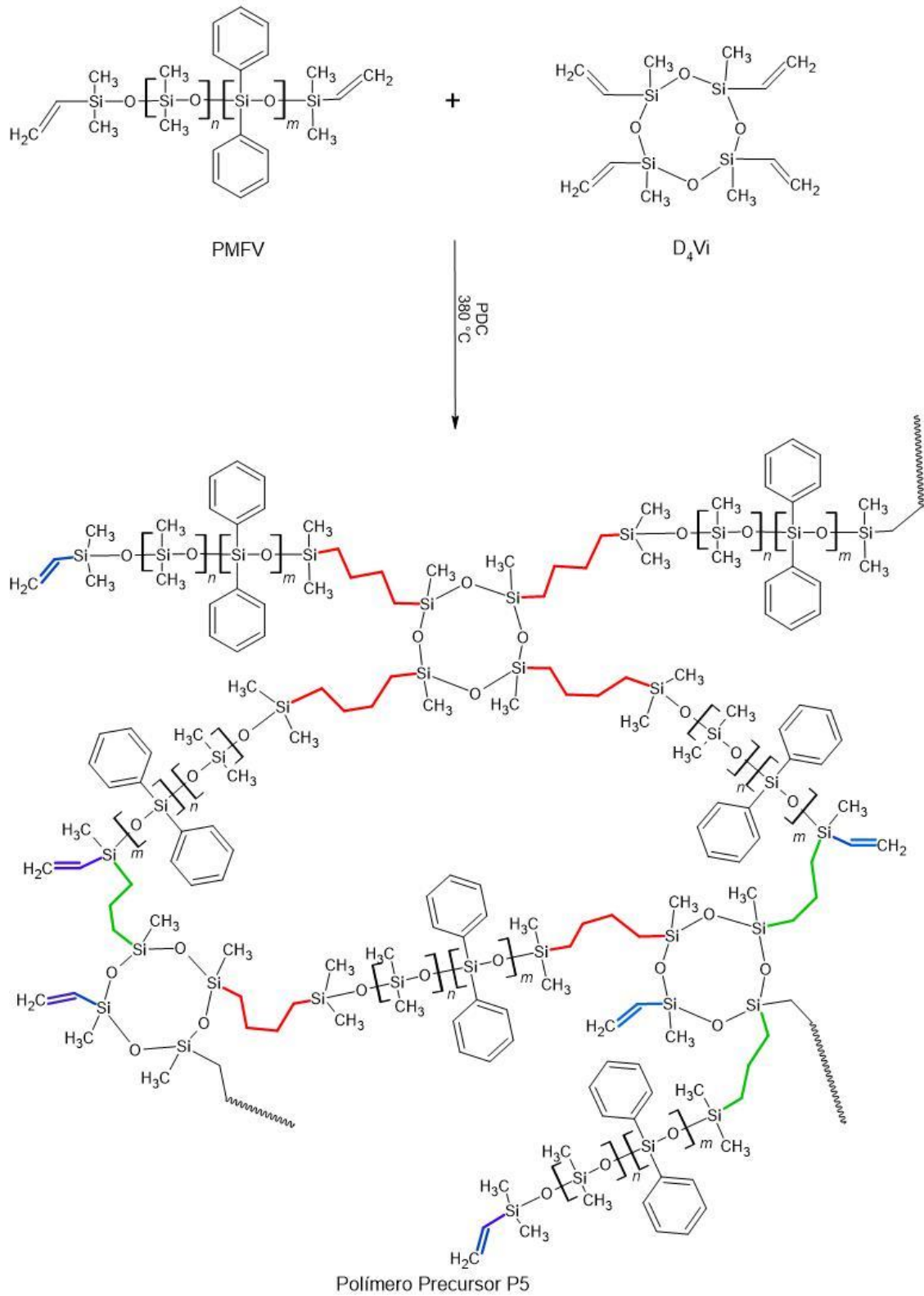
Fonte: Próprio Autor

Figura 12 - Representação esquemática da estrutura idealizada do precursor P4, obtido por reação radical entre PMFV e PDMS.



Fonte: Próprio Autor

Figura 13 - Representação esquemática da estrutura idealizada do precursor P5, obtido por reação radical entre PMFV e D₄Vi.



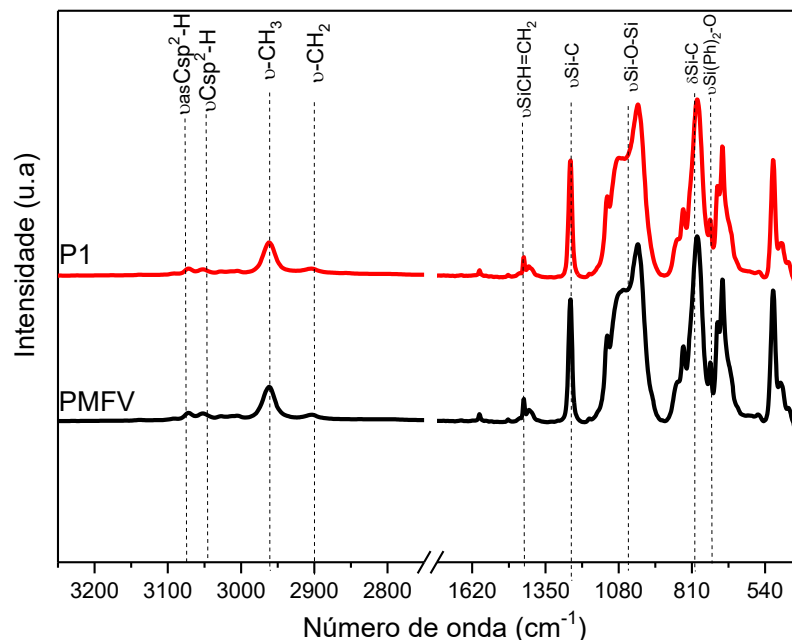
Fonte: Próprio Autor

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DOS POLÍMEROS PRECURSORES

4.2.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho com reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

A Figura 14 apresenta o espectro FTIR-ATR da sílica fluida PMFV e após o processo de reticulação, dando origem ao precursor P1.

Figura 14 – Espectros FTIR-ATR da sílica fluida PMFV e polímero precursor P1.



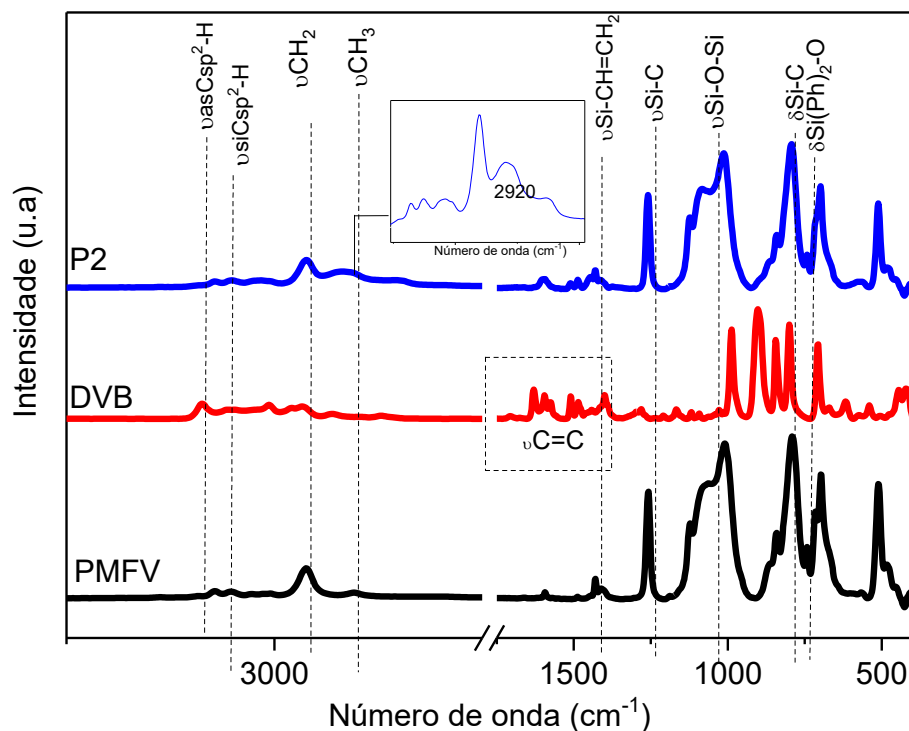
Fonte: Próprio Autor

As bandas que aparecem em 1260, 1088 e 800 cm^{-1} são relacionadas à cadeia principal do polissiloxano linear, as quais são atribuídas respectivamente aos modos $\nu\text{Si-CH}_3$, $\nu\text{Si-O-Si}$ e $\delta\text{Si-C}$. Por sua vez os grupos laterais associados aos νCH_2 e $\nu\text{Si-(Ph)}_2\text{-O}$, dão origem às bandas de absorção em ~ 3000 e 740 cm^{-1} , respectivamente (COATES, 2006; LAUNER; ARKLES, 2013). A banda em 1420 cm^{-1} é referente ao estiramento das terminações Si-CH=CH_2 . Uma diminuição na intensidade dessa banda no espectro do polímero P1 deveria ter ocorrido para evidenciar o processo de reticulação, uma vez que a reação radicalar entre as cadeias de PMFV acontece principalmente pelas terminações vinílicas do PMFV e não tem influência da presença dos demais grupos. Essa diminuição não foi notada, pois comparada com a estrutura

total do polímero ($MM_{\text{média}}$: $\sim 9.300 \text{ g mol}^{-1}$), as terminações vinílicas são parte minoritárias (54 g mol^{-1}), chegando a ser apenas 0,6% da massa molar total, gerando uma banda no espectro de baixa intensidade que dificulta observar tais alterações. Entretanto, a mudança na consistência entre o reagente de partida e o polímero após a reação radicalar foi notável, indicando assim que o processo de reticulação ocorreu.

A Figura 15 apresenta os espectros FTIR-ATR do precursor P2 e reagentes de partida (PMFV e DVB). Assim como o precursor anterior, P2 também apresentou as bandas características da cadeia principal do PMFV ($1260, 1088$ e 800 cm^{-1}) e as bandas dos grupos laterais em 2960 e 740 cm^{-1} , νCH_2 e $\nu\text{Si}(\text{Ph})_2\text{-O}$.

Figura 15 – Espectros FTIR-ATR do polímero precursor P2 e respectivos reagentes de partida PMFV e DVB.



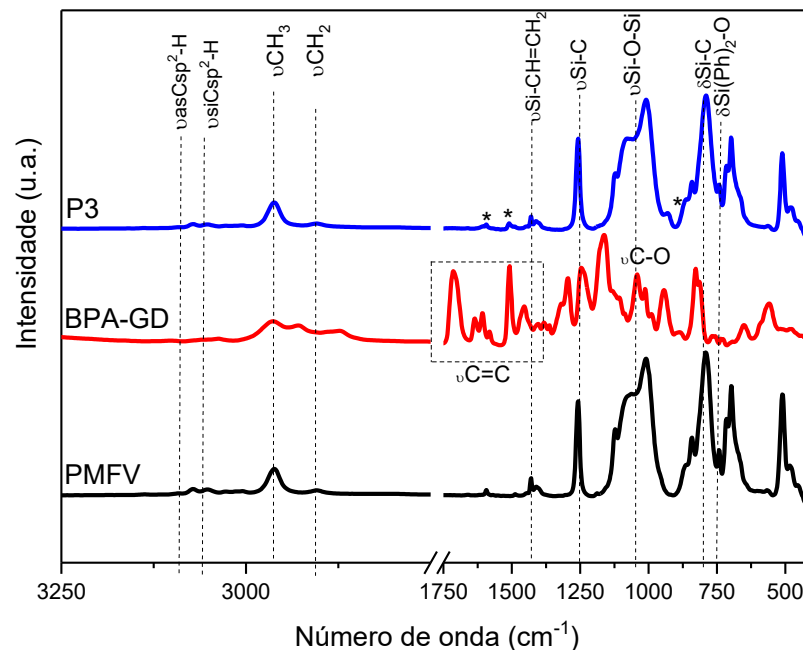
Fonte: Próprio Autor

Similarmente à situação anterior, não foi possível verificar diminuição de intensidade na banda em 1420 cm^{-1} para P2, referente ao estiramento das terminações vinílicas ($\nu_{\text{Si-CH-CH}_2}$), em comparação ao PMFV. Porém, a banda

referente ao $\nu\text{C}=\text{C}$ ($1725 - 1275 \text{ cm}^{-1}$) (COATES, 2006) presente no espectro do DVB demonstrou diminuição na intensidade para o polímero P2, indicando que estas ligações participaram da formação das pontes butilênicas e propilênicas (Figura 10). Esta evidência pode ser confirmada pelo surgimento de uma banda de baixa intensidade em $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$, referente ao $\nu\text{C-H}$ de grupos alifáticos (COATES, 2006), indicando a formação das pontes butilênicas e propilênicas.

O espectro FTIR-ATR do precursor P3 também apresentou perfil espectral mais próximo ao reagente de partida PMFV (bandas em $2960, 1260, 1088, 800$ e 740 cm^{-1}) e pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 - Espectros FTIR-ATR do polímero precursor P3 e respectivos reagentes de partida PMFV e BPA-GD.



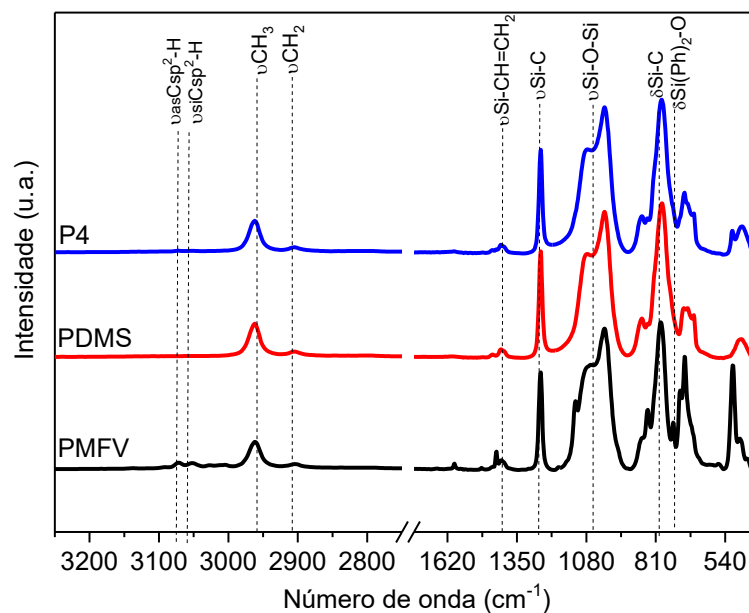
Fonte: Próprio Autor

Assim como o espectro do precursor P2, o espectro do P3 não demonstrou diminuição aparente de intensidade da banda referente ao $\nu\text{Si-CH}_2=\text{CH}_2$ do PMFV, mas apresentou a presença de algumas bandas de baixa intensidade proveniente do reticulante BPA-GD (sinalizadas por * no espectro) como em 1600 e 1500 cm^{-1} referentes a ligações $\text{C}=\text{C}$ e em 920 cm^{-1} referente a deformação angular de CH , demonstrando a contribuição do reticulante na estrutura de C3. Entretanto não foi possível observar o surgimento da banda referente a ligações $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$ em

2920 cm^{-1} . O reticulante BPA-GD, em comparação do DVB, é uma molécula maior e linear, que acabaria formando uma fração menor de pontes carbônicas na cadeia polimérica e, conseqüentemente, não conseguiria predominância suficiente sobre as grandes frações das demais ligações.

Essa mesma limitação, principalmente devido à elevada massa molar de ambos os reagentes de partida, ocorreu no espectro de FTIR-ATR do precursor P4, o qual apresentou perfil espectral similar ao das siliconas PMFV e PDMS (Figura 17). Desta maneira, a única possível evidência de reticulação para esse sistema foi a mudança de viscosidade entre os reagentes de partida e o polímero após a reticulação.

Figura 17 - Espectros FTIR-ATR do polímero precursor P4 e respectivos reagentes de partida PMFV e PDMS.

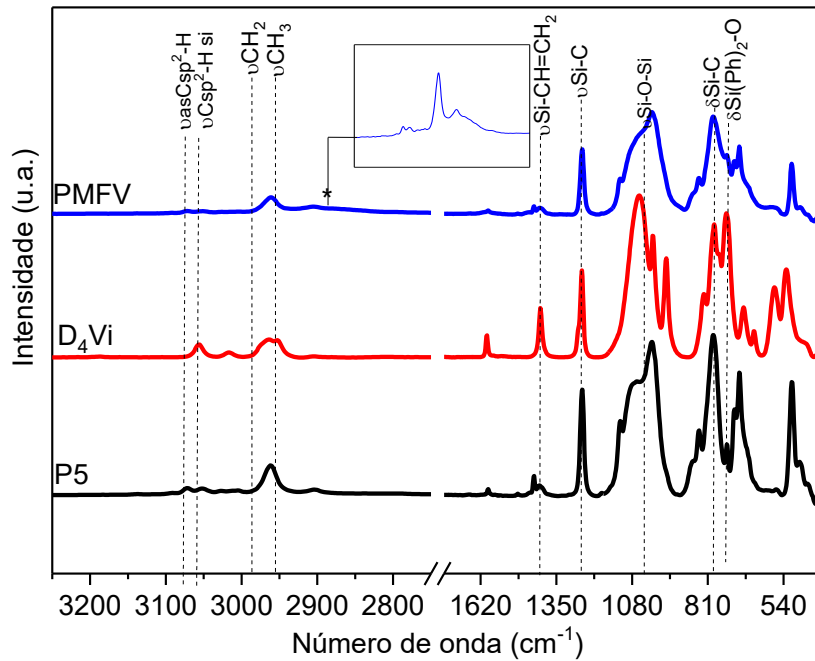


Fonte: Próprio Autor

O espectro do precursor P5 apresentou diminuição nítida das bandas em 1411 cm^{-1} referentes às ligações Si-CH=CH₂ dos materiais de partida PMFV e D₄Vi, como pode ser visto na Figura 18. Essa diminuição, juntamente com o aparecimento da

banda na região de 2920 cm^{-1} , atribuída ao $\nu\text{C-H}$ de grupos alifáticos, indica a ocorrência do processo de reticulação entre PMFV e D_4Vi .

Figura 18 - Espectros FTIR-ATR do polímero precursor P5 e respectivos reagentes de partida PMFV e D_4Vi .

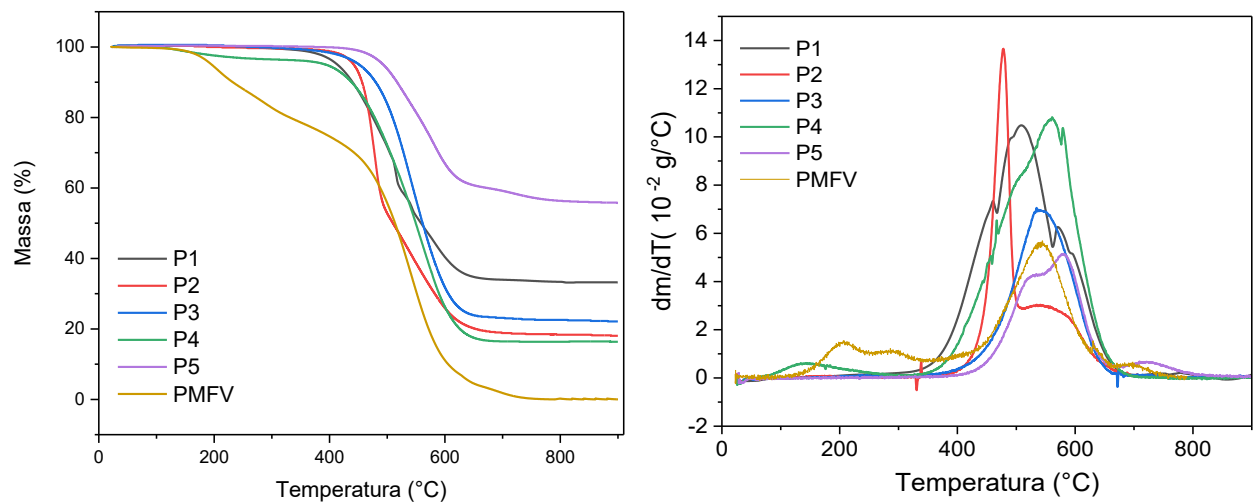


Fonte: Próprio Autor

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 19 ilustra as curvas termogravimétricas e respectivas derivadas para os polímeros precursores e sílica fluida PMFV.

Figura 19 - Curvas TGA (a) e DTG (b) para os polímeros precursores P1, P2, P3, P4, P5 e sílica fluida PMFV.



Fonte: Próprio Autor

Os valores de massa residual até 900 °C, temperatura referente à perda de 10% em massa (T_{90}) e temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima (T_{max}), extraídos das curvas TGA e DTG, podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de massa residual, T_{90} e T_{max} para os polímeros precursores produzidos e sílica fluida PMFV.

Polímero Precursor	Massa residual (%)	T_{90} (°C)	T_{max} (°C)
P1	33,9	442,0	509,7
P2	19,3	456,2	475,3
P3	22,3	477,8	536,5
P4	17,4	436,1	557,4
P5	55,8	517,2	582,3
PMFV	0	187,1	541,5

Nos gráficos que representam as curvas termogravimétricas, os sistemas poliméricos obtiveram diferentes porcentagens de massa residual a 900 °C. A sílica PMFV não apresentou massa residual, como esperado, por ser um pré-polímero linear fluido no qual ocorrem rearranjos inter e/ou intracadeias em grande extensão. P2, P3 e P4 apresentaram menores valores de massa residual em comparação ao precursor P1 (puro), enquanto P5 apresentou a maior massa residual dentre os sistemas. Essa tendência pode ser justificada pelas diferentes proporções de fase orgânica em cada material. Quanto maior a fração orgânica no precursor cerâmico, menor a quantidade de massa remanescente após a degradação, uma vez que os grupos inorgânicos são mais estáveis termicamente que os orgânicos, que se degradam em temperaturas mais baixas. Além disso P1, P2, P3 e P4 apresentam rede polimérica predominantemente linear, enquanto P5 tem um caráter tridimensional que possibilita uma maior densidade de reticulação e conseqüentemente impacta em uma menor perda de massa.

Esse mesmo raciocínio pode justificar o fato do precursor P4, mesmo sendo proveniente de dois reagentes inorgânicos ter uma perda de massa elevada, uma vez que sua estrutura linear gera um baixo grau de reticulação no processo de polimerização desse sistema. Esse menor grau de reticulação pode contribuir para uma maior perda de siloxanos de baixa massa molar durante a degradação de redes de polissiloxanos (STABLER *et al.*, 2018).

A maior perda de massa para P2 em comparação a P3, também formado por um reticulante orgânico, pode ser um indício de que a reticulação do DVB com grupos vinil terminais prevaleceu em relação à reticulação com grupos Si-CH₃. Isto resulta em estrutura polimérica com menor densidade de reticulação e maiores perdas de grupos orgânicos. O precursor P3 provavelmente teve uma reticulação representativa também com os grupos Si-CH₃ gerando uma matriz polimérica pouco mais densamente reticulada que P2.

Todos os precursores apresentaram temperaturas nas quais a velocidade de degradação é máxima (T_{max}) na faixa de 400 a 600 °C, característica da transição orgânica-inorgânica do precursor em cerâmica, na qual ocorre a quebra de ligações Si-C e Si-H, além da degradação de grupos orgânicos (IASTRENSKI *et al.*, 2019a; SILVA *et al.*, 2020). Como os sistemas poliméricos são compostos por grupos orgânicos laterais, terminações e pontes com diferentes massas molares, mais de um evento é observado para cada sistema. Neste sentido, menores valores de T_{max} são

referentes a grupos de menor massa molar (grupos metil, etil e propil) e aqueles com maiores valores de T_{max} correspondem à degradação de grupos orgânicos mais volumosos como, por exemplo, fenil (HOURLIER *et al.*, 2017). A silicona fluida PMFV apresentou outros eventos anteriores a essa faixa de temperatura, entre 150 – 330 °C que podem ser atribuídos à liberação de siloxanos de baixa massa molecular, formados durante rearranjos inter e/ou intracadeias. Normalmente esses rearranjos ocorrem via ataque nucleofílico de átomos de oxigênio presentes na cadeia principal Si-O-Si em direção a átomos de silício eletrofílicos em outra região da rede polimérica, gerando siloxanos voláteis cíclicos e lineares (IASTRENSKI *et al.*, 2019).

Utilizando a temperatura referente à perda de 10% em massa (T_{90}) como referência (CANEVAROLO JR, S, 2006), foi possível verificar que processo de reticulação aumentou a estabilidade térmica do PMFV, uma vez que a degradação da silicona fluida PMFV iniciou em temperatura pronunciadamente inferior (187,1 °C) a de todos os precursores. Entre os precursores, P5 (517,2 °C) foi o mais estável termicamente, seguido de P3 (477,8 °C) e P2 (456,2 °C), sendo P1 (442,0 °C) e P4 (436,1 °C) os menos estáveis, como pode ser observado na Tabela 2.

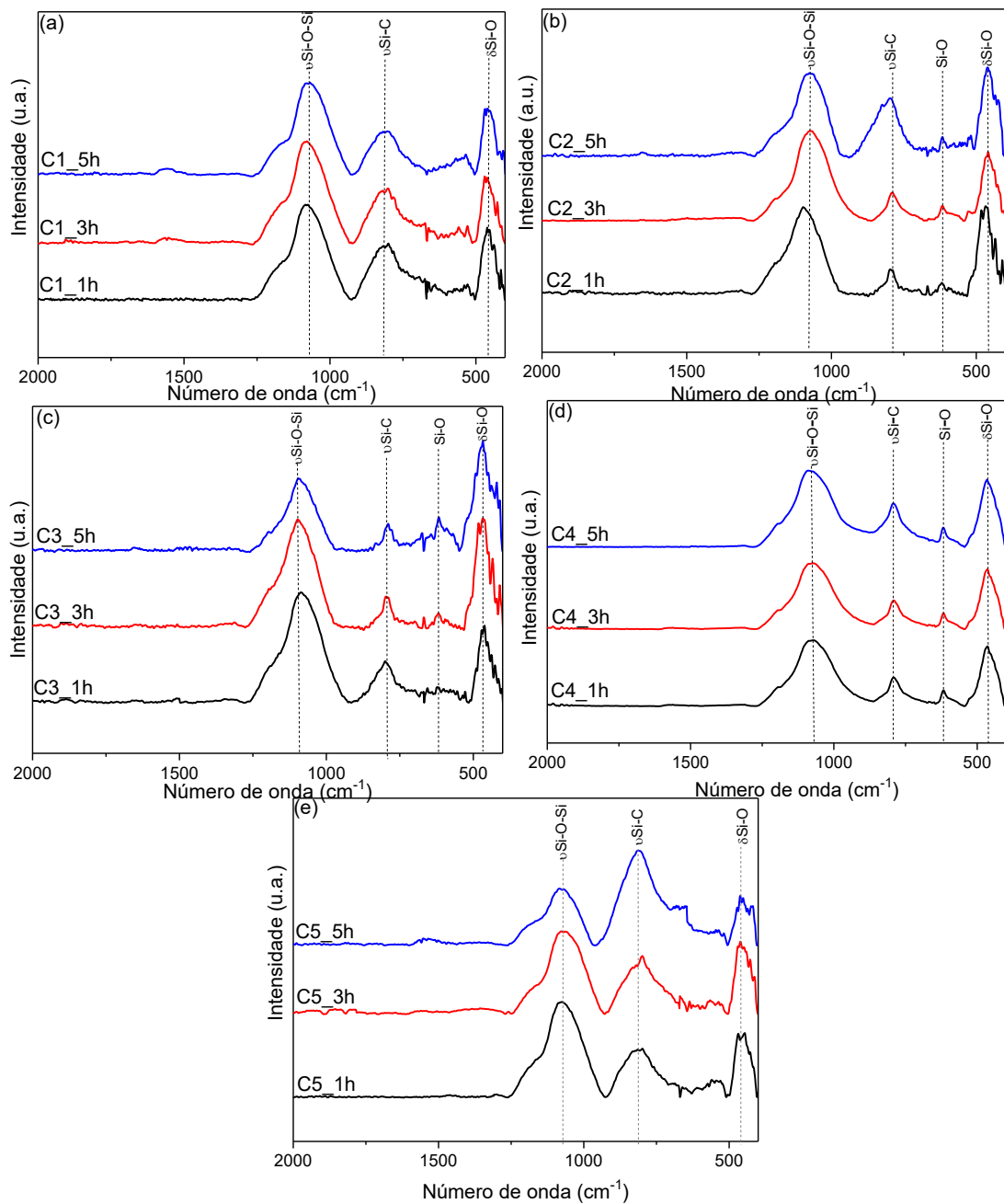
A alta estabilidade térmica observada para P5 também pode ser justificada devido à característica do reticulante D4Vi de formar uma rede polimérica tridimensional durante o processo de polimerização. Isto resulta em maior densidade de reticulação, associada a uma possível fração inorgânica superior desse sistema em comparação aos demais. De forma geral, com exceção do precursor P4, verificou-se que o processo de polimerização do PMFV com outros reticulantes acarretou maior estabilidade térmica da matriz polimérica.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

4.4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Para iniciar os estudos estruturais, os materiais cerâmicos foram caracterizados por FTIR-ATR e os espectros estão apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Espectros FTIR-ATR dos materiais cerâmicos C1 a C5, derivados de cada precursor polimérico, obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 h.



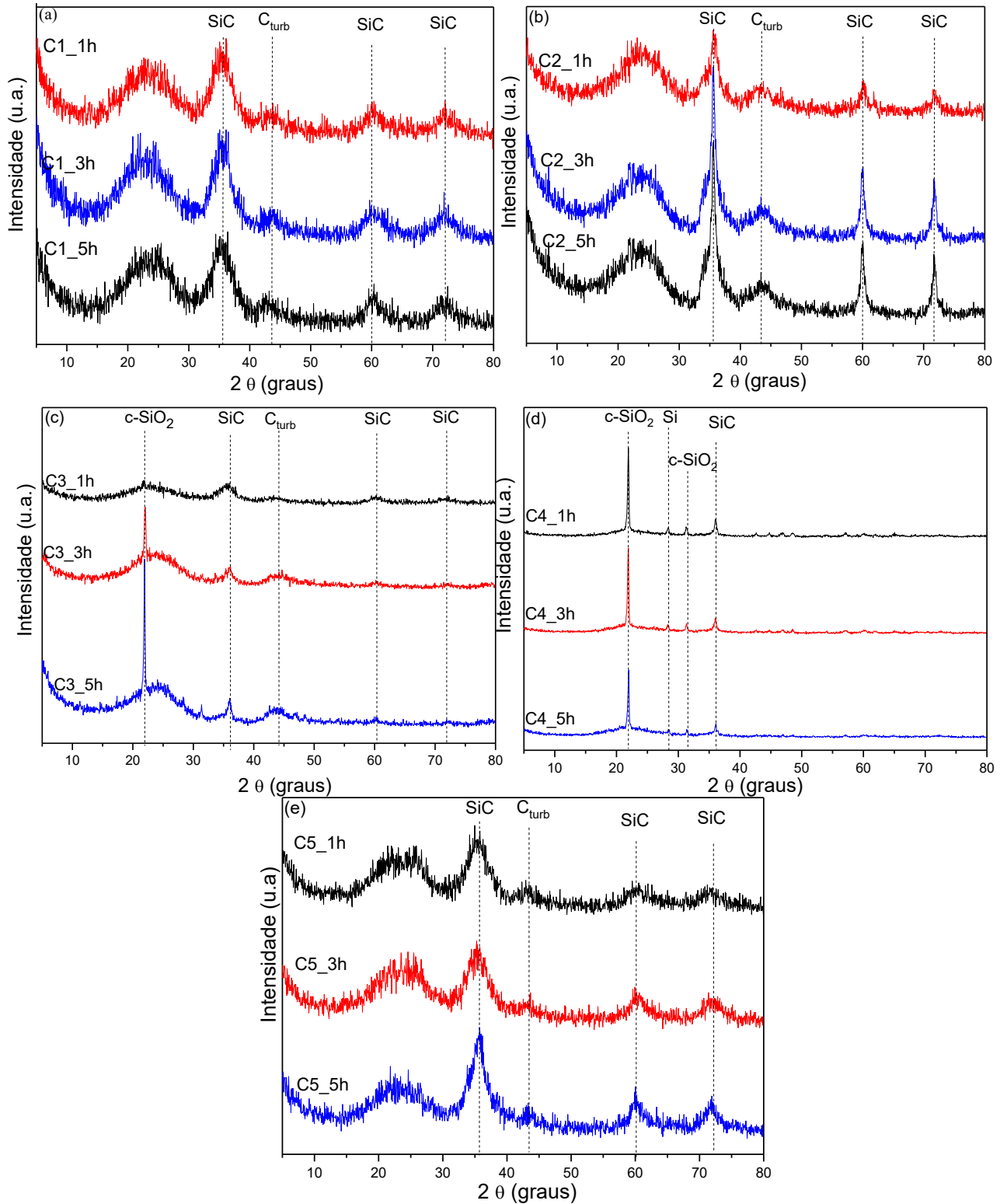
Fonte: Próprio Autor

Todos os materiais apresentaram perfis característicos da classe de materiais cerâmicos de SiOC, com apenas três bandas em aproximadamente 1080, 800 e 400 cm^{-1} , referentes aos $\nu\text{Si-O-Si}$, $\nu\text{Si-C}$ e $\delta\text{Si-O}$ (IASTRENSKI *et al.*, 2019; SEGATELLI *et al.*, 2021). Para C2, C3 e C4 também foi verificada uma banda referente à ligação Si-O ($\sim 620 \text{ cm}^{-1}$) característica de uma fase SiO_x mais organizada (ALEJANDRA MAZO *et al.*, 2021). A ausência de sinais referentes a grupos orgânicos nos espectros demonstra que o processo de mineralização dos precursores ocorreu efetivamente após o processo de pirólise em todos os tempos a 1500 °C para todos os sistemas. Além disso, notou-se para o sistema C5 uma expressiva diminuição de intensidade da banda de absorção referente ao $\nu\text{Si-O-Si}$ (1080 cm^{-1}) e um aumento da banda $\nu\text{Si-C}$ em função dos maiores tempos. O sistema C2 também demonstrou aumento evidente da banda $\nu\text{Si-C}$ e discreta diminuição da banda $\nu\text{Si-O-Si}$. Essas evidências são indícios de que o processo de carborredução foi favorecido nesses sistemas quando expostos a maiores tempos de tratamento térmico (SILVA *et al.*, 2020).

4.3.2 Difratomia de Raios X (DRX)

O desenvolvimento de fases nas matrizes cerâmicas obtidas a 1500 °C em diferentes tempos foi avaliado por difratometria de raios X, como exposto na Figura 21.

Figura 21 - Difratoogramas de raios X dos materiais cerâmicos C1 a C5, derivados de cada precursor polimérico, obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 h.



Fonte: Próprio Autor

Os difratogramas referentes aos sistemas C1 (a), C2 (b), C3 (c), C5 (e) revelaram halos referentes à frações amorfas, condizentes com a estrutura metaestável desta classe de materiais, e difrações atribuídas às fases cristalinas formadas após pirólise (PEÑA-ALONSO; SORARÙ; RAJ, 2006). Os halos centrados na região de 23° (2θ) referem-se aos sítios tetraédricos de silício (SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 e SiOC_3) distribuídos na matriz cerâmica, enquanto em 43° (2θ) correspondem ao carbono turbostrático (C_{turb}), indicando a presença de C residual proveniente da degradação incompleta dos grupos orgânicos dos precursores (IASTRENSKI *et al.*, 2019). As difrações em $35,5^\circ$, 60° e $71,7^\circ$ (2θ) referem-se aos respectivos planos cristalográficos (110), (200) e (211) da fase β -SiC formada pela reação de carborredução. Os materiais revelaram diferentes intensidades deste sinal entre si e menor diferença com relação aos tempos de tratamento térmico para alguns sistemas.

O sistema C3 também exibiu difração em 22° (2θ), referente ao plano (101) de sílica cristobalita (c-SiO₂) (PDF 01-082-1232), o qual se intensificou com o aumento do tempo a 1500°C . Por sua vez, o sistema C4 apresentou um perfil mais cristalino e diferente dos demais, com predominância de c-SiO₂ em 22° e $31,2^\circ$ (2θ), respectivamente atribuídos aos planos (101) e (200) (PDF 01-082-1232), além de Si (111) em $28,3^\circ$ (2θ) (PDF 01-075-0589) e difração em $35,5^\circ$ (2θ), esta última pertencente à SiC, como verificado anteriormente.

Para comparar a cristalinidade dos sistemas foram estimados os tamanhos médios de cristalito de SiC e c-SiO₂ para os sinais mais intensos de cada fase ($35,5^\circ$ e 22° respectivamente), usando a equação de Scherrer (11) (CULLITY, 1978-):

$$L\alpha = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (11)$$

Sendo $L\alpha$ atribuído ao tamanho médio do cristalito, λ o comprimento de onda da radiação em nanômetros (0,15406 nm), β a largura na metade da altura do sinal de difração em radianos, θ corresponde à metade do ângulo 2θ e K é uma constante que depende da morfologia da partícula e varia de 0,89 a 1,39 rad. No entanto, como os cristalitos obtidos neste estudo não possuem forma definida, utilizou-se $K=1$ que corresponde a um tamanho de volume médio aparente independente da morfologia específica (CULLITY, 1978).

Os resultados obtidos estão compilados na Tabela 3.

Tabela 3 – Tamanhos médios de cristalitos (L_{α}) de SiC e c-SiO₂, calculados pela equação de Scherrer (CULLITY, 1978), para os materiais cerâmicos C1 a C5, derivados de cada precursor polimérico, obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 h.

Sistema	Tempo de tratamento térmico (h)	L_{α} (nm)	
		SiC	c-SiO ₂
C1	1	2,1 ± 0,1	-
	3	2,6 ± 0,2	-
	5	2,3 ± 0,1	-
C2	1	4,4 ± 0,2	-
	3	6,4 ± 0,4	-
	5	6,7 ± 0,2	-
C3	1	3,0 ± 0,2	2,5 ± 0,1
	3	5,4 ± 0,7	30,9 ± 1,6
	5	11,3 ± 1,3	39,5 ± 2,4
C4	1	18,9 ± 1,2	33,0 ± 2,4
	3	17,0 ± 1,0	34,1 ± 1,9
	5	18,7 ± 1,4	34,7 ± 1,3
C5	1	2,3 ± 0,3	-
	3	2,4 ± 0,1	-
	5	2,9 ± 0,3	-

Como pode ser observado, os sistemas C1, C4 e C5 não apresentaram diferenças nos tamanhos de cristalitos em função dos tempos de tratamento térmico. Entretanto, o sistema C2 apresentou cristalitos SiC um pouco maiores após 3 horas em relação ao menor tempo, indicando que a exposição desse sistema a maiores tempos de tratamento térmico permitiu que a reação de carborredução ocorresse mais efetivamente.

O sistema C3 apresentou uma evolução gradativa nos tamanhos de cristalitos de SiC e SiO₂ em função do tempo a 1500 °C. Para a fase SiC, a carborredução pode ter sido favorecida, assim como no caso de C2. Entretanto, para a presença de c-SiO₂, e conseqüente crescimento desta fase cristalina, outro processo reacional pode estar ocorrendo. O reticulante orgânico utilizado (BPA-GD) possui em sua composição átomos de oxigênio que podem oxidar a matriz cerâmica, segundo a equação 12, formando fases SiO₂.



Além disso, segundo trabalhos da literatura (LEE *et al.*, 2012; NIU *et al.*, 2020), a exposição desses materiais a temperaturas superiores a 1150 °C por maiores tempos acelera o mecanismo de formação de SiO₂, justificando o aumento gradativo dessa fase no sistema C3 em função dos diferentes tempos.

O sistema C4 revelou os maiores cristalitos SiC e tamanhos expressivos de c-SiO₂, resultando em um perfil de cristalinidade diferente dos demais sistemas. Essa diferença indica que a cristalização desse sistema pode ter sido favorecida pela baixa densidade de reticulação do polímero precursor P4 (Figura 13). O baixo grau de reticulação pode ter permitido que durante o tratamento térmico tenham ocorrido quebras e recombinações de ligações com maior liberdade, possibilitando que a reorganização dos sítios tetraédricos tenha se iniciado em temperaturas inferiores à dos demais sistemas, gerando uma cristalização mais efetiva (CANDAU *et al.*, 2014; CHENAL *et al.*, 2007).

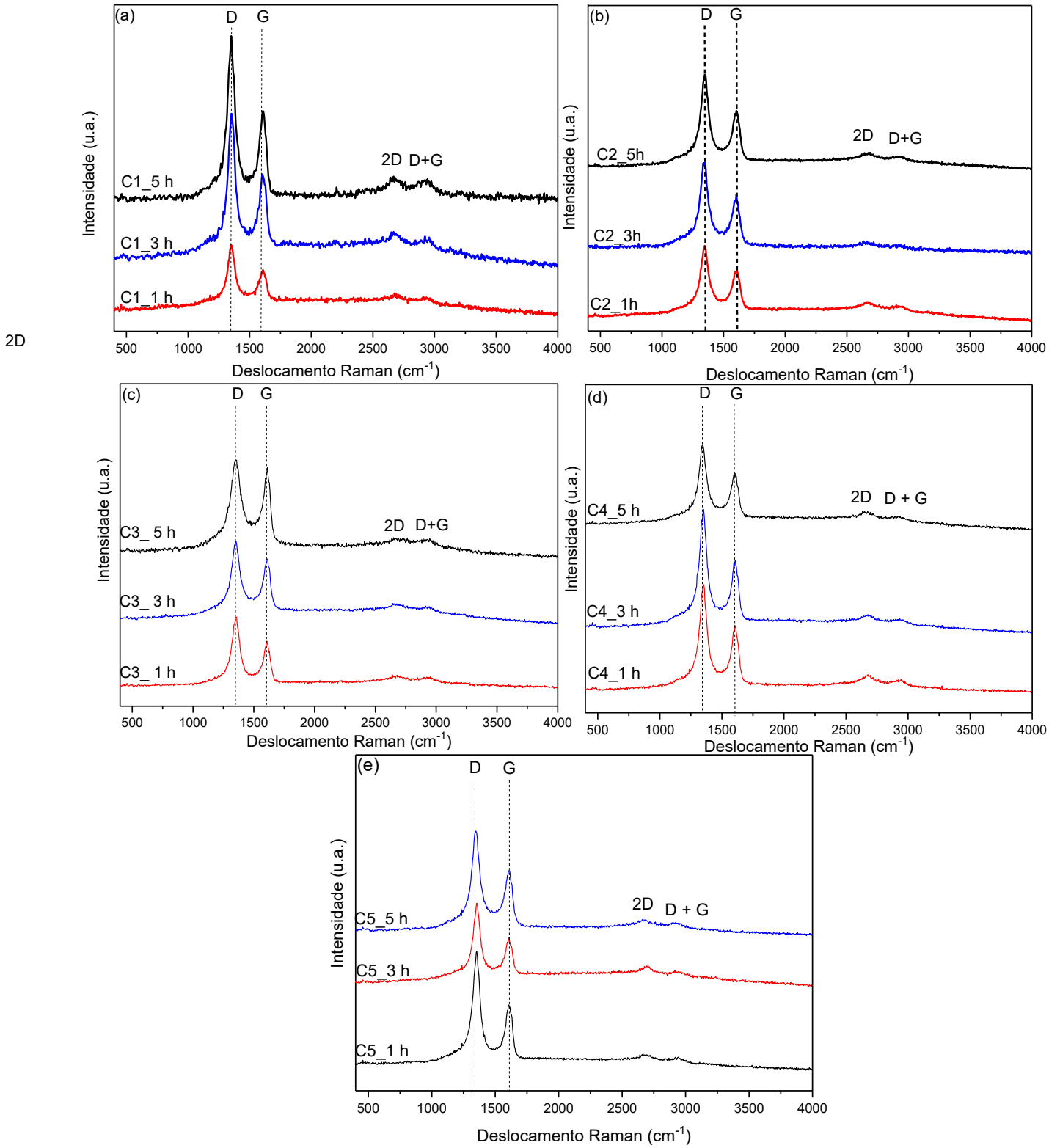
Concomitante a isso, o processo de cristalização a partir de 1200 °C pode ter ocorrido majoritariamente pelo processo de separação de fases ($2 \text{ SiOC}_{(s)} \rightarrow \text{SiC}_{(s)} + \text{SiO}_{2(s)} + \text{C}_{(s)}$) devido a possível baixa disponibilidade de fração orgânica do precursor (Crystallization maps for SiCO amorphous ceramics SAHA; RAJ, 2007b), intensificando a formação de sítios de SiO₂ que não foram consumidos pelo processo de carborredução como nos demais sistemas .

Além disso, os tamanhos de cristalitos (SiO₂ e SiC) não apresentaram variações em função dos tempos, confirmando que todo o processo de cristalização desse sistema necessitou de menor energia para ocorrer que os demais sistemas.

4.3.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A organização da fase de carbono dos materiais cerâmicos obtidos foi caracterizada por espectroscopia de espalhamento Raman e os espectros de todos os sistemas em função dos tempos de tratamento térmico estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Espectros Raman dos materiais cerâmicos C1 a C5, derivados de cada precursor polimérico, obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 h.



Fonte: Próprio Autor

Como pode ser observado na Figura 22, todos os materiais apresentaram bandas características de fases de carbono, sendo as mais intensas denominadas banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) e banda G ($\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$), e as menos intensas, 2D e D+G. A banda D está relacionada à presença de ligações $\text{Csp}^3\text{-Csp}^3$, indicando uma natureza desordenada desta fase C, com modo de simetria A_{1g} . A banda G, entretanto, é atribuída ao estiramento no plano de pares Csp^2 com simetria E_{2g} e aparece para todos os sítios de Csp^2 presentes no material, constituídos de estruturas cíclicas e/ou lineares (FERRARI; ROBERTSON, 2000). As bandas menos intensas são derivadas de primeira ordem das bandas D e G, sendo a primeira atribuída ao sobretom 2D e a segunda à combinação D+G (PAN *et al.*, 2014).

Todos os materiais cerâmicos apresentaram bandas D mais intensas que G, indicando que a fase de carbono livre possui natureza predominantemente desordenada. Tomando como base o comportamento das bandas mais intensas (D e G), a razão de intensidades entre elas pode indicar a organização da fase carbono dos materiais SiOC. Para maiores proporções de Csp^2 espera-se bandas G mais intensas e, conseqüentemente, menores valores de razão I_D/I_G , indicando maior organização desta fase em relação a valores maiores de I_D/I_G (DUAN *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2016).

Para aquisição dos parâmetros, os espectros foram submetidos ao ajuste matemático utilizando a função Lorentziana, com auxílio do software Origin 2017®, obtendo valores de $r^2 > 0,98$. Além disso foram determinados também o tamanho médio de domínio de carbono (L_a) de acordo com a equação Equação 13 (FERRARI; ROBERTSON, 2000; HU *et al.*, 2022).

$$\frac{ID}{IG} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (13)$$

Sendo ID e IG as intensidades das bandas D e G, respectivamente e $C(\lambda)$ a constante associada comprimento de onda (532 nm) utilizado, determinado pela relação $C(\lambda) = -C_0 + (\lambda)C_1$ na qual $C_0 = -12,6$; $C_1 = 0,033$ e (λ) o valor do comprimento de onda).

Os dados extraídos da relação entre a banda D e G estão listados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4 – Posição das bandas D e G, intensidades (I_D e I_G), razão das intensidades (I_D/I_G) extraídas dos espectros Raman, após deconvolução utilizando Lorentziana, tamanhos de domínios de carbono (L_α) dos materiais cerâmicos C1 a C5 obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 h.

	Material	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	I_D (cps)	I_G (cps)	I_D/I_G	L_α
C1	1 h	1350	1614	41	17	2,4	2,1
	3 h	1353	1609	37	20	1,8	2,7
	5 h	1351	1607	16	8	1,8	2,7
C2	1 h	1341	1608	39	15	2,5	2,0
	3 h	1345	1603	32	20	1,5	3,2
	5 h	1347	1604	42	26	1,6	3,1
C3	1 h	1352	1608	28	18	1,6	3,1
	3 h	1351	1608	30	22	1,4	3,6
	5 h	1352	1610	37	30	1,2	4,1
C4	1 h	1350	1606	38	23	1,7	2,9
	3 h	1349	1607	46	26	1,7	2,9
	5 h	1345	1603	28	17	1,6	3,1
C5	1 h	1352	1609	43	24	1,8	2,8
	3 h	1354	1607	29	15	1,9	2,6
	5 h	1346	1614	36	17	2,1	2,4

De acordo com a Tabela 4, os valores de I_D/I_G diminuíram e os valores de L_α aumentaram para os sistemas C1, C2 e C3, com o aumento do tempo de tratamento térmico. Esta diminuição pode estar associada ao fato de que, diante dos maiores tempos de exposição em altas temperaturas, a fração de C desordenado (composta principalmente por Csp^3) passa a se organizar em Csp^2 , gerando uma diminuição na intensidade da banda D, juntamente com aumento na intensidade da banda G. Como consequência, são obtidos menores valores de I_D/I_G (GANGADHAR *et al.*, 2020).

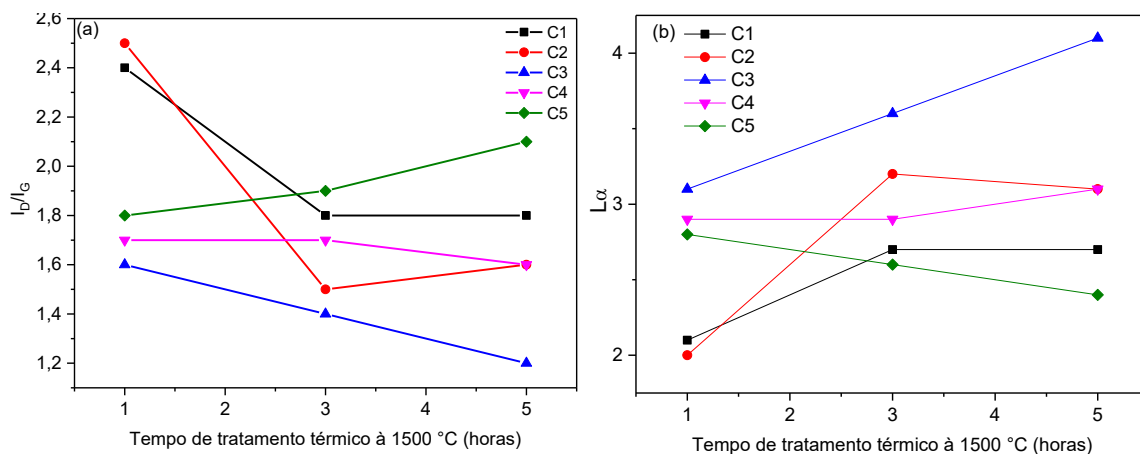
O aumento sutil dessa razão para o sistema C5 pode estar associado à sua composição, uma vez que o precursor desse sistema possui uma fração menor de grupos orgânicos, devido ao reticulante D_4Vi , responsáveis pela formação do C

residual durante a pirólise. Essa diferença pode ter contribuído para que o sistema C5 alcançasse o nível de organização da fase C dos demais sistemas (C1, C2 e C3) em tempos mais curtos e a exposição à temperatura por mais tempo passou a gerar defeitos na fase de C residual, resultando em aumento no sinal da banda D e, conseqüentemente, no valor de I_D/I_G .

Por fim, o sistema C4 não apresentou variação relevante da razão I_D/I_G e de L_α em função dos tempos de tratamento térmico, demonstrando que a exposição por maior tempo ao tratamento térmico não teve influência na organização da fase de C para esse sistema.

Para uma melhor visualização da tendência de I_D/I_G e L_α , foram construídas relações gráficas desses parâmetros em função dos diferentes tempos de tratamento térmico e podem ser observadas na Figura 23.

Figura 23 – Relação dos valores de I_D/I_G (a) e L_α (b) em função dos diferentes tempos de tratamento térmico.



A maioria dos materiais cerâmicos (C1, C2 e C3) apresentaram uma diminuição de I_D/I_G e um aumento de L_α mais expressivos para os materiais que foram produzidos com 3 horas de tempo de tratamento térmico, como pode ser observado na Figura 23 (a) e (b). Essa tendência demonstra que o processo de organização da fase de carbono ocorreu mais efetivamente durante as primeiras 3 horas de tratamento térmico à 1500 °C, com pouca variação nessa organização durante as demais horas de tratamento.

Diante desses resultados e da evolução das demais características dos materiais cerâmicos de SiOC produzidos, os materiais produzidos com 3 horas de tratamento foram selecionados para estudos acerca da organização da sua fase de

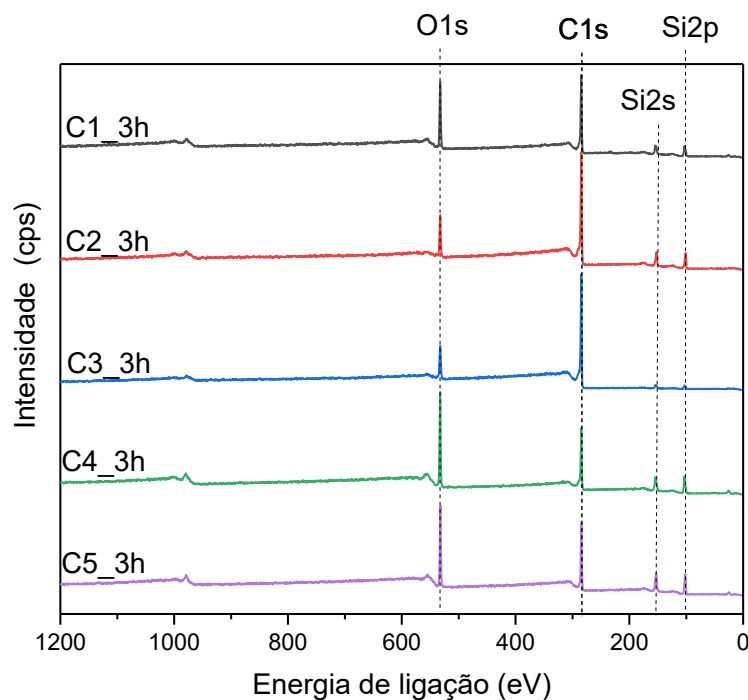
carbono por XPS e para a posterior avaliação dos mesmos como potenciais materiais eletródicos na produção de sensores voltamétricos.

4.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Para contribuir com os estudos mais aprofundados dos sistemas obtidos com 3 horas de tratamento térmico, por apresentarem desempenho eletroanalítico superior aos demais, os mesmos foram caracterizados por XPS para uma avaliação composicional de cada sistema e ainda uma compreensão maior da organização da fase de C_{livre} .

Os espectros de XPS estão ilustrados na Figura 24.

Figura 24 – Espectros de XPS dos cinco sistemas cerâmicos de SiOC (C1, C2, C3, C4 e C5) produzidos a 1500 °C durante 3 horas.



Fonte: Próprio Autor

Como pode ser observado nos espectros, todos os sistemas apresentaram picos referentes a ligações baseadas em O (O1s), C (C1s) e Si (Si2s e Si2p). Levando em consideração a proporção dos sinais foi determinada a razão atômica de cada elemento, a partir da equação 14 (SOBOL; CHASTAIN, 1992) a seguir:

$$Cx = \frac{nx}{\sum ni} = \frac{Ix/Sx}{\sum Ii/Si} \quad (14)$$

Na qual Cx é a porcentagem atômica de cada elemento, I é a integral de cada sinal do espectro, S é o fator de sensibilidade tabelado para cada elemento (SOBOL; CHASTAIN, 1992). Os valores obtidos para todos os sistemas cerâmicos estão organizados na Tabela 5.

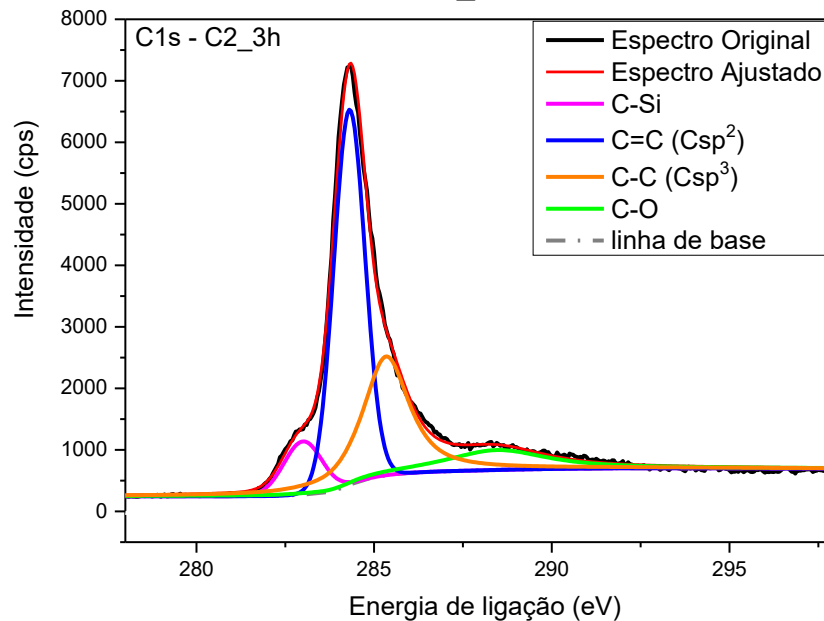
Tabela 5 - Porcentagem atômica (%) de Si, C e O, dos materiais cerâmicos C1, C2, C3, C4 e C5 produzidos a 1500 °C durante 3 horas.

Material	% Atômica		
	C (C1s)	O (O1s)	Si (Si2p)
C1	52,87	22,92	24,21
C2	54,04	10,88	35,07
C3	64,59	12,15	23,26
C4	25,47	17,28	57,25
C5	28,01	15,24	56,75

Como pode ser observado na Tabela 5, os sistemas cerâmicos obtidos a 3 horas apresentaram proporções distintas de C, O e Si. Os sistemas que foram produzidos a partir de reticulantes orgânicos exibiram proporção superior de C quando comparados aos sistemas produzidos com reticulantes inorgânicos, que por sua vez apresentaram maiores proporções de Si e O.

O sinal referente a C1s foi deconvoluído para melhor compreensão da organização da fase de C residual (CHEN; WANG; FANG, 2020; SOBOL; CHASTAIN, 1992). A Figura 25 exemplifica a deconvolução do sinal C1s para o material C2_3h e as demais deconvoluções estão apresentadas no Apêndice H.

Figura 25 – Deconvolução do sinal C1s presente no espectro de XPS do material C2_3h.



Fonte: Próprio Autor

Como pode ser observado na Figura 25 e no Apêndice H, foram identificados sinais referentes às ligações C-Si, C=C, C-C e C-O para a maioria dos materiais cerâmicos produzidos a 3 horas. As proporções referentes a cada ligação em função de cada material cerâmico estão compiladas na Tabela 6.

Tabela 6 – Proporções de cada ligação Csp^3 , Csp^2 , C-O e C-Si presente no sinal C1s do XPS para os materiais cerâmicos obtidos a 1500 °C durante 3 horas.

Material	Porcentagem (%)				C total
	Csp^3	Csp^2	C-O	C-Si	
C1_3h	29,65	18,92	2,83	1,48	52,87
C2_3h	15,09	31,47	4,11	3,37	54,04
C3_3h	17,64	32,29	11,87	2,79	64,59
C4_3h	8,60	12,25	2,14	2,48	25,47
C5_3h	12,80	13,78	0,00	1,44	28,01

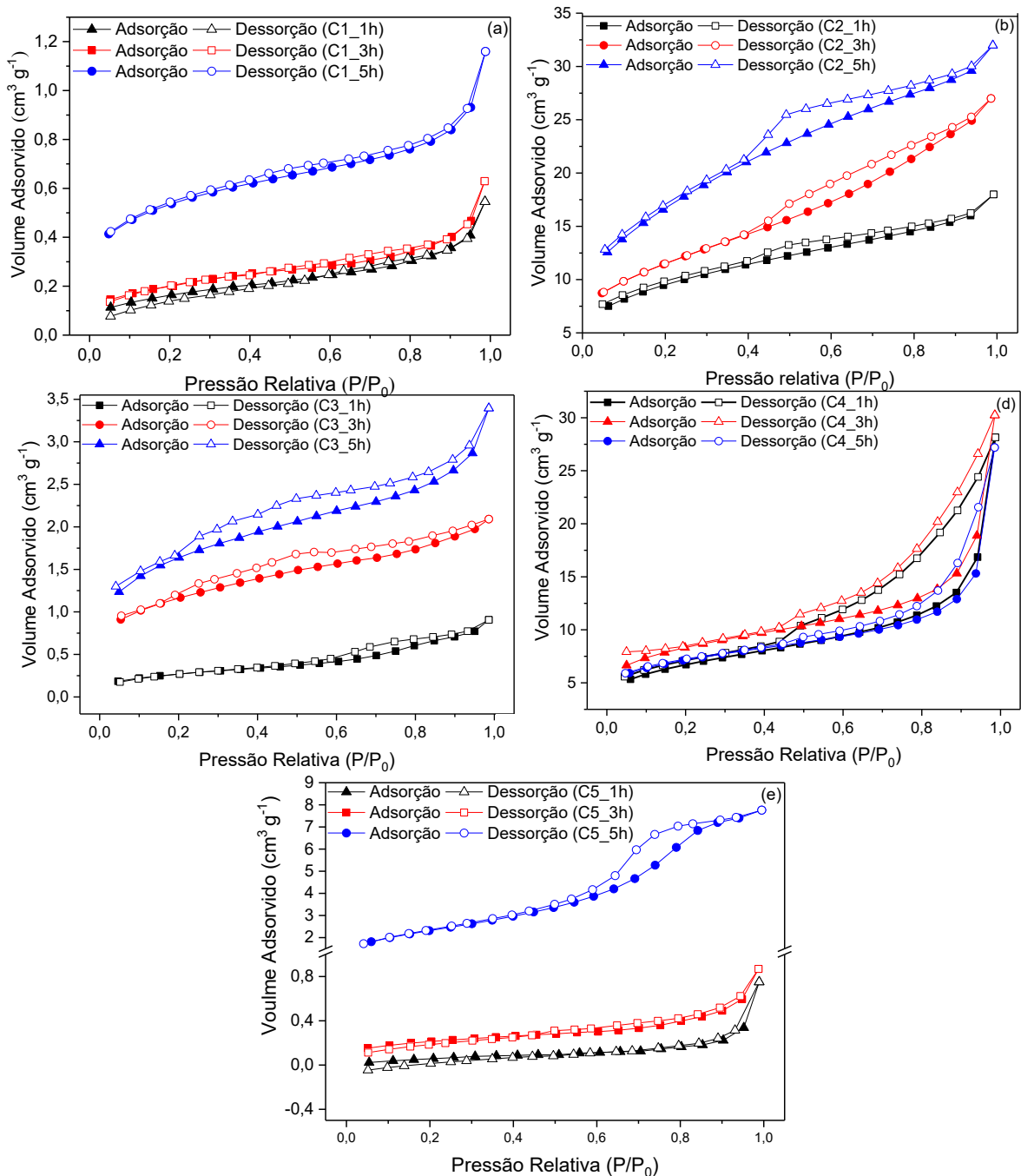
Os dados apresentados na Tabela 6 evidenciam que os sistemas precursores produzidos a partir dos reticulantes orgânicos (C2 e C3) apresentam uma proporção

de fase condutora de Csp^2 superior ao sistema puro (C1) e aos produzidos com reticulantes inorgânicos (C4 e C5). Essa evidência corroborou com a maior organização da fase de carbono dos materiais C2 e C3 frente aos demais, demonstrado no estudo dos espectros Raman, confirmando que a escolha de reticulantes orgânicos realmente intensificou a formação de Csp^2 nos materiais cerâmicos finais.

4.3.5 Fisiossorção de nitrogênio a 77K

A porosidade dos materiais cerâmicos foi avaliada por análise de fisiossorção de N_2 . Na Figura 26 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e os valores de áreas específicas obtidas estão listados na Tabela 7.

Figura 26 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais cerâmicos C1 a C5, derivados de cada sistema polimérico, obtidos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 h.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 7 - Valores de área específica de micro (AS_{Micro}) e mesoporosidade (AS_{Meso}), obtidas pelo método V-t (THOMMES *et al.*, 2015), e área específica absoluta ($AS_{absoluta}$), obtida pelo método B.E.T. (THOMMES *et al.*, 2015), para os materiais cerâmicos C1 a C5 obtidos a 1500 °C durante 1, 3, 5 h.

Sistema	Tempo a 1500 °C (horas)	AS_{Micro}^* (m ² g ⁻¹)	AS_{Meso}^* (m ² g ⁻¹)	$AS_{absoluta}^{**}$ (m ² g ⁻¹)
C1	1	0,50	1,54	2,04
	3	0,59	1,74	2,32
	5	2,53	2,56	5,11
C2	1	38,61	55,29	93,90
	3	40,33	153,06	193,38
	5	49,06	150,06	199,11
C3	1	1,04	3,78	4,82
	3	7,28	10,71	17,99
	5	7,24	12,51	19,75
C4	1	21,99	38,40	60,39
	3	41,20	44,64	85,84
	5	62,76	62,76	125,41
C5	1	0,52	1,40	1,91
	3	0,09	0,76	0,86
	5	0,59	20,45	21,05

*Obtidas pelo cálculo do método V-t (THOMMES *et al.*, 2015)

**Obtida pelo método B.E.T. (THOMMES *et al.*, 2015)

De maneira geral, os maiores tempos aumentaram o volume de gás adsorvido, remetendo à maiores porosidades nos materiais, em escalas diferentes para cada sistema. As isotermas do sistema C1 (Figura 26a) apresentaram perfis semelhantes e podem ser classificadas segundo a IUPAC como tipo III, característico de materiais pouco porosos e com interações adsorvente/adsorvato fracas (THOMMES *et al.*, 2015). Esta evidência foi confirmada pelos baixos valores de áreas específicas apresentados na Tabela 7.

Por outro lado, o sistema C2 (Figura 26b) apresentou isotermas do tipo IV(a) e histerese H2(b), típicas de materiais que apresentam microporosidade. O perfil de histerese, em comparação à histerese H2(a), indica que os poros podem estar

parcialmente preenchidos (THOMMES *et al.*, 2015). A presença de microporosidade nesses materiais pode ser confirmada pelos valores apresentados na Tabela 5, uma vez que a área específica de microporosidade é consideravelmente alta. O gráfico de distribuição de poros (Apêndice A) também demonstra a presença de microporos (poros menores que 2 nm) em todos os materiais cerâmicos obtidos a partir do sistema polimérico P2. Além disso, a tendência das curvas de distribuição mostra que os materiais com maiores tempos de isoterma (C2_3h e C2_5h) apresentaram poros mais polidispersos em comparação ao material C2_1h, indicando que o tratamento térmico por maiores tempos favoreceu a mesoporosidade desse sistema.

O ganho de porosidade do sistema C2 em comparação aos demais pode estar relacionado à maior fração orgânica no precursor devido ao uso de um reticulante orgânico em sua produção (Figura 11). O indício de uma maior fração orgânica em C2 também foi evidenciado na curva TGA (Figura 19). Assim, o excesso de carbono durante o processo de pirólise pode intensificar a reação de carborredução a partir de 1200 °C, liberando uma quantidade maior de CO_(g) durante a formação final da matriz cerâmica, favorecendo a porosidade interpartícula (PAN *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2020). Outro fator que pode ter contribuído para a porosidade elevada desse sistema é a predominância de anéis aromáticos no polímero precursor. A degradação incompleta dos anéis aromáticos do reticulante DVB durante o processo de pirólise pode ter gerado espaços vazios e favorecido a formação de poros e, conseqüentemente, a área específica.

Os materiais cerâmicos do sistema C3 (Figura 24c) por sua vez, também apresentaram isotermas do tipo III porém com histereses tipo H3. Este tipo de histerese é dado por poros condensados ou mais preenchidos que os poros do tipo H2(b). Esses fatos podem justificar os menores valores de área específica (Tabela 5) para os materiais desse sistema, uma vez que esperava-se um favorecimento de porosidade do mesmo devido ao uso de um reticulante orgânico, como ocorrido para o sistema C2. Entretanto, o excesso de fração orgânica pode ter gerado também uma elevada fração de C_{livre} e preenchido esses poros, como constatado no estudo de Silva *et al.*, 2020. Neste estudo, a adição de elevada proporção (10% em massa) de *carbon black* como carga reativa no precursor resultou em diminuição representativa de área específica da matriz SiOC em comparação aos valores de área da mesma matriz cerâmica pura e com menores proporções de carga.

Para sistemas formados apenas com polissiloxanos como reticulantes usualmente não são esperados aumentos consideráveis de porosidade (DUAN; MA, 2012; SWAIN; SADUAL; BEHERA, 2021), uma vez que matrizes de SiOC sem uma fase de carbono adicional não possuem um fator que favoreça a porosidade dos mesmos. Como é o caso do sistema C5, que mesmo apresentando perfil de isoterma do tipo IV com Histerese H2(b) e características de materiais com microporosidade (Figura 26e), não apresentou valores expressivos de área específica, como pode ser visto na Tabela 7. Entretanto, o sistema C4, mesmo com perfil de isoterma do tipo III e histerese H3, semelhante ao sistema C3, apresentou valores expressivos de área específica (Tabela 7), que aumentaram com o aumento do tempo. Esse resultado pode ser justificado pelo uso do polissiloxano PDMS como reticulante durante a síntese do polímero precursor desse sistema, pois o mesmo é relatado como agente formador de poros em trabalhos na literatura (DONG *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2015). Neste caso, a degradação do PDMS durante os tratamentos térmicos em altas temperaturas ocorre com formação de "espaços" na matriz cerâmica, aumentando relativamente a porosidade dos materiais.

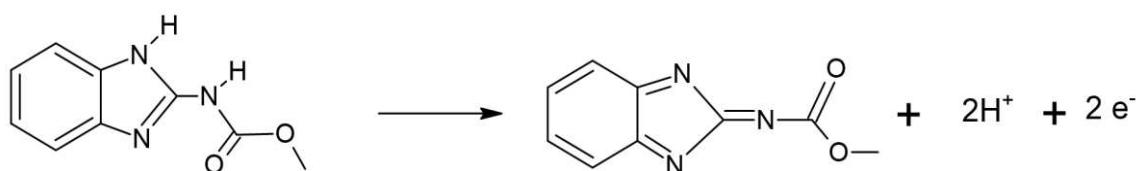
Assim, comparando os fenômenos distintos que favoreceram aumento expressivo da porosidade (C2 e C4), os valores obtidos para C2 após os diferentes tempos de tratamento térmico ainda foram superiores aos obtidos para C4. Isto demonstrou que a produção de um polímero precursor híbrido orgânico-inorgânico pode ser uma escolha favorável também para a produção de materiais cerâmicos porosos baseados no sistema ternário Si-O-C.

5.4 ESTUDOS ELETROANALÍTICOS

5.4.1 Características eletroanalíticas do carbendazim

A molécula selecionada para os estudos eletroanalíticos foi o fungicida carbendazim, que segundo a literatura (PERIYASAMY *et al.*, 2019) possui o processo de oxidação envolvendo 2 elétrons e 2 prótons e seu esquema representativo pode ser observado na Figura 27.

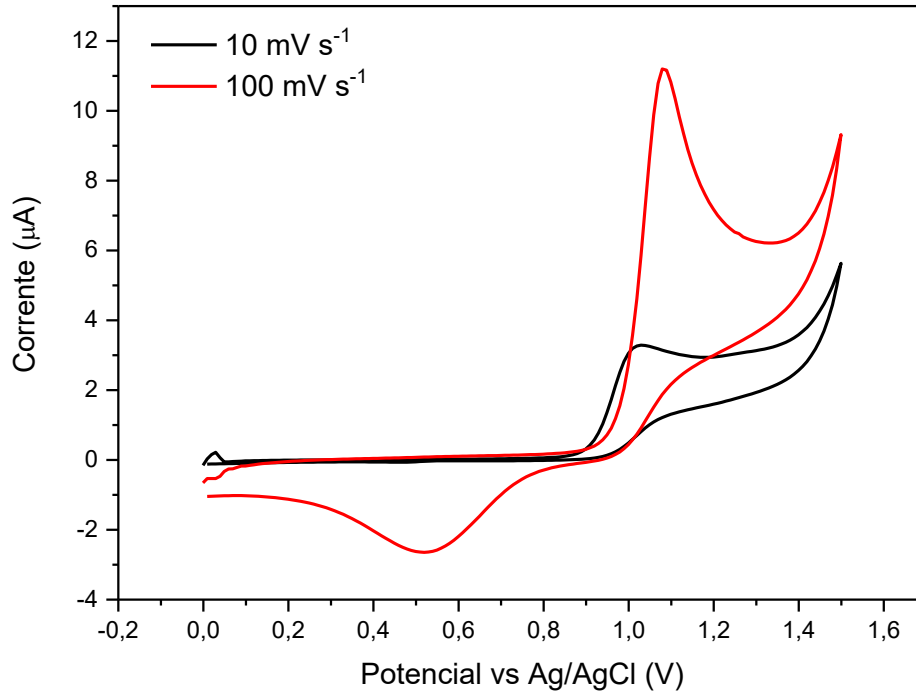
Figura 27 - Mecanismo de oxidação eletroquímica do carbendazim (PERIYASAMY *et al.*, 2019).



Fonte: Próprio Autor

Segundo o mecanismo proposto, seu perfil voltamétrico é classificado como irreversível, com um sinal de oxidação próximo a 1,1 V de potencial. Entretanto, alguns trabalhos na literatura relatam que em altas velocidades de varredura esse processo pode ser classificado como quasireversível (HERNANDEZ *et al.*, 1996; RIBEIRO *et al.*, 2011; TEADOUM *et al.*, 2016), apresentando um sinal referente ao processo de redução da molécula próximo a 0,5 V. A Figura 28 exibe os diferentes perfis voltamétricos do carbendazim em baixa e alta velocidade, medido com um eletrodo de pasta confeccionado com material cerâmico C2_3h e Nujol (80:20 m/m cerâmica:Nujol). Em alta velocidade (100 mV s^{-1}) é visível a presença do sinal correspondente à redução do carbendazim, além do aumento do sinal de oxidação quando comparado com a menor velocidade de varredura (10 mV s^{-1}).

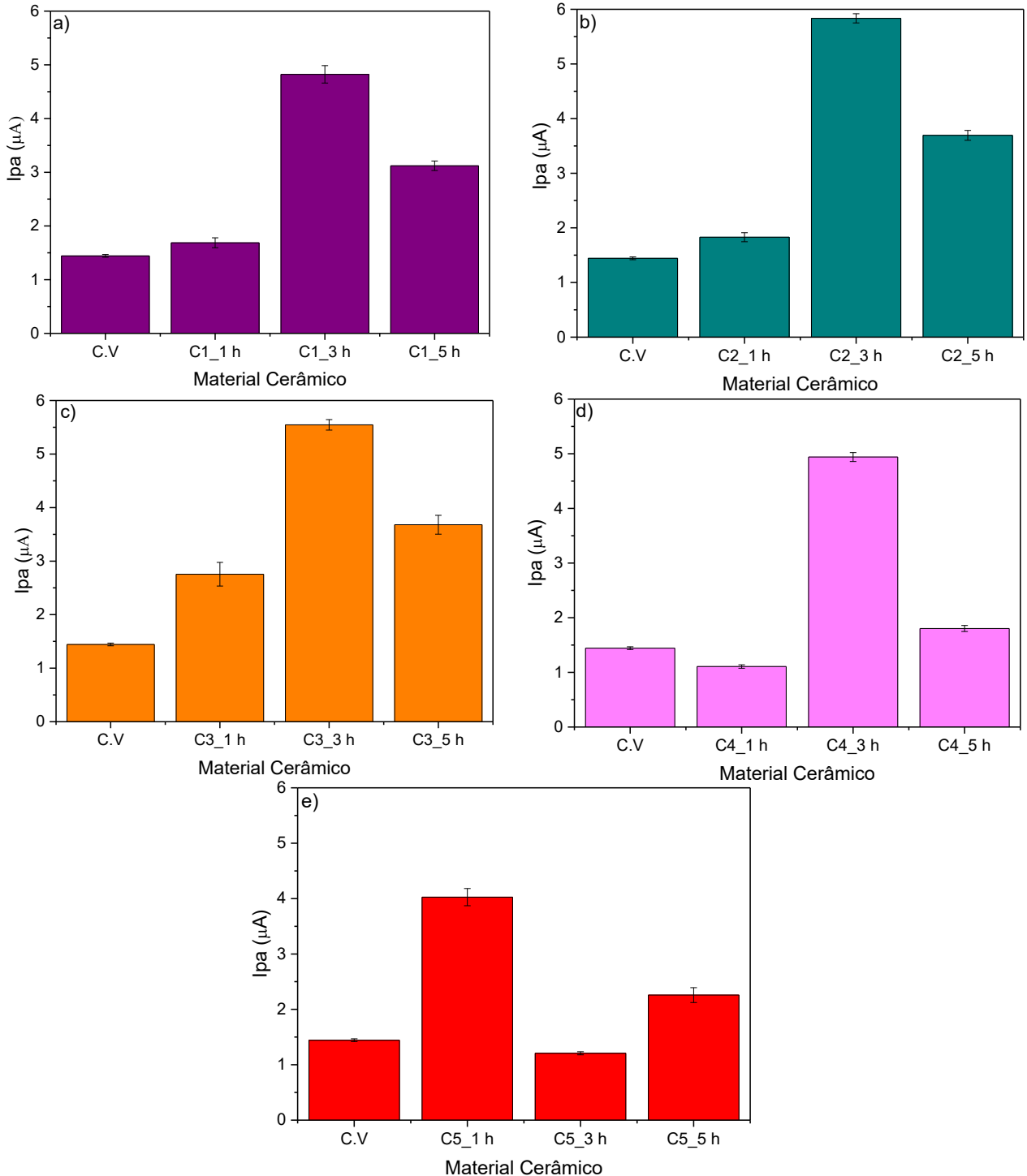
Figura 28 - Perfis voltamétricos da molécula de carbendazim ($150 \mu\text{mol L}^{-1}$) em diferentes velocidades de varredura, tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.



5.4.2 Aspectos iniciais da aplicabilidade dos materiais cerâmicos como sensores

Para avaliar a aplicabilidade dos materiais cerâmicos SiOC como sensores eletroanalíticos foram produzidos eletrodos de pasta de todos os materiais cerâmicos e realizadas medidas de voltametria cíclica em condição pré-definida ($150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de analito em tampão acetato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4; velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}). Como critério de comparação de desempenho eletroquímico foram realizadas, nas mesmas condições, medidas com um eletrodo de carbono vítreo (CV). Os valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) foram escolhidos para a avaliação, por se tratar do sinal de maior intensidade e presente em todos os sistemas cerâmicos. Esses valores foram organizados em gráficos de barras em função dos sistemas (Figura 29). Todos os voltamogramas cíclicos e a tabela contendo os valores de I_{pa} e potencial de pico anódico (E_{pa}) estão apresentados no Apêndice B.

Figura 29 - Gráficos de barra contendo os valores de correntes de pico anódico (i_{pa}) obtidos para o sinal de oxidação de $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim, organizados em função de cada sistema cerâmico e comparados com o eletrodo de carbono vítreo (CV): (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4 e (e) C5.



Fonte: Próprio Autor

De maneira geral, diante das projeções gráficas demonstradas na Figura 29 é possível notar que os maiores tempos de tratamento térmico (3 e 5 horas) favoreceram

o desempenho dos materiais cerâmicos como materiais eletródicos. Este resultado pode estar associado à caracterização destes materiais, a qual demonstrou que a exposição destes a maiores tempos de tratamento térmico favoreceu a formação da fase semicondutora de SiC, o processo de grafitação da fase C_{livre} em C_{sp^2} e gerou maior porosidade nos materiais, mais evidente para os sistemas C2 e C3. A formação de fases eletroativas juntamente com aumento de porosidade contribuiu para o desempenho satisfatório das cerâmicas SiOC como materiais eletródicos para detecção de carbendazim por voltametria cíclica.

Além disso, foi possível observar que os sistemas também apresentaram desempenhos distintos. Neste caso, outros estudos foram realizados para estabelecer melhores critérios de comparação entre eles. Esses estudos posteriores foram realizados apenas para os materiais obtidos a 1500 °C por 3 horas, por apresentarem em média os maiores valores de I_{pa} .

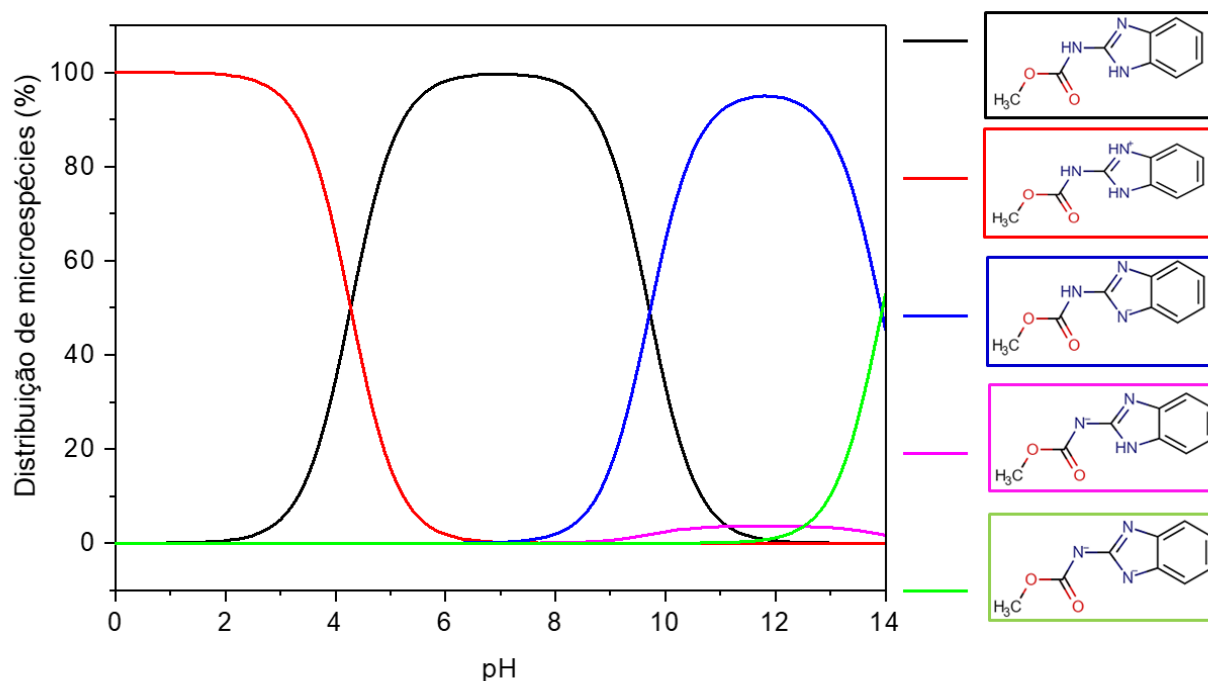
Assim, primeiramente foi selecionada a melhor condição de pH, medindo soluções de tampão Britton-Robinson (BR) 0,1 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8). Em seguida, fixando o pH que resultou em melhor desempenho (pH 4) foi investigada a influência de diferentes eletrólitos (KCl, fosfato de sódio, acetato de sódio, tampão BR e tris-HCl) e, posteriormente, concentração de eletrólito (0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 0,8 mol L⁻¹). Assim, os parâmetros que forneceram maiores correntes anódicas foram selecionados. Todos os parâmetros avaliados em função dos valores de I_{pa} obtidos podem ser observados no Apêndice C. Diante das variáveis e valores previamente investigados, as melhores condições foram tampão acetato de sódio, concentração de 0,1 mol L⁻¹ e pH 4. Nas melhores condições foram determinados valores de área eletroativa (A_e), coeficiente de difusão (D_0), coeficiente de transferência de carga (α) e constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s) para todos os sistemas obtidos a 1500 °C durante 3 horas.

5.4.3 Efeito do pH na eletrooxidação do carbendazim

O pH do eletrólito suporte pode influenciar na magnitude da corrente e no potencial de eletrooxidação do analito. Como citado anteriormente, o comportamento do carbendazim foi avaliado em diferentes valores de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8) para os sensores produzidos com os materiais obtidos com 3 horas de tratamento térmico.

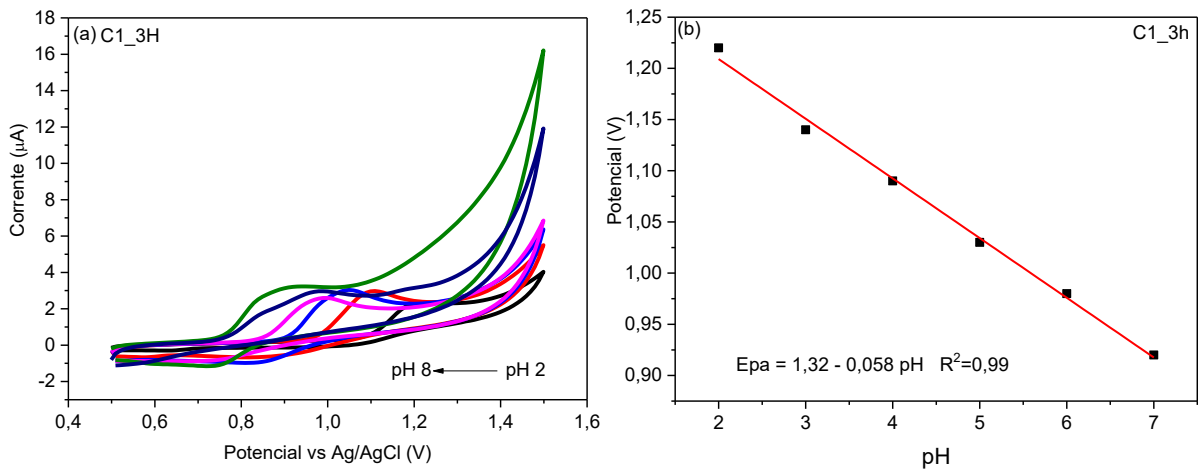
O diagrama de especiação química do carbendazim em função do pH pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 – Diagrama de especiação química da molécula carbendazim em função do pH (CHEMICALIZE 2023).



Como pode ser visto no diagrama, na faixa de pH estudada (2 a 8) a molécula de carbendazim se desprotona conforme aumento dos valores de pH. Esse processo faz com que os potenciais de oxidação se desloquem para menores valores, como pode ser observado na Figura 30 (a) para o sensor C1_3h e para os demais materiais no Apêndice D. A Figura 30 (b) demonstra que esse deslocamento ocorre linearmente e é representado pela equação $E_{pa} = 1,32 - 0,058 \text{ pH}$, indicando uma dependência protônica na eletrooxidação do carbendazim seguindo um comportamento Nerstiniano, no qual a perda de elétrons é acompanhada pela perda de prótons (HUDARI *et al.*, 2013; LOURENCAO *et al.*, 2016; WADDELL *et al.*, 2017)

Figura 26 - Voltamogramas de carbendazim ($150 \mu\text{mol L}^{-1}$) nos diferentes valores de pH, tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (a) e relação linear da dependência do potencial e pH (b).



Os coeficientes angulares das relações lineares obtidas para todos os sensores estudados foram próximos a $0,06 \text{ V pH}^{-1}$. Esse valor, segundo a literatura e Equação 15 (BARD, A. J.; FAULKER, 2000; LEVENT; YARDIM; ŞENTÜRK, 2014; PACHECO *et al.*, 2013) indica uma dependência protônica proporcional de número de elétrons e número de prótons ($ne^- = nH^+$), o que condiz com a reação de eletrooxidação apresentada na Figura 27.

$$E = E^\circ + 2,303 \frac{mRT}{nF} \text{ pH} \quad (15)$$

Sendo E e E° o potencial e potencial padrão da reação, respectivamente, R a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura ambiente em Kelvin ($298,15 \text{ K}$), m e n os respectivos números de prótons e elétrons envolvidos na reação de oxidação.

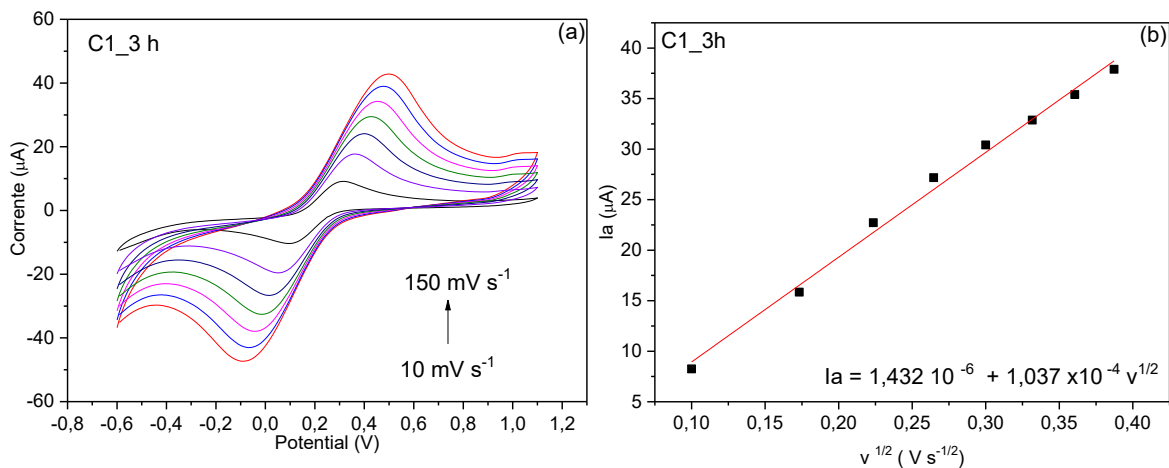
Por sua vez, se considerarmos o ganho de I_{pa} com relação aos valores de pH, como pode ser observado no Apêndice C, os meios mais ácidos (pH 2, 3 e 4) favoreceram o ganho de I_{pa} , sendo o maior ganho de corrente na condição de pH 4. De acordo com o diagrama de especiação, nestes valores de pH a molécula de carbendazim se encontra protonada, o que indica que a carga positiva pode ter gerado uma interação do analito com a superfície dos eletrodos, favorecendo a resposta eletroanalítica.

5.4.4 Determinação da área eletroativa (A_e), coeficiente de difusão D_0 e parâmetros cinéticos

5.4.4.1 Área eletroativa (A_e)

Para a determinação dos valores de A_e foram realizadas medidas voltamétricas em diferentes velocidades de varredura (10, 30, 50, 70, 90, 110, 130 e 150 mV s^{-1}), com o par redox ferrocianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), em triplicata, para todos os materiais obtidos a 3 horas. Posteriormente construiu-se um gráfico da corrente de pico anódico (I_p) em função da raiz quadrada da velocidade ($v^{1/2}$). A Figura 31 ilustra os voltamogramas e uma das relações lineares empregando C1_3 h como material eletrodico. Para os demais materiais estes gráficos podem ser observados no Apêndice E.

Figura 31 – Comportamento voltamétrico do ferricianeto de potássio pelo sensor C1_3h em função de diferentes velocidades de varredura (a) e relação linear entre os valores de corrente (I_p) vs raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Próprio Autor

O coeficiente angular da equação da reta, referente aos valores de corrente de pico anódico, foi associado à equação de Randles Sevcik (SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., & CROUCH, 2005-), apresentada na Equação 16.

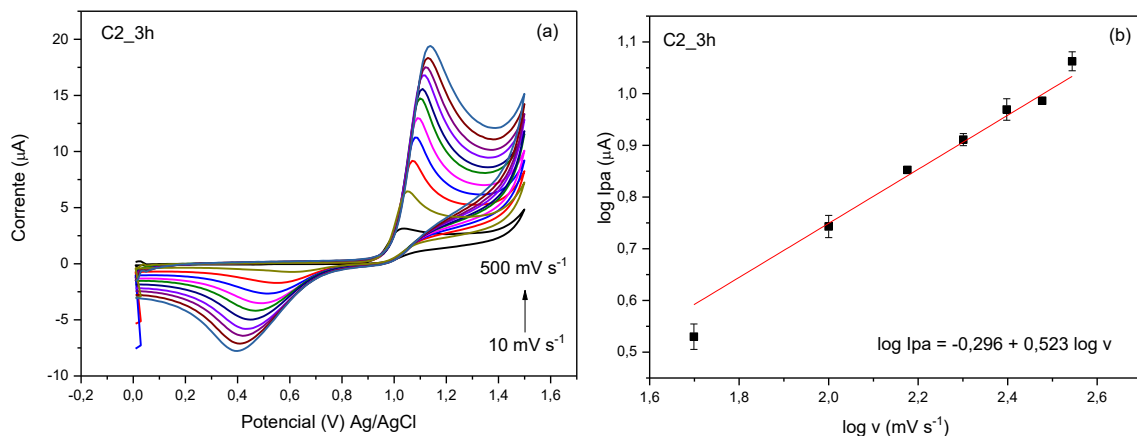
$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A_e C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (16)$$

Sendo A_e a área eletroativa do eletrodo (cm^2), n o número de elétrons envolvidos na reação redox ($1e^-$), C_0 a concentração da molécula sonda $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D_0 o coeficiente difusional de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), enquanto v (mV s^{-1}) e I_{pa} (A) são associados ao coeficiente angular da reta. Os valores de área eletroativa (A_e) obtidos estão listados, juntamente com os parâmetros a serem determinados posteriormente, na Tabela 6.

5.4.4.2 Etapa limitante do processo de eletrooxidação e coeficiente de difusão (D_0)

Para compreender a etapa limitante do processo de eletrooxidação da molécula de carbendazim, foi avaliada a influência da velocidade de varredura (10, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 mV s^{-1}) nas respostas voltamétricas, por meio da relação linear do log dos valores de I_{pa} versus log da velocidade de varredura ($\log I_{pa}$ vs $\log v$). Os voltamogramas obtidos nas diferentes velocidades de varredura juntamente com a relação entre $\log I_{pa}$ e $\log v$ para o material C2_3 h (ou C1_3h) estão ilustrados na Figura 32. Para os demais materiais estão apresentados no Apêndice E.

Figura 32 – Comportamento voltamétrico de $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ carbendazim em função da variação da velocidade de varredura no sensor C2_3h, usando tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4 (a) e relação linear entre $\log I_{pa}$ e $\log v$ (b).



Fonte: Próprio Autor

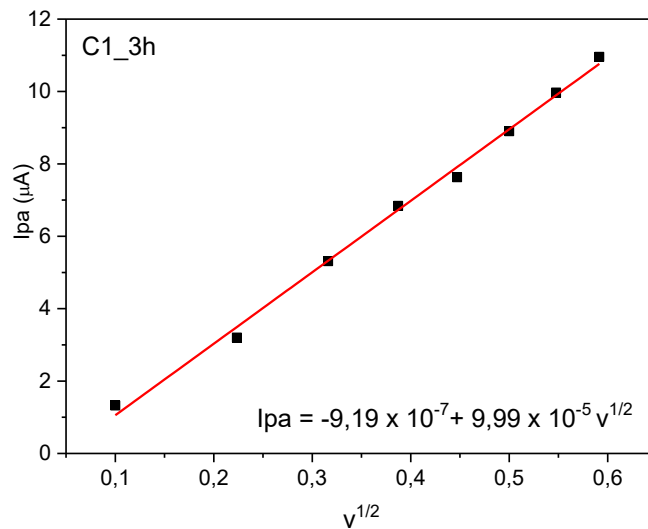
Os coeficientes angulares derivados das equações das curvas obtidas para todos os eletrodos de trabalho produzidos foram próximos ao valor descrito na literatura (0,5) para sistemas controlados por difusão (GORLA *et al.*, 2016; ŠKERJANC; KOGEJ; CERAR, 1999). Diante disto, pode-se inferir que a etapa limitante da reação é a difusão da molécula de carbendazim da solução até a superfície dos eletrodos de trabalho.

Posteriormente foram determinados os valores do coeficiente de difusão (D_0) pela equação de Andrieux e Savèant, (Equação 17), por meio do coeficiente angular obtido pela regressão linear entre os valores de I_{pa} vs $v^{1/2}$ obtidos pelo estudo de velocidade realizado com o carbendazim, apresentados na Figura 33 para o material C1_3h. Para os demais materiais estão apresentados no Apêndice F.

$$I_{pa} = 0,496 F A C_0 D_0^{1/2} \left(\frac{F}{RT}\right)^{1/2} v^{1/2} \quad (17)$$

Sendo C_0 a concentração (mol cm^{-3}), D_0 o coeficiente difusional ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), F a constante de Faraday, A a área geométrica do eletrodo (cm^2), $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $T = 298 \text{ K}$.

Figura 33 - Relação linear de I_{pa} vs $v^{1/2}$ referentes a $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim em função das velocidades de varredura usando tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, para o material C1_3h.



Os valores de D_0 obtidos foram $8,54 \times 10^{-5} \pm 3,04 \times 10^{-6}$; $4,08 \times 10^{-5} \pm 1,59 \times 10^{-6}$; $7,26 \times 10^{-5} \pm 1,31 \times 10^{-6}$; $1,11 \times 10^{-5} \pm 6,74 \times 10^{-6}$; $2,04 \times 10^{-5} \pm 6,52 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para os materiais C1_3h, C2_3h, C3_3h, C4_3h e C5_3h respectivamente. A grandeza desses valores condiz com os valores reportados na literatura para D_0 da molécula carbendazim (10^{-5}) (LI; CHI, 2009; LUO; WU; GOU, 2013), demonstrando que o processo de difusão do carbendazim ocorreu nesses materiais eletródicos cerâmicos de SiOC similarmente ao processo difusional dessa molécula nos demais materiais eletródicos abordados na literatura.

5.4.4.3 Determinação dos parâmetros cinéticos: coeficiente de transferência de carga (α) e constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s)

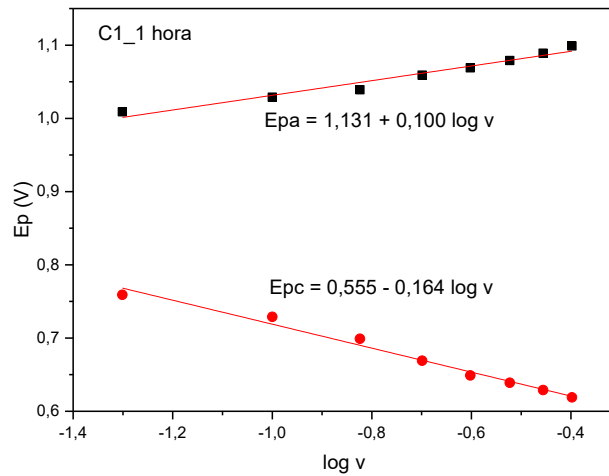
A partir do estudo de variação da velocidade de varredura realizado para a molécula de carbendazim, foram determinados os valores dos coeficientes de transferência de carga (α), por meio da média dos coeficientes de carga anódicos e catódicos, obtidos pelas Equações 18 (a) e (b)

$$\frac{E_{pa}}{\log v} = \frac{2,3RT}{(1-\alpha_{\text{anódico}}).n.F} \quad 18(a)$$

$$\frac{E_{pc}}{\log v} = -\frac{2,3RT}{(\alpha_{\text{catódico}}).n.F} \quad 18(b)$$

Sendo R a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura em Kelvin ($T = 298 \text{ K}$), n o número de elétrons envolvidos no processo, F a constante de Faraday e α o coeficiente de transferência de carga. A relação $E_p / \log v$ está associada ao coeficiente angular da relação linear de potencial anódico e catódico vs \log da velocidade de varredura. Uma das réplicas dessa relação pode ser observada na Figura 34 para o material eletródico C1_3h e para os demais no Apêndice G.

Figura 34 - Relação linear dos potenciais de corrente de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) para o eletrodo contendo o material C1_3 h.



Fonte: Próprio Autor

A constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s) foi determinada pela equação de Laviron (Equação 19) (LAVIRON, 1979).

$$\log K_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \frac{RT}{nFv} - \alpha nF (1 - \alpha) \frac{\Delta E_p}{2,3RT} \quad (19)$$

Sendo K_s a constante de velocidade de transferência eletrônica, α o coeficiente de transferência de carga, R a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura em Kelvin (298 K), n o número de elétrons envolvidos no processo, F a constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$), v a velocidade de varredura (50 mV s^{-1}) e ΔE_p a diferença de potencial entre os picos anódico e catódico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$).

Deste modo, os valores obtidos para α , K_s e A_e (calculadas anteriormente) estão organizados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de área eletroativa (A_e), coeficiente de transferência de carga (α) e constante de velocidade de transferência eletrônica (K_s) para os sensores confeccionados com os materiais C1_3 h, C2_3 h, C3_3 h, C4_3 e C5_3 h.

Material	A_e (cm ²)	α	K_s (s ⁻¹)
C1_3 h	0,073 ± 0,001	0,444 ± 0,005	0,749 ± 0,004
C2_3 h	0,050 ± 0,002	0,394 ± 0,003	0,667 ± 0,001
C3_3 h	0,067 ± 0,005	0,395 ± 0,015	0,666 ± 0,003
C4_3 h	0,011 ± 0,006	0,440 ± 0,006	0,745 ± 0,005
C5_3 h	0,013 ± 0,005	-	-

Não foi possível determinar os valores de α e K_s para C5_3h, pois o mesmo não detectou o sinal de redução do carbendazim. Assim, verificou-se que os demais eletrodos apresentaram valores de coeficiente de transferência de carga (α) inferiores a 0,5, evidenciando uma alta energia para os processos anódicos, o que indica que a espécie oxidada está em maior proporção na solução. Com relação aos valores de K_s , não pode ser observada variação significativa entre os materiais eletródicos, confirmada pelo teste Tukey ($p < 0,5$) (SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., & CROUCH, 2005) indicando que o processo de transferência de elétrons na interface eletrodo-solução ocorreu de maneira similar para todos os eletrodos.

Por outro lado, é possível observar que os materiais eletródicos possuem valores de área eletroativa variados, entretanto estes valores não correspondem às grandezas de I_{pa} obtidas para cada material. O material que obteve maior sinal de I_{pa} (C2_3h) apresentou valor mediano de A_e (0,050 cm²) em comparação aos demais, enquanto o maior valor de área eletroativa (0,073 cm²) corresponde ao material que apresentou desempenho mediano de corrente anódica (C1_3h). Assim, é possível inferir que o desempenho eletroquímico de cada material pode estar relacionado com outras características dos materiais cerâmicos, como porosidade, grau de organização da fase C_{livre} e tamanho de cristalito SiC. Além disso, os valores de área eletroativa foram estimados usando o analito sonda ferrocianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$), que provavelmente possui interações eletroquímicas distintas com os materiais eletródicos em comparação às interações do carbendazim com os mesmos.

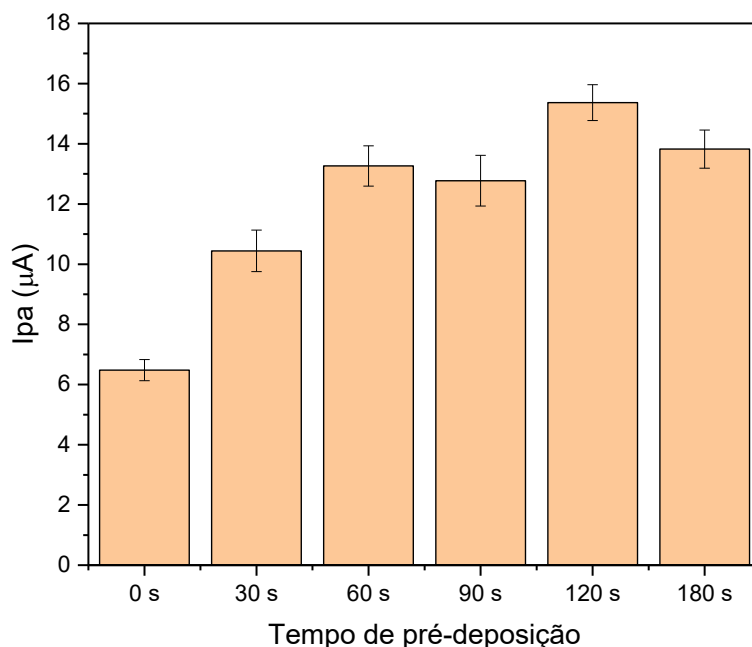
5.4.4 Desenvolvimento do Método Analítico

Diante dos desempenhos eletroquímicos das cerâmicas SiOC como materiais eletródicos para detecção de carbendazim (Secção 5.4.1), todos os sistemas apresentaram potencial para desenvolvimento de método analítico, entretanto os maiores valores de I_{pa} podem favorecer uma maior sensibilidade. Sendo assim, para os posteriores estudos relacionados ao desenvolvimento do método analítico foi selecionado o material C2_3h, por ter apresentado o maior valor de I_{pa} dentre os demais sistemas. O desempenho satisfatório deste material provavelmente está relacionado com a elevada porosidade e proporção de C_{sp^2} condutor, além da presença da fase SiC, formada após pirólise.

5.4.4.1 Estudo do tempo de pré-deposição

Diante da porosidade pronunciada do material cerâmico C2_3 h, avaliou-se o comportamento do sinal de oxidação do carbendazim, durante um processo de pré-deposição por meio da agitação da solução de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ do analito durante 30, 60, 120 e 180 segundos antes das medidas realizadas por voltametria de onda quadrada. A variação dos valores de I_{pa} em função dos tempos medidos pode ser observada na Figura 36.

Figura 35 - Gráfico de barras referentes à variação dos valores de I_{pa} (μA) em função dos diferentes tempos de pré-deposição, usando $5 \mu mol L^{-1}$ de carbendazim, tampão acetato de sódio $0,1 mol L^{-1}$ em pH 4 e voltametria de onda quadrada.



Fonte: Próprio Autor

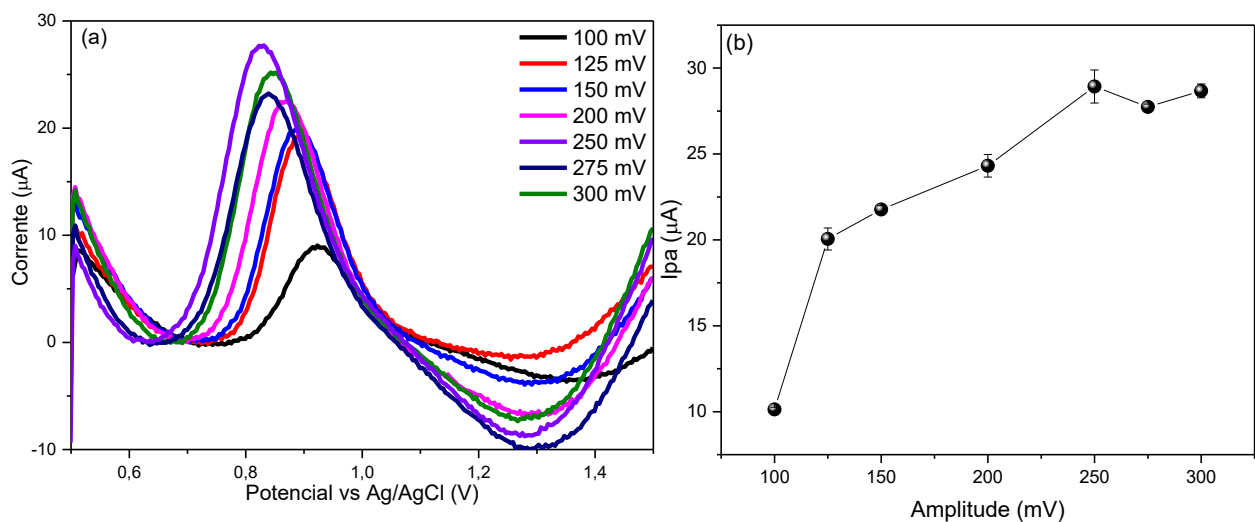
Como pode ser observado, o processo de pré-deposição intensificou o sinal referente à oxidação da molécula, gerando um expressivo ganho de corrente. O máximo dessa contribuição ocorreu com 120 segundos de agitação prévia, e essa condição foi estabelecida para os estudos posteriores.

5.4.4.2 Otimização das técnicas eletroanalíticas

Para obter a melhor condição voltamétrica para a determinação de carbendazim, os parâmetros operacionais das técnicas de voltametria de pulso diferencial (do inglês *differential pulse voltammetry*, DPV) e voltametria de onda quadrada (do inglês *square wave voltammetry*, SWV) foram otimizados univariavelmente.

Para a técnica de DPV foram otimizados os parâmetros de amplitude, tempo de pulso e velocidade de varredura. Inicialmente foram realizadas medidas em diferentes amplitudes (100, 125, 150, 200, 250, 275, 300 mV) com as demais condições pré-fixadas (10 ms e 125 mV s⁻¹), para 25 µmol L⁻¹ de carbendazim. Os voltamogramas e a variação da corrente de pico anódico em função da amplitude estão ilustrados na Figura 36(a). Neste experimento, os valores de corrente aumentaram linearmente até 250 mV.

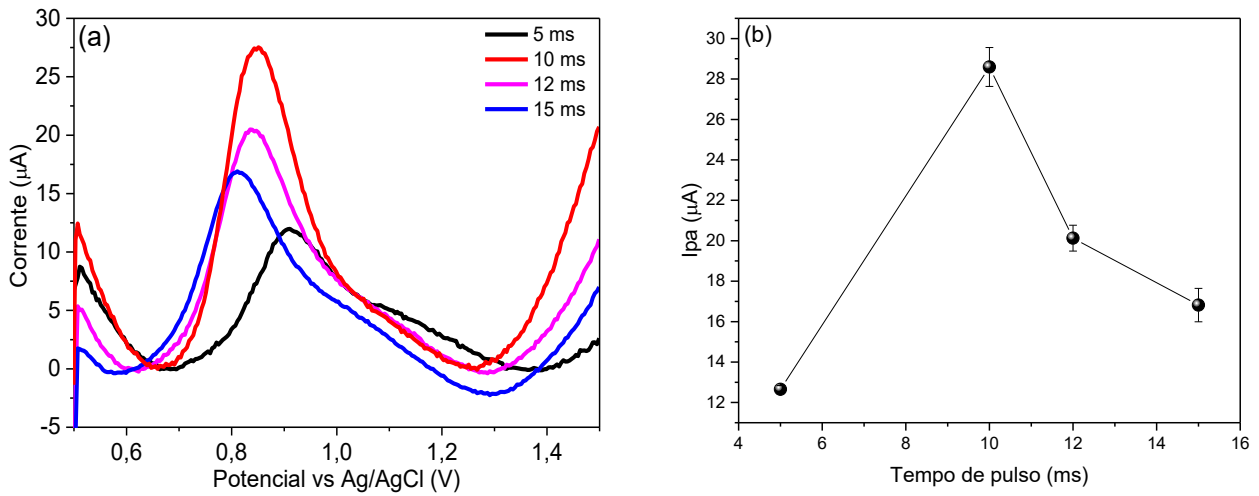
Figura 36 – Variação dos valores obtidos de I_{pa} em função dos diferentes valores de amplitude (a) e perfil dos voltamogramas nessas diferentes condições de amplitude (b) obtidos com a técnica de DPV.



Fonte: Próprio Autor

A partir do valor estabelecido para amplitude de 250 mV, foram variados os valores de tempo de pulso (5, 10, 12 e 15 ms) e conforme pode ser visto na Figura 37, o maior valor de I_{pa} foi com 10 ms.

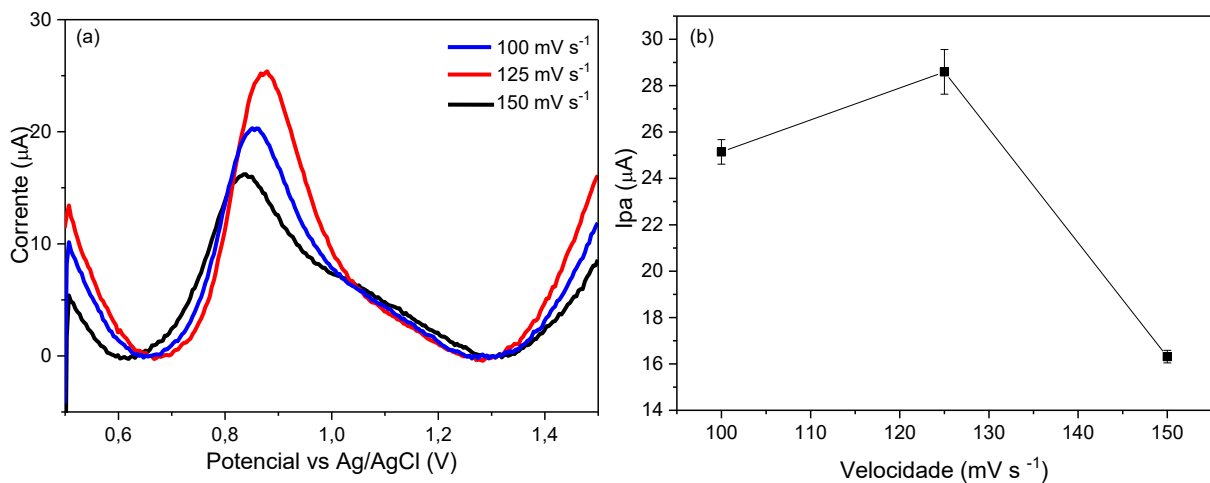
Figura 37 - Variação dos valores obtidos de I_{pa} em função dos diferentes valores tempo de pulso (5, 10, 12 e 15 ms) (a) e perfil dos voltamogramas nessas diferentes condições de tempo de pulso (b) obtidos com a técnica de DPV.



Fonte: Próprio Autor

Assim, utilizando 10 ms, variou-se os valores de velocidade de varredura partindo de 100 até 150 $mV s^{-1}$ (Figura 38). Neste experimento foi observado ganho de corrente até 125 $mV s^{-1}$ e uma diminuição expressiva de corrente em 150 $mV s^{-1}$.

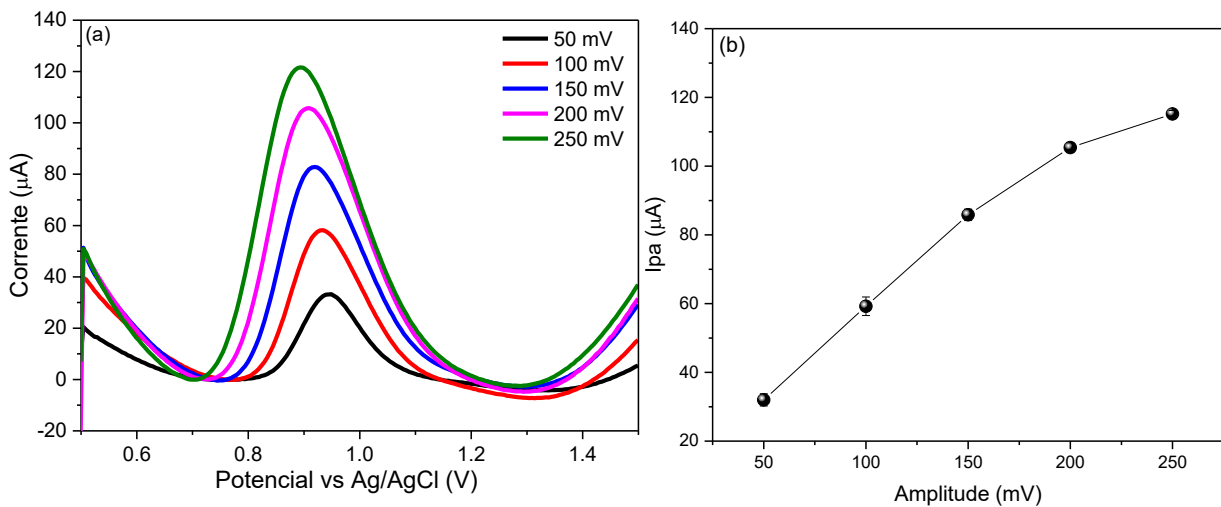
Figura 38 – Variação dos valores obtidos de I_{pa} em função dos valores de velocidade de varredura (100, 125 e 150 $mV s^{-1}$) (a) e perfil dos voltamogramas nessas condições de velocidade de varredura (b) obtidos com a técnica de DPV.



Fonte: Próprio Autor

Diante dos resultados, a melhor condição obtida para a técnica de DPV foi de 250 mV de amplitude, 10 ms de tempo de pulso e 125 mV s⁻¹ de velocidade de varredura. Para selecionar os melhores parâmetros da técnica de SWV, inicialmente foram realizadas medidas em diferentes valores de amplitude (50, 100, 150, 200, 250 mV), com 25 μmol L⁻¹ de carbendazim e demais condições pré-fixadas (5 mV step de potencial e 25 Hz de frequência). Os maiores valores de amplitude intensificaram os sinais de I_{pa} proporcionalmente, entretanto não foram realizadas medidas com amplitude superior a 250 mV, pois essa condição foi a limite permitida pelo equipamento nas condições pré-fixadas. Os voltamogramas juntamente com a variação das correntes em função da amplitude podem ser observados na Figura 39.

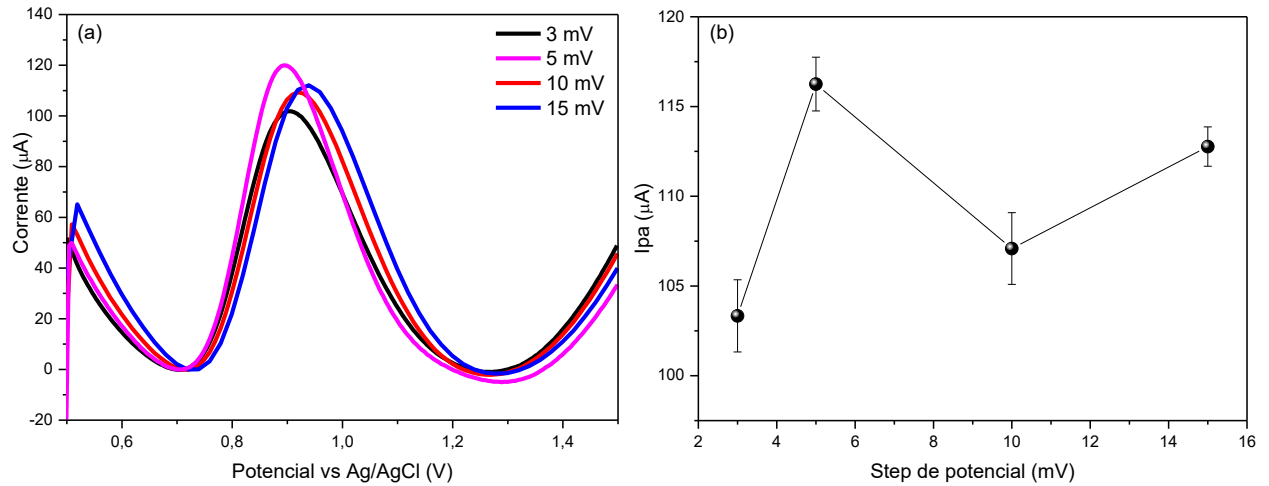
Figura 39 - Variação dos valores obtidos de I_{pa} em função dos diferentes valores de amplitude (a) e perfil dos voltamogramas nessas diferentes condições de amplitude (b) obtidos com a técnica de SWV.



Fonte: Próprio Autor

Partindo do valor 250 mV de amplitude, mediu-se diferentes condições de step de potencial (3, 5, 10 e 15 mV) e como pode ser visto na Figura 40, o maior valor de I_{pa} foi obtido para a condição de 5 mV de step de potencial.

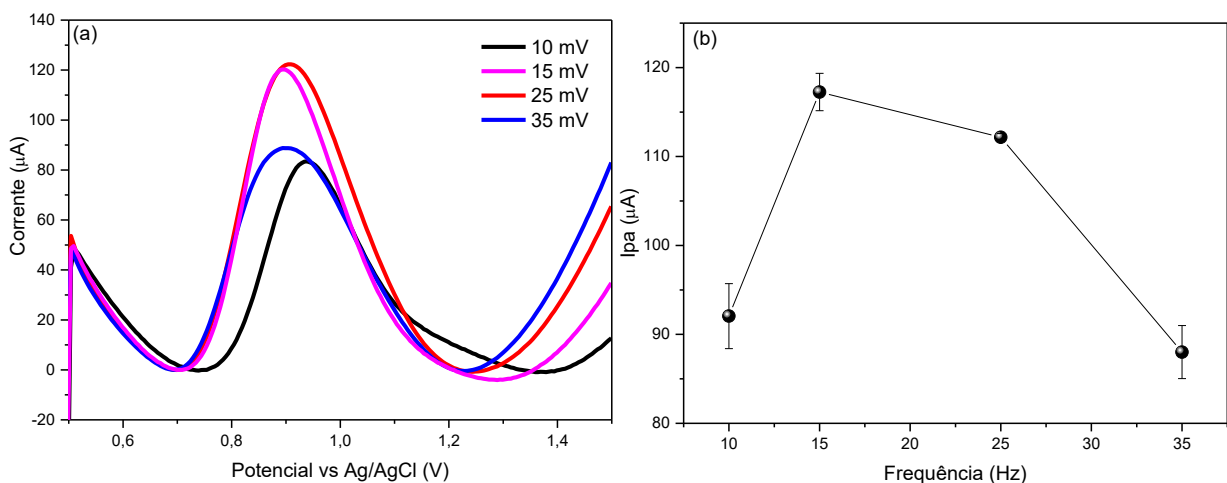
Figura 40 - Variação dos valores obtidos de I_{pa} em função dos valores step de potencial (3, 5, 10, 15 mV) (a) e perfil dos voltamogramas nessas condições de velocidade de varredura (b) obtidos com a técnica de SWV.



Fonte: Próprio Autor

Tomando como base as melhores condições anteriores, foi otimizado os valores de frequência, e a variação dos valores de I_{pa} em função das condições de frequência medidas (10, 15, 25 e 35 Hz) pode ser observado na Figura 41(b) e os perfis voltamétricos na Figura 41(a).

Figura 41 - Variação dos valores obtidos de I_{pa} em função dos valores de frequência (10, 15, 25 e 35 Hz) (a) e perfil dos voltamogramas nessas condições de velocidade de varredura (b) obtidos com a técnica de SWV.

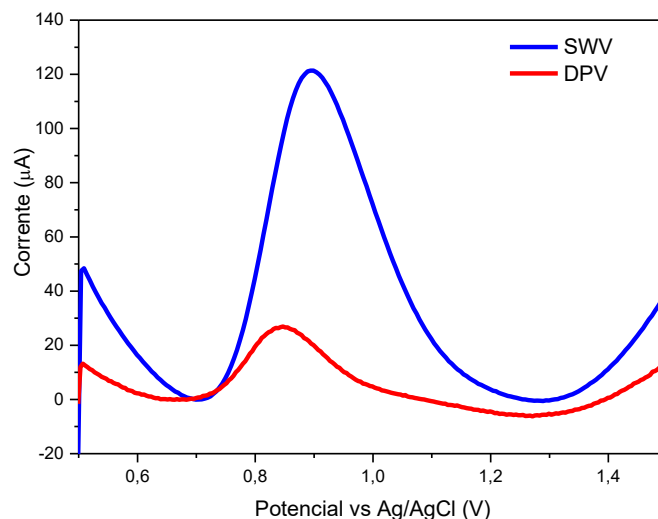


Fonte: Próprio Autor

O maior valor de I_{pa} obtido foi com 15 Hz de frequência, então a melhor condição para a técnica de SWV foi 250 mV de amplitude, 5 mV de step de potencial e 15 Hz de frequência.

Comparando a grandeza de I_{pa} para a condição otimizada em cada uma das técnicas, observou-se que a voltametria de onda quadrada (SWV) apresentou valores de corrente muito superiores aos obtidos por voltametria de pulso diferencial (DPV), atingindo valores de $118,25 \pm 3,49 \mu A$, enquanto DPV obteve valores em torno de $28,59 \pm 0,95 \mu A$. Essa diferença de corrente pode ser observada na Figura 42, que ilustra a sobreposição dos voltamogramas obtidos nas condições otimizadas em cada técnica.

Figura 42 – Voltamogramas obtidos nas condições ótimas dos parâmetros operacionais das técnicas SWV e DPV (carbendazim $25 \mu mol L^{-1}$, tampão acetato de sódio $0,1 mol L^{-1}$ em pH 4).



Fonte: Próprio Autor

A técnica de SWV apresenta como vantagem, frente as demais técnicas voltamétricas, o fato de ter sido desenvolvida considerando em seus cálculos matemáticos as respostas das espécies eletroativas adsorvidas na superfície eletródica, assim como, dos processos de redução para as moléculas que apresentam processos reversíveis ou quasireversíveis (SOUZA *et al.*, 2004). Essas características podem justificar o desempenho superior dessa técnica em comparação a DPV para a detecção do carbendazim, uma vez que a técnica foi sensível ao processo de pré-deposição e pode ter somado à resposta, o processo de redução da molécula

carbendazim, observada apenas em altas velocidades de varredura (Figura 28) (RIBEIRO *et al.*, 2011).

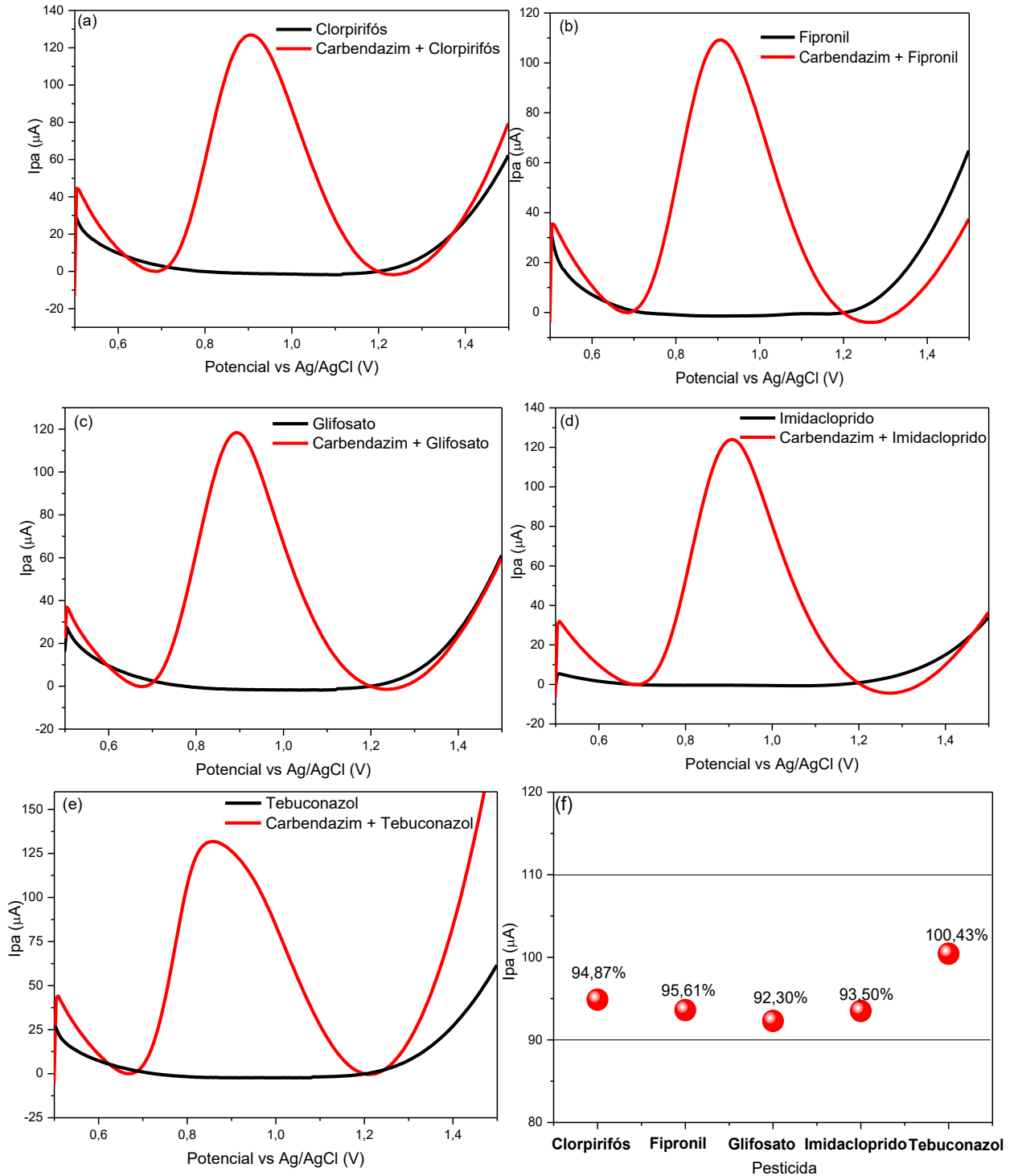
Diante dessas evidências, a técnica de SWV foi selecionada nas melhores condições estabelecidas de parâmetros operacionais, para aplicação do método analítico na quantificação de carbendazim.

5.4.4.3 *Estudo de interferentes*

Utilizando a técnica de SWV nas melhores condições, foram analisados possíveis interferentes na quantificação de carbendazim, sendo eles alguns pesticidas presentes na lista da Produção Integrada de Citros (PIC) (FUNDECITRUS, 2018) e permitidos na cultura de frutas cítricas. Sendo eles: clorpirifós, fipronil, glifosato, imidacloprido e tebuconazol.

Inicialmente foram realizados estudos para avaliar a eletroatividade dos compostos interferentes citados anteriormente, não sendo observado nenhum sinal com a medida de soluções padrão destes compostos ($25 \mu\text{mol L}^{-1}$). Posteriormente foram realizadas medidas de carbendazim ($25 \mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de cada um dos interferentes. A Figura 43(a-e) apresenta a sobreposição dos voltamogramas das medidas de cada interferente e do carbendazim na presença de cada interferente, enquanto a Figura 43(f) exhibe a proporção (%) de carbendazim medida na presença dos interferentes em comparação com a medida de padrão puro de carbendazim (100 %).

Figura 43 - Sobreposição de voltamogramas das medidas de clorpirifós, carbendazim + clorpirifós (a) fipronil, carbendazim + fipronil (b), glifosato, carbendazim + glifosato (c), imidacloprido, carbendazim + imidacloprido (d), tebuconazol, carbendazim + tebuconazol (e) e porcentagens do sinal de carbendazim na presença dos interferentes em comparação com a medida de 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de padrão de carbendazim (f).



Fonte: Próprio Autor

Como pode ser observado na Figura 43, as medidas realizadas apenas com os pesticidas, na concentração de $25 \mu\text{mol L}^{-1}$, não apresentaram sinal na faixa de potencial utilizada para a detecção do carbendazim (0,5 a 1,5 mV). Além disso, as medidas do padrão de carbendazim na presença de cada pesticida não apresentou variação relevante (entre 90 e 110 %) em comparação com a medida do padrão puro, como pode ser visto na Figura 43(f), indicando que esse grupo de pesticidas não interferiu na determinação eletroquímica do carbendazim.

Esse comportamento para os pesticidas clorpirifós, glifosato e imidacloprido era o esperado pois a faixa de potencial utilizada para as medidas do carbendazim não incluí os potenciais de eletrooxidação dessas moléculas. Entretanto, o fipronil e o tebuconazol possuem potenciais de oxidação de 1 e 0,6 V, respectivamente. Assim, esperava-se verificar o sinal correspondente de cada um. Desta maneira, estes analitos foram analisados em maiores concentrações de padrão, em $150 \mu\text{mol L}^{-1}$.

O fipronil apresentou um sinal em 0,8 V, como pode ser observado no voltamograma apresentado no Apêndice I, e interferiu na quantificação do carbendazim. Entretanto, segundo a lista da Produção Integrada de Citros (PIC) (FUNDECITRUS, 2018), o valor da dose recomendada para esse pesticida é de $11,4 \mu\text{mol L}^{-1}$, concentração que não foi capaz de demonstrar interferência. Por sua vez, o sinal referente à eletrooxidação do tebuconazol continuou indetectável, não interferindo na determinação do carbendazim.

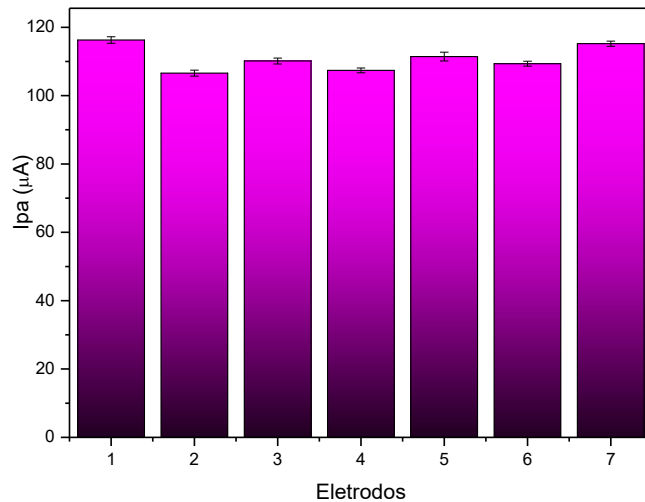
Essa melhor interação da molécula de carbendazim com o eletrodo C2_3h em comparação com as moléculas de fipronil e tebuconazol pode ser atribuída ao fato do carbendazim estar na sua espécie protonada em pH 4, enquanto os demais se encontram na espécie neutra, como pode ser observado no Anexo I.

5.4.4.4 Estudo da reprodutibilidade do sensor e estabilidade

Com o intuito de avaliar a reprodutibilidade do preparo do sensor, sete eletrodos de pasta confeccionados com a cerâmica C2_3 h foram preparados de acordo com a seção 3.5. Para cada sensor, foram realizadas 3 medidas sucessivas empregando as melhores condições obtidas da técnica SWV. A Figura 44 contém o valor médio de I_{pa} obtida para cada eletrodo de pasta produzido. Como pode ser observado, os valores de corrente variaram pouco dentre os diferentes eletrodos. O valor médio de

corrente obtido foi de 111,9 μA com um desvio padrão relativo de 3,23 %, demonstrando que os eletrodos são reprodutíveis.

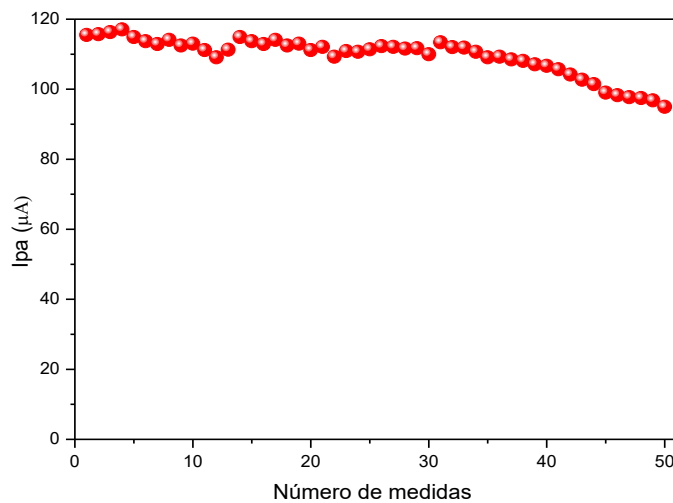
Figura 44 - Valores médios de I_{pa} em função dos diferentes eletrodos produzidos, padrão de carbendazim $25 \mu\text{mol L}^{-1}$, tampão acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4.



Fonte: Próprio Autor

Foi estudada também a reprodutibilidade das medidas de uma mesma pasta, por meio de 50 medidas sucessivas de $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim. O resultado deste estudo pode ser observado na Figura 45.

Figura 45 – Valores de I_{pa} em relação à 50 medidas contínuas de $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim, tampão acetato de sódio, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4.



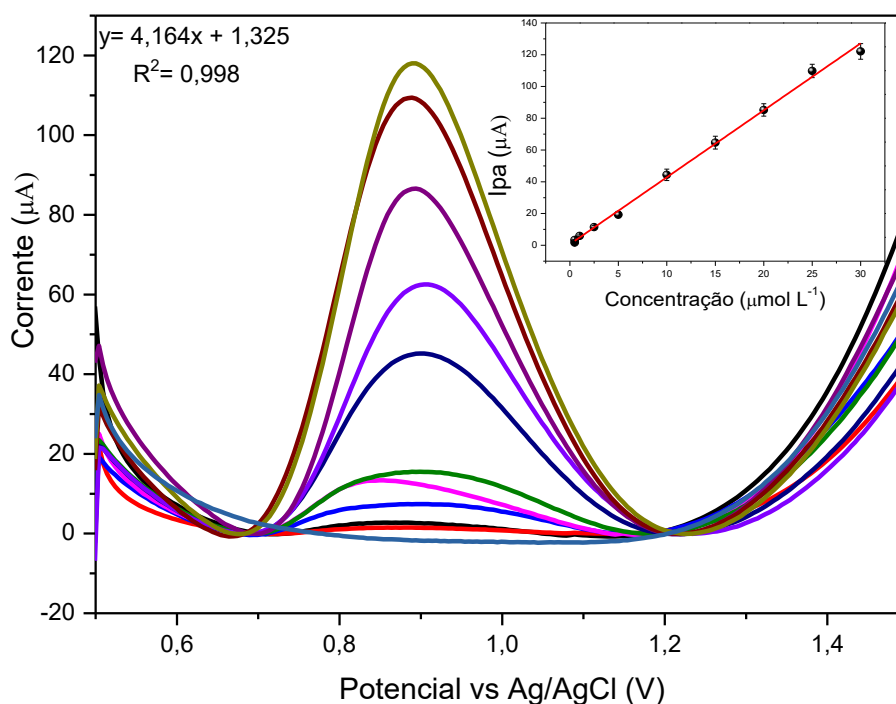
Fonte: Próprio Autor

Como pode ser observado na Figura 45, o sensor apresentou boa estabilidade, com uma diminuição representativa do sinal apenas próximo a 40 medidas. Este resultado demonstrou a confiabilidade dos resultados gerados pelo sensor, uma vez que para o desenvolvimento do método analítico, essa característica é fundamental para a precisão das medidas.

5.4.4.5 Determinação das figuras de mérito para o método proposto

A curva analítica foi construída por meio de adições sucessivas de carbendazim, nas melhores condições de meio (acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4) e parâmetros eletroquímicos, com faixa linear de $0,25$ a $30 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 46. A curva analítica é descrita pela equação $y = 4,164x + 1,325$ ($R^2 = 0,998$) e os valores de regressão encontram-se dentro dos ajustes preditos pela ANOVA.

Figura 46 – Voltamogramas obtidos nas diferentes concentrações usando tampão acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4 e representação da curva linear ($R^2=0,998$).



Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados a partir da curva analítica, de acordo com a recomendação da IUPAC (equações 20 e 21) (LONG; WINEFORDNER, 1983).

$$LD = \frac{3Sb}{m} \quad (20)$$

$$LQ = \frac{10Sb}{m} \quad (21)$$

Sendo Sb o desvio padrão de dez leituras do branco e m o coeficiente angular da curva analítica. Os valores de LD e LQ foram de 85,03 nmol L⁻¹ e 283,45 nmol L⁻¹, respectivamente e, em comparação com alguns sensores produzidos para quantificação de carbendazim (Tabela 9), esses valores são satisfatórios.

Tabela 9 – Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) referentes a trabalhos da literatura para a quantificação de carbendazim utilizando sensores eletroanalíticos, em comparação aos valores obtidos nesse trabalho.

Composição do eletrodo	LD (nmol L ⁻¹)	LQ (nmol L ⁻¹)	Referência
Pasta de material cerâmico de SiOC	85,03	283,45	Esse trabalho
CV modificado com NTC	54,90	183,00	(RIBEIRO <i>et al.</i> , 2011)
Pasta de grafite	300,00	-	(ASHRAFI <i>et al.</i> , 2012)
Pasta de grafeno modificado com quantum dots de ZnCdTe	91,60	278,00	(SANTANA <i>et al.</i> , 2019)
CV modificado com SiO ₄ /NTC	56,00	187,00	(RAZZINO <i>et al.</i> , 2015)

CV modificado com argila montmorilonita de sódio	960,00	-	(MANISANKAR; SELVANATHAN; VEDHI, 2005)
--	--------	---	--

Além disso, foi avaliada a precisão intradia e interdia do método, em três concentrações diferentes de carbendazim (2,5 ; 10 e 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$) contidas na faixa linear da curva analítica. Para o estudo da precisão intradia foram realizadas 20 medidas ($n=20$), no mesmo dia em períodos diferentes, para cada concentração mencionada e os desvios padrões relativos foram de **4,56 %** para 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; **1,92 %** para 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e **1,42 %** para 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Por sua vez, para a precisão interdia foram realizadas novamente 20 medidas, em dias diferentes, para as mesmas concentrações e os desvios padrões relativos foram de **3,88%** para 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; **1,74%** para 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e **1,41%** para 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Assim como os valores de desvios padrões relativos obtidos pelos ensaios inter e intradia serem inferiores a 5,6 % o método analítico proposto demonstrou precisão em seus resultados (ROGER WOOD, 1996; SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., & CROUCH, 2005).

5.4.4.6 Aplicação do método proposto em amostras reais

O método proposto foi aplicado em amostras de suco de laranja integral, para cinco marcas diferentes (A, B, C, D e E). As amostras inicialmente passaram por um processo de extração descrito na Seção 3.6. Como não foi identificado o teor de carbendazim nas amostras, estas foram fortificadas previamente com 5 e 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim. Essas concentrações foram selecionadas baseando-se no limite máximo de resíduo nacional permitido de carbendazim em citros (Monografia de Agrotóxico ANVISA, 2022), e em demais trabalhos na literatura que utilizam grandezas de concentrações similares (GAO *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2022; RAZZINO *et al.*, 2015). Para validação do método proposto, os extratos das amostras foram analisados por uma técnica de referência (HPLC) e o procedimento também está descrito na Seção 3.6. Os resultados das medidas realizadas pelo sensor C2_3 h e por HPLC estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Determinação de carbendazim em amostras de suco de laranja integral usando sensor C2_3h e técnica de referência (HPLC).

Amostra de suco	Adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Sensor C2_3h		HPLC	
		Encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)
A	0	-	-	-	-
	5	$4,86 \pm 0,14$	97	$5,10 \pm 0,22$	102
	15	$16,33 \pm 0,34$	109	$16,48 \pm 0,19$	110
B	0	-	-	-	-
	5	$5,2 \pm 0,1$	104	$5,4 \pm 0,1$	108
	15	$15,6 \pm 0,6$	103	$16,1 \pm 0,5$	107
C	0	-	-	-	-
	5	$4,8 \pm 0,1$	96	$4,9 \pm 0,2$	98
	15	$15,5 \pm 0,1$	109	$16,2 \pm 0,4$	108
D	0	-	-	-	-
	5	$4,3 \pm 0,6$	94	$4,9 \pm 0,4$	97
	15	$16,3 \pm 0,2$	108	$16,5 \pm 0,3$	110
E	0	-	-	-	-
	5	$4,8 \pm 0,3$	95	$4,9 \pm 0,3$	98
	15	$16,1 \pm 0,4$	109	$16,3 \pm 0,1$	107

Como pode ser observado na Tabela 10, as concentrações recuperadas de carbendazim nas amostras, tanto para as medidas realizadas por HPLC quanto para o sensor C2_3 h, variaram entre 93 e 110 %, demonstrando ausência do efeito de matriz e indicando a viabilidade do método para determinação de carbendazim em sucos.

A exatidão do método foi analisada pela comparação entre os valores determinados pela técnica de referência (HPLC) e os valores determinados pelo sensor C2_3h. O teste t de *Student* pareado revelou que não há diferenças significativas, uma vez que o t calculado foi inferior ao t tabelado (2,57), entre as respostas obtidas pelo sensor C2_3h e por HPLC. Os valores de t calculado para as amostras A, B, C, D e E foram 2,071; 2,34 ; 2,335; 2,005 e 1,268, respectivamente (SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., & CROUCH, 2005-). Assim, o método proposto pode ser utilizado para quantificação de carbendazim em amostras de suco de laranja integral.

5 CONCLUSÃO

A produção dos polímeros precursores a partir da reticulação do polissiloxano PMFV com diferentes reticulantes orgânicos e inorgânicos foi obtida com sucesso, assim como os materiais cerâmicos de SiOC provenientes da pirólise controlada dos mesmos a 1500 °C durante 1, 3 e 5 horas. Os maiores tempos de tratamento térmico intensificaram a cristalização da fase SiC e favoreceram a organização de C_{livre} na maioria dos sistemas cerâmicos, além de aumentar a porosidade dos sistemas C2 e C4. Os sistemas obtidos com 3 horas, analisados por espectroscopia de XPS, revelaram predominância de domínios de C_{sp^2} em relação a C_{sp^3} nos materiais cerâmicos provenientes dos reticulantes orgânicos. Este resultado demonstrou a importância da seleção prévia de precursores híbridos orgânico-inorgânicos visando intensificar a formação da fase condutora de carbono grafítico em matrizes SiOC.

Todos os materiais cerâmicos produzidos demonstraram potencial para serem utilizados como materiais eletródicos na obtenção de sensores analíticos, especialmente na detecção do carbendazim. Entretanto, o sistema C2_3h apresentou desempenho superior aos demais e possibilitou o desenvolvimento de método analítico para quantificação de carbendazim. O método analítico proposto obteve figuras de mérito satisfatórias e viabilizou a aplicação do mesmo em amostras de suco de laranja integral.

Desse modo, este estudo comprovou que, dada a complexidade composicional da classe cerâmica SiOC, é fundamental que as rotas de preparo dos precursores cerâmicos sejam planejadas, buscando otimizar as características favoráveis para sua futura aplicação. Para a aplicação destes materiais como materiais eletródicos na produção de sensores eletroanalíticos, a escolha de uma rota sintética que resulte em precursores com altas proporções de fase orgânica, em combinação com uma temperatura de pirólise acima de 1200 °C e maiores tempos de tratamento térmico foram fundamentais para os desempenhos eletroanalíticos viáveis alcançados.

Além disso, os sensores produzidos a partir dos materiais cerâmicos de SiOC possuem um conjunto de propriedades intrínsecas desse material eletródico, como porosidade, estabilidade química e presença de sítios de SiO_2 que os tornam mais viáveis que outros materiais eletródicos.

Assim, este trabalho, além de produzir precursores poliméricos ainda não explorados pela literatura, contribuiu com a ciência de materiais cerâmicos avançando com estudos de uma aplicação inovadora para a classe de materiais cerâmicos de SiOC.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os materiais cerâmicos de SiOC sintetizados neste trabalho, ao demonstrarem desempenho favorável como materiais eletródicos na produção de sensores voltamétricos, abre uma gama de possibilidades de aplicação para essa classe de materiais. Os demais materiais eletródicos não selecionados para o desenvolvimento do método analítico do carbendazim podem ser aplicados para a quantificação de outros analitos de interesse, uma vez que esses materiais não foram produzidos visando uma seletividade para a molécula em questão e podem ser utilizados inclusive nas determinações simultâneas de diferentes analitos.

7 REFERÊNCIAS

- ALEJANDRA MAZO, M. *et al.* Silicon oxycarbide and silicon oxycarbonitride materials under concentrated solar radiation. **Materials**, v. 14, n. 4, p. 1–19, 2021.
- ANVISA. **Carbendazim: Anvisa concluiu processo de reavaliação e mantém o banimento**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2022/carbendazim-anvisa-concluiu-processo-de-reavaliacao-e-mantem-o-banimento#:~:text=A Diretoria Colegiada da Anvisa,de riscos%2C no contexto da.> .
- ANVISA. **Monografia de Agrotóxico**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos.> .
- ASHRAFI, Amir M. *et al.* Trace determination of Carbendazim fungicide using adsorptive stripping voltammetry with a carbon paste electrode containing tricresyl phosphate. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 10, p. 9717–9731, 2012.
- BARD, A. J.; FAULKER, L. R. **Electrochemical Methods: fundamentals and applications**. 2. Ed.ed. Nova Iorque: Willey, 2000.
- BARRIOS, Elizabeth; ZHAI, Lei. A review of the evolution of the nanostructure of SiCN and SiOC polymer derived ceramics and the impact on mechanical properties. **Molecular Systems Design and Engineering**, v. 5, n. 10, p. 1606–1641, 2020.
- CAMPOSTRINIR, Renzo *et al.* Pyrolysis study of methyl-substituted gels as precursors Si-H containing for oxycarbide glasses , gas chromatographic and mass by combined thermogravimetryo spectrometric analysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 585–594, 1996.
- CANDAU, Nicolas *et al.* Strain-induced crystallization of natural rubber and cross-link densities heterogeneities. **Macromolecules**, v. 47, n. 16, p. 5815–5824, 2014.
- CANEVAROLO JR, S, V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** , 2006. v. 1
- CÉSAR, Renato. **Avaliação do Potencial Carcinogênico do Carbendazim e seus metabólitos** **Avaliação do Potencial Carcinogênico do Carbendazim e seus metabólitos.** , 2014.
- CHEN, Xiangnan; WANG, Xiaohui; FANG, De. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 28, n. 12, p. 1048–1058, 2020.
- CHENAL, Jean Marc *et al.* Molecular weight between physical entanglements in natural rubber: A critical parameter during strain-induced crystallization. **Polymer**, v. 48, n. 4, p. 1042–1046, 2007.
- COATES, John. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *In*: **ENCYCLOPEDIA OF ANALYTICAL CHEMISTRY**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. v. 112, p. 22–31.
- COLAS, A; CURTIS, J. An introduction to charging mechanisms in IT procurements. **Computer Law and Security Report**, v. 20, n. 1, p. 57–60, 2004.

- COLOMBO, Paolo *et al.* Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 7, p. 1805–1837, 2010.
- CORDELAIR, Jens; GREIL, Peter. 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.
- COUTINHO, Udia F B *et al.* Carbendazim e o meio ambiente: degradação e toxidez. p. 63–70, 2006.
- CULLITY, C. B. **Elements of X-ray diffraction**. , 1978-. ISSN 0567-7394.v. 1 Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567739479000917>.
- DAVID, Lamuel *et al.* Silicon oxycarbide glass-graphene composite paper electrode for long-cycle lithium-ion batteries. **Nature Communications**, v. 7, 2016.
- DIBANDJO, P. *et al.* Lithium insertion into dense and porous carbon-rich polymer-derived SiOC ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2495–2503, 2012.
- DONG, Bin Bin *et al.* Polymer-derived porous SiOC ceramic membranes for efficient oil-water separation and membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 579, n. November 2018, p. 111–119, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.066>.
- DUAN, Wenyan *et al.* Microwave-absorption properties of SiOC ceramics derived from novel hyperbranched ferrocene-containing polysiloxane. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 5, p. 2021–2030, 2017.
- DUAN, Liqun; MA, Qingsong. Effect of pyrolysis temperature on the pore structure evolution of polysiloxane-derived ceramics. **Ceramics International**, v. 38, n. 4, p. 2667–2671, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.033>.
- 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. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- FUKUI, Hiroshi *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.
- FUNDECITRUS, Ciência e sustentabilidade para a citricultura. **Lista Pic - Produção Integrada De Citros Lista Pic - Produção Integrada De Citros**. [S. l.], 2018. Disponível em: www.fundecitrus.com.br/pdf/GradeZdeZAgrotxicosZ20.02.18_PT.pdf.
- GANGADHAR, Jella *et al.* Role of carbon on the thermal and electrical properties of graphene- enriched silicon oxycarbides. **Ceramics International**, v. 46, n. 18, p. 28156–28164, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.314>.
- GAO, Xinyu *et al.* Electroactive nanoporous gold driven electrochemical sensor for the simultaneous detection of carbendazim and methyl parathion. **Electrochimica Acta**, v. 310, p. 78–85, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.120>.

GODOY, Naiara Vieira *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, Felipe Augusto *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. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.07.021>.

GREENOUGH, Michelle *et al.* Low/intermediate temperature pyrolyzed polysiloxane derived ceramics with increased carbon for electrical applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 12, p. 5882–5889, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.007>.

HERNANDEZ, Pedro *et al.* Determination of Carbendazim with a Graphite Electrode Modified with Silicone OV-17. **Electroanalysis**, v. 8, n. 10, p. 941–946, 1996.

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

HU, Dongxiao *et al.* Revealing Nanodomain Structures of Bottom-Up-Fabricated Graphene-Embedded Silicon Oxycarbide Ceramics. **Polymers**, v. 14, n. 17, p. 1–13, 2022.

HUDARI, Felipe Fantinato *et al.* Voltammetric method optimized by multi-response assays for the simultaneous measurements of uric acid and acetaminophen in urine in the presence of surfactant using MWCNT paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 696, p. 52–58, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.01.033>.

IASTRENSKI, Mariana Felix *et al.* Influence of molecular architecture of Si-containing precursors and HF chemical treatment on structural and textural features of silicon oxycarbide (SiOC) materials. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 21698–21708, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.170>.

IASTRENSKI, Mariana Felix *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**, n. May, p. 1–11, 2019b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884219319911>.

J. F. SHACKELFORD AND W. ALEXANDER. Materials Science and Engineering. **Handbook of Advanced Ceramics**, 2013.

KALFAT, Rafik *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.

KARIMI-MALEH, Hassan *et al.* A novel detection method for organophosphorus insecticide fenamiphos: Molecularly imprinted electrochemical sensor based on core-shell Co₃O₄@MOF-74 nanocomposite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 592, n. February, p. 174–185, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.066>.

- KASPAR, Jan; GRACZYK-ZAJAC, Magdalena; RIEDEL, Ralf. Lithium insertion into carbon-rich SiOC ceramics: Influence of pyrolysis temperature on electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, v. 244, p. 450–455, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.086>.
- KIM, Kwang Joo *et al.* Effects of carbon addition on the electrical properties of bulk silicon-oxycarbide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 11, p. 2705–2711, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.034>.
- KINGERY, W. David; BOWEN, H.K.; UHLMANN, Donald R. **Introduction to ceramics (2nd edition)**. , 1976-. ISSN 00134651.
- KLEEBE, Hans Joachim; BLUM, Yigal D. SiOC ceramic with high excess free carbon. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 5, p. 1037–1042, 2008.
- LAUNER, Philip J; ARKLES, Barry. Infrared Analysis of Orgaonsilicon Compounds. *In: SILICON COMPOUNDS: SILANES AND SILICONES (3RD EDITION)*. , 2013. p. 175–178.
- LEE, Jung-In *et al.* Chemical-Assisted Thermal Disproportionation of Porous Silicon Monoxide into Silicon-Based Multicomponent Systems. **Angewandte Chemie**, v. 124, n. 11, p. 2821–2825, 2012.
- LEVENT, Abdulkadir; YARDIM, Yavuz; ŞENTÜRK, Zühre. Electrochemical performance of boron-doped diamond electrode in surfactant-containing media for ambroxol determination. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 203, p. 517–526, 2014.
- LI, Jiake *et al.* Preparation of micro-/mesoporous SiOC bulk ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 6, p. 1753–1761, 2015.
- LI, Jiangyuan; CHI, Yongming. Determination of carbendazim with multiwalled carbon nanotubes-polymeric methyl red film modified electrode. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 93, n. 3, p. 101–104, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pestbp.2008.12.004>.
- LIN, Xieji *et al.* In-situ pre-lithiated onion-like SiOC/C anode materials based on metallasilsesquioxanes for Li-ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, n. July 2021, p. 132125, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132125>.
- LIU, Guanwei *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, Runqiang *et al.* Highly sensitive detection of carbendazim in juices based on mung bean-derived porous carbon@chitosan composite modified electrochemical sensor. **Food Chemistry**, v. 392, n. March, p. 133301, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133301>.
- LONG, Gary L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of Detection: A Closer Look at the IUPAC Definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 713A-724A, 1983.
- LOURENCAO, Bruna C. *et al.* Amperometric flow-injection determination of the

anthelmintic drugs ivermectin and levamisole using electrochemically pretreated boron-doped diamond electrodes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 222, p. 181–189, 2016.

LUO, Suxing; WU, Yuanhui; GOU, Hua. A voltammetric sensor based on GO-MWNTs hybrid nanomaterial-modified electrode for determination of carbendazim in soil and water samples. **Ionics**, v. 19, n. 4, p. 673–680, 2013.

MANISANKAR, P.; SELVANATHAN, G.; VEDHI, C. Utilization of sodium montmorillonite clay-modified electrode for the determination of isoproturon and carbendazim in soil and water samples. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 29, n. 3–4, p. 249–257, 2005.

MAZO, M. Alejandra *et al.* Evaluation of thermal shock resistance of silicon oxycarbide materials for high-temperature receiver applications. **Solar Energy**, v. 173, n. February, p. 256–267, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.080>.

MODELS, Series. **NovaWin / NovaWin-CFR GAS SORPTION SYSTEM**. , 2017.

MORETTI, Ederson Dos Santos *et al.* A nanocomposite based on multi-walled carbon nanotubes grafted by molecularly imprinted poly(methacrylic acid-hemin) as a peroxidase-like catalyst for biomimetic sensing of acetaminophen. **RSC Advances**, v. 6, n. 34, p. 28751–28760, 2016.

MUTIN, P. Hubert. 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.

NIU, Min *et al.* Oxidation behavior of dense SiOC monolithics: The oxide scale development. **Corrosion Science**, v. 163, n. January 2019, p. 108235, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108235>.

NUNES ANGELIS, Pedro *et al.* Feasibility of a Nano-Carbon Black Paste Electrode for Simultaneous Voltammetric Determination of Antioxidants in Food Samples and Biodiesel in the Presence of Surfactant. **Electroanalysis**, p. 1–11, 2020.

PACHECO, Wagner Felipe *et al.* Voltammetry: A brief review about concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PAN, Jianmei *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. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.004>.

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

PEÑA-ALONSO, Raquel; SORARÙ, Gian Domenico; RAJ, Rishi. Preparation of ultrathin-walled carbon-based nanoporous structures by etching pseudo-amorphous silicon oxycarbide ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 8, p. 2473–2480, 2006.

PEREIRA, Jaqueline 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.

- PERIYASAMY, Sundaresan *et al.* Structural Insights on 2D Gadolinium Tungstate Nanoflake: A Promising Electrocatalyst for Sensor and Photocatalyst for the Degradation of Postharvest Fungicide (Carbendazim). **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 40, p. 37172–37183, 2019.
- 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.
- RAZZINO, Claudia A. *et al.* Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. **Food Chemistry**, v. 170, p. 360–365, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.085>.
- RIBEIRO, J. L., & RIBEIRO, L. A. H. **Cerâmica: Materiais, Propriedades e Aplicações**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2017.
- RIBEIRO, Williane Farias *et al.* Electroanalytical determination of carbendazim by square wave adsorptive stripping voltammetry with a multiwalled carbon nanotubes modified electrode. **Analytical Methods**, v. 3, n. 5, p. 1202–1206, 2011.
- RIEDEL, Ralf *et al.* Piezoresistive effect in SiOC ceramics for integrated pressure sensors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 4, p. 920–924, 2010.
- RODRIGUES, Maria Beatriz Calderan *et al.* Resistência a benzimidazóis por Guignardia citricarpa. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, n. 3, p. 323–327, 2007.
- RODRIGUEZ-ROJAS, D., SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E., BELTRÁN-HUARAC, J., & LÓPEZ-SALINAS, E. SiOC ceramics from polysiloxane precursors: a review. *Journal of Materials Science*. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 4, p. 2595–2622, 2021.
- ROGER WOOD. How to validate a bio-analytical method. **Journal of Forensic Medicine**, v. 24, n. 1, p. 60–65, 1996.
- S. YAJIMA, K. Hirao e T. Kameda. Carbon incorporation in Si-based ceramic materials. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 16, p. 4415–4420, 1992.
- SAHA, Atanu; RAJ, Rishi. Crystallization maps for SiCO amorphous ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 2, p. 578–583, 2007a.
- SAHA, Atanu; RAJ, Rishi. Crystallization maps for SiCO amorphous ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 2, p. 578–583, 2007b.
- SANTANA, Paula C.A. *et al.* Semiconductor nanocrystals-reduced graphene composites for the electrochemical detection of carbendazim. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 6, p. 1302–1308, 2019.
- SASIKUMAR, Pradeep Vallachira Warriam *et al.* Polymer derived silicon oxycarbide ceramic monoliths: Microstructure development and associated materials properties. **Ceramics International**, v. 44, n. 17, p. 20961–20967, 2018.
- SCHIAVON, Marco A *et al.* *Quim. Nova*, v. 38, n. 7, p. 972–979, 2015.
- SCHIAVON, Marco A. *et al.* VIDROS DE OXICARBETO DE SILÍCIO OBTIDOS A PARTIR DE POLISSILOXANOS. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 972–979, 2015.
- SCHIAVON, Marco Antonio *et al.* VIDROS DE OXICARBETO DE SILÍCIO OBTIDOS A PARTIR DE POLISSILOXANOS. v. 37, n. 4, p. 610–617, 2015.

- SCHIAVON, Marco Antônio; RADOVANOVIC, Eduardo; YOSHIDA, Inez Valéria Pagotto. Microstructural characterisation of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder. **Powder Technology**, v. 123, n. 2–3, p. 232–241, 2002.
- SEGATELLI, Mariana Gava. Estudos em materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC_xO_y e/ou SiC enriquecidos com fase dispersa de carbono. p. 1–122, 2008. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/250495>.
- SEGATELLI, Mariana Gava *et al.* Influence of reduced graphene oxide (rGO) on phase development and porosity of SiOC/rGO ceramic composites. **Ceramics International**, v. 47, n. 5, p. 6030–6040, 2021.
- SENO, J. J. Organic-inorganic hybrid materials as precursors to ceramic composites. **Materials Science and Engineering: C**, v. 12, n. 1, p. 1–7, 2000.
- SHOPOVA-GOSPODINOVA, D. *et al.* Mechanical and electrical properties of polymer-derived Si-C-N ceramics reinforced by octadecylamine - Modified single-wall carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 6, p. 931–937, 2011.
- SILVA, Livia *et al.* Preparation of Silicon Oxycarbide (SiCO) Ceramics from Different Polymer Architectures and Assessment on the Performance as Electrode Materials for Voltammetric Sensing of Antioxidant Phenolic Compounds. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 12, p. 1469–1484, 2022.
- SILVA, Maria de Almeida *et al.* Structure and porosity of silicon oxycarbide/carbon black composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 254, n. June, 2020.
- ŠKERJANC, Jože; KOGEJ, Ksenija; CERAR, Janez. Equilibrium and transport properties of alkylpyridinium bromides. **Langmuir**, v. 15, n. 15, p. 5023–5028, 1999.
- SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., & CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. , 2005-. ISSN 00331783.v. 0
- SOBOL, Peter E; CHASTAIN, Jill. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Edited by**. , 1992.
- SONG, Q., ZHAO, X., WANG, C., LI, X., & LI, Z. Facile synthesis of SiOC ceramic fibers via electrospinning of polycarbosilane and polyvinyl alcohol. **Ceramics International**, v. 45, n. 5, p. 6995–7002, 2020.
- SOUZA, Murilo. **Projeto anula resolução da Anvisa para autorizar uso do fungicida carbendazim no País**. 2022. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/noticias/903495-projeto-anula-resolucao-da-anvisa-para-autorizar-uso-do-fungicida-carbendazim-no-pais/>. .
- SOUZA, Djenaine de *et al.* Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 790–797, 2004.
- STABLER, Christina *et al.* Silicon oxycarbide glasses and glass - ceramics : “ All - Rounder ” materials for advanced structural and functional applications. [s. l.], n. June, 2018.
- STABLER, Christina *et al.* Thermal properties of SiOC glasses and glass ceramics at elevated temperatures. **Materials**, v. 11, n. 2, p. 1–18, 2018.

SURESH, S., MORTENSEN, A., & RAO, B. **Fundamentals of Functional Materials and Ceramics**. John Wiley & Sons., 2013.

SWAIN, Ipsita P.; SADUAL, Nishit; BEHERA, Shantanu K. Porosity and nanostructure of silicon oxycarbide derived carbon. **Open Ceramics**, v. 6, n. December 2020, p. 100116, 2021.

SZYMANSKI, Witold *et al.* Silicon oxycarbide (SiOC) ceramic microspheres – Structure and mechanical properties by nanoindentation studies. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 11946–11954, 2019.

TAHIR, M. S. *et al.* Silicon carboxylate derived silicon oxycarbides as anodes for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 21, p. 10190–10199, 2017.

TASHKHOURIAN, J.; NAMI-ANA, S. F. A sensitive electrochemical sensor for determination of gallic acid based on SiO₂ nanoparticle modified carbon paste electrode. **Materials Science and Engineering C**, v. 52, p. 103–110, 2015.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.03.017>.

TAVAKOLI, Amir H. *et al.* Hydrogenated Si-O-C nanoparticles: Synthesis, structure, and thermodynamic stability. **Journal of Materials Research**, v. 30, n. 2, p. 295–303, 2014.

TEADOUM, Djimadoum N. *et al.* Square Wave Voltammetric Determination of Residues of Carbendazim Using a Fullerene/Multiwalled Carbon Nanotubes/Nafion® /Coated Glassy Carbon Electrode . **International Journal of Electrochemistry**, v. 2016, p. 1–9, 2016.

THOMMES, Matthias *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.

VAKIFAHMETOGLU, Cekdar; ZEYDANLI, Damla; COLOMBO, Paolo. Porous polymer derived ceramics. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 106, p. 1–30, 2016.

VALLACHIRA WARRIAM SASIKUMAR, Pradeep *et al.* Structural Design of Polymer-Derived SiOC Ceramic Aerogels for High-Rate Li Ion Storage Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 9, p. 2977–2983, 2016.

WADDELL, S. A. *et al.* Extending the capability of forensic electrochemistry to the novel psychoactive substance benzylpiperazine. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 13, p. 28–39, 2017.

YOSHIMURA, S. **Advanced Ceramics: Processing and Applications**. Elsevier, 2018.

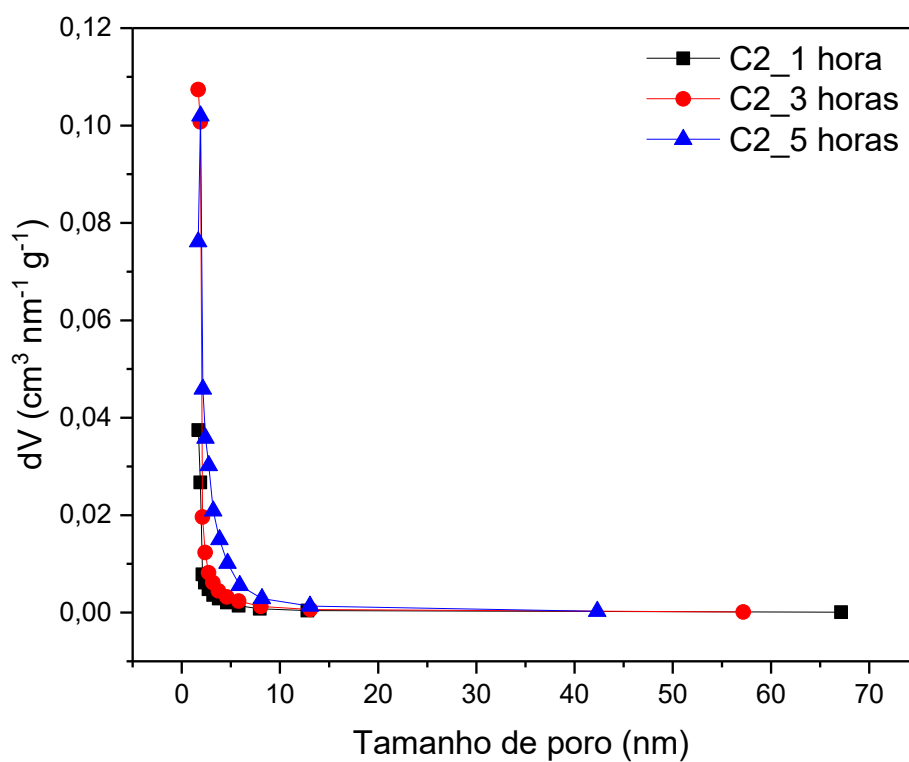
ZHANG, Y., WANG, C., ZHAO, X., LI, Z., & LI, X. Synthesis of SiOC ceramics via the sol-gel method using a preceramic polymer and their tribological properties. **Ceramics International**, v. 45, n. 2, p. 1713–1719, 2019.

ZHAO, Lv *et al.* Disturbance and recovery in high speed (110) cleavage in single crystalline silicon. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 1038–1045, 2018.

8 APÊNDICES

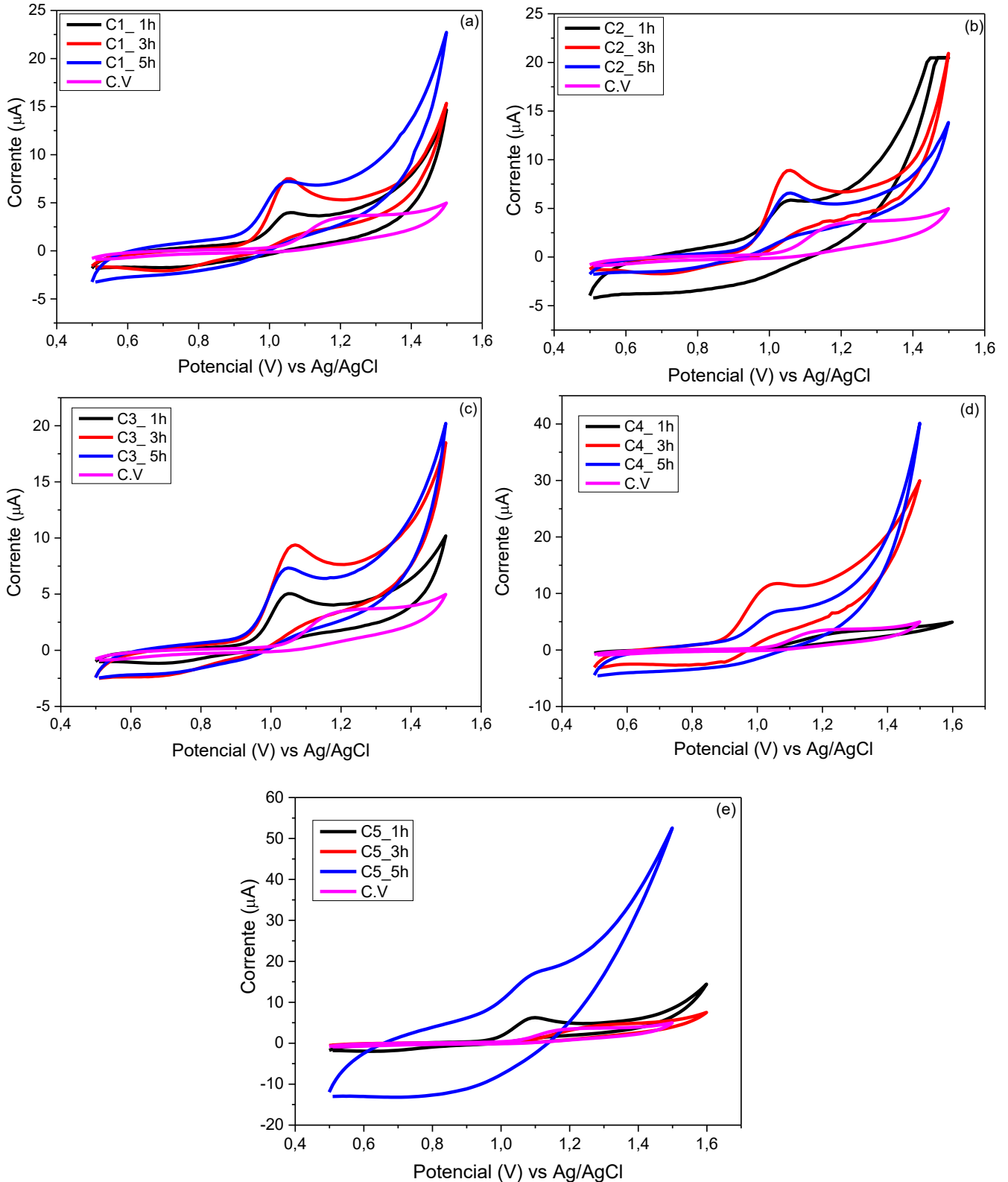
APÊNDICE A

Gráficos de distribuição de poros do sistema cerâmico C2 (1, 3 e 5 horas).



APÊNDICE B I

Voltamogramas cíclicos obtidos para $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim em tampão acetato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , nos sistemas C1 (a), C2 (b), C3 (c), C4 (d) e C5 (e).



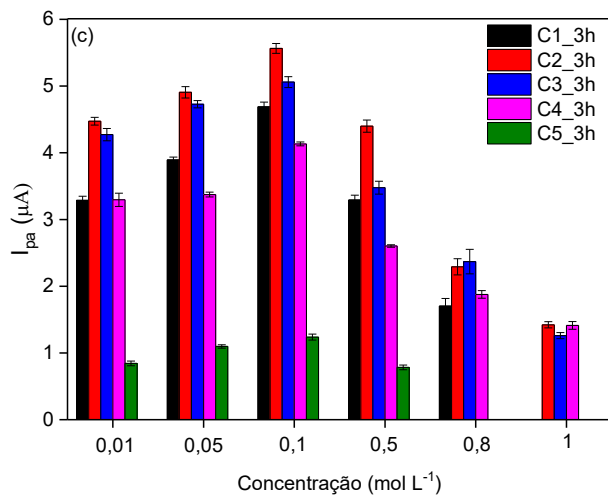
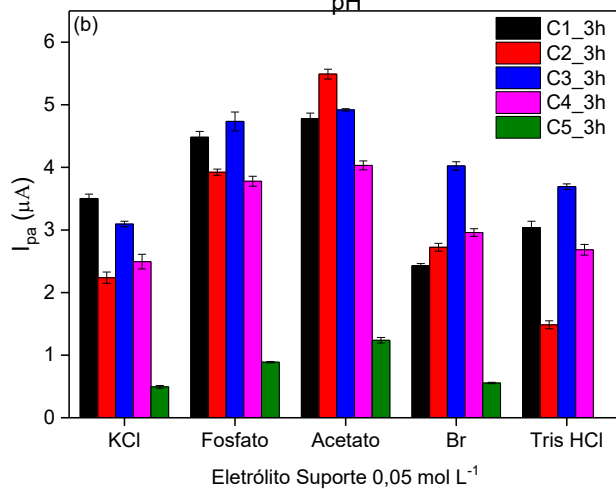
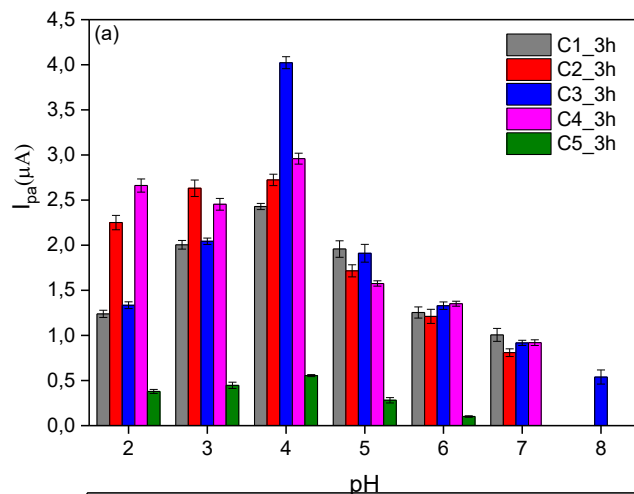
APÊNDICE B II

Tabela contendo os valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) e respectivos potenciais (E_{pa}), obtidos em triplicata, para detecção de carbendazin $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$, tampão acetato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4, 50 mV s^{-1}

Material	$I_{pa} (\mu\text{A})$	$E_{pa} (\text{V})$
C.V	$1,44 \pm 0,023$	$1,179 \pm 0,000$
C1_1h	$1,687 \pm 0,092$	$1,055 \pm 0,009$
C1_3h	$4,823 \pm 0,163$	$1,052 \pm 0,004$
C1_5h	$3,121 \pm 0,088$	$1,047 \pm 0,006$
C2_1h	$1,829 \pm 0,082$	$1,044 \pm 0,003$
C2_3h	$5,835 \pm 0,084$	$1,044 \pm 0,004$
C2_5h	$3,694 \pm 0,090$	$1,054 \pm 0,003$
C3_1h	$2,756 \pm 0,221$	$1,062 \pm 0,015$
C3_3h	$5,545 \pm 0,098$	$1,065 \pm 0,004$
C3_5h	$3,679 \pm 0,176$	$1,049 \pm 0,000$
C4_1h	$1,108 \pm 0,032$	$1,239 \pm 0,013$
C4_3h	$4,939 \pm 0,082$	$1,039 \pm 0,007$
C4_5h	$1,802 \pm 0,055$	$1,049 \pm 0,000$
C5_1h	$4,026 \pm 0,156$	$1,075 \pm 0,018$
C5_3h	$1,207 \pm 0,028$	$1,244 \pm 0,010$
C5_5h	$2,258 \pm 0,135$	$1,089 \pm 0,000$

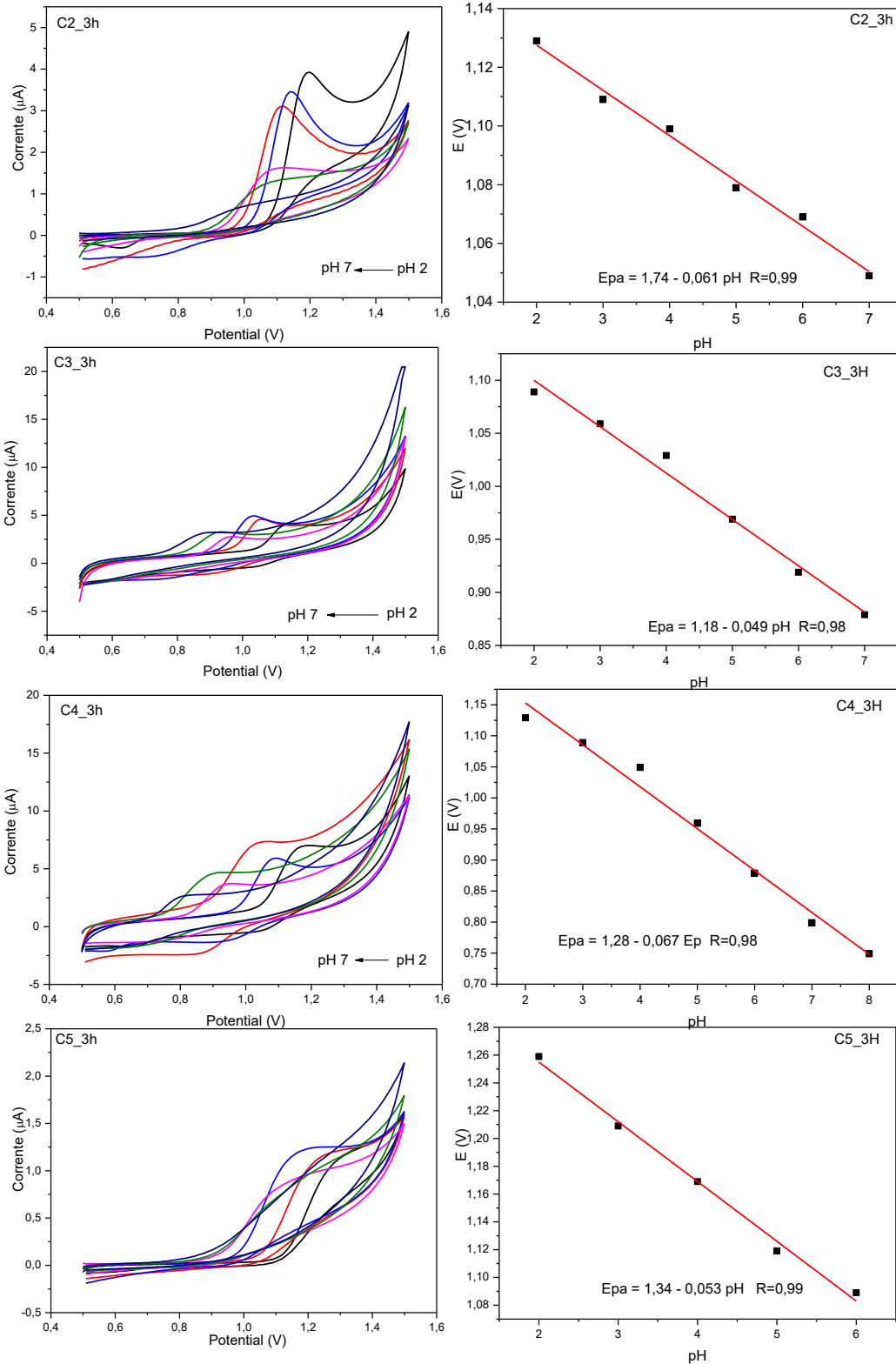
APÊNDICE C

Gráficos de barra referentes aos valores de corrente (I_{pa}) obtidos para as diferentes condições avaliadas de (a) pH (2,3,4,5,6,7,8), (b) eletrólito (acetato de sódio, fosfato de sódio, cloreto de potássio, tampão BR e tris HCl) e (c) concentração do eletrólito (0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 0,8 e 1 mol L⁻¹), para os materiais obtidos a 1500 °C durante 3 horas.



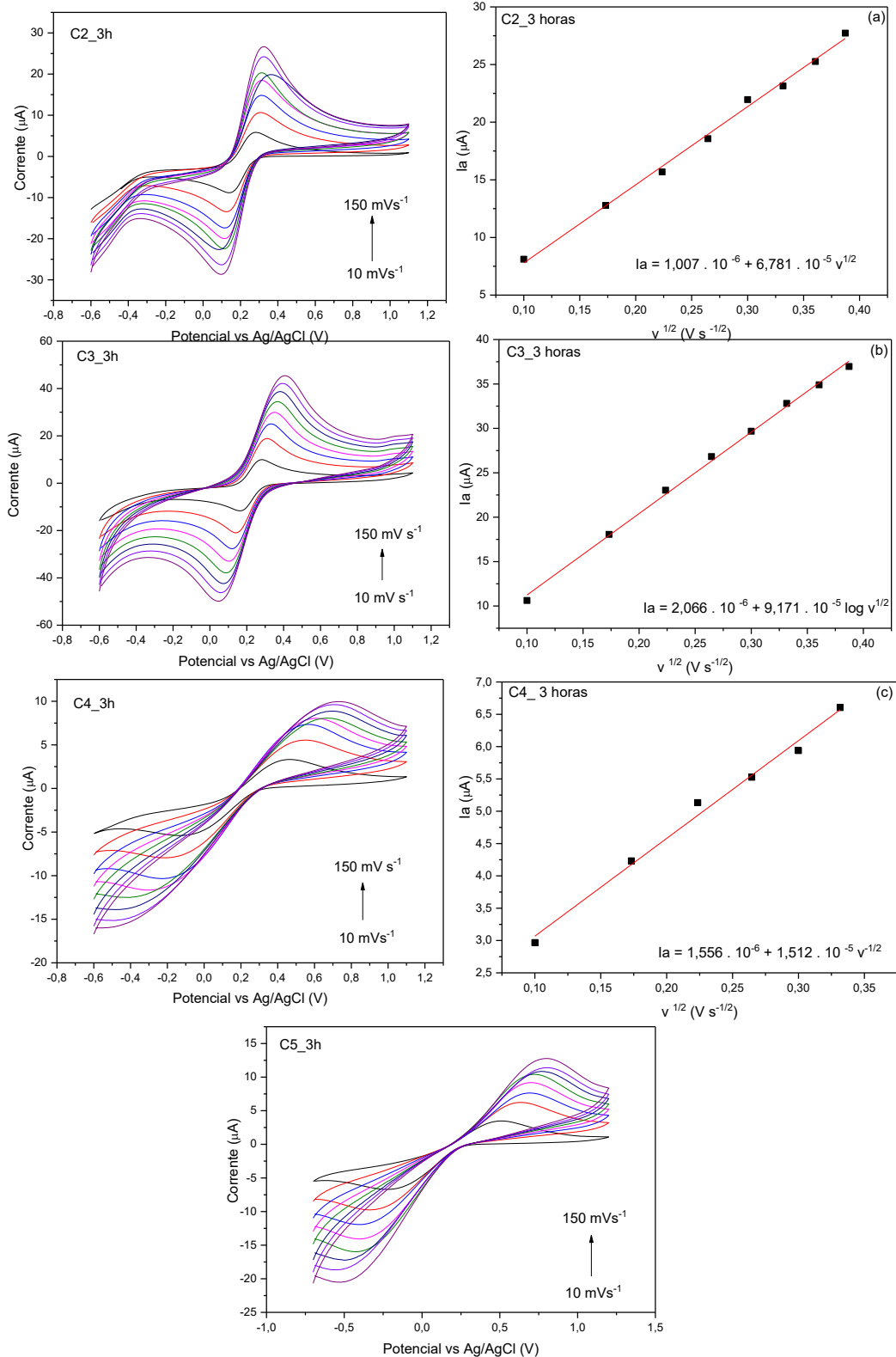
APÊNDICE D

Voltamogramas de carbendazim ($150 \mu\text{mol L}^{-1}$) nos diferentes valores de pH, tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$



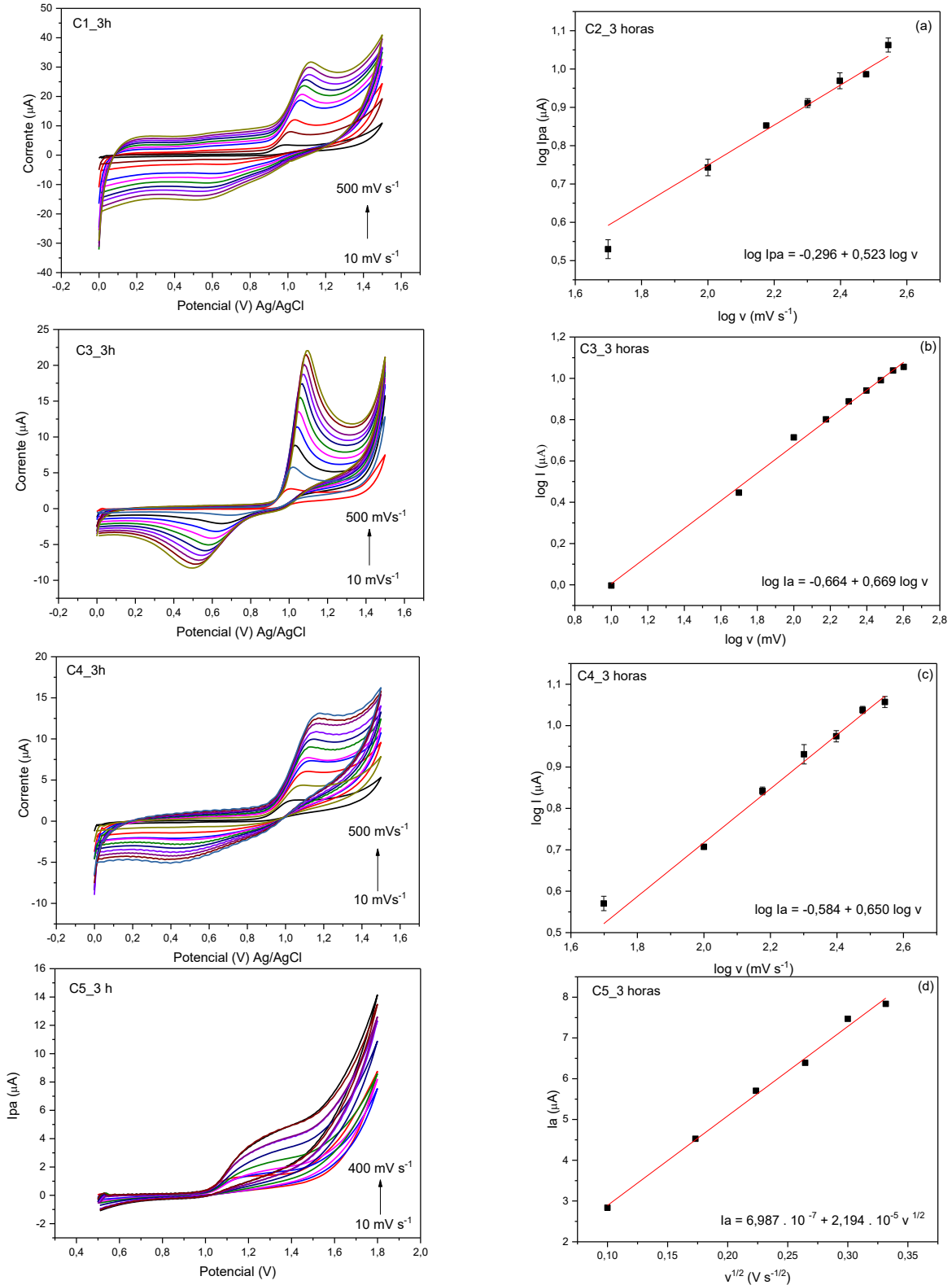
APÊNDICE E

Comportamento voltamétrico do par ferri-ferro em função de diferentes velocidades de varredura nos materiais C2_3h (a), C3_3h (b), C4_3h (c) e C5_3h (d) e correlações lineares dos valores de I_{pa} vs $v^{1/2}$ para os respectivos materiais cerâmicos (a'), (b'), (c'), (d') e (e').



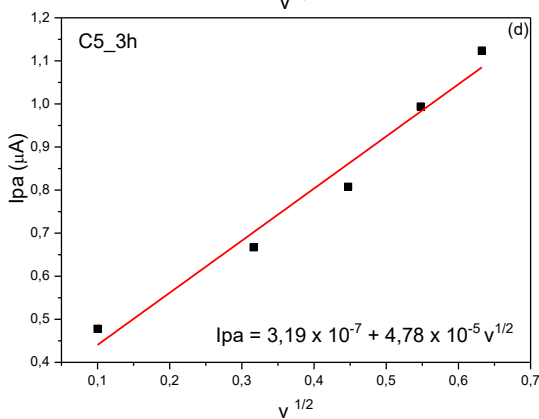
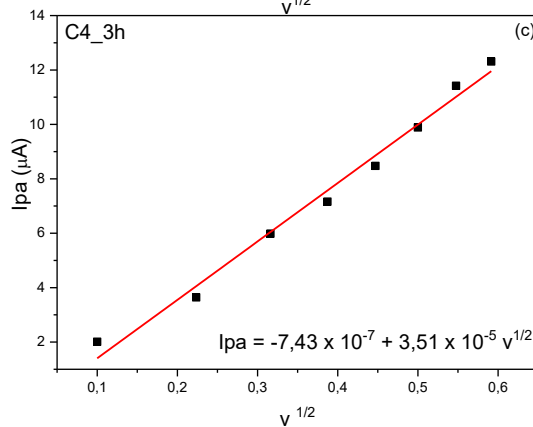
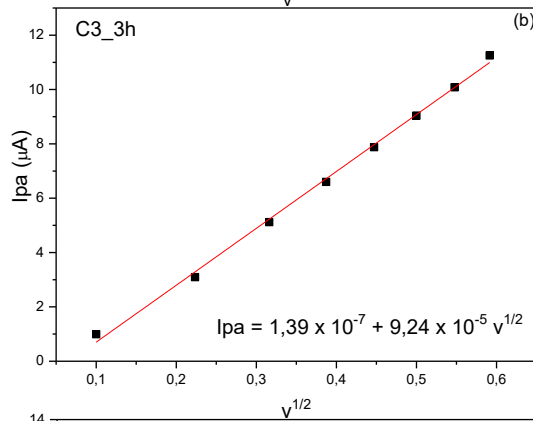
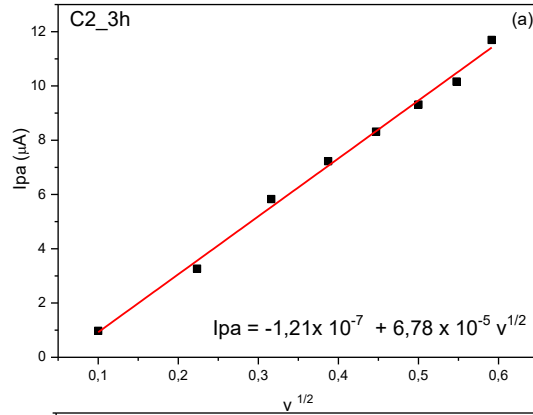
APÊNDICE E

Voltamogramas cíclicos e relação linear do $\log I_{pa}$ vs $\log v$ referentes a $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim em função das velocidades de varredura; Tampão acetato, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4. Para todos os demais materiais: (a) C2_3h, (b) C3_3h, (c) C4_3h e (d) C5_3h.



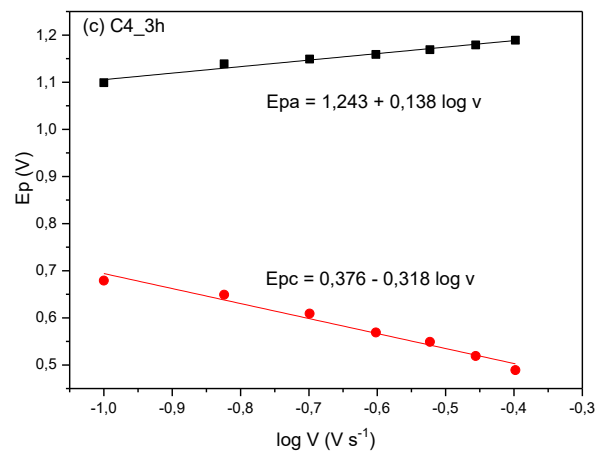
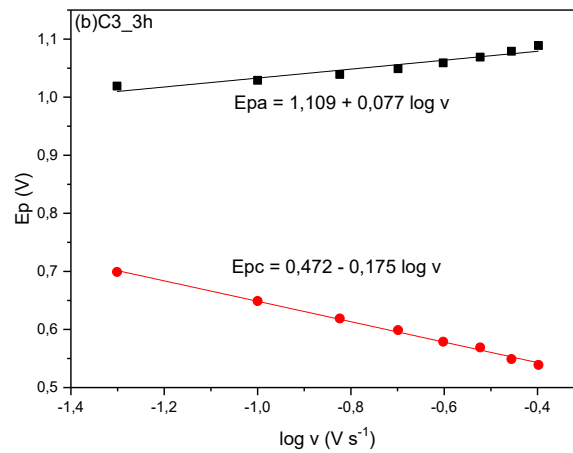
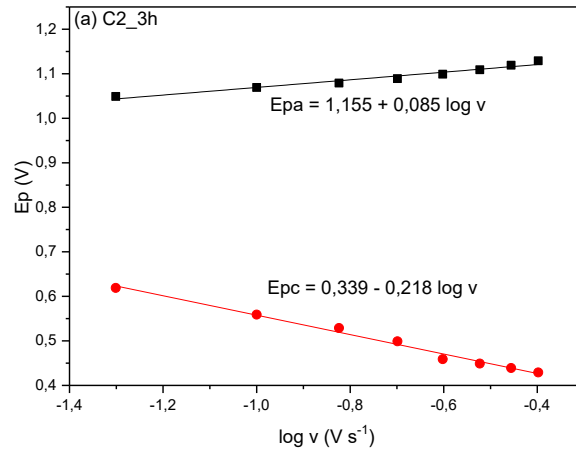
APÊNDICE F

Relação linear de I_{pa} vs $v^{1/2}$ referentes a $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim em função das velocidades de varredura, usando tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4 para os materiais C2_3h (a), C3_3h (b), C4_3h (c) e C5_3h (d).



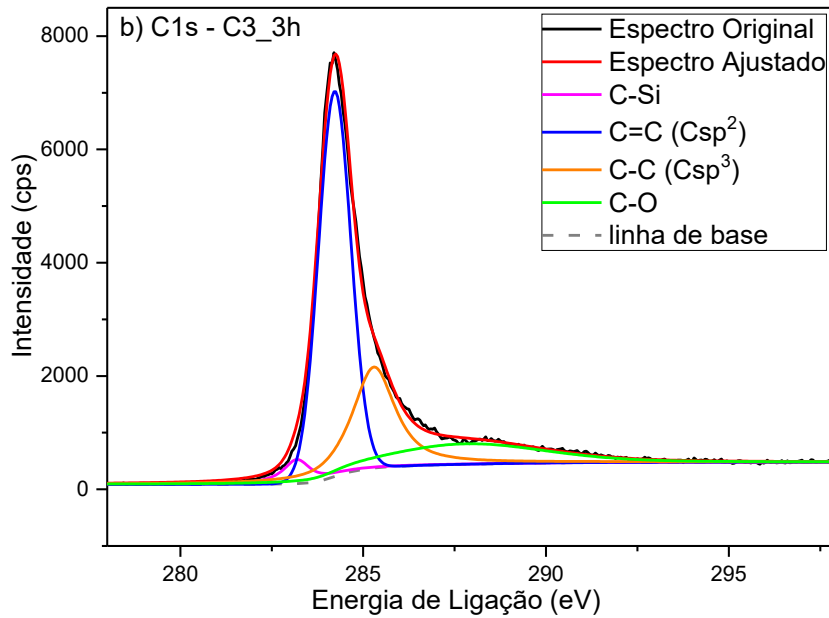
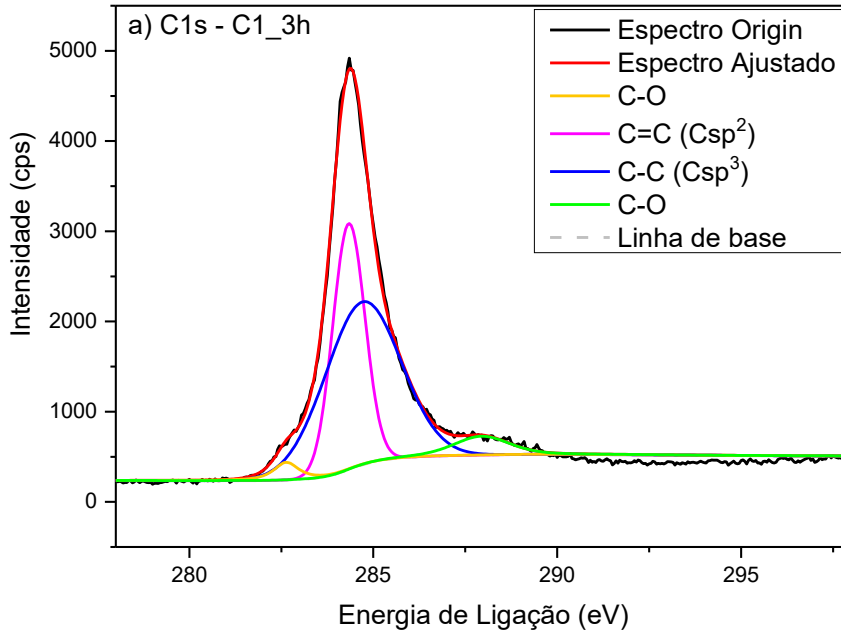
APÊNDICE G

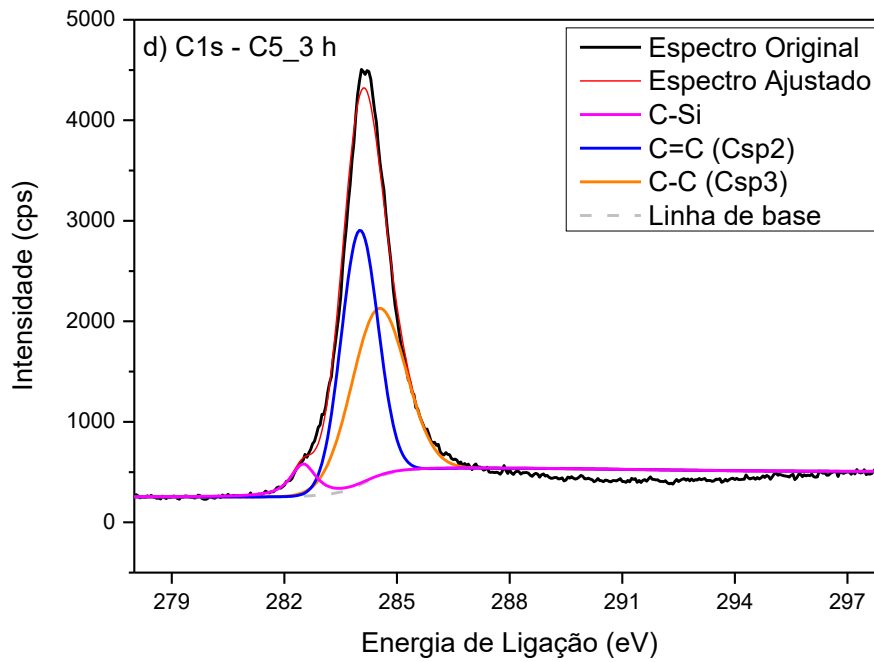
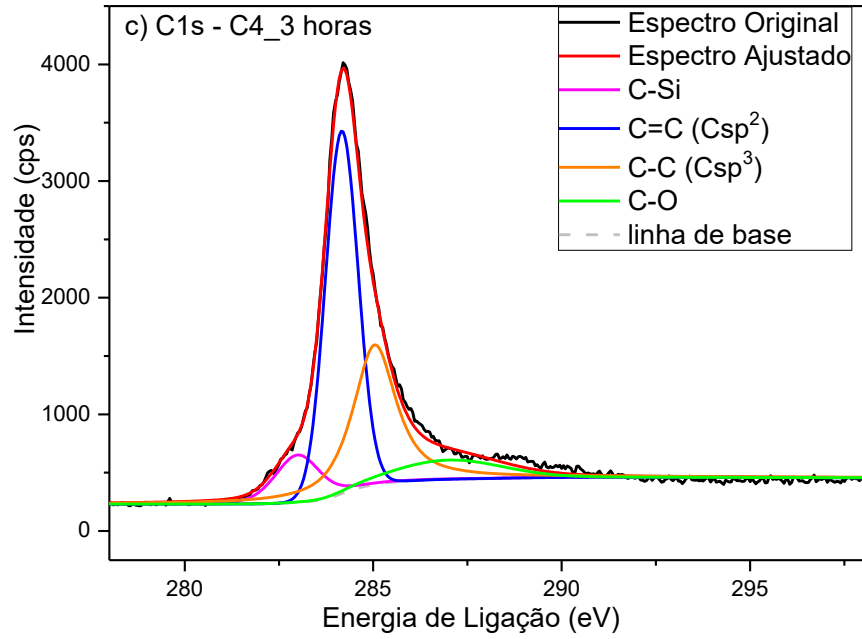
Relação linear do log dos valores de E_p catódico e anódico vs log da velocidade para determinação dos coeficientes de transferência de carga; Tampão acetato, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4. Para todos os demais materiais: (a) C2_3 h, (b) C3_3 h, (c) C4_3 h.



APÊNDICE H

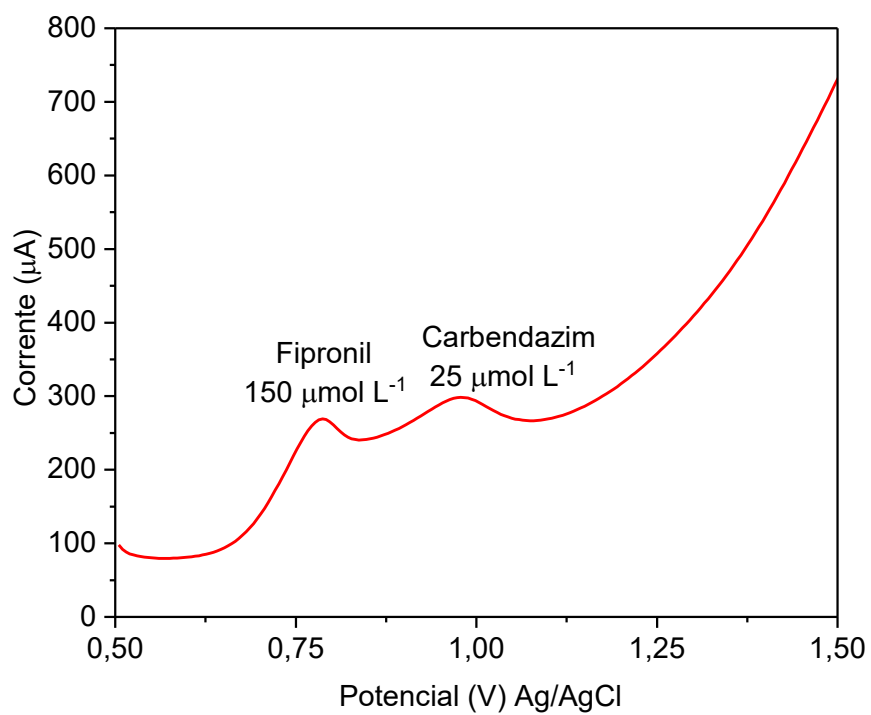
Deconvolução do sinal C1s presente nos espectros de XPS dos materiais cerâmicos C1_3 h (a), C3_3 h (b), C4_3 h (c) e C5_3 h (d).





APÊNDICE I

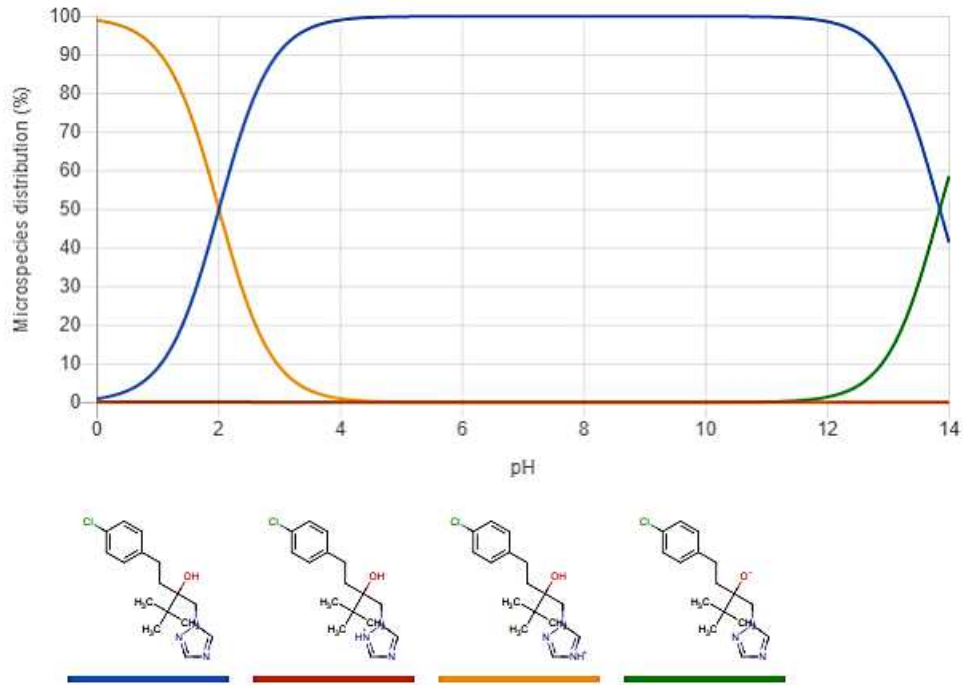
Voltamograma referente ao estudo de interferência de Fipronil em maior concentração ($150 \mu\text{mol L}^{-1}$) em ($25 \mu\text{mol L}^{-1}$).



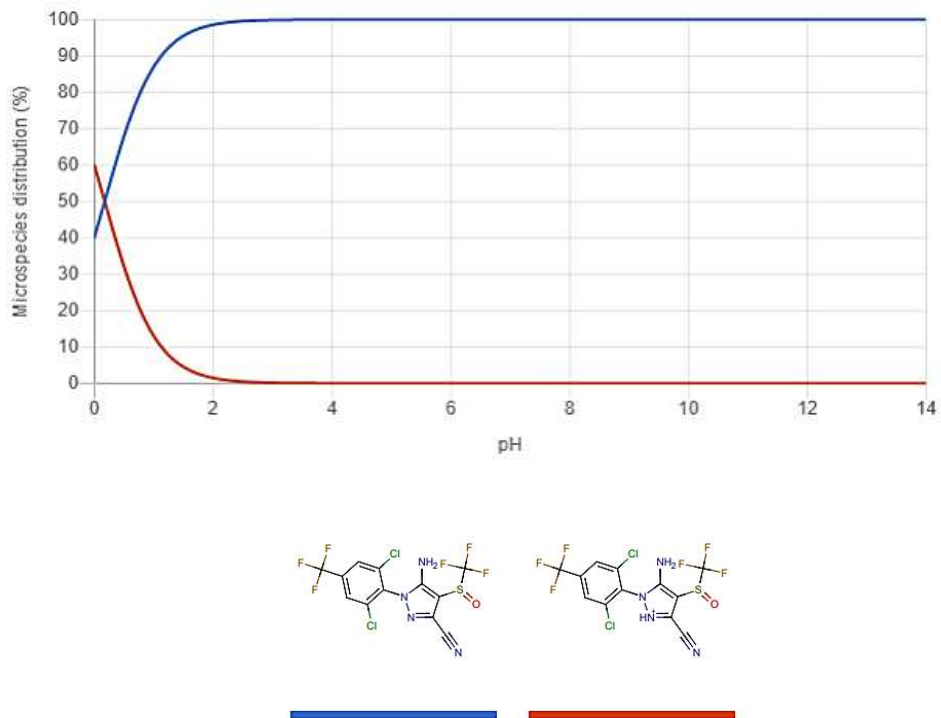
ANEXO I

Diagramas de especiação dos pesticidas tebuconazol (a) e fipronil

(a)



(b)



Fonte: Adaptado de Chemicalize