



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ALEXANDRE COSTA GUIMARÃES CRUZ

**PREPARAÇÃO DE CERÂMICAS TERNÁRIAS DE  
OXICARBETO DE SILÍCIO MODIFICADAS COM NÍQUEL  
(SiOC/Ni) E INVESTIGAÇÃO COMO SENSORES  
ELETROQUÍMICOS NA DETERMINAÇÃO DE METIL  
PARATION**

---

Londrina  
2024

ALEXANDRE COSTA GUIMARÃES CRUZ

**PREPARAÇÃO DE CERÂMICAS TERNÁRIAS DE  
OXICARBETO DE SILÍCIO MODIFICADAS COM NÍQUEL  
(SiOC/Ni) E INVESTIGAÇÃO COMO SENSORES  
ELETROQUÍMICOS NA DETERMINAÇÃO DE METIL  
PARATION**

Trabalho de Dissertação de Mestrado  
apresentado à Universidade Estadual de  
Londrina - UEL, como requisito para a obtenção  
do título de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli.

Londrina  
2024

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

Cruz, Alexandre Costa Guimarães.

Preparação de cerâmicas ternárias de oxycarbeto de silício modificadas com níquel (SiOC/Ni) e investigação como sensores eletroquímicos na determinação de metil paration / Alexandre Costa Guimarães Cruz. - Londrina, 2024.

217 f. : il.

Orientador: Mariana Gava Segatelli.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

1. Química Inorgânica - Tese. 2. Cerâmicas de SiOC - Tese. 3. Formação *in situ* de carbono - Tese. 4. Eletroquímica e Eletroanalítica - Tese. I. Segatelli, Mariana Gava. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

ALEXANDRE COSTA GUIMARÃES CRUZ

**PREPARAÇÃO DE CERÂMICAS TERNÁRIAS DE  
OXICARBETO DE SILÍCIO MODIFICADAS COM NÍQUEL  
(SiOC/Ni) E INVESTIGAÇÃO COMO SENSORES  
ELETROQUÍMICOS NA DETERMINAÇÃO DE METIL  
PARATION**

Trabalho de Dissertação de Mestrado  
apresentado à Universidade Estadual de  
Londrina - UEL, como requisito para a  
obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa  
Universidade Estadual de Ponta Grossa -  
UEPG

---

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

Londrina, 22 de março de 2024.

“Na vastidão do conhecimento, encontramos a matéria-prima para construir nossas conquistas mais singulares e, no íntimo, a gentileza que humaniza nossa jornada. ”

**- Carlos Drummond de Andrade**

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

**- Albert Einstein**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli por me orientar, compartilhando conhecimentos, participando da construção de novos fundamentos, pela ajuda, por ser presente em minha formação profissional, científica e ética. Além da admiração pessoal, que tenho para com a Professora, por ser extremamente responsável, inteligente e gentil.

Aos meus pais José Antonio Guimarães Cruz e Clistina Paula Soares da Costa Cruz por serem minha base em qualquer momento, pelo auxílio, por construírem meus princípios morais e éticos, incentivo em buscar novas perspectivas para solucionar quaisquer desafios, inspiração de como ser humano e outros predicados, os quais não caberiam neste excerto.

Ao meu irmão Mateus Costa Guimarães Cruz, por sempre me motivar, alegrar e ser presente todas as situações.

A minha avó Celina de Oliveira Costa e minha tia Elisângela Soares da Costa Matos, por participarem da minha jornada acadêmica e sendo conselheiras em diversos momentos.

Aos Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira e Prof. Dr. Luiz Henrique Dall Antônia, por aceitarem serem parte da minha jornada acadêmica. Professores, os quais tenho muita admiração profissional e pessoal, por serem sempre atenciosos, autênticos e espontâneos. A Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa, por aceitar o convite para compor a banca de defesa e pela contribuição científica na avaliação do trabalho.

As amigas de Laboratório Érica e Maria, por todas discussões científicas, momentos de distrações e conselhos. Aos novos integrantes Karen, Gabriel e Cauan, os quais eu tenho muita felicidade em compartilhar cada conhecimento que aprendi.

Aos meus amigos, amigas e professores da Universidade Estadual de Londrina que compartilharam comigo momentos difíceis e felizes ao longa da vida acadêmica.

A Deus por sempre me dar forças, iluminar meus caminhos, dar bênçãos, encher-me de esperanças, afastar todos os males durante toda a trajetória acadêmica.

## AGRADECIMENTOS INSTITUCIONAIS

Agradeço a CAPES pelo fomento durante a trajetória e ao CNPq por fornecer insumos para a compra de reagentes.

A Universidade Estadual de Londrina, como instituição *Alma mater*, desde a época de graduação.

A Universidade Estadual de Maringá, em especial, a Profa. Dra. Daniela Martins F de Oliveira do Dpto de Química por realizar as análises de Raman.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelas análises de TGA feitas pelo Prof. Dr. Paulo R. Stival Bittencourt.

A Universidade Federal do Paraná pelas análises de MEV e EDS.

A Universidade Federal de São Carlos, pelas análises de XPS, realizadas pelo Prof. Dr. Valmor Roberto Masteralo.

Ao Departamento de Física da UEL, em especial ao Prof. Dr. Alexandre Urbano e Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva pelo auxílio e discussões de DRX e impedância em estado sólido

Aos Laboratórios LEMA (Prof. Dr. Luiz H. Dall Antonia), ao laboratório ESPEC (Prof. Dr. Henrique de Santana), LADEMA (Prof. Dr. César R. T. Tarley), LAEM (Prof. Dr. Roberto de Matos e Profa. Dra. Roberta A. Medeiros) e ao programa de Pós-Graduação em química, por fornecer equipamentos e espaço para o desenvolvimento dos estudos.

## RESUMO

CRUZ, Alexandre Costa Guimarães. **Preparação de cerâmicas ternárias de oxidocarbeto de silício modificadas com níquel (SiOC/Ni) e investigação como sensores eletroquímicos na determinação de metil paration**. 2024. 217 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

O estudo almeja evidenciar os impactos das diferentes porcentagens de níquel nas cerâmicas de oxidocarbeto de silício (SiOC/xNi), ricas em carbono na formação de fases condutoras, carbono grafite e siliceto de níquel, e semicondutoras, beta-carbeto de silício e porções amorfas de  $\text{SiO}_{4-x}\text{C}_x$ ,  $0 \leq x \leq 4$ , buscando viabilizar aplicações como componentes em sistemas elétricos e materiais eletródicos. A obtenção das cerâmicas, iniciou-se com a reação de hidrossililação do poli(metilhidrossiloxano) em 40% massa com 60% massa de divinilbenzeno, no qual foi disperso 20 % em massa de polietileno e quantidades de 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de cloreto de níquel, resultando em seis precursores cerâmicos. O tratamento térmico empregado foi de 1400 °C, por 1 hora, sob atmosfera estática de argônio, com razão de aquecimento/resfriamento de 5 °C min<sup>-1</sup>. As caracterizações feitas foram FT-IR, ensaios de intumescimento, TGA, SEM, EDS, XDR, Raman, XPS, Fisiossorção de nitrogênio, impedância no material em meio aéreo e em solução; e utilizou-se a técnica voltamétrica para avaliação como materiais eletródicos em solução de hexacianidoferrato(II/III) e pesticida metil paration. O níquel presente nas cerâmicas de SiOC, associado a atmosfera estática de argônio, intensificou a produção de carbono grafite e siliceto de níquel, ao modo de quanto maior a quantidade maior a produção de tais fases condutoras. Notou-se que as fases semicondutoras não são totalmente indesejadas, devido ao consumo das mesmas para formação de fases condutoras. A produção *in situ* de carbono grafite foi excelente, ao modo que, a espectroscopia Raman sugeriu a formação de folhas de grafeno tortuoso interplanar com ótima qualidade. Observou-se que a porcentagem atômica carbono foi elevada e houve evidências de que a presença de níquel auxilia o processo de grafitização e segregação de fases. Por outro lado, os aspectos texturais revelaram menores áreas específicas, sugerindo um processo de deposição de voláteis baseados em silício e carbono nos materiais. A análise morfológica indicou ótima dispersão do metal na matriz polimérica e cerâmica, a qual a última descreveu estruturas de carbono nas proximidades do níquel. Os ensaios de resistividade elétrica mostraram que a adição de 5% em massa de níquel é suficiente para se ter o desempenho elétrico aprimorado e todas as cerâmicas de SiOC com diferentes quantidades descrevem melhores respostas eletroquímicas que o eletrodo comercial de carbono vítreo tanto para o hexacianidoferrato(II/III) quanto para o metil paration. A impedância eletroquímica auxiliou a compreensão molecular da interação do par ferri-ferro com as fases condutoras e isolantes, auxiliando nas justificativas das tendências de área eletroativa e variação entre o potencial de oxidação e redução. O método eletroanalítico desenvolvido foi eficiente na determinação do metil paration em águas superficiais, apresentando LQ de 27,4  $\eta\text{mol L}^{-1}$ . Conclui-se que a produção de cerâmicas ternárias de SiOC modificadas com níquel aprimora as propriedades elétricas do material e viabiliza estudos eletroquímicos com estes materiais, por conta da facilidade na

transferência de corrente que auxiliará em processos de oxidação e na comunicação elétrica com o potenciostato.

**Palavras-chave:** SiOC/Ni; materiais eletródicos; fases condutoras; produção *in situ* de grafite; propriedades elétricas de SiOC/Ni; eletrodo de pasta; determinação de metil paration.

## ABSTRACT

CRUZ, Alexandre Costa Guimarães. **Preparation of ternary silicon oxycarbide ceramics modified with nickel (SiOC/Ni) and investigation as electrochemical sensors for determination of methyl parathion**. 2024. 217 p. Master's thesis (Master's in Chemistry) – Center for Exact Sciences, State University of Londrina, Londrina, 2024.

The study aims to highlight the impacts of different nickel percentages in silicon oxycarbide ceramics (SiOC/xNi), rich in carbon, on the formation of conductive phases such as graphite carbon and nickel silicide, as well as semiconductive phases like beta-silicon carbide and amorphous portions of  $\text{SiO}_{4-x}\text{C}_x$ , where  $0 \leq x \leq 4$ . The goal is to enable applications where electrical properties are required, such as in electrical systems and electrode materials. The production of ceramics began with the hydroisilation reaction of poly(methylhydrosiloxane) in a 40% mass mixture with 60% mass of divinylbenzene. In this mixture, 20% mass of polyethylene was dispersed, along with quantities of 0, 1, 3, 5, 10, and 20% mass of nickel chloride, resulting in six polymeric precursors. The thermal treatment employed was at 1400 °C for 1 hour under a static argon atmosphere, with a heating/cooling rate of 5 °C min<sup>-1</sup>. Characterizations included FT-IR, intumescence tests, TGA, SEM, EDS, XRD, Raman, XPS, nitrogen physisorption, impedance in air and solution, and the voltammetry technique was used for evaluation as electrode materials in a solution of hexacyanoferrate(II/III) and the pesticide methyl parathion. The nickel present in SiOC ceramics, associated with the static argon atmosphere, intensified the production of graphite carbon and nickel silicide. The higher the nickel quantity, the greater the production of such conductive phases. It was noted that the semiconductive phases are not entirely undesirable due to their consumption in the formation of conductive phases. The in situ production of graphite carbon was excellent, with Raman spectroscopy suggesting the formation of tortuous graphene sheets of excellent quality. The atomic percentage of carbon was found to be elevated, and there was evidence that the presence of nickel assists in the phase segregation process. On the other hand, textural aspects revealed smaller specific areas, suggesting a process of deposition of silicon and carbon-based particles in the materials. Morphological analysis indicated optimal dispersion of the metal in the polymeric and ceramic matrix, with the latter describing carbon structures in the vicinity of nickel. Electrical resistivity tests showed that the addition of 5% by mass is sufficient for enhanced electrical performance. SiOC composites with different nickel quantities described better electrochemical responses than the commercial vitreous carbon electrode, both for hexacyanoferrate(II/III) and methyl parathion. Electrochemical impedance aided in the molecular understanding of the interaction of the ferri-ferrous pair with conductive and insulating phases, assisting in justifying trends in electroactive area and variation between oxidation and reduction potential. The electroanalytical method developed was efficient in the determination of methyl parathion in surface waters, with a Limit of Quantification (LQ) of 27.4 nmol L<sup>-1</sup>. It is concluded that the production of a Ni-modified SiOC ternary ceramic enhances the electrical properties of the material, enabling electrochemical studies with these materials due to the ease of current transfer, which will assist in oxidation processes and electrical communication with the potentiostat.

**Key-words:** SiOC/Ni; electrode materials; conducting phases; *in situ* graphite production; SiOC/Ni electrical conductivity enhancement; paste electrode; determination of methyl parathion.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Classificação dos organossilanos, em quatro grandes grupos baseando-se nos átomos que constituem a estrutura polimérica. .... 20
- Figura 2** – Representação das arquiteturas moleculares cíclicas, lineares e ramificadas da classe dos organossiloxanos. .... 23
- Figura 3** – Mecanismo da reação de hidrossililação catalisada por um metal de transição [M], descrito por Chalk-Harrod com e sem modificação. .... 25
- Figura 4** – Transformações químicas e físicas que ocorrem nas temperaturas de 100 a 1300 °C na conversão do organossiloxano em cerâmica de oxycarbeto de silício (SiOC). .... 27
- Figura 5** – Estrutura molecular do pesticida metil paration..... 39
- Figura 6** – Esquemática do sistema utilizado para a determinação dos valores de resistividade dos materiais cerâmicos de SiOC modificados com níquel obtidos sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C. .... 51
- Figura 7**– Procedimento de preparo de eletrodo de pasta de pasta cerâmica..... 52
- Figura 8** – Processo esquemático de micro extração com solvente supramolecular de metil paration (MP) realizado para análises cromatográficas, empregado para proporcionar a pré-concentração de MP na fase apolar, caso a amostra de água superficial de rio o tenha. .... 55
- Figura 9** – Curva analítica para quantificação de metil paration (MP) por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) utilizada para fins de validação do método eletroanalítico com o eletrodo de pasta cerâmica. .... 56
- Figura 10** – Fotos dos materiais pré-cerâmicos com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de cloreto de níquel identificados, respectivamente, como P0, P1, P3, P5, P10 e P20, obtidos por reação de hidrossililação entre 40% em massa de PHMS e 60% em massa de DVB e incorporação de 20% em massa de P.E. .... 57

<b>Figura 11</b> – Representação esquemática e idealizada do precursor cerâmico obtido por hidrossililação entre PHMS e p-DVB ou m-DVB com polietileno de alta densidade (PE) e cloreto de níquel NiCl <sub>2</sub> disperso.....	59
<b>Figura 12</b> – Espectros FT-IR dos reagentes de partida poli(metilhidrosiloxano) (PHMS), meta e para divinilbenzeno (DVB) e cloreto de níquel seco (NiCl <sub>2</sub> ), utilizados na obtenção dos precursores cerâmicos. ....	60
<b>Figura 13</b> – <b>(a)</b> Espectros de FT-IR dos precursores cerâmicos, obtidos por reação de hidrossililação entre o PHMS e DVB, com as quantidade de 0, 1, 3, 5, 10 e 20% de cloreto de níquel, identificados como P0, P1, P3, P5, P10 e P20. <b>(b)</b> Zoom na região correspondente a ligação Si—H utilizada para estimar a porcentagem de ligações disponíveis após reação de hidrossililação. <b>(c)</b> Ampliação na região da formação das pontes etilênicas, representada por X) e banda imutável ( $\nu$ Si—CH <sub>3</sub> ) empregada na verificação da disponibilidade de ligações Si—H. ....	63
<b>Figura 14</b> – Curvas TGA <b>(a)</b> e DTG <b>(b)</b> do NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NiCl <sub>2</sub> seco, polietileno e precursores cerâmicos com diferentes quantidades de níquel P0, P1, P3, P5, P10 e P20. ....	68
<b>Figura 15</b> – Espectros de refletância difusa, na região de 200 a 800 nm, dos precursores cerâmicos com 0, 1, 3, 5, 10 e 20 % em massa de cloreto de níquel, identificados respectivamente como P0, P1, P3, P5, P10 e P20) e do cloreto de níquel(II) seco. ....	72
<b>Figura 16</b> – Imagens SEM dos compósitos com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de cloreto de níquel identificados respectivamente como P0, P1, P3, P5, P10 e P20. ....	74
<b>Figura 17</b> – Imagens SEM (elétrons retroespalhados) e mapas dos elementos Si, O, C, Ni e Cl referente aos precursores cerâmicos P0, P1, P3, P5, P10 e P20. ....	75
<b>Figura 18</b> – Fotos dos materiais cerâmicos de oxycarbeto de silício com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% de níquel, identificados como SiOC/0Ni, SiOC/1Ni, SiOC/3Ni, SiOC/5Ni, SiOC/10Ni e SiOC/20 Ni,	

	respectivamente, obtidos a 1400 °C em condição estática de argônio. ....	77
<b>Figura 19</b>	– Espectros FT-IR em absorbância dos materiais cerâmicos com diferentes quantidades de níquel, obtidos a 1400 °C em atmosfera estática de argônio. ....	79
<b>Figura 20</b>	– Difrátogramas de raios X dos materiais cerâmicos de SiOC com diferentes porcentagens em massa de níquel obtidos a 1400 °C em atmosfera estática de argônio. ....	81
<b>Figura 21</b>	– Esquematisação de tendências observadas para os tamanhos médios de cristalitos de $\beta$ -SiC, C <sub>grafite</sub> e Ni <sub>2</sub> Si, os quais constituem a matriz das cerâmicas ternárias de SiOC modificadas com diferentes proporções de níquel. ....	85
<b>Figura 22</b>	– Porcentagens em massa das fases amorfa, $\beta$ -SiC, C <sub>grafite</sub> , Ni <sub>2</sub> Si, Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> , Ni <sup>0</sup> , as quais constituem as cerâmicas SiOC com diferentes quantidades de níquel. ....	87
<b>Figura 23</b>	– Espectros Raman com laser de excitação de 532nm, das cerâmicas SiOC com diferentes porcentagens de níquel obtidas a 1400 °C em atmosfera estática de argônio. ....	89
<b>Figura 24</b>	– Comprimento médio de estruturas de carbono no plano (L <sub>a</sub> ) relacionadas ao comprimento de um grafeno tortuoso interplanar (L <sub>eq</sub> ). ....	95
<b>Figura 25</b>	– Valores de L <sub>eq</sub> /L <sub>a</sub> das cerâmicas SiOC com diferentes proporções de níquel obtidas a 1400 °C em atmosfera estática de argônio. ....	97
<b>Figura 26</b>	– Gráfico de dispersão que descreve a qualidade cristalina das fitas de grafeno tortuoso presentes nas cerâmicas SiOC sem e com níquel obtidas em atmosfera estática de argônio. ....	99
<b>Figura 27</b>	– Espectros de XPS dos seis sistemas cerâmicos de SiOC com diferentes quantidades de níquel, obtidos a 1400 °C sob atmosfera estática de argônio. ....	101
<b>Figura 28</b>	– Mecanismo de reação interfacial entre o níquel metálico e fase carbeta de silício na fase líquida, o qual forma uma mistura líquida de siliceto de níquel e carbono grafite que passa por um processo de extrusão proporcionando o revestimento da fase de	

	siliceto de níquel ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) por carbono grafite e pelo excedente de carbeto de silício ( $\beta\text{-SiC}$ ).....	102
<b>Figura 29</b>	– Porcentagens atômicas relativas ao silício, oxigênio e carbono, embasados nos espectros de XPS, referente as cerâmicas ternárias de SiOC modificadas com diferentes proporções de níquel, no caso, a porcentagem de níquel não foi considerada devido ao recobrimento dos átomos por estruturas baseadas em carbono ou silício que impossibilitou a determinação percentual de Ni.....	103
<b>Figura 30</b>	– Espectros de XPS relativo ao sinal do Si2p deconvoluído, representando as ligações silício-oxigênio e silício-carbono com energia de ligação em 102,9 eV e 100,8 eV, respectivamente, dos materiais SiOC com diferentes proporções de níquel obtidos sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C. ....	107
<b>Figura 31</b>	– Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das cerâmicas ternárias de SiOC com diferentes quantidades de níquel, obtidas a 1400 °C sob atmosfera estática de argônio. ....	113
<b>Figura 32</b>	– Imagens SEM dos materiais cerâmicos, em pó, de SiOC com diferentes composições em massa de níquel obtidos sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C. ....	117
<b>Figura 33</b>	– Imagens SEM (elétrons retroespalhados) e mapeamento dos elementos Si, O, C e Ni dos materiais cerâmicos SiOC em pó com diferentes quantidades de níquel.....	118
<b>Figura 34</b>	– Ângulo de contato do eletrodo de carbono vítreo e eletrodos de pasta dos materiais cerâmicos de oxicarbeto de silício com diferentes quantidades de níquel ( $\text{SiOC}/\text{XNi}$ ) durante os períodos de tempos de 5, 10 e 15 minutos. ....	120
<b>Figura 35</b>	– Voltamogramas cíclicos referentes a 1 mmol L <sup>-1</sup> de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5,60 e velocidade de varredura de 50 mVs <sup>-1</sup> , nos eletrodos de carbono vítreo e cerâmicas SiOC com diferentes proporções de níquel.....	122
<b>Figura 36</b>	– Corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e diferença de potencial entre os picos anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) obtidos dos voltamogramas cíclicos para detecção de 1 mmol L <sup>-1</sup> de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , em KCl 0,1	

	mol L <sup>-1</sup> , pH = 5,60, velocidade de varredura de 50 mVs <sup>-1</sup> , usando eletrodos de carbono vítreo (CV) e cerâmicas SiOC com diferentes quantidades de níquel. ....	123
<b>Figura 37</b>	– Gráfico de Nyquist com o devido circuito elétrico para o material cerâmico de SiOC/0Ni realizado em solução uma solução de 5 mmol L <sup>-1</sup> de hexacianidoferrato(II) e (III) em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> com pH igual a 5,60. ....	128
<b>Figura 38</b>	– Gráficos de Nyquist com o devido circuito elétrico para os materiais cerâmicos SiOC/xNi, sendo x igual a 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de níquel, realizados em solução uma solução de 5 mmol L <sup>-1</sup> de hexacianidoferrato(II) e (III) em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> com pH igual a 5,60. ....	129
<b>Figura 39</b>	– Redução eletroquímica do metil paration (MP) em O-4-(hidroxiamino)fenil O,O-dimetil fosforotioato. ....	135
<b>Figura 40</b>	– Processo de oxidação do O-4-(hidroxiamino)fenilO,O-dimetil fosforotioato envolvendo a perda de dois hidrogênios próticos e 2 elétrons para formar o O,O-dimetil-O-(4-nitrosufenil)fosforotioato. ....	136
<b>Figura 41</b>	– Voltamograma cíclico do metil paration (MP) de concentração 380 μmol L <sup>-1</sup> em 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> de pH igual a 8,00, na velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> no eletrodo de carbono vítreo (CV). ....	137
<b>Figura 42</b>	– Voltamogramas cíclicos do metil paration 380 μmol L <sup>-1</sup> sob atmosfera saturada de gás nitrogênio, com tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 8,00 e velocidade de varredura 50 mVs <sup>-1</sup> usando eletrodo de carbono vítreo (CV) e materiais cerâmicos SiOC com e sem níquel obtidos sob uma atmosfera estática de gás argônio a 1400 °C. ....	139
<b>Figura 43</b>	– Gráfico de intensidades de corrente do pico de oxidação/anódico (I <sub>pa</sub> ) relacionados com o potencial de pico de oxidação para o analito metil paration concentrações 380 μmol L <sup>-1</sup> em tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 8,00 nos eletrodos de carbono vítreo (CV) e materiais cerâmicos SiOC contendo de 0 a 10% Ni obtidos sob	

- atmosfera estática de argônio a 1400 °C. .... 140
- Figura 44** – Correntes de pico anódico obtidas a partir de medidas voltamétricas a 50 mV s<sup>-1</sup> de 500 μmol L<sup>-1</sup> metil paration (MP) em 0,1 mol L<sup>-1</sup> tampão Britton-Robinson, usando diferentes valores de pH (4, 5, 6, 7, 8 e 9,00), nos eletrodos de pasta constituídos de cerâmicas SiOC com diferentes quantidades níquel e obtidas a 1400 °C em atmosfera estática de argônio. .... 144
- Figura 45** – (a) Voltamogramas cíclicos da cerâmica SiOC/0Ni em 500 μmol L<sup>-1</sup> de Metil Paration em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tampão Britton-Robinson, variando os valores de pH de 4 a 9, com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>, obtidos em atmosfera saturada de nitrogênio. (b) Corrente de pico anódico obtida em diferentes valores de pH. (c) Curva de regressão linear para verificar o comportamento Nerstiniano por meio do coeficiente angular. .... 145
- Figura 46** – Correntes de pico anódico obtidas dos voltamogramas cíclicos de 500 μmol L<sup>-1</sup> metil paration em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de eletrólitos suportes de cloreto de potássio (KCl), dihidrogenofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), Britton-Robinson e tris-HCl com EDTA (TE), sob atmosfera de nitrogênio e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> usando eletrodos de pasta constituídos de cerâmicas SiOC com diferentes quantidades níquel e obtidas a 1400 °C em atmosfera estática de argônio. .... 147
- Figura 47** – Valores de correntes de pico anódico do metil paration de concentração de 500 μmol L<sup>-1</sup> obtidos por voltametria cíclica em tampão fosfato de concentrações 0,01, 0,05, 0,10, 0,50 e 1,00 mol L<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio e com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> usando eletrodos de pasta constituídos de cerâmicas SiOC com diferentes quantidades níquel e obtidas a 1400 °C em atmosfera estática de argônio. .... 148
- Figura 48** – Variação dos valores de corrente anódica (I<sub>pa</sub>) em função dos diferentes tempos de pré-deposição para o metil paration de concentração concentrações 380 μmol L<sup>-1</sup> em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH = 8,00 , usando a cerâmica SiOC/0Ni. .... 149

<b>Figura 49</b> – Valores médios de $I_{pa}$ para os oito eletrodos de pasta produzidos com SiOC/ONi na detecção de $380 \mu\text{mol L}^{-1}$ metil paration em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 8,0, e velocidade de varredura de $50 \text{ mV s}^{-1}$ .	150
<b>Figura 50</b> – Corrente anódica de 80 medidas consecutivas referentes à detecção de $380 \mu\text{mol L}^{-1}$ metil paration em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 8,00, velocidade de varredura de $50 \text{ mV s}^{-1}$ no eletrodo de pasta cerâmica SiOC/ONi.	151
<b>Figura 51</b> – Superfícies de respostas obtidas por matriz de Doehlert para a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) relacionando a corrente de pico anódico com as variáveis tempo de modulação (ms), amplitude (V) e velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ ).	155
<b>Figura 52</b> – Superfícies de respostas obtidas por matriz de Doehlert para a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV), relacionando as correntes de pico anódico com as variáveis frequência (Hz), amplitude (V) e step (mV).	156
<b>Figura 53</b> – Diagrama de Pareto para técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) ilustrando o efeito estimado para as variáveis quadráticas (Q) e lineares (L) de step (mV), frequência (Hz) e amplitude (V), no intervalo de confiança de 95%, sendo estas informações extraídas da matriz de Doehlert.	157
<b>Figura 54</b> – Voltamogramas obtidos na técnica de voltametria de onda quadrada, em concentrações entre $27,4$ e $1720 \eta\text{mol L}^{-1}$ usando tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8,00 <b>(a)</b> e representação da curva linear ( $R^2=0,999$ ) <b>(b)</b> .	160

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1–</b>	Código dos materiais pré-cerâmicos e identidade das cerâmicas de SiOC com diferentes proporções de níquel, com seus respectivos reagentes de partida. ....	46
<b>Tabela 2 –</b>	Informações a respeito da reticulação, porcentagem relativa de ligações Si—H disponíveis para PHMS puro e dos materiais pré-cerâmicos com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de cloreto de níquel, nominados respectivamente de P0, P1, P3, P5, P10 e P20, após reação de hidrossililação. ....	65
<b>Tabela 3 –</b>	Porcentagem de intumescimento dos materiais pré-cerâmicos P0, P1, P3, P5, P10 e P20 em etanol anidro, hexano e tolueno. ....	66
<b>Tabela 4 –</b>	Valores de massa residual e temperatura de início de degradação térmica, extrapolada do primeiro evento de degradação ( $T_{onset}$ ), para $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , $NiCl_2$ seco e precursores P0, P1, P3, P5, P10 e P20. ....	68
<b>Tabela 5 –</b>	Número de eventos de degradação e temperaturas na velocidade de degradação máxima ( $T_{máx}$ ) do cloreto de níquel hidratado e seco, polietileno e precursores cerâmicos com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de cloreto de níquel.....	70
<b>Tabela 6 –</b>	Tamanhos médios em nanômetros de cristalitos ( $L\alpha$ ) da fase $\beta$ -SiC, $C_{grafite}$ , $Ni_2Si$ , $Ni_{31}Si_{12}$ e $Ni^0$ , estimados por meio do refinamento de Rietveld e porcentagem de microdeformação dos cristais calculados por meio do método de plotagem de deformação por tamanho (SSP) para as cerâmicas de SiOC/xNi obtidas a 1400 °C em atmosfera estática de argônio. ....	84
<b>Tabela 7–</b>	Posição da banda G, razão de intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) e respectiva largura meia altura das Bandas D e G, ( $W_D$ ) e ( $W_G$ ) respectivamente, das cerâmicas SiOC com diferentes quantidades de níquel. ....	91
<b>Tabela 8 –</b>	Valores de comprimento médio de estruturas de carbono no plano ( $L_a$ ), comprimento do grafeno tortuoso ( $L_{eq}$ ), inverso da largura à meia altura da banda 2D ( $\Delta W_{2D}^{-1}$ ) e razão entre as	

	áreas dos picos 2D e G ( $I_{2D}/I_G$ ) para os materiais cerâmicos de SiOC com diferentes quantidades em massa de níquel, sintetizados sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C. ....	96
<b>Tabela 9 –</b>	Porcentagem das ligações C—O, C—Si, Csp <sup>3</sup> e Csp <sup>2</sup> em relação ao carbono total obtido do sinal C1s no espectro de XPS das cerâmicas SiOC com diferentes quantidade de níquel, obtidas sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C. ....	105
<b>Tabela 10 –</b>	Porcentagens correspondentes às ligações Si—O e Si—C, típicas de sítios tetraédricos SiO <sub>4</sub> e SiC <sub>4</sub> , em relação ao silício total obtido no sinal de Si2p nos espectros de XPS das cerâmicas de SiOC com diferentes quantidades de níquel. ....	108
<b>Tabela 11 –</b>	Valores de resistividade elétrica dos materiais cerâmicos de SiOC com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de níquel obtidos a 1400 °C em atmosfera estática de argônio. ....	110
<b>Tabela 12 –</b>	Valores de área superficial específica (AS), volume médio de poros (VMP) e diâmetro médio de poros (DMP) das cerâmicas ternárias de oxycarbeto de silício modificadas com diferentes quantidades de níquel e obtidas a 1400 °C, sob atmosfera estática de argônio. ....	115
<b>Tabela 13 –</b>	Diferença de potencial entre os picos anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) e corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) obtidos dos voltamogramas cíclicos para detecção de 1 mmol L <sup>-1</sup> de K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> em pH igual a 5,60 na velocidade de varredura de 50 mVs <sup>-1</sup> , usando eletrodos de carbono vítreo (CV) e cerâmicas SiOC com diferentes quantidades de níquel. ....	124
<b>Tabela 14 –</b>	Áreas eletroativas ( $A_e$ ) dos eletrodos de carbono vítreo e materiais cerâmicos SiOC com diferentes porcentagens em massa de níquel obtidos sob atmosfera estática de gás argônio a 1400 °C. ....	126
<b>Tabela 15 –</b>	Valores de resistências (R), capacitância (Q), resistência à difusão (W), parâmetro de idealidade do capacitor ( $\alpha$ ) e valor estatístico $X^2$ para a cerâmica SiOC/0Ni obtida a 1400 °C sob atmosfera estática de argônio. ....	131

<b>Tabela 16</b> – Valores de resistências (R), capacitância (Q), resistência à difusão (W), parâmetro de idealidade do capacitor ( $\alpha$ ) e valor estatístico $X^2$ para os materiais SiOC/xNi, sendo x igual a 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de níquel, obtidos sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C. ....	131
<b>Tabela 17</b> – Intensidades de corrente de oxidação ( $I_{pa}$ ) referentes ao comportamento voltamétrico de metil paration 380 $\mu\text{mol L}^{-1}$ , em tampão fosfato 0,1 $\text{mol L}^{-1}$ , pH 8,00 e velocidade de varredura de 50 $\text{mV s}^{-1}$ nos eletrodos de carbono vítreo (CV) e materiais cerâmicos SiOC na ausência e presença de Ni obtidos sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C. ....	141
<b>Tabela 18</b> – Dados referente aos pontos equidistantes para elaboração da matriz de Doehlert para técnica de pulso diferencial (DPV) relacionando as variáveis independentes que são tempo de modulação, amplitude e velocidade de varredura com a média de corrente de três medidas para cada um dos treze pontos equidistantes. ....	153
<b>Tabela 19</b> – Valores médio de correntes referente aos treze pontos equidistantes para elaboração da superfície de resposta da matriz de Doehlert para técnica de Onda Quadrada (SWV) relacionando as variáveis independentes Amplitude, Step e Frequência com a média de corrente de três medidas para cada ponto equidistante. ....	154
<b>Tabela 20</b> – Comparação dos valores de limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos na determinação de metil paration (MP) entre diferentes materiais eletródicos por voltametria de onda quadrada (SWV) e de pulso diferencial (DPV) e o eletrodo cerâmico SiOC/0Ni obtido neste trabalho, juntamente com a faixa linear. ....	163
<b>Tabela 21</b> – Recuperação do sinal analítico de metil paration (MP) de concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ , ao adicionar 50, 500 e 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de 2,4-diclorofenóxicácético, atrazina, fipronil, glifosato, paraquate e cátions cálcio (II), ferro (III), manganês (II), zinco (II) e chumbo (II). Medidas realizadas no eletrodo de pasta de	

SiOC/ONi, na técnica de onda quadrada, com 0,1355 V de amplitude, step de 8,86 ms, frequência de 21,3 Hz, na faixa de potencial de -0,6 a 0,2 V..... 166

**Tabela 22** – Determinação do metil paration em águas de rio por voltametria de onda quadrada e técnica de referência em HPLC com método de extração supramolecular. .... 170

## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

<b>C<sub>livre</sub></b>	Carbono livre
<b>PHMS</b>	Poli(metilhidrosiloxano)
<b>DVB</b>	Divinilbenzeno
<b>P.E</b>	Polietileno de ultra densidade
<b>MP</b>	Metil Paration
<b>SiOC</b>	Oxicarbeto de Silício
<b><math>\beta</math>-SiC</b>	beta-carbeto de Silício
<b>C<sub>grafite</sub></b>	Carbono grafite
<b>Ni<sub>2</sub>Si</b>	Siliceto de níquel
<b>Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub></b>	Siliceto de níquel proporção 31:12
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica
<b>SEM</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Energia Dispersiva
<b>XRD</b>	Difratometria de Raios X
<b>XPS</b>	Espectroscopia de Fóton Elétrons Excitados
<b>CV</b>	Eletrodo de Carbono Vítreo
<b>I<sub>pa</sub></b>	Corrente de pico anódico
<b>I<sub>pc</sub></b>	Corrente de pico catódico
<b><math>\Delta E_p</math></b>	Variacão de corrente entre pico anódico e catódico
<b>Ae</b>	rea eletroativa
<b>D<sub>0</sub></b>	Coefficiente de Difusão
<b>SWV</b>	Voltametria de onda quadrada
<b>DPV</b>	Voltametria de pulso diferencial

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>Materiais cerâmicos convencionais e avançados</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2</b>	<b>Relação estrutura-propriedade da classe dos organossilanos</b> .....	<b>19</b>
2.2.1	Classe dos polissiloxanos .....	22
2.2.2	Reação de Hidrossililação .....	24
<b>2.3</b>	<b>Etapas do tratamento térmico</b> .....	<b>26</b>
<b>2.4</b>	<b>Influência do reticulante orgânico e fonte de carbono na cerâmica de SiOC</b> .....	<b>30</b>
<b>2.5</b>	<b>Propriedade semicondutora da fase beta-carbeto de silício</b> .....	<b>33</b>
<b>2.6</b>	<b>Efeito dos metais de transição na cerâmica de SiOC</b> .....	<b>34</b>
<b>2.7</b>	<b>Cerâmicas de SiOC e aplicação eletroquímica</b> .....	<b>36</b>
<b>2.8</b>	<b>Informações do analito Metil paration</b> .....	<b>39</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>41</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>41</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>43</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes</b> .....	<b>43</b>
<b>4.2</b>	<b>Secagem do cloreto de níquel hexahidratado</b> .....	<b>43</b>
<b>4.3</b>	<b>Síntese dos precursores cerâmicos</b> .....	<b>44</b>
4.3.1	Síntese do precursor puro .....	44
4.3.2	Síntese dos precursores com diferentes porcentagens de cloreto de níquel(II). .....	44
<b>4.4</b>	<b>Obtenção das cerâmicas SiOC com diferentes quantidades de níquel</b> .....	<b>45</b>
<b>4.5</b>	<b>Código dos materiais poliméricos e cerâmicas de SiOC com níquel</b> .....	<b>45</b>

<b>4.6</b>	<b>Técnicas de caracterização</b> .....	46
4.6.1	Análise termogravimétrica (TGA) .....	47
4.6.2	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	47
4.6.3	Experimento de Intumescimento .....	47
4.6.4	Espectroscopia por Reflectância Difusa .....	48
4.6.5	Difração de Raios X (XRD) .....	48
4.6.6	Espectroscopia de espalhamento Raman.....	48
4.6.7	Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS).....	49
4.6.8	Análise de fisissorção de gás nitrogênio a 77 K.....	49
4.6.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	50
4.6.10	Espectroscopia de Impedância das cerâmicas de SiOC.....	50
4.6.11	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	51
<b>4.7</b>	<b>Medidas eletroanalíticas</b> .....	52
4.7.1	Método eletroanalítico proposto .....	53
4.7.2	Preparo de amostra.....	54
4.7.3	Validação do método eletroanalítico em cromatografia.....	55
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	57
<b>5.1</b>	<b>Aspectos gerais dos precursores cerâmicos</b> .....	57
<b>5.2</b>	<b>Caracterização térmica, estrutural e morfológica dos precursores cerâmicos</b> .....	60
5.2.1	Espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR).....	60
5.2.2	Experimento de intumescimento .....	66
5.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	67
5.2.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa .....	71
5.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	74
<b>5.3</b>	<b>Aspectos Gerais das Cerâmicas SiOC</b> .....	77
<b>5.4</b>	<b>Caracterização das cerâmicas de SiOC com diferentes quantidades de níquel</b> .....	78
5.4.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).....	78
5.4.2	Difratometria de Raios X (XRD) .....	81

5.4.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman .....	89
5.4.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) .....	100
5.4.5	Resistividade Elétrica .....	109
5.4.6	Fisiossorção de N <sub>2</sub> a 77k .....	111
5.4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). .....	117
5.4.8	Ângulo de contato .....	119
<b>5.5</b>	<b>Caracterizações eletroquímicas</b> .....	<b>121</b>
5.5.1	Área eletroativa .....	121
5.5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	127
5.5.3	Desempenho eletroanalítico do analito selecionado .....	134
5.5.4	Comportamento das cerâmicas como materiais eletródicos .....	138
5.5.5	Influência do potencial hidrogeniônico no processo de oxidação do metil paration.....	143
5.5.6	Estudo dos eletrólitos suportes .....	146
5.5.7	Estudo do tempo de pré-deposição .....	149
5.5.8	Estudo da reprodutibilidade e estabilidade do material eletródico .....	150
5.5.9	Otimização e seleção da técnica voltamétrica .....	152
5.5.10	Determinação das figuras de mérito para o método proposto.....	160
5.5.11	Estudo de interferentes .....	165
5.5.12	Aplicação do método em amostras .....	168
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>172</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	<b>173</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>174</b>
<b>9</b>	<b>APÊNDICES</b> .....	<b>195</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A classe de cerâmicas de oxycarbeto de silício (SiOC), contendo ou não metal de transição, se classifica na subcategoria denominada de cerâmicas avançadas, as quais se destacam por desempenharem funções tecnologicamente sofisticadas, ampliando os nichos de aplicabilidade como em sistemas cujas propriedades elétricas são requeridas de forma simultânea as propriedades de resistência mecânica, térmica e à corrosão (GREENOUGH *et al.*, 2021; LIN *et al.*, 2022; RIEDEL *et al.*, 2010). As aplicações são consequências da composição das cerâmicas, as quais contam com sítios tetraédricos de  $\text{SiO}_{4-x}\text{C}_x$ , sendo  $0 \leq x \leq 4$ , fase semicondutora de beta-carbeto de silício ( $\beta\text{-SiC}$ ) e fase condutora como domínios grafiticos disperso na matriz cerâmica (CORDELAIR *et al.*, 2000; PEREIRA *et al.*, 2016).

A presença do elemento metálico, durante o processo de obtenção das cerâmicas, impulsiona a formação de fases condutoras, devido à função de catalisador que o metal exerce, diminuindo a entalpia de formação da fase  $\text{C}_{\text{grafítica}}$ . Outra característica é a produção de fases como carbeto e óxidos metálicos e silicetos, todos com diferentes estados de oxidação, nas quais descrevem propriedades condutoras (WANG *et al.*, 2015; LU, K; ERB, D, 2017).

Dentre as aplicações das cerâmicas, encontra-se a capacidade de armazenar energia e de desenvolver o papel catalisador eletroquímico. O estudo de Abinaya *et al.*, 2021, por exemplo, baseou-se na obtenção de cerâmicas de SiOC com ferro, cobalto e níquel e verificou-se que as cerâmicas com 5 e 10% e massa de níquel, obtidas a 1400 °C desenvolveram 1200 ciclos de carga e descarga com densidade de corrente de 5 mA cm<sup>-2</sup> e descreveram ótima performance como catalisador eletroquímico no sistema de bateria Zn-ar.

Os estudos de condutividade elétrica descritos por Anwar *et al* 2021 revelaram que as cerâmicas de carbeto de silício, classe similar as de SiOC, com 0, 5, 10, 15, 20 e 25% de níquel metálico indicaram que quanto maior quantidade de níquel melhor foi a resposta elétrica, devido à formação de fases condutoras como  $\text{C}_{\text{grafite}}$  e  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

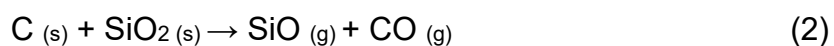
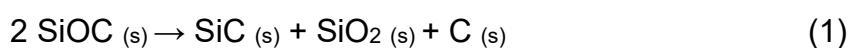
Diante dos estudos apresentados, visualiza-se que o aprimoramento das propriedades elétricas das cerâmicas de SiOC, no sentido de amplificar a produção *in situ* de fases condutoras e semicondutoras são relevantes, principalmente quando se almeja a aplicação destes como materiais eletródicos, uma vez que as cerâmicas de SiOC com ótimas propriedades elétricas são desejadas para estabelecer uma

comunicação elétrica com o potenciostato. Além de que há indicações na literatura que maiores proporções de fases condutoras permitem com que as cerâmicas de SiOC manifestem desempenho melhor que o eletrodo comercial de carbono vítreo (GODOY *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2022).

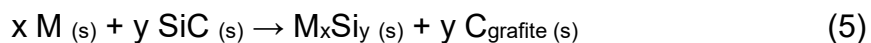
A produção das cerâmicas de SiOC baseadas em precursores cerâmicos contam com a possibilidade de moldar as características finais, resultando um material com maior proporção de fases condutoras e semicondutoras a partir da seleção dos precursores de partida e do tratamento térmico (HAMMEL, IGHODARO & OKOLI, 2014; STABLER *et al.*, 2018).

A utilização de polímeros orgânicos-inorgânicos, como a combinação do divinilbenzeno (DVB) e poli(metilhidrossiloxano) PHMS, são vantajosos por conta da presença dos anéis aromáticos (carbonos de hibridização  $sp^2$ ) que em temperaturas acima de 800 °C, possibilita formação do carbono residual organizado na forma de domínios de grafite (MUTIN, 1999; BARRIOS, E; ZHAI, L, 2020; KLEEBE, 2022; COSTA *et al.*, 2023). Tal comportamento foi observado de forma menos pronunciada para sistemas que partem de reticulantes que tem carbono na forma ligações  $sp^3$  (MAZO *et al.*, 2014; STABLER *et al.*, 2018; IASTRENSKI *et al.* 2019).

Com relação ao tratamento térmico verifica-se que temperaturas acima de 1100 °C são energeticamente suficientes para desenvolver os processos de cristalização e ótimas na produção de cerâmicas ternárias de SiOC com metais (SiOC/M) com fases condutoras dispersas (IONESCU *et al.*, 2013; YANG, N e LU, K, 2021). As reações que se desenvolvem são o processo de segregação de fases (Equação 1), que permite o ordenamento da fase carbono/processo de grafitização, e as reações de carborredução (Equações 2 a 4), que originam a fase semicondutora de beta-carbeto de silício ( $\beta$ -SiC) (IASTRENSKI *et al.*, 2019; SCHIVON *et al.*, 2015).

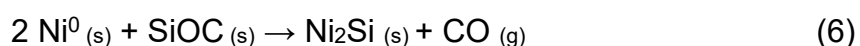


A presença da espécie metálica promove um dinamismo reacional, o qual a fase  $\beta$ -SiC reage com o metal (M), produzindo mais fases condutoras como o carbono grafite e fases de siliceto metálico, conforme a Equação 5 (PAN, Y; BAPTISTA, J. L., 1996; YANG, N e LU, K, 2021).



Outro fator crucial no preparo de cerâmicas de SiOC com metais de transição, é a atmosfera de síntese. O fluxo de argônio arrasta grande quantidade dos compostos voláteis baseados em carbono para fora do sistema, minimizando o efeito catalítico dos metais com relação às estruturas carbonáceas (SCHMALZ *et al.*, 2011; IONESCU *et al.*, 2013). Levando em consideração a problemática, propõe-se a utilização do ambiente estático de argônio, o qual possibilita a permanência dos voláteis carbonáceos no sistema e, conseqüentemente, acentua a produção *in situ* de carbono  $sp^2$  no material cerâmico final.

O desempenho elétrico muito satisfatório de cerâmicas ternárias de SiOC com níquel, se revelam como ótima candidata para uma futura aplicação/manufatura industrial como integrantes de sistemas ópticos ou eletrônicos, visto que, os sais e óxidos de níquel tem menor valor frente a outros metais dos Grupos 8 ao 10 da tabela periódica (ABINAYA *et al.*, 2019). Sob uma perspectiva química, destaca-se e nota-se que o níquel inicia a ação catalítica em sistemas de SiOC a partir de 800 °C, a qual a temperatura é oportuna para níquel ordenar a fase de carbono livre em carbono  $sp^2$  dando origem a domínios grafíticos. Nesta temperatura, o Níquel(0) também reage com a porção amorfa dos sítios tetraédricos de  $SiO_{4-x}C_x$  formando a fase de  $Ni_2Si$ , conforme reportado na Equação 6 (ZHANG *et al.*, 2022).



A propriedade de difusão do níquel no carbetto de silício, em temperaturas acima de 1100 °C, revela-se como vantagem, uma vez que o níquel descreve taxa de difusão intersticial na fase  $\beta$ -SiC maior que o ferro e cobalto o que impulsiona a formação de fases de  $C_{\text{grafite}}$  e  $Ni_2Si$  (Equação 5) (ANWAR *et al.*, 2021; TAKANO *et al.*, 2001). O níquel proporciona impactos favoráveis na termodinâmica das matrizes de SiOC como, por exemplo, a redução da energia de ativação da formação da fase

de  $C_{\text{grafite}}$  (SEGATELLI *et al.*, 2008; YANG, N, LU, K 2021; ZHAO *et al.*, 2022). A fase condutora de  $Ni_2Si$ , se configura como a de menor energia de Gibbs padrão de formação frente ao silicetos de ferro e/ou de cobalto, de aproximadamente  $-12 \text{ kJ mol}^{-1}$  para  $Ni_2Si$  e com energias superiores a  $-8 \text{ kJmol}^{-1}$  para  $M_ySi_x$ , sendo  $M = Fe$  ou  $Co$  a  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  (YANG, N, LU, K 2021).

Conforme exposto anteriormente, as cerâmicas de  $SiOC/Ni$  se revelam como ótimas candidatas para serem utilizadas como materiais eletródicos, dado que a resistência a processos corrosivos possibilita a utilização dos eletrodos destes materiais sem que ocorra a passivação dos sítios eletroativos e com fácil regeneração sem danificar a estrutura da cerâmica de  $SiOC$ , caso ocorra processos de adsorção (GODOY *et al.*, 2016; BRUZZONITI *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2022). As cerâmicas de  $SiOC$  ainda descrevem resistência a amplas faixas de potenciais elétricos, o que amplia os horizontes para o uso na detecção de analitos e descrevem estabilidade com desempenho elétrico satisfatório depois de sucessivos ciclos (MAZO *et al.*, 2018; ABINAYA *et al.*, 2021).

A versatilidade composicional das cerâmicas de  $SiOC/Ni$  possibilitam inúmeras interações com o possível analito, dado que haverá a presença da fase  $C_{\text{grafite}}$  que possibilita interações intermoleculares de caráter apolar e a presença de ligações  $Si-O$  dos sítios tetraédricos de  $SiO_{4-x}C_x$ , sendo  $0 \leq x \leq 3$ , descrevem interações com caráter polar (TASHKHOURIAN; NAMI-ANA, 2015).

Neste trabalho, optou-se por trabalhar com o analito, metil paration (MP), da classe dos organofosforados, que conta em sua estrutura molecular tanto com grupos polares quanto apolares (UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2023). O ministério da saúde do Brasil, proíbe o uso de metil paration de acordo com a Portaria nº 229, de 23 de julho de 2013, estudos reportam que o agrotóxico continua sendo comercializado e aplicado para eliminar pulgões, moscas-brancas, tripes e outras pragas que afetam as culturas de citrus, soja, algodão e hortaliças, encontrando MP até mesmo em cursos d'água, ocasionados por processo de lixiviação (JUNIOR *et al.*, 2021; LIE *et al.*, 2023; SERRA *et al.*, 2023). A exposição crônica ao MP, mesmo em níveis baixos são suficientes para problemas respiratórios, distúrbios no sistema cardiovascular e neurológicos (UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2023). Dada a problemática que o agrotóxico causa em seres humanos e sua proibição nacional, entende-se como necessário um rigor no monitoramento, com viés analítico que proporcionará a determinação e quantificação do MP em águas de rios.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MATERIAIS CERÂMICOS CONVENCIONAIS E AVANÇADOS

Os materiais cerâmicos, por definição química, são sólidos constituídos por elementos metálicos ou ametálicos, os quais foram produzidos via tratamento térmico, apresentando como características finais a insolubilidade em água, ligações de caráter totalmente iônicas ou com contribuições covalentes e revelam alta resistência mecânica, estabilidade térmica e química (SURESH, S., MORTENSEN, A., & RAO, 2013; CALLISTER, *et al.*, 2020).

A literatura classifica as cerâmicas em convencionais ou avançadas, baseando-se nas propriedades finais por elas desempenhadas e método de preparação (CALLISTER, *et al.*, 2020). Denomina-se cerâmica convencional àquelas que são preparadas utilizando grãos compactados encontrados na natureza, como por exemplo, os aluminossilicatos, inclusive, a palavra cerâmica se origina do grego *κεραμικός* “Keramikós”, a qual era uma região de Atenas (SURESH, S., MORTENSEN, A., & RAO, 2013; RICE, P, 2015).

As cerâmicas convencionais, descrevem alta resistência à abrasão, térmica e mecânica e revelam como desvantagem a baixa tenacidade, tornando-as passíveis de fraturas. Os exemplos mais comuns da classe dos convencionais são louças, porcelanatos, tijolos, telhas e caixa de motor (SURESH, S., MORTENSEN, A., & RAO, 2013; YOSHIMURA, 2018; CALLISTER, *et al.*, 2020).

Por sua vez, as cerâmicas avançadas podem ser produzidas a partir de materiais primas de alta pureza de proporções controladas que possibilitam a aplicação em sistemas elétricos, ópticos e produção de energia (LU e ERB, 2016; ABINAYA *et al.*, 2021; XUE, *et al.*, 2023; Da ROSA, *et al.*, 2024). O processo de fabricação da cerâmica avançada ocorre por meio da utilização de técnicas como deposição química a vapor, sinterização a vácuo, cristalização controlada e pirólise de polímeros precursores (COLOMBO, *et al.*, 2010; YOSHIMURA, 2018; CALLISTER, *et al.*, 2020).

No presente trabalho, foi estudado a classe de materiais baseados em oxibeto de silício, as quais são mecanicamente e quimicamente resistentes, com baixa densidade, podem ser aplicadas na absorção de micro-ondas em aparatos militares, em sistemas para conduzir corrente elétrica, armazenamento de energia e

como piezoresistores (RIDEL, *et al.*, 2010; XUE, *et al.*, 2023; CENTOFANTI, *et al.*, 2023).

A vantagem de trabalhar com as cerâmicas de oxycarbeto de silício é a possibilidade de moldar as características do material final durante o processo de síntese, por exemplo, ao adicionar metal é possível gerar na matriz fases condutoras como silicetos metálicos e carbono grafite, além dessas estruturas proporcionarem maior resistência química e térmica (ANWAR, *et al.*, 2021; JANG, *et al.*, 2021; YANG, N, LU, K 2021)

A seleção do polissiloxano combinado a um reticulante orgânico ou inorgânico refletem na obtenção de material com diferentes quantidades atômicas de silício, carbono e oxigênio e esta proporção delineará a aplicação final da cerâmica (PRADEEP *et al.*, 2014; ERB e LU, 2016; SILVA *et al.*, 2022; CENTOFANTI *et al.*, 2023).

A capacidade de armazenamento de energia ou aplicações de cunho biomédicos, como por exemplo, em testes de coagulação e compatibilidade sanguínea. Ambas as aplicações são possíveis por contarem com a abundância de átomos de oxigênio na matriz cerâmica (ZHUO, *et al.*, 2005; CENTOFANTI, *et al.*, 2023). Por outro lado, quando se almeja impulsionar a formação de fases de carbono  $sp^2$  organizado e carbeto de silício, fases interessantes para favorecer a condutividade elétrica, comumente são buscadas estratégias as quais se incorpora maiores quantidades de átomos de carbono (KLEEBE e BLUM., 2008; ERB e LU, 2016; GODOY *et al.*, 2016; WANG, *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2022).

O efeito da abundância de carbono na matriz de oxycarbeto de silício proporciona baixas deformações estruturais do material ao ser submetido a situações de temperaturas extremas, além de descreverem ótima performance em aplicações eletroquímicas viabilizando a integração da cerâmica de SiOC-rica em carbono como componente de sistemas elétricos, como marca-passos cardíacos (IONESCU, *et al.*, 2016; ERB e LU, 2016; WANG, *et al.*, 2019; JANG, *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2022).

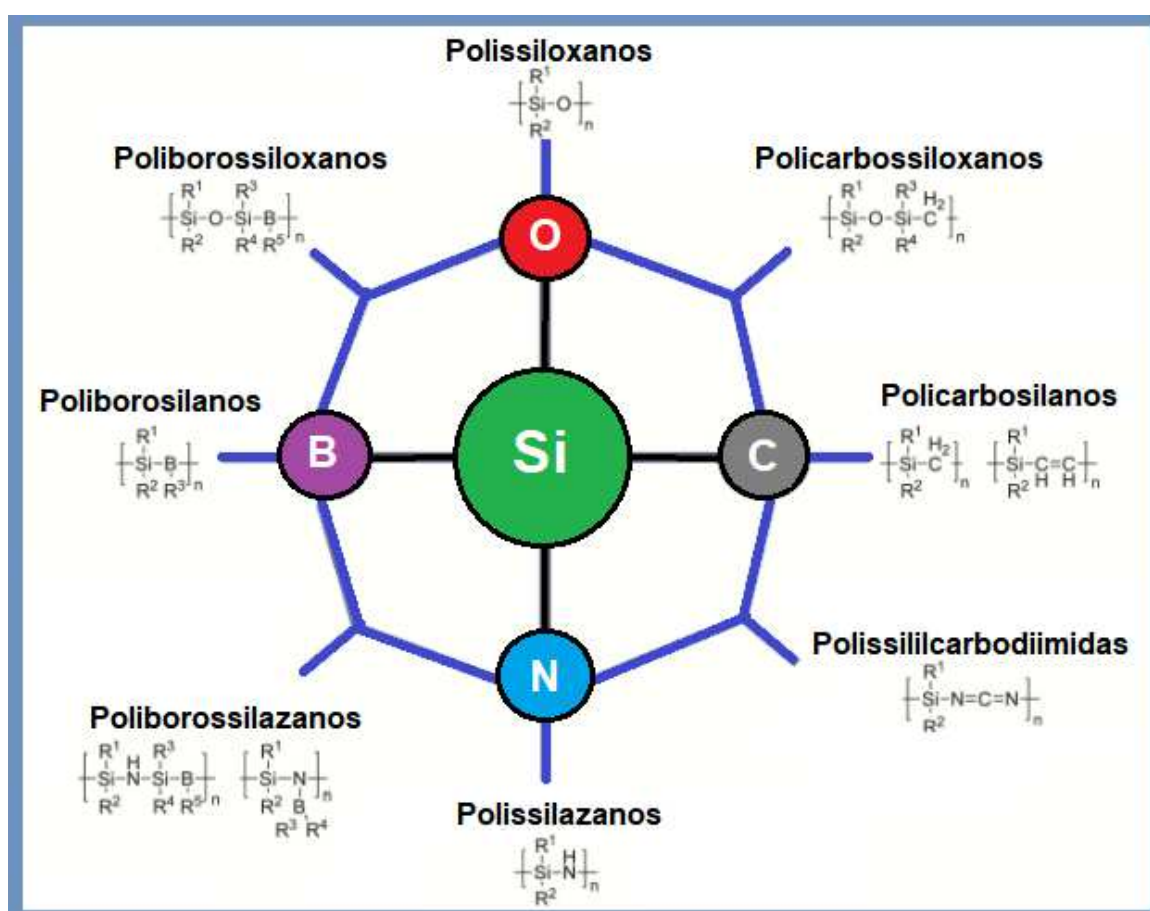
## 2.2 RELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADE DA CLASSE DOS ORGANOSSILANOS

A utilização de polímeros precursores na obtenção de cerâmicas, como mencionado anteriormente, se destaca como uma ótima estratégia de preparo para

controlar a micro/nanoestrutura e moldar a aplicação final (IONESCU, *et al.*, 2013; STABLER, *et al.*, 2018; IASTRENSKI, *et al.*, 2019; WANG, *et al.*, 2019).

As organossiliconas comumente exploradas na fabricação de cerâmicas, são constituídas por átomos silício, oxigênio e carbono podendo apresentar átomos de boro e nitrogênio. Os meros das siliconas permitem a esquematização de quatro principais classes, sendo elas os poliborosilanos, polissiloxanos, polissilazanos e policarbossilanos, conforme retrata a Figura 1 (COLOMBO, *et al.*, 2010; SCHIVON *et al.*, 2015; STABLER, *et al.*, 2018; BARRIOS e ZHAI, 2020; SEGATELLI, *et al.*, 2021).

**Figura 1** – Classificação dos organossilanos, em quatros grandes grupos baseando-se nos átomos que constituem a estrutura polimérica.



Fonte: Adaptado de Colombo, *et al.*, 2010.

Ao analisar a Figura 1, nota-se a presença de subclasses de precursores cerâmicos que são resultantes da combinação atômica, como por exemplo de Boro e Oxigênio, estabelecendo os poliborosiloxanos ou a combinação de carbono e

nitrogênio, dando origem às polissilequicarbodiimidas, cujo após o tratamento térmico geram cerâmicas de oxycarboboreto de silício (SiOCB) e nitrocarbeto de silício (SiNC), respectivamente. Outra possível estratégia de síntese é combinar os organossilanos entre si, ampliando as possibilidades composicionais e estruturais, como por exemplo a obtenção das cerâmicas de oxycarbonitreto de silício (SiOCN) e o (SiOCBN) que comumente é composto por oxycarbeto de silício (SiOC) ou SiOCN com nitreto de boro ou óxido de boro disperso (COLOMBO, *et al.*, 2010; SCHIVON *et al.*, 2015; STABLER, *et al.*, 2018).

A vantagem de apresentar diversos tipos de átomos na constituição das cerâmicas são as possíveis aplicações resultantes de sua propriedade composicional, estrutural e morfológica. O átomo de boro, por exemplo, ao gerar a cerâmica de SiBOC ocasiona a diminuição da fase de carbono  $sp^2$  e  $sp^3$ , com microestrutura extremamente segregada, por conta da formação de óxido de boro, tetraedros de silício oxigênio e silício carbono (SCHIAVON, *et al.*, 2004; XIE, *et al.*, 2019; SEGATELLI, *et al.*, 2021).

As propriedades manifestas por SiBOC são a atuação como isolante elétrico e térmico, devido as ligações bem definidas do boro e oxigênio, baixa densidade oriunda da baixa massa molar do boro e dos ângulos de ligações B—Si—B maiores, bem como a alta resistência a oxidação, resultante da característica do boro ser um átomo pequeno com alta capacidade de distorcer a nuvem eletrônica (comportamento polarizante) dos átomos de silício e/ou oxigênio proporcionando uma ligação estável com contribuições de caráter iônico e covalente (RAYNER-CANHAM e OVERTON, 2013; RAYTAVAKOLI, *et al.*, 2014; XIE, *et al.*, 2019; SEGATELLI, *et al.*, 2021).

A incorporação de átomos de nitrogênio impulsiona a formação de estruturas como nitretos, carbonitreto e oxycarbonitreto de silício, as quais são responsáveis por conferir ao material a propriedade de tenacidade, devido à presença de ligações duplas e triplas do nitrogênio com os átomos de carbono e silício. Outra característica interessante é a manifestação da propriedade elétrica, como o nitrogênio comumente manifesta a hibridização  $sp^2$  ou  $sp$ , nas matrizes cerâmicas, existem elétrons disponíveis para fluir nas estruturas catenadas. Nestes sistemas ainda há a formação de domínios de carbono  $sp^2$ , os quais favorecem a condução de corrente elétrica (BARRIOS e ZHAI, 2020; KIM, *et al.*, 2020; LIU, *et al.*, 2021; MAZO, *et al.*, 2021; WANG, *et al.*, 2022).

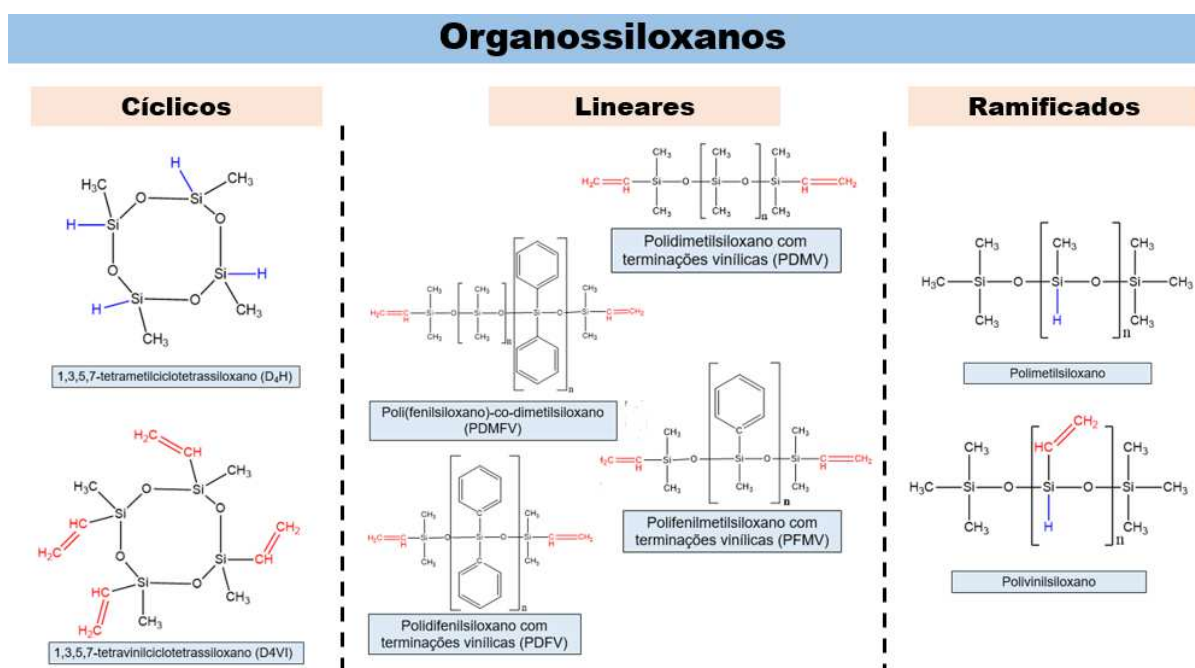
Por outro lado, a combinação de silício, oxigênio e carbono estabelece a classe de oxicarbeto de silício (SiOC), a qual é caracterizada por desenvolver reações específicas na matriz cerâmica, como a segregação de fases e carborredução (Equações 1 a 4, página 15). As estruturas formadas nas cerâmicas de SiOC são carbono grafite, fase beta-carbeto de silício, sílica amorfa e/ou cristobalita, em que as ligações de silício-oxigênio proporcionam alta resistência térmica e à corrosão, a presença de carbeto covalente, silício-carbono, atribui caráter semicondutor e resistência a fricção, além da matriz contar com ótima dispersão da fase condutora de grafite (KLEBEE e BLUM., 2008; SCHIAVON, *et al.*, 2015; MAZO, *et al.*, 2016; STABLER, *et al.*, 2018; ZHAO, *et al.*, 2024)

Ainda assim é possível adicionar aos precursores cerâmicos baseados em silício compostos metálicos, os quais durante o tratamento térmico desempenham a função de catalisador acentuando a produção de carbono grafite, auxiliam na formação de óxidos dispersos na matriz conferindo maior estabilidade térmica e inércia química e contribui no crescimento de fases condutoras como o metal no estado fundamental, silicetos e carbetos metálicos (IONESCU *et al.*, 2013; LU *et al.*, 2016; JANG, *et al.*, 2021; YANG, N, LU, K 2021; PAPAKOLLU *et al.*, 2023).

### 2.2.1 Classe dos polissiloxanos

Os polissiloxanos, focados na produção de cerâmicas de oxicarbeto de silício (SiOC), podem apresentar arquitetura molecular cíclica, polimérica linear ou com capacidade de ramificação monomérica, conforme elucidada a Figura 2 (COLOMBO, *et al.*, 2010; IASTRENSKI, *et al.*, 2019).

**Figura 2** – Representação das arquiteturas moleculares cíclicas, lineares e ramificadas da classe dos organossiloxanos.



Fonte: O autor.

A estrutura cíclica é caracterizada por apresentar alto grau de reticulação e menor flexibilidade do precursor cerâmico e após o tratamento térmico o comportamento estrutural é completamente modificado. Devido ao ângulo de ligação O—Si—O ser de aproximadamente 143°, no precursor, o produto cerâmico baseado em SiOC, conta com tetraedros espacialmente dispersos e ligações mais longas de silício-oxigênio, conferindo a propriedade de tenacidade e menor densidade do material (IASTRENSKI, *et al.*, 2019; FRANCIS, *et al.*, 2021; CENTOFANTI, *et al.*, 2023).

As siliconas de configuração linear, por sua vez, geram precursores cerâmicos com empacotamento baixo tornando-os mais flexíveis e que após o processo de ceramização geram materiais com as maiores dimensões de cristalitos de β-SiC. Analisando a arquitetura molecular do polissiloxanos lineares, na Figura 2, nota-se que as cadeias de silício e oxigênio com os grupos laterais baseados em carbono estão previamente organizadas em um plano. Neste sentido, a energia térmica aplicada na obtenção da cerâmica é utilizada para possibilitar o rearranjo atômico interplanar e o excedente energético promove a organização dos átomos a longa

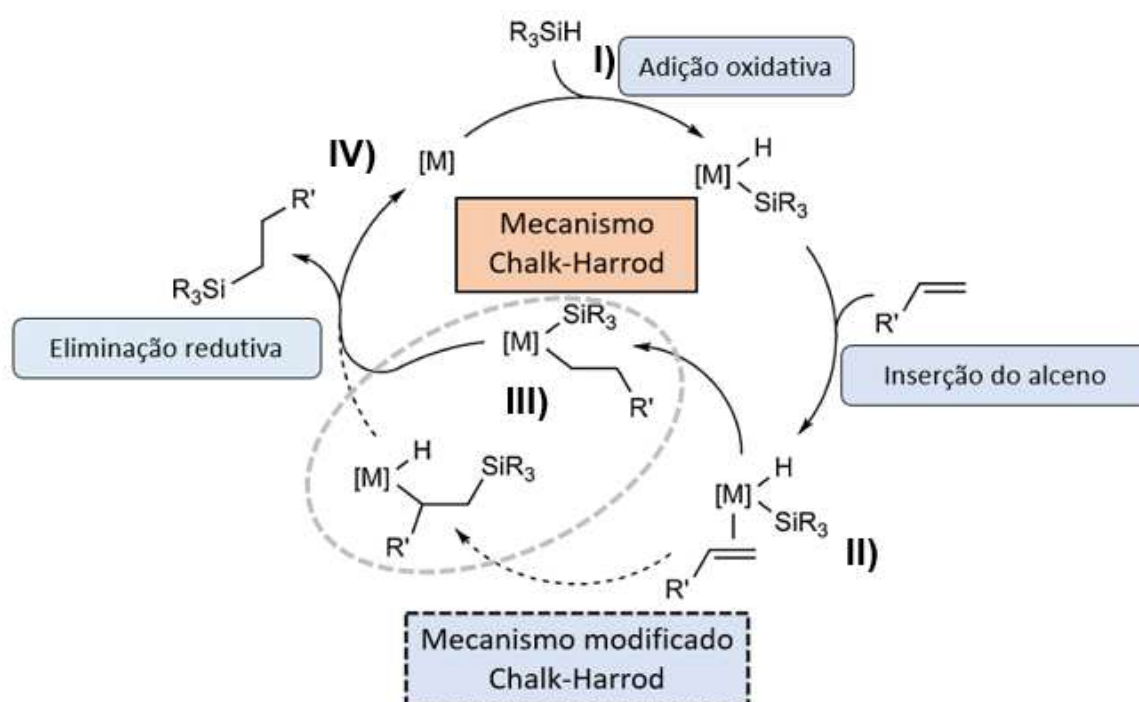
distância, formando cristalitos maiores de carbeto de silício, em temperaturas superiores a 1100 °C (IONESCU, *et al.*, 2018; IASTRENSKI, *et al.*, 2019).

Os polímeros que dão origem a redes ramificadas, são amplamente utilizados na produção de cerâmicas com matrizes de SiOC, devido a possibilidade de combiná-los com outros organossilanos ou com reticulantes totalmente orgânicos, ampliando os horizontes de composição que vão impactar na propriedade final da cerâmica. A configuração espacial do precursor ramificado é espaçada o que permite a formação de poros interpartículas e facilita a dispersão de fontes de carbono ou agente metálicos sem a utilização de solventes (KLEBEE e BLUM, 2008; LIU, *et al.*, 2009; BLUM, *et al.*, 2013; ERB e LU, 2016; WANG, *et al.*, 2019).

### 2.2.2 Reação de Hidrossililação

O presente trabalho, utiliza o poli(metilhidrosiloxano) (PHMS), que é um precursor que resulta em um material com estruturas ramificadas quando combinado ao reticulante orgânico divinilbenzeno (DVB). A reação entre organossilano e o reticulante orgânico ocorre por meio da reação de hidrossililação, descrita pela primeira vez por Chalk-Harrod em 1965, a qual foi modificada posteriormente e está esquematizada na Figura 3 (CHALK e HARROD, 1965; IGLESIAS, *et al.*, 2019).

**Figura 3** – Mecanismo da reação de hidrossililação catalisada por um metal de transição [M], descrito por Chalk-Harrod com e sem modificação.



**Fonte:** Adaptado de Chalk-Harrod (1965) e Iglesias, *et al.*, 2019.

A primeira fase do processo reacional retratado na Figura 3 por I), refere-se à adição catalítica, cuja ligação silício-hidrogênio (Si—H) da silicona reage com o centro metálico de carga zero ou altamente doador de densidade eletrônica. Na etapa subsequente II), ocorre a formação do composto de coordenação, com o alceno atuando como ligante  $\pi$ -receptor de elétrons, enquanto o centro metálico doa densidade de carga, estabelecendo uma ligação coordenada. Na terceira etapa III), o alceno forma ligações com o íon metálico e o átomo de silício, gerando pontes etilênicas, no caso da reação entre PHMS e DVB, representado pela trajetória tracejada na Figura 3 (CHALK e HARROD, 1965; IGLESIAS, *et al.*, 2019).

A última etapa IV), denominada eliminação redutiva, o hidrogênio realiza uma adição Anti-Markovnikov e o metal retorna ao seu estado de oxidação inicial, participando de outro ciclo reacional (CHALK e HARROD, 1965; IGLESIAS, *et al.*, 2019).

A vantagem de realizar a reação de hidrossililação é a redução do tempo de síntese e garantia da reticulação do divinilbenzeno na rede, devido ao rendimento reacional ser superior a 85%.

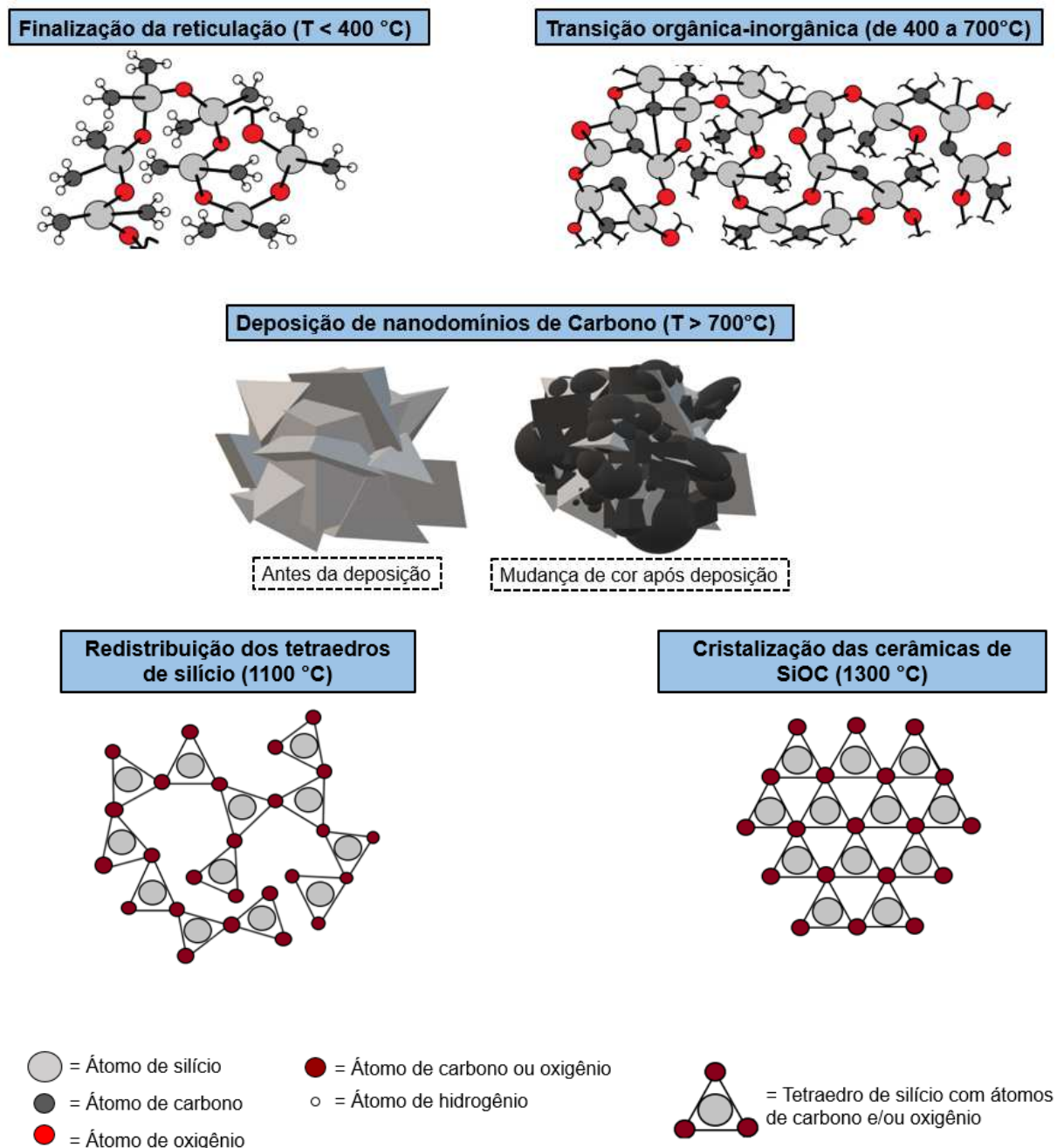
O material cerâmico final resultante da ótima reticulação do DVB na rede, proporciona uma quantidade alta de número de ligações de carbono  $sp^2$  e domínios de grafite e tais ligações posteriormente se organizam em domínios anelares, os quais se conectam e se estabelecem como um caminho de fluidez de corrente elétrica em futuras aplicações. A abundância de carbono grafite é originada por conta das estruturas anelares prévias existentes no reticulante orgânico, implicando na formação *in situ* de  $C_{\text{grafite}}$  que demanda menor energia ao se comparar com reticulantes com carbono  $sp^3$ , pois há organização prévia de carbonos (KLEBEE e BLUM., 2008; LU e ERB, 2016; SILVA *et al.*, 2022; COSTA *et al.*, 2023).

### 2.3 ETAPAS DO TRATAMENTO TÉRMICO

Antes de compreender a função de cada reagente de partida utilizados neste trabalho para a obtenção das cerâmicas ternárias de oxycarbeto de silício modificadas com níquel ( $SiOC/xNi$ ), é fundamental entender a influência do tratamento térmico na formação de estruturas, como o carbono livre e o carbeto de silício.

A cerâmica de SiOC é obtida em temperaturas superiores a 1100 °C, anteriormente a esta temperatura o tratamento térmico possibilita mudanças físicas e químicas no precursor cerâmico, sendo que a temperaturas até 400 °C são responsáveis pela finalização do processo de reticulação do precursor (SCHIAVON, *et al.*, 2015; STABLER, *et al.*, 2018). A Figura 4 exhibe as transformações que ocorrem durante o processo de conversão dos organossiloxanos em cerâmicas de oxycarbeto de silício.

**Figura 4** – Transformações químicas e físicas que ocorrem nas temperaturas de 100 a 1300 °C na conversão do organossiloxano em cerâmica de oxicarbeto de silício (SiOC).



Fonte: Adaptado de Greil, Peter, 2000.

A faixa compreendida entre 400 a 700 °C, de acordo com Stabler, *et al.*, 2018, denomina-se transição orgânica-inorgânica, a qual é marcada pela volatilização de hidrocarbonetos do polissiloxano, de fontes de carbono como o polietileno e do possível reticulante orgânico, como também da formação de voláteis de espécies

baseadas em silício que não se reticularam ou de baixa massa molar e oriundos da degradação do sal ou óxido, quando inserida a espécie metálica (SCHMALZ *et al.*, 2011; GODOY *et al.*, 2016; PEREIRA *et al.*, 2016).

O nome transição orgânica-inorgânica é proveniente do fenômeno de formação de tetraedros silício, proporcionado pelo desprendimento de gás hidrogênio das estruturas que contém tal átomo no organossiloxano. O resultado do processo de degradação é a formação de tetraedros de Silício com diferentes ligações podendo se apresentar na estrutura  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$ ,  $1 \leq x \leq 4$ , esquematizando uma matriz não cristalina, conforme retrata a Figura 4 na porção indicada por 400 a 700 °C (INDE, *et al.*, 2018; STABLER, *et al.*, 2018).

O processo de mineralização, formação definitiva de estruturas inorgânicas baseadas em silício, continua durante 700 a 1000 °C e em paralelo se desenvolve a etapa de deposição de carbono livre, conforme retratado na Figura 4. Estudos indicam que o carbono livre é originado da condensação de partículas baseadas em carbono na superfície da cerâmica de SiOC (SEGATELLI, *et al.*, 2010; WEN, *et al.*, 2020) e de acordo com Burns, *et al.*, 1987 a presença de grupos aromáticos potencializam a formação dos nanodomínios de carbono, uma vez que existe uma organização energeticamente favorável entre carbono  $\text{sp}^2$  que preferem se organizar a estabelecer ligações com átomos de silício, acontecendo o fenômeno contrário para os hidrocarbonetos alifáticos saturados.

O aparecimento de estruturas baseadas em carbono confere ao material a coloração preta e o aumento da temperatura proporciona a acentuação de processos de nucleação permitindo a formação de nanocristais, sendo amplamente detectados, dimensionados e quantificados por análises espectroscópicas ou microscópicas (SCHIAVON, *et al.*, 2004; LU e ERB, 2016; KLEEBE, *et al.*, 2022; GREGORI, *et al.*, 2022).

As etapas de cristalização das cerâmicas ternárias constituídas por SiOC são marcadas pelo desenvolvimento das reações de carborredução e segregação de fases, conforme mencionado na Equação 1 a 4 página 15.

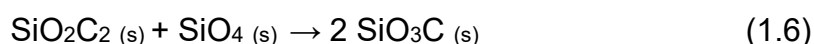
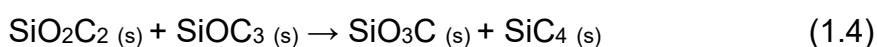
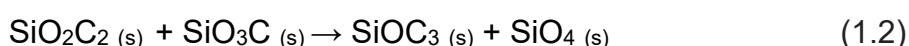
A reação de segregação de fases, inicia-se em temperaturas acima de 1100 °C e permite a redistribuição dos sítios tetraédricos de silício resultando em três fases bem definidas, sendo elas a de carbetos de silício, sílica e carbono disperso. A temperatura de transição vítrea das cerâmicas de SiOC ocorre entre 1300 e 1350 °C o que favorece a partir desta temperatura, o crescimento das fases cristalinas por

conta da alta mobilidade do estado líquido do material (SEGATELLI, *et al.*, 2008; STABLER *et al.*, 2018; IASTRENSKI *et al.*, 2019).

O processo de segregação de fases pode ser constatado por RMN de Silício-29, o qual o espectro, apesar de ruidoso, indica que em temperaturas acima de 1100 °C os tetraedros de silício com 4 átomos de carbono e oxigênio ganham intensidade (SCHIAVON, *et al.*, 2004; SEGATELLI, *et al.*, 2008; STABLER, *et al.*, 2016; SZYMNSKI, *et al.*, 2019).

As temperaturas superiores a 1400 °C, são suficientes para evidenciar duas regiões intensas e distintas no espectro de RMN de Si<sup>29</sup>, as quais são referentes aos sítios tetraédricos de SiO<sub>2</sub> e da fase de SiC, conforme reporta e retrata Godoy, *et al.*, 2016, Szymanski, *et al.*, 2019, Kleebe, *et al.*, 2022, Xia, *et al.* 2023. De acordo com Segatelli, *et al.*, 2008 e Schiavon, *et al.*, 2004, os quais incorporam átomos metálicos e ametálicos na matriz, respectivamente, a modificação com outros elementos viabiliza o processo de segregação de fases ao modo a proporcionar tetraedros SiO<sub>4</sub> e SiC<sub>4</sub>.

O conjunto de reações que se desenvolvem a partir da combinação dos distintos sítios SiO<sub>x</sub>C<sub>4-x</sub>, 0 ≤ X ≤ 4 e possibilitam o processo de segregação de fases foi descrita por Belot, *et al.*, 1994. Os rearranjos dos tetraedros esquematizados por Belot foram exemplificados nas Equações 1.1 a 1.6.



A reação de carborredução, Equações de 2 a 4, se desenvolvem a 1100 °C, juntamente ao processo de segregação de fase e de acordo com Sasha e Raj, 2007 e Barrios e Zhai 2020, a utilização de um precursor cerâmico rico em estruturas baseadas em carbono potencializa o crescimento da fase β-SiC devido abundância de carbono livre, fabricado a partir de 700 °C que se combina com tetraedros de SiO<sub>4</sub> produzidas nas Equações 1.2, 1.3 e 1.5.

Outra evidência do acontecimento da carborredução e sua relação mutualística com a segregação de fases pode ser notada, por exemplo, nos espectros de RMN de  $\text{Si}^{29}$  relatado no estudo de Segatelli, *et al.*, 2008, o qual quantificou porcentagens de domínio de  $\text{SiC}_4$  muito próximas dos de  $\text{SiO}_4$  para os materiais constituídos de PHMS e DVB obtidos a 1500 °C.

Caso a reação de carborredução não acontecesse de forma pronunciada nas cerâmicas de SiOC originados de reticulantes orgânicos, não faria sentido as áreas relativas do espectro de RMN  $\text{Si}^{29}$  dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$  serem iguais aos das estruturas de  $\text{SiC}_4$ , uma vez que Belot, *et al.*, 1987 anuncia e quantifica que a formação de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  é três vezes maior que a formação do  $\text{SiC}_4$ .

#### 2.4 INFLUÊNCIA DO RETICULANTE ORGÂNICO E FONTE DE CARBONO NA CERÂMICA DE SiOC

A estratégia de utilizar reticulante orgânico, como o divinilbenzeno (DVB), constituído de carbono  $\text{sp}^2$  favorece a formação de folhas hexagonais. De acordo com Tamayo, *et al.*, 2024, as cerâmicas obtidas de 600 a 900°C com incorporação de DVB manifestaram ótimo desempenho no armazenamento de energia em testes de carga e descarga, o qual o material poderia ser utilizado em aplicações de sistemas de frenagem automotiva.

Os estudos de Kleebe e Blum, 2008 e de Rosenberg, *et al.* 2020, o primeiro de forma mais qualitativa e o segundo apoiando-se em dados quantitativos com abordagem de química quântica, frisam que em temperaturas acima de 1400 °C as matrizes de oxycarbeto de silício, que continham o reticulante DVB, alcançaram o ordenamento da fase carbono e manifestaram nos espectros Raman ganhos de área da Banda G e 2D. De acordo com Rosenberg, *et al.* 2020, a temperatura de 1800 °C foi suficiente para proporcionar a máxima organização do  $\text{Csp}^2$ , a qual a Banda G foi superior a D, entretanto os dados de condutividade elétrica foram as menores.

O comportamento elétrico proporcionado pela fase carbono não é trivial, sendo necessário considerar e compreender que nos sistemas de SiOC, os quais partiram do DVB a organização da fase carbono ocorre durante o tratamento térmico sendo consequência do crescimento com conexões de unidades anelares de seis membros de  $\text{Csp}^2$  e dispersão homogênea dos nanodomínios de carbono (HOURLIER, *et al.*, 2017).

A literatura reporta que a temperatura acima de 1400 °C é responsável pela formação da percolação turbostrática das estruturas de grafite, a qual boa parte das estruturas de carbono conseguem obter organização tridimensional entre redes de grafite as quais estão alinhadas e viabilizam o fluxo de corrente elétrica ou de partículas (HOURLIER, *et al.*, 2017; ROSENBERG, *et al.*, 2020).

A porção de carbono desorganizada não é totalmente indesejada, visto que a literatura reporta que o transporte de elétrons é dependente da presença de defeitos nas estruturas de carbono. Os defeitos são visualizados com o aparecimento da Banda D no espectro Raman que expressa a relaxação da estrutura hexagonal ocasionado pela presença de átomos de carbono hibridizados na forma  $sp$  e  $sp^3$ , os quais também possibilitam o transporte de elétrons (HOURLIER, *et al.*, 2017; ROSENBERG, *et al.*, 2020; RICOHERMOSO III, *et al.*, 2021).

A desordem descreve o transporte eletrônico de *hooping*, em português Saltos, cujos portadores de carga do material turbostrático necessitam de uma maior energia para viabilizar o fluxo eletrônico quando comparado ao fenômeno de tunelamento. No *hooping* não ocorre o transporte eletrônico em uma direção em específica, por conta das hibridações entre carbono  $sp$  e  $sp^3$  descreverem diferentes propriedades eletrônicas e demandam de energia para promover o salto eletrônico entre átomos de carbono (HOURLIER, *et al.*, 2017; ROSENBERG, *et al.*, 2020; RICOHERMOSO III, *et al.*, 2021).

No tunelamento, o fluxo de elétrons é dependente da natureza ondulatória caracterizado pela densidade probabilidade, na qual a estrutura organizada (redes turbostráticas) viabiliza a corrente elétrica por desempenhar a função do “caminho eletrônico”. Neste sentido, ao se basear em fundamentos quânticos percebe-se que as cerâmicas de SiOC descrevem o transporte combinado de tunelamento e *hooping* (modelo de David-Mott). O enfoque na otimização da estrutura carbonácea implica na melhora da condutividade elétrica implicando eficiência da atuação da cerâmica no dispositivo elétrico final (LU e ERB, 2016; ROSENBERG, *et al.*, 2020; RICOHERMOSO III, *et al.*, 2021)

Uma das estratégias de aprimorar a condutividade elétrica, baseando-se exclusivamente nos domínios de carbono, é aumentar a proporção de DVB combinado ao PHMS. Segundo LU, K; ERB, D; LIU, Mengying., 2016, as proporções de divinilbenzeno de 40 a 80% possibilitaram o aumento na condutividade elétrica dos materiais.

A cerâmica sem DVB apresentava resistividade da ordem de  $10^5 \Omega\text{cm}$  e a de 20% DVB  $500 \Omega\text{cm}$ , enquanto as de 40, 60, 80 tinham resistividade da ordem de  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Neste caso, o processo de segregação de fases foi favorecido em temperaturas de  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , no sentido de produzir estruturas condutoras e semicondutoras o crescimento de cristais de carbono grafite e carbetos de silício (LU e ERB, 2016).

As cerâmicas de SiOC com metais em sistemas de DVB, descrevem maior processo de grafitação ao se comparar as que não contam com a espécie metálica em sua constituição. O metal atua como catalisador reduzindo a energia necessária para formar o carbono turbostrático. Nestes sistemas os defeitos nas nanoestruturas carbonáceas são originados pelo efeito composicional, por conta dos carbetos e silicetos metálicos que proporcionam tensões e rompimento das estruturas baseadas em carbono (SEGATELLI, *et al.*, 2008; SUN, *et al.*, 2022).

Os estudos de Pereira, *et al.* 2015 e 2016, indicaram que enriquecer o material pré-cerâmico com um polímero que atuará como fonte externa de carbono, como por exemplo o polietileno, é extremamente favorável para a formação da cerâmica de SiOC rica em domínios de carbono. De acordo com Schmalz, *et al.*, 2011 o processo de degradação do polietileno disponibiliza carbono  $\text{sp}^3$  em temperaturas de 500 a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  e o metal disponível ao invés de formar óxidos ou silicetos, atua no processo de grafitação.

O fenômeno da preferência do metal pelo átomo de carbono foi sugerido por Schmalz, *et al.*, 2011, o qual indica que na matriz de SiOC o metal está no estado fundamental com alta densidade eletrônica doando-a aos voláteis de carbono  $\text{sp}^3$ . O caráter pi-receptor de elétrons do carbono possibilita o transporte eletrônico do metal nas estruturas catenadas de carbono, que em temperaturas próximas a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  preferem se organizar em anéis de 6 átomos e formar folhas de grafeno.

Os átomos metálicos após a reação com o carbono, pronunciam alta deficiência em elétrons manifestam elevada carga parcial positiva o que possibilita a combinação com elementos mais eletronegativos como oxigênio, silício ou até o excedente de carbono livre resultando no crescimento de cristalitos de carbetos, óxidos e silicetos (mais comum) na matriz de SiOC (SCHMALZ *et al.*, 2011).

Além da adição de fontes de carbono baseadas em polímeros ou incorporação de metal, ainda é possível incorporar nos precursores cerâmicos estruturas definidas de grafite, como óxidos de grafite (GO), óxido de grafite reduzido (rGO) e diferentes

tipos carbono grafite comerciais (MAZO; CABALLERO; RUBIO, 2021; SEGATELLI *et al.*, 2021). Os estudos de Segatelli, *et al.*, 2021 e Mazo; Caballero e Rubio., 2021, indicaram que o processo de ceramização ocasiona o aparecimento de defeitos na estrutura do carbono grafite por conta do aparecimento da banda D no espectro Raman e isto torna as cerâmicas mais condutoras, sugerindo que nestes sistemas ocorre o efeito tunelamento e *hooping*.

A utilização rGO, no estudo de Segatelli, *et al.*, 2021, na fabricação de cerâmicas SiOC ainda possibilitou o crescimento mais pronunciado da fase  $C_{\text{grafite}}$  devido à acentuação das reações de segregação de fases, em que possivelmente o excedente de carbono se associou e estabeleceu o ordenamento a longa distância.

## 2.5 PROPRIEDADE SEMICONDUTORA DA FASE BETA-CARBETO DE SILÍCIO

Os estudos apontam que a fase semicondutora de  $\beta$ -SiC, a qual constitui as cerâmicas de SiOC, quando combinado ao carbono organizado ou livre manifesta propriedades vantajosas para a condutividade, em razão de que o crescimento de nanocristais de  $C_{\text{grafite}}$  sobre o carbeto de silício descreve o fenômeno de heteroepitaxia. Neste caso, o  $C_{\text{grafite}}$  disponibiliza elétrons para ocuparem a banda de valência do  $\beta$ -SiC reduzindo a distância em relação a banda de condução (diminuindo o *band-gap*), o que torna a fase carbeto de silício mais condutora (PRADEEPKUMAR, *et al.*, 2020; NORIMATSU, *et al.*, 2023).

O carbeto de silício pode manifestar três formas, sendo a amorfa, hexagonal ou cúbica. A forma cúbica ( $\beta$ -SiC) é a mais comum nas matrizes de SiOC e se classifica como semicondutor intrínseco apresentando comportamento de semicondutor do tipo p. A condutividade na fase  $\beta$ -SiC pode ser explicada por dois modelos, o primeiro prescreve uma origem baseada nos defeitos atômicos, os quais proporcionam a formação de buracos que atuam como portadores de carga positiva devido ao movimento dos buracos serem oposta ao fluxo de carga negativa (GIANNAZO, *et al.*, 2020; KIM, *et al.*, 2020; ZHAO, *et al.*, 2022).

O segundo processo de condutividade parte de conceitos ópticos descrito pelo efeito de recombinação, a qual há a anulação eletrônica do buraco da banda de valência com o elétron adicional da banda de condução e, como consequência, a energia é liberada na forma de radiação favorecendo a aplicação das cerâmicas em dispositivos optoeletrônicos como LED's e sugerindo alta empregabilidade no

desenvolvimento de ferramentas espectroscópicas espaciais (STELLETO e BORETTI, 2020; RAKHEJA, *et al.*, 2020; DE VRIES, *et al.*, 2021).

## 2.6 EFEITO DOS METAIS DE TRANSIÇÃO NA CERÂMICA DE SiOC

A classe de cerâmicas de oxicarbeto de silício contendo metal de transição (SiOC/M), se destacam por desempenharem funções tecnologicamente sofisticadas, ampliando os nichos de aplicabilidade como em sistemas cujas propriedades elétricas são requeridas de forma simultânea as propriedades de resistência mecânica, térmica e à corrosão (GREENOUGH *et al.*, 2021; LIN *et al.*, 2022; RIEDEL *et al.*, 2010).

As propriedades, as quais determinam a aplicação das cerâmicas de SiOC/M são inúmeras e originam-se dos domínios condutores de carbono grafite ( $C_{\text{grafite}}$ ) associados a fase semicondutora de beta-carbeto de silício  $\beta$ -SiC, abordados anteriormente, associados a formação de óxidos ( $MO_x$ ) que conferem resistência química e térmica, carbetos metálicos ( $M_yC_x$ ) produzindo um material tenaz com alta capacidade de usinagem e moldabilidade, além da presença de silicetos ( $M_ySi_x$ ) que possibilitam maior condutividade elétrica (CORDELAIR *et al.*, 2000; PEREIRA *et al.*, 2016; WANG, Jian-Tao *et al.*, 2015; LU, K; ERB, D, 2017).

Os estudos de Ionescu, *et al.*, 2013 e YANG e LU, 2021 indicam que a presença da espécie metálica promove o dinamismo reacional e assim favorece a formação *in situ* de  $C_{\text{grafite}}$ . O metal reage com a fase  $\beta$ -SiC, catalisando a formação da fase carbono grafite e fases de siliceto metálico em temperaturas acima de 1100 °C. De acordo com Ionescu, *et al.*, 2013, os metais de transição que proporcionam o desenvolvimento de siliceto metálicos e fase  $C_{\text{grafite}}$  (na Equação 5) na matriz cerâmica são os metais dos Grupos 8 ao 11 da tabela periódica.

A facilidade de formar silicetos e carbono grafite pelos Grupos 8 ao 10 pode ser explicada por conta da presença de orbitais d, os quais estão semipreenchidos e apresentam baixa energia e dessa forma favorecem sobreposições intereletrônicas viabilizando a constituição de ligações covalente do metal com o  $C_{\text{grafite}}$  e ligação com um caráter iônico-covalente do metal com o silício. Por outro lado, os metais do Grupo 11 prescrevem a formação de siliceto e grafitização partindo da doação da densidade eletrônica ao átomo ligante (carbono ou silício), estabelecendo ligações de maior caráter covalente ao se comparar aos metais dos Grupos 8 ao 10 (CHEN e LIANG, 2019; LIN, *et al.*, 2021).

Outro metal aplicado em matrizes de SiOC, visando aprimorar as propriedades elétrica, é o vanádio, o qual proporciona a formação de carbono grafite e carbetos de vanádio, ao invés do silíceto, descrevendo estabilidade térmica e conduzindo corrente de forma melhor que as cerâmicas sem o vanádio (VOLZ, *et al.*, 2001; PAPAKOLLU, *et al.*, 2023).

A atmosfera de síntese se revela como outro fator preponderante, no preparo de cerâmicas com maior proporção de fases condutoras de carbono grafite na matriz de SiOC com metais de transição dos Grupos do 8 ao 11. O trabalho de Schmalz *et al.*, 2011, reporta que o fluxo de argônio arrasta grande quantidade de voláteis baseados em carbono para fora do sistema, dessa forma o efeito catalítico dos metais de transição tanto dos Grupos do 8 ao 10 e de forma mais expressiva para o Grupo 11 são minimizados.

Levando em consideração a problemática, no atual trabalho, propôs-se a utilização da carga estática de argônio, a qual, atuará como condição que proporciona a permanência das partículas carbonáceas no sistema, sendo assim haverá a potencialização na produção *in situ* de carbono  $sp^2$  no material cerâmico final, viabilizando a atuação do metal como catalisador.

Dentre todos os metais dos Grupos 8 ao 11 da tabela periódica, nota-se que as cerâmicas de SiOC com ferro, cobalto e níquel, descrevem a fabricação de maiores proporções de fases condutoras. O nicho de aplicabilidade que as cerâmicas de SiOC/M (M = Fe, Co e/ou Ni) detêm se evidenciam como alternativa viável à demanda energética exigida no mercado atual, o qual se encontra assolado pela ausência/escassez de materiais semicondutores e condutores, principalmente aqueles que são plurais que ao mesmo tempo contam com a alta estabilidade térmica e resistência a corrosão ( ABINAYA *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022; LU, K; ERB, D, 2017; TAMAYO *et al.*, 2020 STRANUGHAN, D *et al.*, 2023; SWANSON, A.; TANKERSLEY, J, 2023; WANG, Jian-Tao *et al.*, 2015).

A tríade de ferro, cobalto e níquel, descrevem as menores taxas difusionais intersticiais na fase  $\beta$ -SiC, o que é favorável na reação de formação de  $C_{\text{grafite}}$ , pois a maior mobilidade proporciona o aumento dos eventos reacionais. A difusão é descrita pela segunda lei de Fick, e do raio atômico do Ni, Fe e Co, os quais são de valor de 1,22, 1,25 e 1,26 Å respectivamente (TAKANO, *et al.*, 2001; HUHEEY, *et al.*, 2006; RAYNER-CANHAM e OVERTON, 2013; ANWAR, *et al.*, 2021; YANG e LU, 2021).

Apesar dos raios obterem valores próximos, os fatores físico-químicos como energia de Gibbs de formação de siliceto metálico e energia de ativação do processo catalítico devem ser considerados na seleção do melhor ativador de fases condutoras em cerâmicas de SiOC (TAKANO, *et al.*, 2001; ANWAR, *et al.*, 2021; YANG e LU, 2021

O crescimento de nanoestruturas de grafite, catalisada por metal, foi melhor desempenhada pelo níquel do que o ferro ou cobalto (YANG e LU, 2021). O ordenamento da fase carbono é favorecida pela menor energia de ativação do níquel para com a fase  $\beta$ -SiC demandando de  $92,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto o ferro e cobalto necessitam de 111 e  $134 \text{ kJ mol}^{-1}$  na temperatura de  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  (TAKANO, *et al.*, 2001; CHENG, ZHANG e YE, 2006; ZHAO, Yuhang; GUO, Lei; MA, Qingsong, 2022)

A fases de siliceto de níquel é de importante monitoramento, de acordo com Yang e LU, 2021 a energia de Gibbs é a segunda menor ( $-12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), sendo a menor para o  $\text{Co}_2\text{Si}$  ( $-15 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), do ponto de vista energético seria desvantajoso utilizar o níquel, sendo necessário considerar o fator de condutividade elétrica. De acordo com estudos a fase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  manifesta resistividade elétrica de  $24 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ , enquanto a fase pura de  $\text{Co}_2\text{Si}$  descreve  $4,4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , sendo vantajosa a produção de siliceto de níquel na elaboração de materiais condutores (ANWAR, *et al.*, 2021; BALASUBRAMANIAN, *et al.*, 2021).

Outro ponto importante para salientar indicado por Yang e LU, 2021 é que o sistema de SiOC, com níquel tende a formar como siliceto majoritário o  $\text{Ni}_2\text{Si}$  e as matrizes com ferro e cobalto formam silicetos com diferentes estados de oxidação para o Fe e Co, sugerindo pluralidade composicional desfavorável em termos de resistividade elétrica. O  $\text{CoSi}$ , por exemplo, é muito resistivo com o valor de  $8,0 \times 10^6 \Omega\text{cm}$  e as fases de  $\text{FeSi}$  e  $\text{Fe}_3\text{Si}$  têm resistividade de  $5,8 \times 10^{-3}$  e  $30 \Omega\text{cm}$ , as quais todas expressam maior dificuldade em conduzir corrente elétrica frente ao  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (KIM, MISHIMA e CHOI, 2002; OU-YANG, *et al.*, 2017; HOU, *et al.*, 2018).

## 2.7 CERÂMICAS DE SiOC E APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os estudos da classe de cerâmicas de SiOC com ou sem a adição de metal, buscam aplicabilidade, seja compartilhando informações acerca da condutividade térmica, elétrica ou descrevendo propriedade resiliente, como a piezoresistividade. A aplicação com abordagem eletroquímica para as cerâmicas de SiOC tem sido

explorada de forma mais pronunciada nos últimos quinze anos, os quais visam a aplicação em sistemas como baterias de íon lítio. O compilado de estudos exalta a relação estrutura-propriedade e atrelam a resistência térmica, química e piezoresistividade como fatores importantes na aplicação da cerâmica final (KASPAR, *et al.*, 2014; PRADEEP, *et al.*, 2014; MUKHERJEE, *et al.*, 2018; SUJITH, *et al.*, 2023).

Atualmente, a abordagem eletroquímica tende se relacionar com área ambiental ao modo de propor soluções de problemas ambientais ou socioambientais. O estudo de Abinaya, *et al.*, 2021 busca a utilização de gás oxigênio, água e peróxido na produção de energia e verificou que as cerâmicas de SiOC com níquel e cobalto, possibilitaram a catálise sem ocorrer modificações químicas nas cerâmicas.

De forma em geral, os estudos de SiOC/M buscam relatar, de forma implícita ou explícita, que as estratégias de sínteses são fundamentais para aprimorar as propriedades elétricas, baseando-se em diferentes temperaturas partindo de uma matriz com maior ou menor fração de átomos de carbono ou até mesmo incorporando metais (ABINAYA *et al.*, 2021; JANG, *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2022; ZHAO, *et al.*, 2024).

O trabalho de Jang, *et al.*, 2021 retrata, a incorporação de titânio no polissiloxano combinado ao DVB, possibilitou o aumento da bioafinidade do material com o tecido cardíaco, descrevendo performance melhor do que os eletrodos comerciais de platina e dióxido de irídio, cujo material de SiOC/Ti afirma-se como alternativa para integrar o mercado de eletrônicos na produção de marcapassos cardíacos.

A capacidade do material de SiOC manifestar alta moldabilidade e tenacidade elevam a patamares surpreendentes no preparo de dispositivos eletrônicos, partindo de fabricação de pastas, pastilhas ou do próprio substrato (WANG, *et al.*, 2019; KNOZOWSKI, *et al.*, 2020; ZHAO, *et al.*, 2024).

A aplicação eletroanalítica, ainda se configura como recente, em que apenas os trabalhos de Godoy, *et al.*, 2016 e Silva, *et al.*, 2022 descrevem que as propriedades elétricas oriundas dos nanodomínios de carbono, a fase semicondutora  $\beta$ -SiC possibilitaram melhor contato na transmissão de corrente entre o aparato do eletrodo e o potenciostato, além de que a pluralidade composicional dos eletrodos de pasta da cerâmica de SiOC foram preponderantes na interação intermolecular, ao modo de expor os sítios eletroativos e viabilizar a identificação de fármacos e antioxidantes.

Os artigos de Godoy, *et al.*, 2016 e Silva, *et al.*, 2022 não fazem uma abordagem com o intuito de estabelecer um método analítico que viabiliza a quantificação, entretanto verificou-se que ambos são extremamente importantes, devido a sinalização de que a pasta de oxidocarbeto de silício descreve ganho de corrente superior ao dobro frente ao eletrodo comercial de carbono vítreo, na voltametria cíclica.

O trabalho de doutorado de Silva, 2023 propõe a elaboração do método eletroanalítico, utilizando os materiais de SiOC na identificação do pesticida carbedazin e realiza a aplicação em amostras reais de citrus, possibilitando quantificar a molécula de carbedazim. O interessante de todos os trabalhos que utilizam as cerâmicas de SiOC, é que a maior corrente, se desenvolveu em potenciais de oxidação, sugerindo que a pasta cerâmica viabiliza a identificação de processos eletrônicos interfaciais, no qual o possível elétron se desloca no sentido solução para pasta. O transporte eletrônico que gera corrente possivelmente é favorecido devido à capacidade da cerâmica de SiOC conduzir corrente elétrica por conta da presença das fases condutoras e semicondutoras.

O grupo de materiais polímeros e cerâmicas (GMPC), da Universidade estadual de Londrina, se configura como pioneiro no emprego das cerâmicas de SiOC na vertente eletroanalítica, pois todos os estudos desenvolvidos mencionados anteriormente e a presente dissertação foram desenvolvidos por este grupo de pesquisa. Cabe ressaltar que os processos eletrodos e interface não são triviais e necessitam de estudos espectroscópicos refinados para descrever de forma minuciosa o processo de interação, entretanto assim como nos estudos eletroquímicos de armazenamento e troca de energia verifica-se a relação mútua entre desempenho eletroquímico e propriedades morfológicas, estruturais e composicionais.

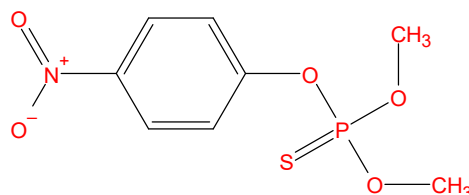
A vantagem de utilizar a cerâmicas de SiOC é a estabilidade química, evitando degradações estruturais durante aplicação de potenciais, bem como amplificando os horizontes de meios a serem trabalhados, desde pH's negativos a acima de 14, visto que a pasta cerâmica não se desfaz facilmente depois de aglutinada com Nujol®. Outra característica vantajosa da cerâmica é o preparo simples, pesando 80% em massa de cerâmica para 20% em massa de Nujol® e polindo o eletrodo, sem haver a necessidade de promover modificações, como nos eletrodos de carbono vítreo modificados os quais necessitam de deposição do material, secagem na estufa em

temperaturas de 50 °C por um período de tempo.

## 2.8 INFORMAÇÕES DO ANALITO METIL PARATION

O metil paration (MP), de nome IUPAC O,O-dimetil-O-p-nitrofenilfosforotioato, com fórmula molecular  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  e massa molar de  $293,1 \text{ g mol}^{-1}$  é um inseticida pertencente a classe dos organosfosforados, por apresentar o grupo fosforo em sua estrutura, conforme representado na FIGURA 5 (WINDHOLZ, et al., 1976).

**Figura 5** – Estrutura molecular do pesticida metil paration.



**Fonte:** O autor.

O inseticida é utilizado principalmente em culturas de grãos, como arroz, trigo e milho, frutas cítricas e culturas que permitem a fabricação de óleo, como soja e algodão. Apesar de ser classificado como inseticida, nome que sugere apenas destruição de artrópodes do subfilo uniramia (*Aphis sp*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Chrysodexis includens* e *Frankliniella occidentalis*) ele também é empregado no extermínio de Cheliceratas como Ácaro (*Tetranychus urticae*) e nematelmintos (*Meloidogyne sp*) (WORLD HEALTH ORGANIZATION, et al., 1993, GRONDONA, et al., 2023).

A agência de substâncias tóxicas e Registros de Doenças determinou que o metil paration sofre hidrólise química e o processo é dependente do pH e da temperatura do meio. De acordo com a ATSDR, estima-se 85 dias como tempo de meia vida para o MP em meio aquosos a 25 °C e em pH inferiores a 8,00, em condições anaeróbicas. O tempo de meia-vida relativamente baixo, sugere que caso o metil paration for encontrado em cursos hídricos possivelmente, a sua origem foi provocada por uma recente utilização do pesticida.

O MP é tóxico ao organismo humano, de acordo com Organização Mundial da Saúde a exposição, mesma que pequenas quantidades, causa danos ao sistema nervoso central, de forma a agir inibindo a atividade da enzima acetilcolinesterase no

sistema nervoso, levando ao acúmulo de acetilcolina nas sinapses nervosas. O resultado do acúmulo acarreta dificuldade no tempo de resposta do organismo para situações de risco e rotineiras, além de prejudicar movimentos voluntários, como a locomoção, respiração, e involuntários como o batimento cardíaco, as sinapses e movimentos gastrointestinais. Os sintomas de uma ingestão aguda, incluem náuseas, vômitos, dor de cabeça, tonturas, fraqueza muscular, convulsões e falecimento do indivíduo (GARCIA, et al., 2003; EDWARDS e TCHOUNWOU, 2005)

A ação de proibição do metil paration, iniciou-se na união europeia no ano de 2007 regulamentado pela Agência Europeia dos Produtos químicos, apenas em 2013 os EUA por meio da agência de proteção ambiental proibiram o uso (ECHA, 2024; EPA, 2024). Por outro lado, as agências regulamentadoras de países como Colômbia, Austrália, Índia, Rússia e China, ainda não proibiram a utilização do MP (ROTTERDAN CONVECTION, 2023). O Brasil, por sua vez, como maior fornecedor de insumos cítricos e exportador de soja aos EUA e união europeia prontificou-se a se adequar as legislações dos países do Norte.

O ministério da saúde, por meio da Portaria nº 229, de 23 de julho de 2013, determinou a proibição da comercialização e uso do agrotóxico. Os estudos reportam, que mesmo após dez anos de proibição o MP continua sendo comercializado seja em recursos hídricos ou na produção de citrus, o que indica falha no monitoramento das entidades ambientais e danos irreversíveis a população de modo em geral (DE OLIVEIRA, et al., 2020; JUNIOR *et al.*, 2021; LIE *et al.*, 2023; SERRA *et al.*, 2023). Dada as circunstâncias de que o metil paration é extremamente tóxico e proibido em todo território nacional, visualiza-se a importância de produzir um material quimicamente estável que possa ser empregado no monitoramento do MP em águas de rio.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar como as diferentes porcentagens em massa de níquel dos materiais cerâmicos baseados em oxicarboneto de silício obtidos em atmosfera estática de argônio a 1400 °C impactam nas propriedades químicas, morfológicas e estruturais bem como no desempenho elétrico, eletroquímico e de material eletródico com fins analíticos.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar precursores cerâmicos com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de cloreto de níquel(II) a partir da reação de hidrossililação entre poli(metilhidrossiloxano) e divinilbenzeno, na presença de um agente externo de fonte de carbono – polietileno de alta densidade.
- Obter matrizes cerâmicas de oxicarboneto de silício com diferentes proporções de níquel (SiOC/xNi) a 1400 °C em ambiente estático de argônio.
- Descrever a importância da utilização da atmosfera estática de argônio associado ao níquel no processo da formação da fase condutora baseada em carbono.
- Caracterizar os compósitos precursores cerâmicos por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TGA), Reflectância difusa, Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).
- Caracterizar as cerâmicas de SiOC/XNi por FT-IR, Difractometria de Raios X (XRD), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS), Espectroscopias de impedância em estado sólido e em solução, Fisiossorção de gás nitrogênio a 77K, SEM e EDS.
- Avaliar o desempenho elétrico das cerâmicas SiOC/xNi por impedância a seco e em solução.
- Avaliar a influência de diferentes proporções de níquel nos materiais cerâmicos com relação às propriedades estruturais, texturais e morfológicas.

- Investigar o desempenho dos materiais cerâmicos frente a experimentos elétricos e eletroquímicos, correlacionado com os respectivos aspectos químicos, morfológicos e estruturais.
- Desenvolver um método analítico para determinação de metil paration em amostras de rio utilizando o material cerâmico com melhor desempenho eletroquímico.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 REAGENTES

Os materiais pré-cerâmicos foram obtidos por reação de hidrossilação entre poli(metilhidrossiloxano) (CAS n.º: 63148-57-2) PHMS -  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , com massa molar média de aproximadamente  $2450 \text{ g mol}^{-1}$  e densidade de  $1,006 \text{ g mol}^{-1}$  e o reticulante orgânico divinilbenzeno (CAS n.º: 1321-74-0) DVB -  $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2)$ , com massa molar  $130,19 \text{ g mol}^{-1}$  e densidade de  $0,914 \text{ g mol}^{-1}$ , sendo este constituído de mistura de isômeros de posição meta e para. O catalisador empregado na reação foi 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxanoplatina(0) ( $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2\text{Pt}$ ), com massa molar de  $381,48 \text{ g mol}^{-1}$  e densidade de  $0,98 \text{ g mol}^{-1}$ .

Como o intuito deste trabalho consistiu na obtenção de cerâmicas SiOC ricas em fases de carbono foi utilizado, como fonte externa de carbono, o polietileno de alta densidade (CAS n.º: 9002-88-4) e, um agente indutor na formação de nano/microestruturas de carbono, o cloreto de níquel(II) hexahidratado -  $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  (CAS n.º: 7791-20-0). Todos os reagentes utilizados são de procedência Sigma-Aldrich Co. Ltda.

### 4.2 SECAGEM DO CLORETO DE NÍQUEL HEXAHIDRATADO

Aproximadamente 10 gramas de  $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$  foram adicionados a um béquer de 200 mL e colocados na estufa para secagem por 4 horas na temperatura de  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após esse período, o cloreto de níquel seco foi transferido para almofariz e rapidamente macerado. Finalizado o processo de maceração, com o auxílio da espátula, o sal foi novamente colocado no béquer de 200 mL e levado à estufa por mais 60 minutos a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após o processo de secagem,  $\text{NiCl}_2$  seco foi devidamente lacrado e armazenado em dessecador à vácuo.

### 4.3 SÍNTESE DOS PRECURSORES CERÂMICOS

Os sistemas com diferentes proporções de  $\text{NiCl}_2$ , descritos nas seções 4.3.1 e 4.3.2, foram preparados de acordo com a metodologia descrita por Pereira *et al.*, 2016.

#### 4.3.1 Síntese do precursor puro

Almejando a síntese dos precursores cerâmicos, ressalta-se que o DVB e PHMS constituíam cem por cento em massa de todos os sistemas, cujas adições posteriores de reagentes (em % massa) foram feitas a partir desta consideração.

A reação, para a síntese do precursor sem níquel, foi iniciada por meio da agitação magnética de 60% em massa (6,56 mL) de DVB com 1% do catalisador de Platina(0) (0,10 mL) durante 20 minutos. Após este intervalo de tempo, a mistura foi colocada em banho de gelo, e ainda sob agitação, foram adicionados 40% em massa (3,97 mL) de PHMS sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  e 20% em massa (2,0 g) de polietileno de alta densidade. Terminada a adição, a mistura foi retirada do banho de gelo e foi mantida sob agitação constante até o ponto de gel. O material pré-cerâmico reticulado foi transferido para um molde de Teflon® e, em seguida, submetido à etapa de cura em temperatura ambiente durante 24 horas e pós-cura térmica a 100 °C durante 5 horas.

#### 4.3.2 Síntese dos precursores com diferentes porcentagens de cloreto de níquel(II).

Os sistemas com diferentes quantidades de cloreto de níquel foram obtidos por agitação mecânica de 60% em massa (6,56 mL) de DVB com 1% em massa do catalisador de Platina(0) (0,10 mL) durante 20 minutos. Após este intervalo de tempo, a mistura foi colocada em banho de gelo, e ainda sob agitação, foram adicionados 40% em massa de PHMS (3,97 mL) em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , seguidos de 20% em massa (2,0 g) de polietileno de alta densidade. As devidas massas 0,1, 0,3, 0,6, 1,2 e 2,0 g de  $\text{NiCl}_2$ , previamente seco, foram adicionadas depois de todo esse processo, sendo dispersas por agitação com bastão de vidro. Os precursores cerâmicos com 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de  $\text{NiCl}_2$  foram transferidos para um molde de Teflon® e também submetidos aos processos de cura por 24 horas e pós-cura a 100 °C durante 5 horas.

#### 4.4 OBTENÇÃO DAS CERÂMICAS SiOC COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NÍQUEL

A obtenção dos materiais cerâmicos baseados em SiOC consistiu no tratamento térmico dos precursores em um forno de alta temperatura (EDG equipamentos e controles Ltda – modelo: F1800-SINTER-10P) adaptado com tubo de alumina, em atmosfera estática de argônio.

As condições térmicas utilizadas na etapa do tratamento térmico se baseou no aquecimento do material polimérico, partindo-se da temperatura ambiente até 1400 °C, com razão de aquecimento/resfriamento de 5 °C min<sup>-1</sup> e isoterma de 60 minutos na temperatura de 1400 °C.

Nos primeiros vinte minutos de tratamento térmico, o gás argônio foi injetado no tubo de alumina. Após este tempo, o sistema foi devidamente fechado a fim de formar o ambiente estático de argônio durante toda etapa de tratamento térmico, não permitindo assim a saída de espécies liberadas durante o processo pirolítico. Cabe ressaltar que os precursores cerâmicos foram pesados antes e após de passar pelo processo de tratamento térmico, para que se pudesse calcular o rendimento cerâmico experimental.

Terminada a pesagem, as amostras cerâmicas foram primeiramente maceradas e posteriormente foram peneiradas em malha de 106 µm de abertura, almejando obter a homogeneização do tamanho de partículas para as caracterizações.

#### 4.5 CÓDIGO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS E CERÂMICAS DE SiOC COM NÍQUEL

Com o intuito de facilitar a identificação das amostras foram utilizadas as letras P seguida do número X para os precursores cerâmicos (PX) e o código SiOC/XNi para o material cerâmico, cuja letra X, tanto nos materiais pré-cerâmicos quanto nas cerâmicas, corresponde à porcentagem em massa de níquel. A Tabela 1 mostra os precursores e respectivos materiais cerâmicos codificados de acordo com as diferentes porcentagens em massa de níquel inseridas em cada sistema.

Como todos os sistemas continham 40% em massa de PHMS, 60 % em massa de DVB e 20% em massa de polietileno, na coluna identificada como “Diferença composicional” da Tabela 1 foi colocada apenas as porcentagens em massa de NiCl<sub>2</sub>

utilizadas na síntese.

**Tabela 1**– Código dos materiais pré-cerâmicos e identidade das cerâmicas de SiOC com diferentes proporções de níquel, com seus respectivos reagentes de partida.

<b>Diferença composicional</b>	<b>Materiais pré-cerâmicos</b>	<b>Identidade dos materiais cerâmicos</b>
<b>0 % massa de NiCl<sub>2</sub></b>	<b>P0</b>	<b>SiOC/0Ni</b>
<b>1 % massa de NiCl<sub>2</sub></b>	<b>P1</b>	<b>SiOC/1Ni</b>
<b>3 % massa de NiCl<sub>2</sub></b>	<b>P3</b>	<b>SiOC/3Ni</b>
<b>5 % massa de NiCl<sub>2</sub></b>	<b>P5</b>	<b>SiOC/5Ni</b>
<b>10 % massa de NiCl<sub>2</sub></b>	<b>P10</b>	<b>SiOC/10Ni</b>
<b>20 % massa de NiCl<sub>2</sub></b>	<b>P20</b>	<b>SiOC/20Ni</b>

#### 4.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais poliméricos foram previamente macerados no almofariz com uso do pistilo e posteriormente peneirados em malha de 106 µm de abertura. Os precursores pulverizados foram caracterizados por Análise termogravimétrica (TGA), Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia de Reflectância difusa, Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

As cerâmicas SiOC com diferentes proporções de níquel devidamente pulverizadas, da mesma forma que os precursores cerâmicos, foram submetidas às técnicas de FT-IR, Difractometria de Raios X (XRD), Espectroscopia de espalhamento Raman, Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS), Fisissorção de gás nitrogênio a 77 K, SEM, EDS, Espectroscopia de impedância eletroquímica das e

Espectroscopia de impedância eletroquímica em solução contendo hexacianidoferrato(II) e (III) (par ferri-ferro).

#### 4.6.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA), sigla originada do inglês *Thermo Gravimetric Analysis*, foi feita em analisador termogravimétrico TGA, 4000 da Perkin Elmer, entre 40 e 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e fluxo de gás nitrogênio com vazão de 20 mL min<sup>-1</sup>. A massa utilizada de cada material foi de aproximadamente 10 mg para os precursores contendo 0, 1, 3, 5, 10 e 20 % de NiCl<sub>2</sub>. As análises de TGA foram realizadas na Central Analítica Multiusuário de Medianeira da UTFPR – Medianeira.

#### 4.6.2 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros foram registrados por um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR, abreviatura inglesa para *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) IRPrestige-21, Shimadzu, do Laboratório de Espectroscopia da Universidade Estadual de Londrina. Os espectros dos reagentes líquidos PHMS e DVB foram adquiridos utilizando-se o acessório de ATR (ZnSe 45 graus, Shimadzu), operando no modo de absorção entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. Para as amostras sólidas, materiais pré-cerâmicos e cerâmicos, foi utilizado o método convencional de pastilhas de KBr, as quais apresentaram rigorosamente 10% em massa de material e 90% em massa de KBr. Os espectros foram adquiridos no modo de absorção entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.6.3 Experimento de Intumescimento

Os ensaios de intumescimento foram feitos nos precursores cerâmicos objetivando prever o efeito das diferentes quantidades de níquel na reticulação. Para isso adaptou-se os experimentos de PRETE *et al.*, 2019 e MITULA *et al.*, 2022, o qual 100 mg de cada material polimérico foram agitados em 10,0 mL de solvente por 24 horas. Os solventes utilizados foram etanol anidro, hexano e tolueno. Após 24 horas de agitação, os precursores foram rapidamente filtrados em membranas de Nylon®

sob vácuo e pesados em balança analítica, ainda intumescidos. As massas iniciais e finais dos materiais pré-cerâmicos foram utilizadas para determinar a porcentagem de intumescimento.

#### 4.6.4 Espectroscopia por Reflectância Difusa

Os espectros por reflectância difusa UV-Vis foram gerados a partir da leitura dos precursores cerâmicos pulverizados com diferentes proporções de níquel e do cloreto de níquel seco, utilizando o espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu 2600 do Laboratório de Espectroscopia da UEL, na faixa de 200 a 800 nm.

#### 4.6.5 Difração de Raios X (XRD)

Os difratogramas das cerâmicas em pó foram obtidos no difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD do Laboratório de Análise de Raio X da UEL, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 KV e corrente de 30 mA. O intervalo de varredura utilizado foi de 5 a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), cujo passo angular foi de  $0,04^\circ$  ( $2\theta$ ). As amostras em pó foram giradas ciclicamente durante 6,0 segundos, em cada ponto amostral.

Os cálculos de tamanho médio de cristalitos e composição em porcentagem em massa das fases foram feitos empregando o Refinamento de Rietveld, o qual leva em consideração o método "*size-strain plot*" (SSP). Para a análise de XRD, sigla de origem inglesa "*X Ray Diffractometry*", com o refinamento foram pesados 0,400 g de cada material cerâmico e adicionado 0,040 g de óxido de alumínio ultrapuro com tamanho de partículas de 90  $\mu\text{m}$ . O uso deste padrão possibilita estimar de forma precisa os cristalitos em escala nanométrica e determina as porcentagens das fases presentes, mesmo em pequenas quantidades (IFRAIN, H, MOHAMED RACIK K. e ANAND., 2018; ZAK *et al.*, 2010).

#### 4.6.6 Espectroscopia de espalhamento Raman

As cerâmicas pulverizadas SiOC com diferentes porcentagens de níquel foram submetidas à análise no espectrômetro confocal SENTERRA, Bruker, utilizando laser em 532 nm com resolução de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros Raman foram obtidos em quatro

regiões diferentes da amostra, gerando o espectro médio. A função Voigt, que tem contribuições Gaussianas e Lorentzianas, foi utilizada para obter informações de área, intensidade de banda e largura à meia altura das bandas D, G e 2D, as quais se situam ao redor de 1350, 1600 e 2700  $\text{cm}^{-1}$  (KUNC, J, REJHON, M., 2020; KATSIAOUNIS *et al.*, 2021). As análises foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá aos cuidados da Prof. Dra. Daniela Martins Fernandes de Oliveira.

#### 4.6.7 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS)

As análises de XPS, do inglês *X Ray Photoelectron Spectroscopy*, foram realizadas no laboratório de nanomateriais e cerâmicas avançadas, ISFC-USP São Carlos, utilizando o espectrômetro Scienta–Omicron ESCA+ equipado com analisador hemisférico de alto desempenho (EAC – 2000), o qual a fonte de Raios X monocromática de  $\text{AlK}\alpha$  ( $\lambda = 1,486,6$  eV) foi incidida sobre as amostras cerâmicas pulverizadas.

Os espectros foram normalizados e tratados no software XPSPEAK® 4.1, bem como as deconvoluções necessárias utilizando a função mista Gaussiana–Lorentziana. A porcentagem atômica de silício, carbono e oxigênio foi estimada por meio da Equação 7 (SOBOL; CHASTAIN, 1992).

$$C(x) = \frac{I_x}{S_x} \frac{1}{\sum \frac{I_i}{S_i}} \quad (7)$$

Sendo  $I_x$  a área da banda atômica do átomo  $x$ ,  $S_x$  o fator sensibilidade tabelado referente ao orbital ligante do elemento  $x$ , e  $\sum \frac{I_i}{S_i}$  configura como a somatória da relação  $\frac{I_x}{S_x}$  de acordo com os elementos analisados. Especificamente, neste trabalho,  $\sum \frac{I_i}{S_i}$  foi  $(I_{\text{Si}2p}/S_{\text{Si}2p}) + (I_{\text{C}1s}/S_{\text{C}1s}) + (I_{\text{O}1s}/S_{\text{O}1s})$  (SOBOL; CHASTAIN., 1992).

#### 4.6.8 Análise de fisissorção de gás nitrogênio a 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas no analisador de área específica Quantachrome (Nova, 1200e), localizado no laboratório multiusuário do departamento de química da Universidade Estadual de Londrina. Previamente às análises, todas as amostras foram submetidas à secagem a 350°C por 90 min sob

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

#### 4.6.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

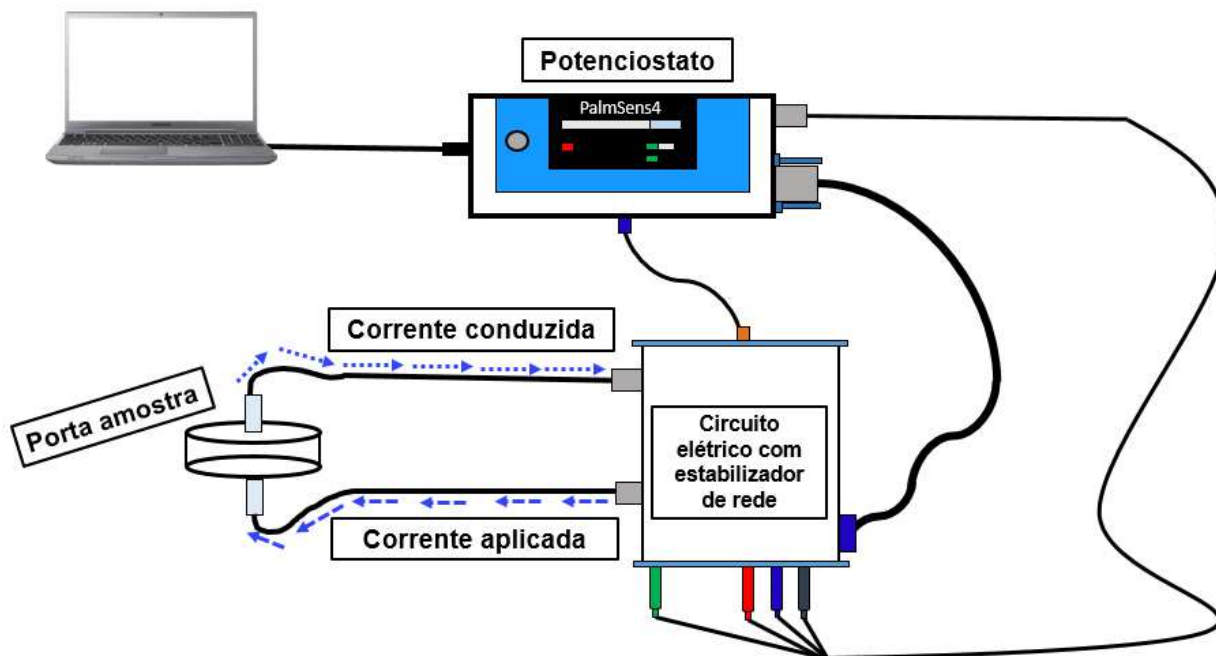
A morfologia das cerâmicas pulverizadas e superfície de fratura dos pré-cerâmicos foram averiguados por SEM, do inglês "*Scanning Electron Microscopy*", no qual o equipamento utilizado situa-se no centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná. As amostras dos pré-cerâmicos apresentavam em média 1 cm de comprimento, 0,5 cm de largura e 0,2 de altura e as cerâmicas em pó, e ambas foram metalizadas por uma fina camada de ouro utilizando o metalizador BAL-TEC SCD 050). As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU com voltagem de aceleração de 30 keV.

O mapeamento dos elementos silício, carbono, oxigênio e níquel presentes nos precursores e cerâmicas SiOC foi feito por espectroscopia de energia dispersiva (EDS, sigla do inglês para *Energy Dispersive Spectroscopy*). Para esta investigação foi utilizando o microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU com voltagem de aceleração de 30 kV, sendo o detector posicionado para capturar os sinais de raios X emitidos dos elementos da amostra após interação com feixe eletrônico. Amostras em lasca dos precursores e em pó dos materiais cerâmicos foram analisadas sem metalização. As análises foram desenvolvidas no centro de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFPR.

#### 4.6.10 Espectroscopia de Impedância das cerâmicas de SiOC

A impedância do material a seco foi realizada com o intuito de medir a resistência do material frente a passagem de corrente elétrica. Para isso foi utilizado o potenciostato PalmSens4, computador, circuito elétrico e o compartimento amostral, representados na Figura 6. O sistema, cujo foi aplicado a esse estudo pertence ao laboratório de Espectroscopia da Universidade Estadual de Londrina.

**Figura 6** – Esquematização do sistema utilizado para a determinação dos valores de resistividade dos materiais cerâmicos de SiOC modificados com níquel obtidos sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C.



**Fonte:** O próprio autor.

As cerâmicas de SiOC com diferentes quantidades de níquel foram pastilhadas, a partir da mistura de 0,360 g de cerâmica com 0,06 g de óleo mineral Nujol®. A mistura foi prensada por 10 minutos sob 3 toneladas. Para cada material foram feitas três medidas de resistividade, o qual se realizou a média para obtenção do valor final.

#### 4.6.11 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

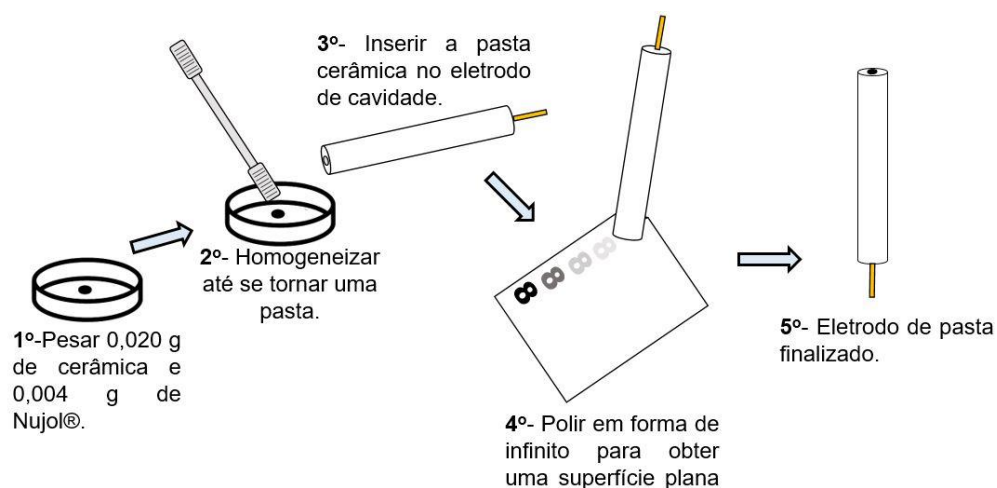
Os espectros de impedância eletroquímica das cerâmicas foram obtidos utilizando uma solução de 5 mmol L<sup>-1</sup> de hexacianoferrato(II) e (III) dissolvidos em 10 mL de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas no potenciostato PalmSens4, utilizando eletrodos de referência Ag/AgCl, contraeletrodo de Pt e eletrodo de pasta em suporte de Teflon®. Os experimentos foram desenvolvidos em potencial de meia onda de oxidação, com amplitude de onda de 0,01 V, utilizando dez pontos por décadas com frequência máxima de 10<sup>5</sup> Hz e mínima de 10<sup>-2</sup> Hz. Os resultados foram tratados na versão Demo do software EC-LAB.

O preparo do eletrodo de pasta cerâmica foi feito de acordo com procedimento da Figura 7, cuja massa cerâmica foi de 0,020 g combinados com 0,004 g de agente aglutinante óleo mineral Nujol®.

#### 4.7 MEDIDAS ELETROANALÍTICAS

As medidas eletroquímicas foram desenvolvidas utilizando o eletrodo de referência Ag/AgCl, o contraeletrodo de Pt e os eletrodos de pasta, preparados da mesma maneira indicada no procedimento da Figura 7.

**Figura 7**– Procedimento de preparo de eletrodo de pasta de pasta cerâmica.



**Fonte:** O autor.

O procedimento da Figura 7 foi realizado para a condução de experimentos de molhabilidade das cerâmicas de SiOC com diferentes massas de níquel e no eletrodo de carbono vítreo por meio do método de gota séssil (YUAN; L., 2013). Uma gota de água de 1,30  $\mu\text{L}$  foi colocada na superfície dos materiais com o auxílio da microseringa de 5  $\mu\text{L}$ , e foram feitas fotografias nos períodos de 5, 10 e 15 minutos com o uso de um aparelho celular. Após a obtenção das imagens a medida de ângulo de contato de cada material foi determinada utilizando o programa ImageJ.

Com relação aos experimentos eletroanalíticos foram feitos voltamogramas cíclicos nos eletrodos de pastas de SiOC/xNi e carbono vítreo, utilizado o metil

paration (MP) (Bayerl, pureza 99%), como analito, em que a concentração na célula eletroquímica foi de  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ . O eletrólito suporte foi tampão fosfato de concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 8,00, baseando-se nos estudos de Mendes *et al.*, 2009. Ainda no sistema, foi borbulhado gás nitrogênio e o potencial de trabalho foram de  $-0,9$  a  $0,2$  Volts e a velocidade de varredura foi de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.7.1 Método eletroanalítico proposto

O comportamento voltamétrico do metil paration (Bayerl, pureza 99,7%) foi avaliado por voltametria cíclica, na concentração de  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$  usando eletrólito suporte de fosfato dihidrogenado de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 8,00, de acordo com metodologia reportada por Mendes *et al.*, 2009. Os materiais cerâmicos com diferentes quantidades de níquel foram inicialmente submetidos a experimentos em diferentes valores de pH e tipos de eletrólito suporte para verificar a cerâmica que apresentasse o melhor desempenho em termos de corrente de pico na identificação do metil paration.

O estudo de pH foi realizado, no intuito de indicar qual descreveria melhor ganho de corrente, o tampão utilizado foi o Britton-Robinson na faixa de pH 4 a 9. Após a seleção do melhor pH foram feitas investigações com os eletrólitos suportes, cloreto de potássio (KCl), dihidrogeniofosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), solução Britton-Robinson (Tampão BR) e Tris-HCl com EDTA (TE) afim de proporcionar melhor sinal de corrente. O eletrólito suporte com melhor resposta foi selecionado para verificar quais das concentrações, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 ou  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , obter-se-ia melhor desempenho eletroanalítico.

A reprodutibilidade da pasta cerâmica com melhor performance de pH e concentração de eletrólito suporte, foi analisada por meio da produção de 8 pastas. Para este estudo foram feitos voltamogramas cíclicos na velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em uma solução de  $380 \mu\text{mol L}^{-1}$  de MP. Nas mesmas condições, foram avaliados os tempos de pré-deposição após os períodos de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 segundos e também foi averiguada a estabilidade da pasta cerâmica em 80 medidas sucessivas.

A cerâmica com melhor desempenho voltamétrico foi selecionada e submetida ao estudo de análise multivariada, para análise das melhores condições das técnicas, cujas técnicas foram a voltametria de onda quadrada (SQW) e pulso diferencial (DPV).

A SQW conta com as variáveis de *step*, amplitude e frequência e a DPV com tempo de modulação, amplitude e velocidade de varredura. Utilizando o método de matriz de Doehlert com três variáveis, foram determinados os parâmetros, na qual a técnica eletroanalítica manifestou maior sinal de corrente para a concentração de  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  de metil paration. Após a seleção foram estabelecidas as figuras de mérito, por meio do modelo da IUPAC para a construção de curvas analíticas (THOMPSON, M; ELLISON, S; WOOD., 2002; COHEN, E. Richard, 2007).

O teste intradia foi conduzido, durante o qual foram efetuadas 30 medições para cada concentração de 172, 515 e  $1200 \text{ nmol L}^{-1}$  ( $50$ ;  $150$  e  $350 \mu\text{g L}^{-1}$ ), totalizando 10 em cada período do dia. Para a análise interdica, também foram executadas 30 medições para cada uma das concentrações mencionadas anteriormente, realizando-se 10 medições em cada dia.

#### 4.7.2 Preparo de amostra

A aplicação do método em amostras reais foi realizada de acordo com metodologia proposta por De Oliveira *et al.*, (2020) com modificação, cuja metodologia do autor utilizou um tubo de vidro com tampa rosca de 20 mL e neste novo experimento foi empregado o tubo de 15 mL para facilitar a coleta do sobrenadante.

As amostras de águas superficiais foram coletadas na Nascente do Rio Vermelho em Rolândia (PR), Rio Ouro em Medianeira (PR) e rio Paranapanema em Porecatu (PR) utilizando frascos de 500 mL de vidro âmbar previamente lavados com água ultrapura. A coleta foi feita em pontos estratégicos, nas bordas e no centro dos rios. Os frascos foram previamente lavados três vezes com a própria água do rio para ambientação. Após a coleta, as amostras foram filtradas oito vezes a vácuo em membrana de Nylon®  $0,45 \mu\text{m}$  (GVS Filter Technology, Morecambe, Reino Unido), homogeneizadas, ajustadas a pH 3,00 e armazenadas em geladeira ( $4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até o uso.

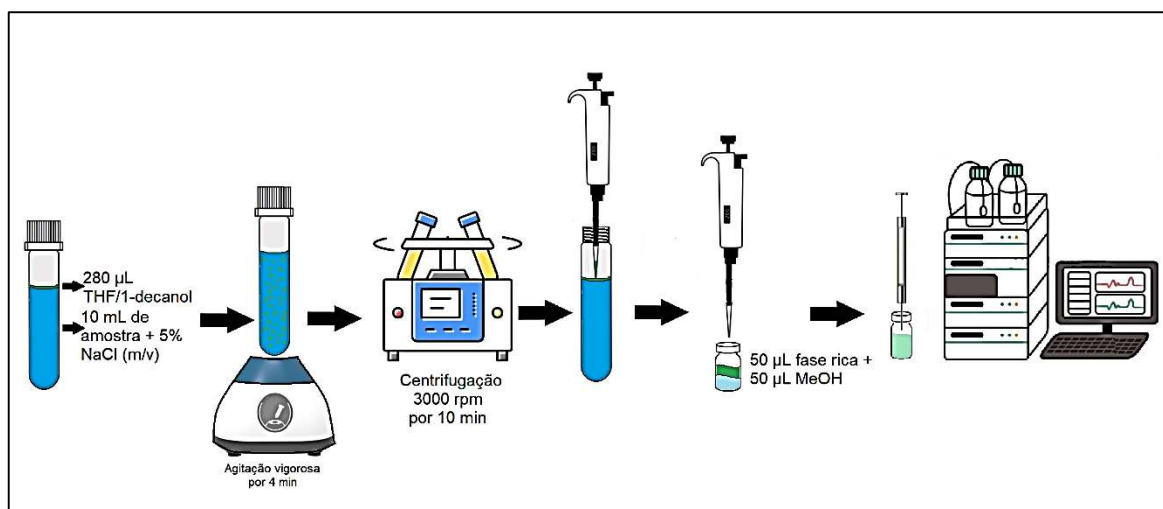
Para as medidas eletroanalíticas, o pH das amostras foi ajustado para 8,00 com NaOH e HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e, posteriormente, 9 mL da amostra foram diluídos com 1 mL de tampão fosfato ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 8,00) para obter o tampão fosfato na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na célula eletroquímica.

As análises cromatográficas demandaram da etapa de extração e pré-concentração, devido à baixa sensibilidade de detecção do metil paration. Para este procedimento foi utilizado o método de micro extração a base de solvente

supramolecular. Inicialmente, o pH da amostra filtrada foi ajustado para 6,00 com NaOH e HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Uma alíquota de 10 mL da amostra contendo 5,0% de NaCl (m/v) foi colocada no tubo de vidro de 15 mL com tampa de rosca, em seguida foi adicionado 280  $\mu\text{L}$  da mistura THF/1-decanol (2,8:1 v/v). O tubo de ensaio com tampa foi agitado vigorosamente por 4 min em agitador Vortex (Phoenix modelo AP-56) para total dispersão do solvente supramolecular na amostra (DE OLIVEIRA, *et al.*, 2020).

Para a separação de fases, o tubo foi centrifugado a 3000 rpm por 10 min. Por fim, 50  $\mu\text{L}$  do sobrenadante (fase rica contendo MP/THF/1-decanol) foi coletado com auxílio de micropipeta e diluído com 50  $\mu\text{L}$  de metanol a fim de diminuir a viscosidade para então ser injetado no HPLC. A Figura 8 esquematiza o processo de extração e pré-concentração aplicado nas amostras de água superficial de rio.

**Figura 8** – Processo esquemático de micro extração com solvente supramolecular de metil paration (MP) realizado para análises cromatográficas, empregado para proporcionar a pré-concentração de MP na fase apolar, caso a amostra de água superficial de rio o tenha.



Fonte: O autor.

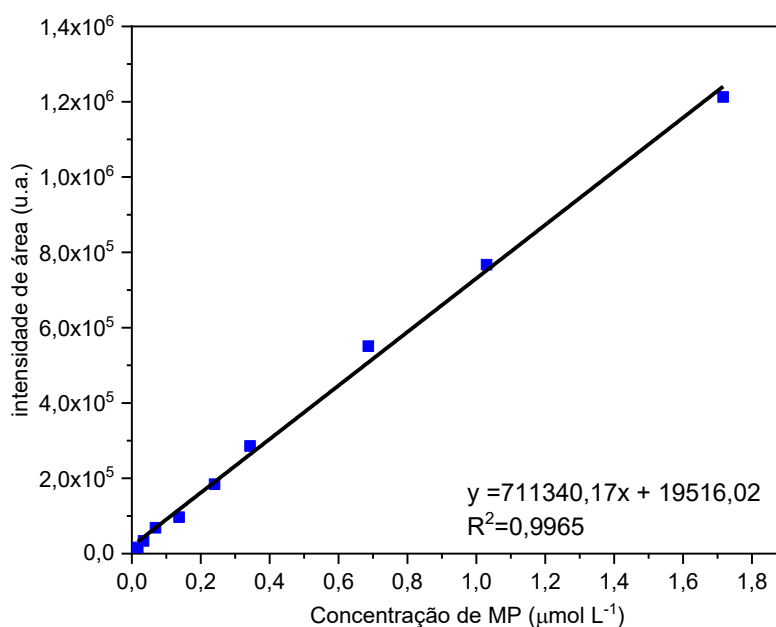
#### 4.7.3 Validação do método eletroanalítico em cromatografia

A validação do método analítico foi realizada utilizando a técnica de referência cromatografia líquida de alta eficiência (*High Performance Liquid Chromatography* - HPLC). As medidas foram realizadas no cromatógrafo líquido de alta eficiência Shimadzu® Prominence LC-20AD (Tóquio, Japão), acoplado ao detector de arranjo

de diodos (Tóquio, Japão) operando no comprimento de onda de 273 nm, com volumes de injeção de 20  $\mu\text{L}$ . As condições cromatográficas utilizadas foram: coluna Kinetex® *core-shell* C18 (250 mm x 4,6 mm e tamanho de partícula 5  $\mu\text{m}$ ) Phenomenex® (Torrance, Califórnia, EUA), acoplada ao sistema de pré-coluna SecurityGuard™ ULTRA Holder Phenomenex®, vazão de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ , temperatura do forno de 30  $^{\circ}\text{C}$ . A fase móvel foi constituída de metanol e água (MeOH:  $\text{H}_2\text{O}$ , 75:25, v/v). O tempo de retenção do MP foi 5,6 min e o tempo total de corrida de 10 min.

Foi realizado o estudo de adição de padrão nas amostras, as quais foram dopadas com as concentrações de 0,05 e 0,10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de MP. Almejando a quantificação, foi desenvolvida a curva analítica com método de pré-concentração, cuja faixa de trabalho entre de 0,02 a 1,72  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . A equação linear  $y = 711340,17x + 19516,02$  ( $R^2 = 0,9965$ ) representa a curva analítica observada na Figura 9.

**Figura 9** – Curva analítica para quantificação de metil paration (MP) por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) utilizada para fins de validação do método eletroanalítico com o eletrodo de pasta cerâmica.



Fonte: O autor.

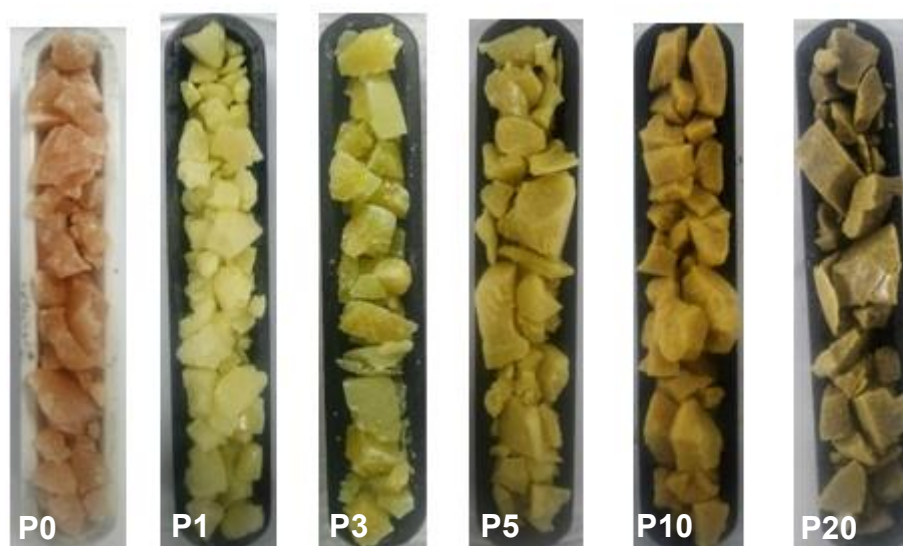
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ASPECTOS GERAIS DOS PRECURSORES CERÂMICOS

Os materiais pré-cerâmicos obtidos por reação de hidrossililação manifestaram aparências distintas. O precursor sem adição de níquel apresentou cor rósea e os que continham cloreto de níquel em sua constituição exibiram tons de cor amarela, ao modo que, quantidades maiores de níquel determinaram maior intensidade na cor amarela.

A Figura 10 ilustra a cor de cada precursor, sendo rosa para P0, amarelo esbranquiçado para P1, amarelo claro para P3, amarela para P5, tom ocre para P10 e ocre escuro para P20.

**Figura 10** – Fotos dos materiais pré-cerâmicos com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de cloreto de níquel identificados, respectivamente, como P0, P1, P3, P5, P10 e P20, obtidos por reação de hidrossililação entre 40% em massa de PHMS e 60% em massa de DVB e incorporação de 20% em massa de P.E.



**Fonte:** O próprio autor.

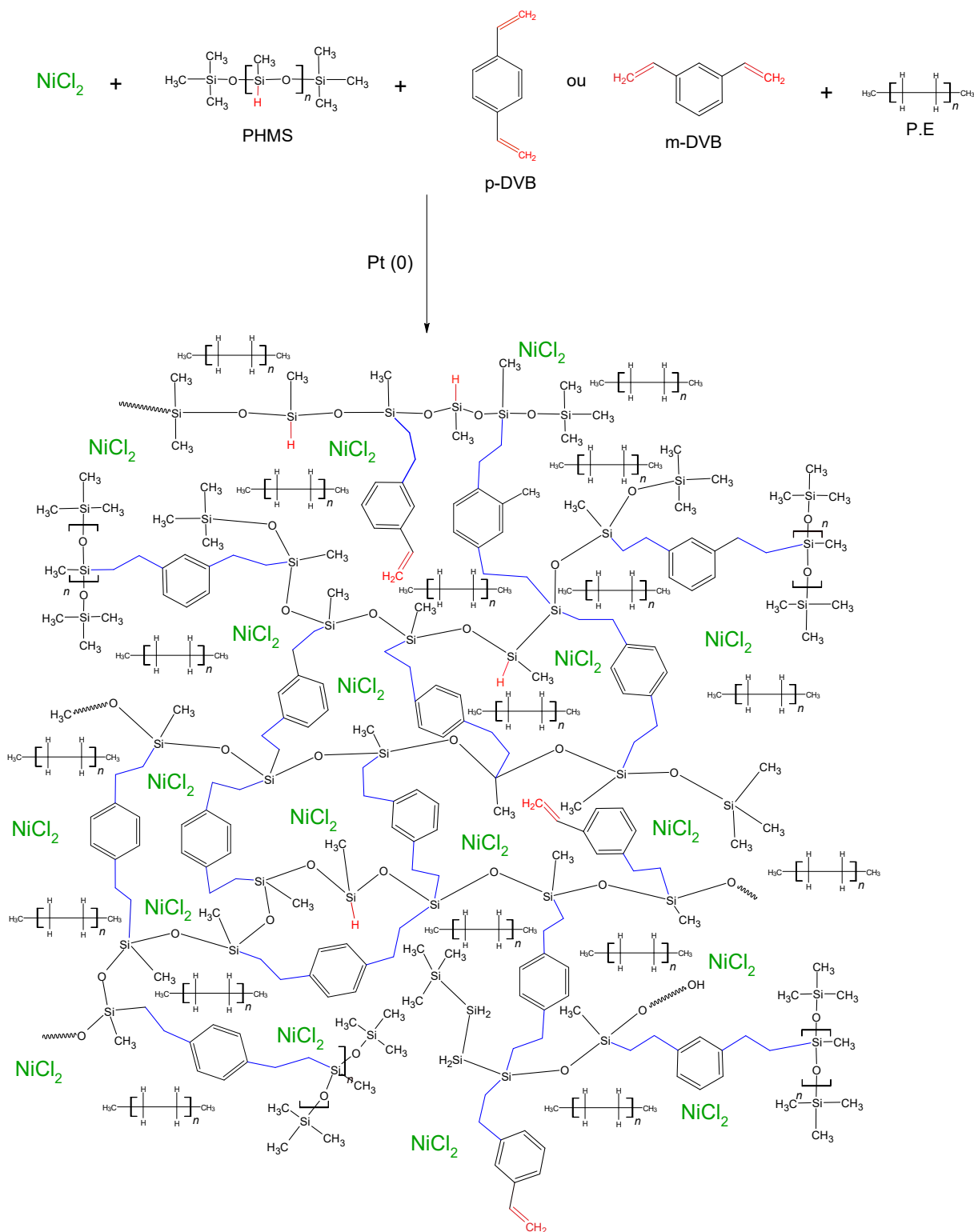
Precursores cerâmicos de SiOC obtidos via reação de hidrossililação usualmente exibem alta densidade de reticulação, o que os tornam menos maleáveis frente àqueles que são produzidos por reações radiculares ou de policondensação (COLOMBO *et al.*, 2015; STABLER *et al.*, 2018; IASTRENSKI *et al.*, 2019).

Todos os precursores evidenciaram rigidez, no entanto, diferenças entre eles foram percebidas. A ordem decrescente da rigidez tátil observada durante a maceração manual dos precursores foi  $P5 > P3 > P1 > P10 > P20 = P0$ .

A investigação da reticulação será explorada mais à frente. A título de curiosidade, a diferença de rigidez foi manifestada, uma vez que a presença do cloreto de níquel favoreceu a completude reacional entre divinilbenzeno (DVB) e poli(metilhidrosiloxano) (PHMS), catalisada por complexos metálicos como organoplatina(0) utilizado neste trabalho.

A Figura 11 indica, a estrutura molecular esquemática e idealizada dos precursores cerâmicos, os quais se diferenciaram quanto a presença e diferentes quantidades de cloreto de níquel dispersos no interior do precursor cerâmico. Cabe ressaltar que apesar dos anéis aromáticos descreverem-se como ligantes com possibilidade de seis ligações com o centro metálico, de acordo com ARMITAGE, D., 1991. O níquel (II) não consegue estabelecer ligações com os anéis, devido o metal apresentar elevada densidade de carga positiva, ocorrer impedimento estérico dos ligantes cloro em relação ao ligante de estrutura aromática apresentar maior dimensão e não haver energia suficiente para promover tal reação em condições normais de temperatura e pressão.

**Figura 11** – Representação esquemática e idealizada do precursor cerâmico obtido por hidrossilação entre PHMS e p-DVB ou m-DVB com polietileno de alta densidade (PE) e cloreto de níquel  $\text{NiCl}_2$  disperso.



Fonte: O próprio autor.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS PRECURSORES CERÂMICOS

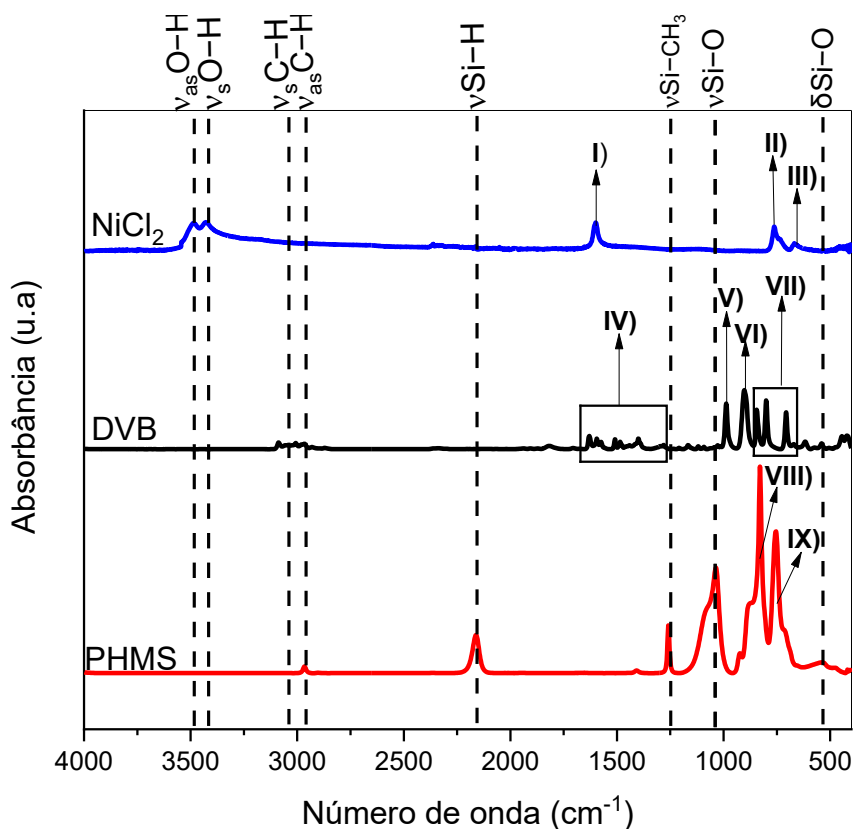
### 5.2.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR)

Os espectros FT-IR dos precursores sugerem o mecanismo da reação de hidrossilação e dimensiona o cálculo acerca do processo de reticulação, tais características serão discutidas a seguir.

A Figura 12 apresenta os espectros FT-IR do poli(metilhidrosiloxano), divinilbenzeno e cloreto de níquel seco, que foram utilizados na obtenção dos precursores cerâmicos.

Os padrões vibracionais representados por algarismos romanos são identificados como: **I)**  $\delta\text{H}-\text{O}-\text{H}$ . **II)**  $\nu\text{Ni}-\text{OH}_2$ . **III)**  $\nu\text{Ni}-\text{Cl}$ . **IV)**  $\nu\text{C}_6\text{H}_4$  de anéis meta e para. **V)**  $\delta\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$ . **VI)**  $\delta\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$ . **VII)**  $\gamma\text{C}-\text{H}$  dos anéis aromáticos meta e para. **VIII)**  $\delta\text{Si}-\text{H}$ . **IX)**  $\delta\text{Si}-\text{CH}_3$ .

**Figura 12** – Espectros FT-IR dos reagentes de partida poli(metilhidrosiloxano) (PHMS), meta e para divinilbenzeno (DVB) e cloreto de níquel seco ( $\text{NiCl}_2$ ), utilizados na obtenção dos precursores cerâmicos.



Fonte: O autor.

As bandas notadas na linha espectral do PHMS foram em 2915 e 2845  $\text{cm}^{-1}$  associadas ao  $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3}\text{—H}}$  simétrico e assimétrico, respectivamente. Os modos de vibração da ligação Si—H ocorreram em 2160 e 856  $\text{cm}^{-1}$  associados aos  $\nu_{\text{Si—H}}$  e  $\delta_{\text{Si—H}}$ , respectivamente (DIBANDJO *et al.*, 2010; GREENOUGH, *et al.*, 2022).

Os estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Si—CH<sub>3</sub> foram verificados em 1400 e 1260  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, enquanto a banda em 770  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de deformação angular ( $\delta_{\text{Si—CH}_3}$ ). As bandas referentes às ligações Si—O se revelaram em 1080 e 520  $\text{cm}^{-1}$ , o qual primeiro corresponde ao  $\nu_{\text{Si—O—Si}}$  e o segundo à  $\delta_{\text{Si—O}}$  (DIBANDJO *et al.*, 2010; GREENOUGH, *et al.*, 2022).

O espectro do DVB revelou bandas em 3098 e 3025  $\text{cm}^{-1}$ , associadas aos  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—H})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—H})$  de um carbono ligado ao hidrogênio e em 3025 e 2945  $\text{cm}^{-1}$  dos  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—H})$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—H})$  de dois hidrogênios ligados ao átomo de carbono, respectivamente. A região de 1920 a 1785  $\text{cm}^{-1}$ , observada na Figura 12, foi associada à combinação dos modos de deformação angular e dobramento fora do plano das substituições meta e para de anéis aromáticos (COLTHUP *et al.*, 1990; HOURLIER *et al.*, 2017).

As bandas que estão compreendidas entre 1650 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  descreve uma série de padrões vibracionais dos anéis aromáticos do DVB, o qual o sinal em 1610 e 1580  $\text{cm}^{-1}$  se caracteriza como padrões de  $\nu_{\text{C}_6\text{H}_4}$  de anéis meta e para. As vibrações de outros estiramentos de anéis meta do divinilbenzeno apareceram em 1484 e 1455  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto o para-DVB revelou  $\nu_{\text{C}_6\text{H}_4}$  em 1510 e 1410  $\text{cm}^{-1}$  (COLTHUP *et al.*, 1990; HOURLIER *et al.*, 2017).

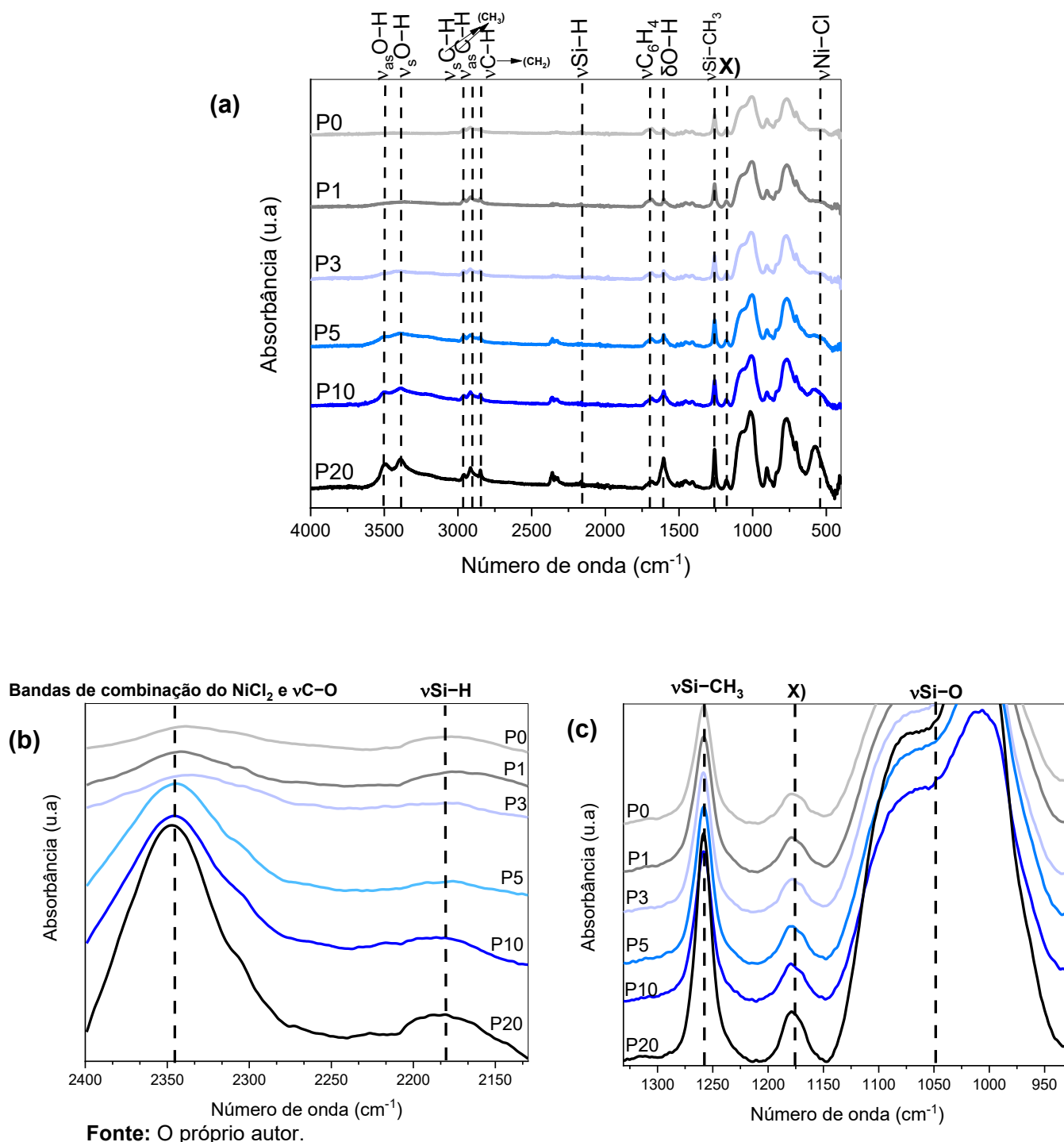
A deformação angular do anel meta-DVB apareceu em 1076 e 1012  $\text{cm}^{-1}$  e do para-DVB em 1096 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . As vibrações referentes às  $\delta_{\text{C}_{\text{sp}^3}\text{—H}}$  e  $\delta_{\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—H}}$  ocorreram em 976 e 903  $\text{cm}^{-1}$  e os desdobramentos fora do plano ( $\gamma$ ) de ligações C—H dos anéis aromáticos meta e para se evidenciaram entre 838 e 706  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (COLTHUP *et al.*, 1990).

O perfil espectral do NiCl<sub>2</sub>, presente na Figura 12, se assemelhou com a obtida por Netskina *et al.*, 2020, referente ao cloreto de níquel dihidratado. As bandas verificadas em 3490, 3425 e 1605  $\text{cm}^{-1}$  são provenientes dos respectivos  $\nu_{\text{as}}\text{O—H}$ ,  $\nu_{\text{s}}\text{O—H}$  e  $\delta_{\text{H—O—H}}$  da água. A região localizada entre 2400 e 2300  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona

com overtones das ligações do níquel(II) com ligantes água e clorido. As bandas em 760 e 620  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos  $\nu\text{Ni—OH}_2$  e  $\nu\text{Ni—Cl}$ , respectivamente (NAKAMOTO, K, 2009; NETSKINA *et al.*, 2020).

Os espectros FT-IR dos materiais pré-cerâmicos sintetizados com diferentes porcentagens de  $\text{NiCl}_2$  estão expostos na Figura 13 (a). O Algarismo **X**) representa o estiramento da ligação Si—C da ponte etilênica ligada ao anel aromático ( $\nu\text{Si—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4$ ).

**Figura 13 – (a)** Espectros de FT-IR dos precursores cerâmicos, obtidos por reação de hidrossilação entre o PHMS e DVB, com as quantidade de 0, 1, 3, 5, 10 e 20% de cloreto de níquel, identificados como P0, P1, P3, P5, P10 e P20. **(b)** Zoom na região correspondente a ligação Si—H utilizada para estimar a porcentagem de ligações disponíveis após reação de hidrossilação. **(c)** Ampliação na região da formação das pontes etilênicas, representada por X) e banda imutável ( $\nu$ Si—CH<sub>3</sub>) empregada na verificação da disponibilidade de ligações Si—H.



Aparentemente, a reação de reticulação não alterou os modos vibracionais do divinilbenzeno, conseqüentemente eles se mantiveram para todos os precursores. Outros sinais que não se alteraram, como esperado, foram  $\nu\text{Si—C}$  e  $\delta\text{Si—O}$  do polissiloxano (COSTA *et al.*, 2023).

Notou-se na região dos estiramentos de ligações C—H da Figura 13 (a) foram típicos de metilas  $\text{CH}_3$  presente na estrutura do PHMS e houve assinaturas espectrais de carbono ligados a dois hidrogênios próximo a anéis aromáticos em  $2800\text{ cm}^{-1}$  (COLTHUP *et al.*, 1990; COSTA *et al.*, 2023).

A diferença que os materiais pré-cerâmicos revelaram nos espectros de infravermelho foi o aumento nas intensidades originadas pela presença do  $\text{NiCl}_2$ . A crescente proporção de níquel permitiu o incremento da absorbância relativos às vibrações referentes aos  $\nu_{\text{as}}(\text{O—H})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{O—H})$ ,  $\delta\text{O—H}$  e  $\nu(\text{Ni—OH}_2)$  em  $3490$ ,  $3425$ ,  $1605$  e  $720\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

A confirmação de que ocorreu a reação de hidrossililação está na diminuição da intensidade de sinal referente ao  $\nu\text{Si—H}$  em  $2160\text{ cm}^{-1}$  (retratado na Figura 13 (b)) e o aparecimento da banda relacionada à ligação Si—C em  $1175\text{ cm}^{-1}$ , na qual indica que houve a formação da ponte etilênica entre o átomo de silício e um anel aromático  $\nu\text{Si—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4$  (indicado por **X**), na Figura 13 (a) e com aproximação na Figura 13 (c)) (COSTA *et al.*, 2023).

A avaliação quantitativa da reticulação dos precursores com diferentes porcentagens em massa de cloreto de níquel foi feita a partir do cálculo da porcentagem de ligações Si—H disponíveis, dos espectros normalizados. A estimativa foi baseada na relação entre as intensidades das absorções do  $\nu\text{Si—H}$  e  $\nu\text{Si—CH}_3$ , sendo a primeira reativa e a segunda inativa na reação de hidrossililação e, portanto, não alterando a intensidade após a reação de polimerização (COSTA *et al.*, 2023).

A disponibilidade de 100% das ligações Si—H corresponde à razão  $\nu\text{Si—H}/\nu\text{Si—CH}_3$  do infravermelho do poli(metilhidrosiloxano), Figura 13. A reticulação dos materiais pré-cerâmicos foi estimada, de modo a avaliar a baixa intensidade da banda em  $2160\text{ cm}^{-1}$  em relação ao  $\nu\text{Si—CH}_3$ , conforme pode ser visualizado na Figura 13 (b) e (c)).

A porcentagem de ligações Si—H disponíveis do PHMS e polímeros precursores após a reação de hidrossililação foram retratadas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Informações a respeito da reticulação, porcentagem relativa de ligações Si—H disponíveis para PHMS puro e dos materiais pré-cerâmicos com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de cloreto de níquel, nominados respectivamente de P0, P1, P3, P5, P10 e P20, após reação de hidrossililação.

Material	Intensidade relativa		Razão	Porcentagem de ligações Si—H disponíveis (%)
	vSi—H	vSi—CH <sub>3</sub>	vSi—H/ vSi—CH <sub>3</sub>	
<b>PHMS</b>	0,4628	0,5415	0,8541	100,00
<b>P0</b>	0,0076	0,0837	0,0908	10,63
<b>P1</b>	0,0062	0,0864	0,0072	8,38
<b>P3</b>	0,0005	0,0763	0,0065	7,61
<b>P5</b>	0,0047	0,0743	0,0629	7,36
<b>P10</b>	0,0047	0,0587	0,0801	9,38
<b>P20</b>	0,0061	0,0684	0,0892	11,44

Os dados da Tabela 2 mostraram que a reticulação mais pronunciada ocorreu no material com 5% de NiCl<sub>2</sub>, cuja presença de tal porcentagem desempenhou papel de catalisador, favorecendo a reação de hidrossililação.

A presença de 1 e 3% de NiCl<sub>2</sub> também favoreceu a reticulação com apenas 8,38 e 7,61% de ligações Si—H disponíveis, uma vez que o precursor cerâmico sem adição de níquel evidenciou o valor de 10,63%.

O P10 revelou maior disponibilidade de ligações Si—H frente aos precursores P1, P3 e P5, indicando que a quantia de 10% em massa de cloreto de níquel agiu como limitante físico, impedindo com que as ligações vinílicas do DVB reagissem com a ligação reativa do PHMS.

O precursor com 20% de NiCl<sub>2</sub> evidenciou pronunciamento do impedimento físico do sal, dado que o P20 apresentou maiores quantidades de ligações Si—H disponíveis, dentre todos os sistemas.

### 5.2.2 Experimento de intumescimento

Os ensaios de intumescimento permitem a avaliação da capacidade absorptiva dos materiais, sendo que aquele que incha/intumescce mais implica em menor compactação de estruturas. Outro estudo desenvolvido foi avaliar o caráter polar ou apolar dos precursores (MITULA *et al.*, 2022; YING *et al.*, 2016). Os solventes utilizados foram etanol anidro, hexano e tolueno, estudados de forma separada, os quais 100 mg de cada precursor polimérico, desprovidos de humidade, foram submetidos à agitação magnética por 24 horas em 10 mL de solvente e, posteriormente, filtrados.

A Equação 8 foi utilizada para obter a porcentagem de intumescimento (*PI*), cujo valor permitiu determinar a influência do níquel na reticulação e predominância do caráter polar ou apolar nos materiais pré-cerâmicos.

$$PI (\%) = \frac{Massa\ intumescida - massa\ seca}{massa\ seca} \times 100 \quad (8)$$

A Tabela 3 exibe os resultados de *PI* obtidos dos experimentos de intumescimento em etanol, hexano e tolueno para cada precursor.

**Tabela 3** – Porcentagem de intumescimento dos materiais pré-cerâmicos P0, P1, P3, P5, P10 e P20 em etanol anidro, hexano e tolueno.

Porcentagem de Intumescimento - <i>PI</i> em %			
Solvente	Etanol anidro	Hexano	Tolueno
Material			
P0	4,12	10,6	23,2
P1	3,23	8,67	18,7
P3	2,89	7,59	16,1
P5	2,72	7,05	15,3
P10	3,62	9,35	20,4
P20	4,38	11,1	24,2

Os precursores contavam em sua constituição com 20% em massa de polietileno (meros alifáticos  $-(C_2H_4)_n-$ ) e 60% em massa de divinilbenzeno (estrutura com anel aromático), os quais são moléculas apolares. O PHMS, por sua vez, confere um ligeiro caráter polar devido aos meros apresentarem ligação silício-oxigênio.

Os valores apresentados na Tabela 3 denotam que, de maneira geral, os precursores cerâmicos descreveram majoritariamente o caráter apolar, cujo intumescimento foi mais pronunciado para o solvente tolueno. Tal comportamento pode ser explicado devido à interação intermolecular dos anéis aromáticos do solvente com os dos precursores.

A respeito da reticulação, independentemente do solvente, o sistema polimérico que menos intumescceu foi o P5 reforçando a hipótese de que valores até 5% de  $NiCl_2$  auxiliaram na reação de hidrossililação.

A influência do efeito físico da presença de  $NiCl_2 \cdot XH_2O$  foi notada em P10, o qual o intumescimento aumentou ao se comparar com os precursores P1, P3 e P5 e foi melhor que a reticulação do material sem níquel implicando que, a quantia de 10% em massa de  $NiCl_2$ , ainda favoreceu as reações entre PHMS e DVB.

O precursor cerâmico P20 expressou os maiores valores de intumescimento, preconizando que tal quantidade de cloreto de níquel atuou como limitante físico para o processo de reticulação, dentre os sistemas avaliados.

### 5.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

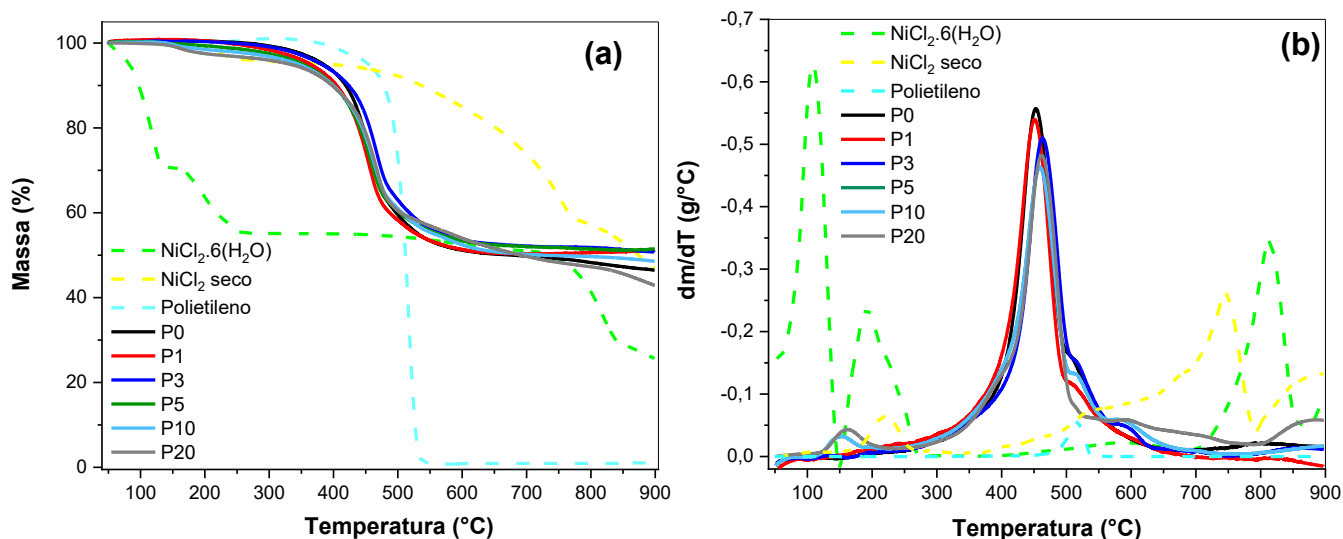
A análise foi feita com a intenção de verificar qual foi o perfil de degradação térmica entre os materiais pré-cerâmicos com diferentes quantidades de níquel e comprovar a eficiência do processo de secagem do  $NiCl_2$ .

A Figura 14 dispõe as curvas TGA e a derivada do processo termogravimétrico (DTG), sendo que o último expressa mais visivelmente os eventos de degradação dos precursores com e sem níquel. Vale ressaltar que as curvas DTG dos precursores P5 e P10 se sobrepuseram.

As informações acerca da temperatura de início de degradação térmica, extrapolada do primeiro evento de degradação ( $T_{onset}$ ) e massa residual estão apresentadas na Tabela 4. O valor de  $T_{onset}$  foi obtido pelo cruzamento de duas retas, sendo uma traçada na tangente do ponto de inflexão do TGA e a outra colocada sobre a reta da massa constante (próximo a 100% de massa) da curva TGA

(HATAKEYAMA, T; QUINN, F., 1999).

**Figura 14** – Curvas TGA (a) e DTG (b) do  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2$  seco, polietileno e precursores cerâmicos com diferentes quantidades de níquel P0, P1, P3, P5, P10 e P20.



Fonte: O autor.

**Tabela 4** – Valores de massa residual e temperatura de início de degradação térmica, extrapolada do primeiro evento de degradação ( $T_{\text{onset}}$ ), para  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2$  seco e precursores P0, P1, P3, P5, P10 e P20.

Amostra	Massa Residual (%)	$T_{\text{onset}}$ (°C)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26	90
$\text{NiCl}_2$ seco	47	556
P0	46	422
P1	51	418
P3	51	415
P5	51	409
P10	48	405
P20	42	397

A Figura 14 (a) ilustra que o polietileno foi degradado, ficando a 900 °C com 2% de massa residual, reforçando que a utilização do fluxo de gás, no caso N<sub>2</sub> na análise TGA arrasta os voláteis baseados em carbono para fora do sistema. Por outro lado, visualiza-se que a condição estática de atmosfera estática de argônio, que será aplicada durante o tratamento térmico, proporcionará a retenção dos voláteis do P.E e este atuará como fonte de carbono na matriz cerâmica (SCHMALZ *et al.*, 2011; IONESCU *et al.*, 2013).

O NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O apresentou massa residual de 26%, por conta da baixa porcentagem de massa de níquel(II) na amostra e o NiCl<sub>2</sub> seco 47% de massa, devido a maior proporção de níquel(II) no sal seco.

Os precursores cerâmicos descreveram perfis de curvas TGA semelhantes, com valores de massas residuais de 46, 51, 51, 51, 48 e 42% para P0, P1, P3, P5, P10 e P20, respectivamente, sendo as maiores massas residuais estão associadas com materiais mais densamente reticulados.

As temperaturas de  $T_{\text{onset}}$  da Tabela 4 revelam que o sal seco apresenta estabilidade térmica maior que o hidratado, por conta da ligação Ni—Cl ser mais energética que a ligação Ni—OH<sub>2</sub>, com valores respectivos de 370 e 250 kJ mol<sup>-1</sup> (HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L., 1993).

Com relação aos precursores, foi notado que os inícios dos eventos de degradação foram próximos para P0, P1 e P3, com valores em 422, 418 e 415 °C, respectivamente. Os materiais P5, P10 e P20 evidenciaram  $T_{\text{onset}}$  de 409, 405 e 397 °C, indicando menor estabilidade térmica frente a P0, P1 e P3. A menor estabilidade térmica dos materiais com 5, 10 e 20% em massa de NiCl<sub>2</sub> pode ser associada à maior presença de água nestes sistemas, conforme verificado na DTG ao redor de 160 °C para P5, P10 e P20 (Figura 14 (b)).

As informações a respeito dos eventos de degradação e temperaturas nas quais a velocidade de degradação é máxima ( $T_{\text{máx}}$ ), extraídas da Figura 14 (b), foram esquematizadas na Tabela 5.

**Tabela 5** – Número de eventos de degradação e temperaturas na velocidade de degradação máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) do cloreto de níquel hidratado e seco, polietileno e precursores cerâmicos com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de cloreto de níquel.

<b>Amostra</b>	<b>Eventos de degradação</b>	<b>Temperaturas de degradação máxima (<math>T_{m\acute{a}x}</math>) em °C</b>
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4	106; 195; 813 e 898
NiCl <sub>2</sub> seco	4	222; 589; 746 e 884
P.E	1	515
P0	2	453; 513
P1	2	450; 513
P3	3	455; 515; 592
P5	5	151; 458; 517; 595; 875
P10	5	152; 459; 517; 596; 876
P20	5	156; 460; 518; 597; 880

A Tabela 5 mostra que o NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O apresentou quatro eventos de degradação, nos quais dois são característicos da perda de moléculas de água (106 e 195 °C) e outros dois da liberação de gás cloro (Cl<sub>2</sub>) em 813 e 898 °C. Por outro lado, o NiCl<sub>2</sub> seco, apresentou apenas um evento de liberação de água em 222 °C e estendeu os eventos de liberação de gás cloro, o qual o primeiro ocorreu em 586 °C e os outros dois em 746 e 884 °C (NETSKINA *et al.*, 2020; KING, K.; MAHAPATRA, K, 2022).

O P.E apresentou  $T_{m\acute{a}x}$  em 515 °C, o que era esperado dado que polímeros baseados em carbono manifestam esta característica (GODOY *et al.*, 2016; PIELICHOWSKI, *et al.*, 2022).

Os precursores descreveram diferentes números de eventos de degradação, devido as variadas porcentagens em massa de níquel que compunham cada sistema. As degradações em comum a todos os precursores foram a que ocorreu próxima a 515 °C, referente ao P.E e as que aconteceram próximo a 455 °C, que são características da transição orgânica-inorgânica do precursor em cerâmica cujo aparecimento foi decorrente da quebra de ligações Si—C e Si—O e degradação dos grupos laterais baseados em carbono da rede polimérica, que no caso foi a quebra

das pontes etilênicas do DVB (SCHMALZ *et al.*, 2011; GODOY *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2020 e GREENOUGH *et al.*, 2022).

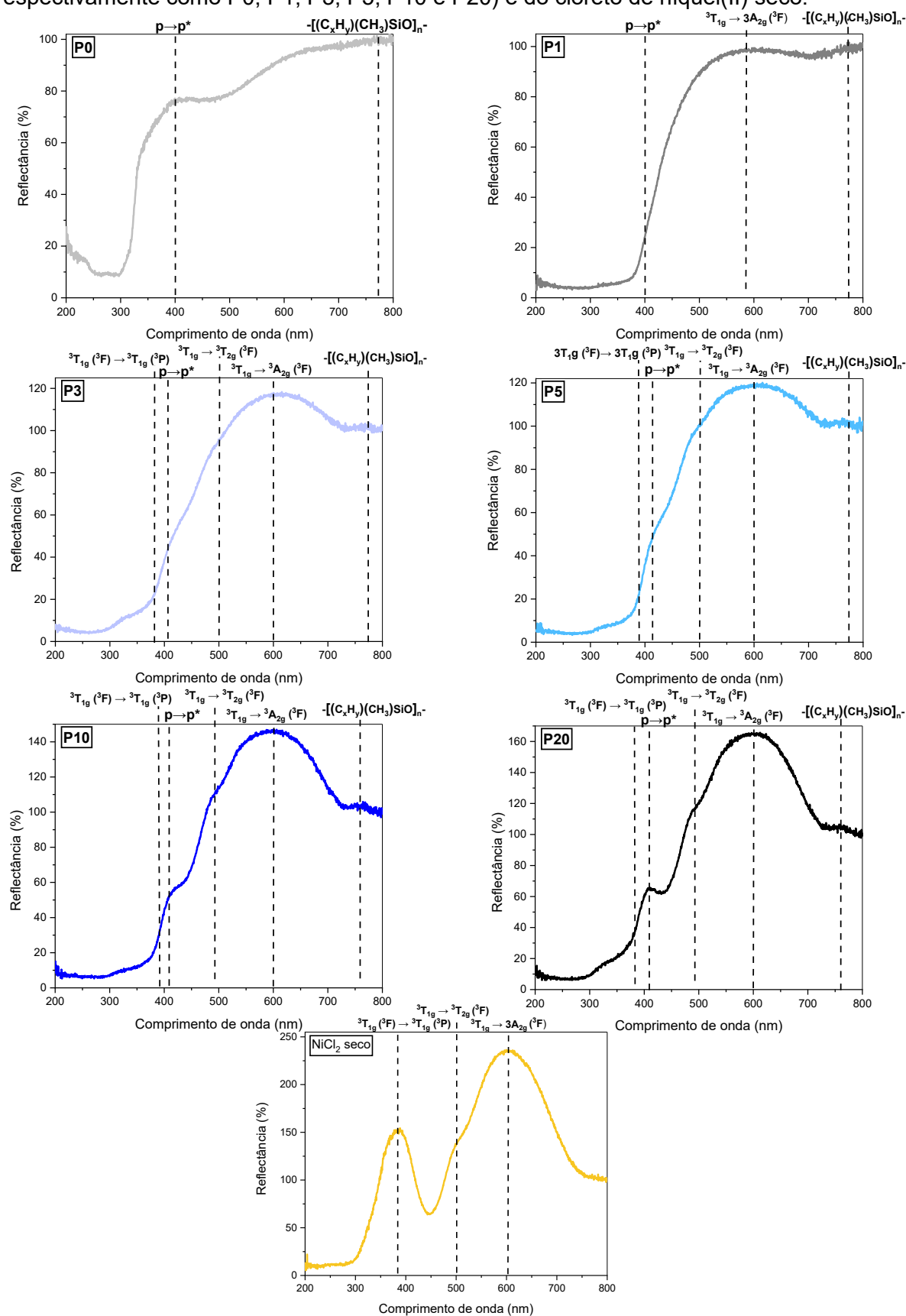
A degradação na temperatura ao redor de 595 °C foi notada para P3, P5, P10 e P20 e tem como origem a liberação de Cl<sub>2</sub>, similar ao evento observado para o NiCl<sub>2</sub> seco em 589 °C. Ressalta-se que as curvas TGA e DTG de P0 e P1 se sobrepõe, logo o evento de liberação de gás cloro não foi observado para P1, possivelmente pela quantidade de sal não ser suficiente para causar perturbações notórias no perfil de degradação de P1 ao se comparar com P0.

Os sistemas P5, P10 e P20 exprimiram que a porcentagem superior a 5% de níquel foi o suficiente para descrever o evento de liberação de água referente ao cloreto de níquel em temperaturas próximas a 156 °C e outro evento de liberação de gás cloro nas proximidades de 876 °C.

#### 5.2.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância, na região de 200 a 800 nm foram medidos com a finalidade de caracterizar bandas e associá-las aos constituintes do precursor orgânico-inorgânico e ao cloreto de níquel utilizado na síntese do precursor. A Figura 15 contém os espectros de reflectância difusa dos materiais pré-cerâmicos e do sal utilizado na síntese.

**Figura 15** – Espectros de refletância difusa, na região de 200 a 800 nm, dos precursores cerâmicos com 0, 1, 3, 5, 10 e 20 % em massa de cloreto de níquel, identificados respectivamente como P0, P1, P3, P5, P10 e P20 e do cloreto de níquel(II) seco.



Fonte: O autor.

O cloreto de níquel seco revelou três bandas no espectro de reflectância. A banda de maior intensidade se localizou em 600 nm, um ombro em 500 nm e a de menor intensidade em 380 nm (JØRGENSEN, C. K., 1958; MILLER, J. R., 1962). De acordo com Jorgensen, 1958, o aparecimento das três bandas é característico de complexos de níquel(II) de geometria octaédrica com ligantes cloridos.

As transições eletrônicas  $d-d$  do complexo metálico relacionadas a cada banda envolvem os estados  ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$  para a banda de 380 nm,  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$  para a banda em 500 nm e  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}({}^3F)$  para a reflectância em 600 nm (JØRGENSEN, C. K., 1958; KOZIELSKI *et al.*, 1972).

O precursor cerâmico sem adição de cloreto de níquel expressou a banda em 400 nm referente à transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$  de ligações  $\pi$  referente aos carbonos  $sp^2$  de anéis aromáticos do divinilbenzeno. A região de 450 a 800 nm revelou um padrão típico de meros de silício, os quais apresentam duas ligações Si—O e duas Si—C, com representação  $—[C_xH_yCH_3SiO]_n—$ , provenientes de transições  $d \rightarrow \pi^*$  (CORNELIUS *et al.*, 2008; KOH, Kyungkuk; SOHN, Honglae., 2021).

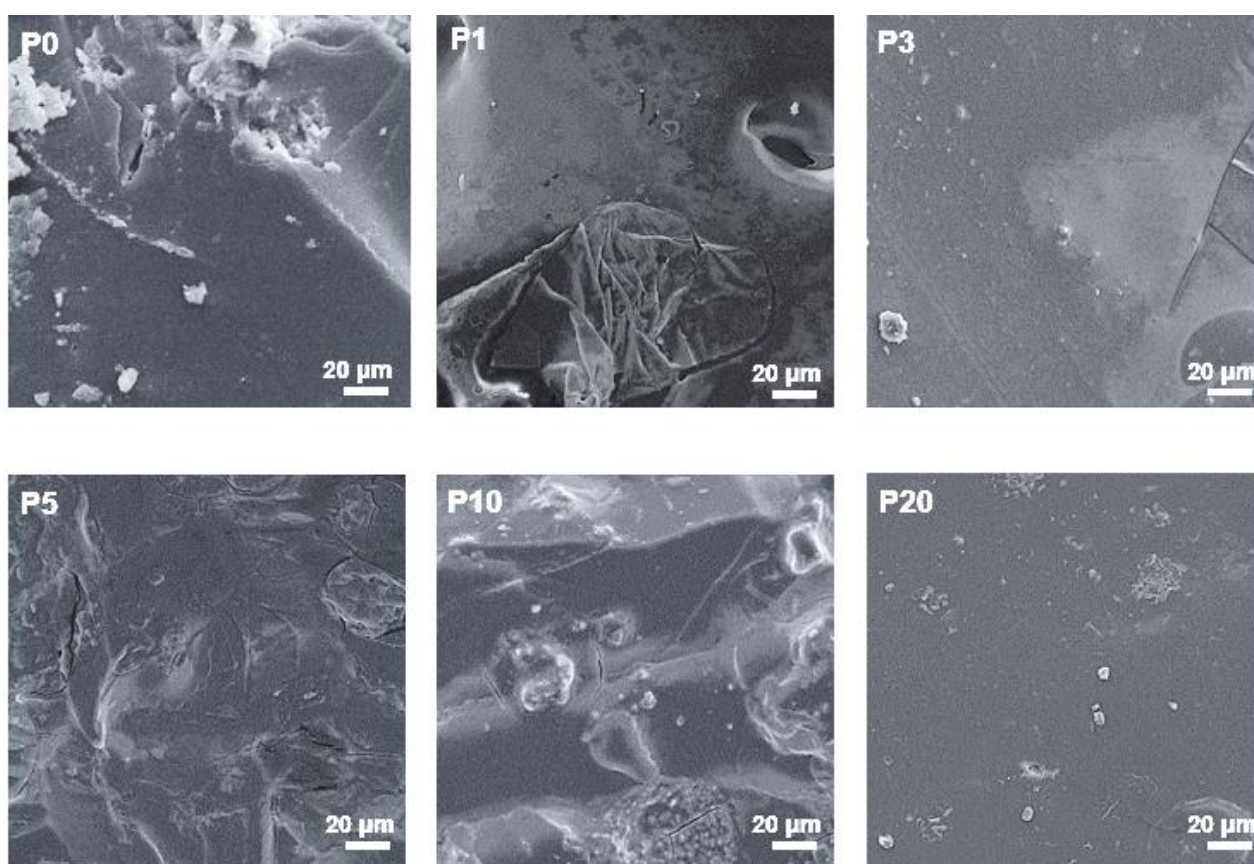
O sistema P1 manifestou banda intensa em 580 nm, remetendo que a quantidade 1% em massa de  $NiCl_2$  foi o suficiente para conferir cor amarela ao compósito em questão. Os precursores P3, P5 e P10 demonstraram assinaturas espectrais sutis referentes às transições  $d-d$   ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ ,  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$  e  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}({}^3F)$ .

A reflectância do material polimérico P20 apresentou o perfil mais parecido com o  $NiCl_2$  puro, cuja banda em 380 nm se pronunciou mais e houve a maior porcentagem de reflectância para a banda de 600 nm que determinou a cor amarela de forma intensa.

### 5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens das superfícies de fraturas dos precursores, com diferentes porcentagens em massa de níquel, foram exibidas na Figura 16.

**Figura 16** – Imagens SEM dos compósitos com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de cloreto de níquel identificados respectivamente como P0, P1, P3, P5, P10 e P20.

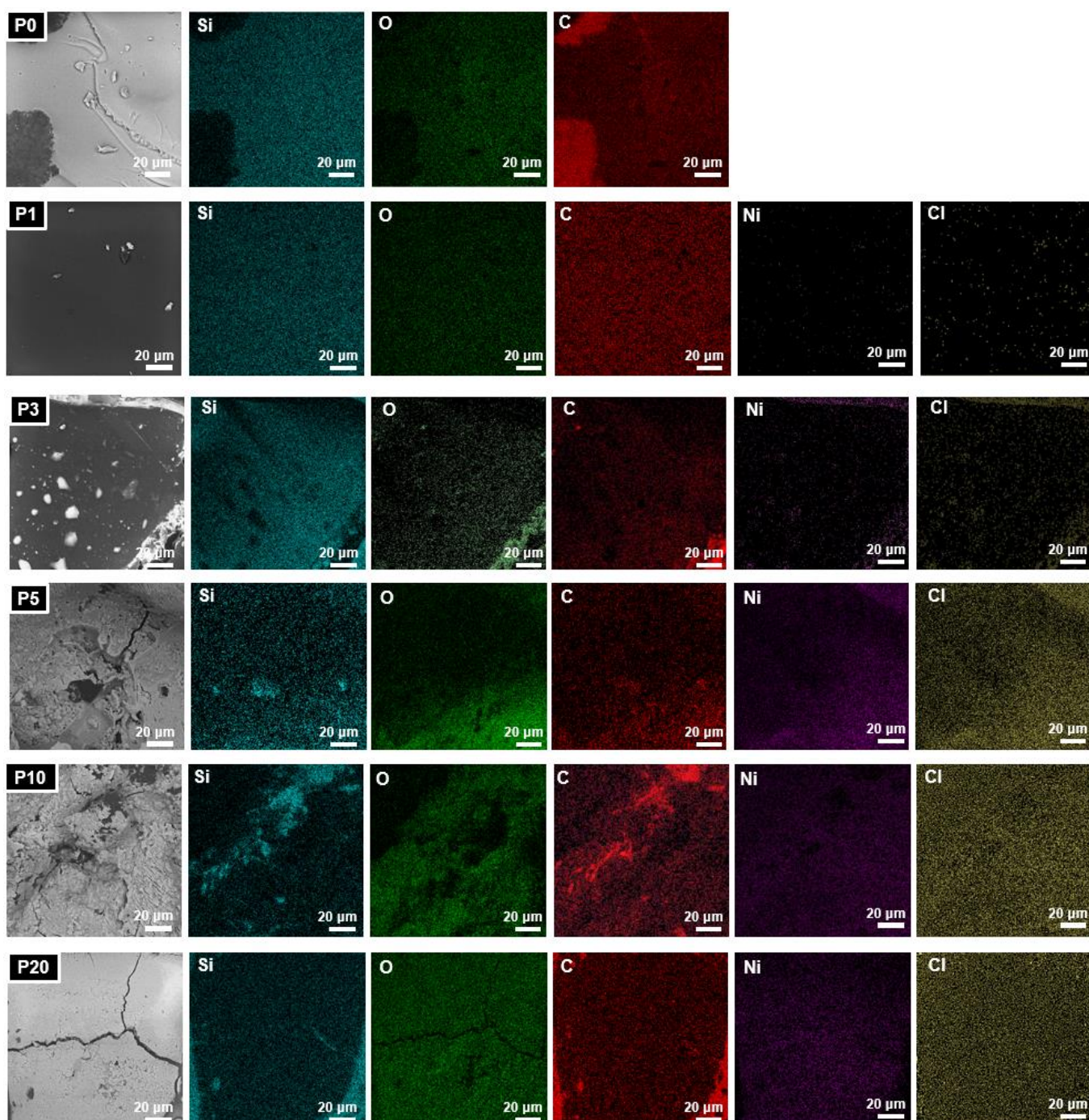


Fonte: O autor.

A Figura 16 indica que a presença de cloreto de níquel não provocou muitas diferenças na morfologia dos precursores. As superfícies de todos os sistemas se revelaram como lisas, com poucos aglomerados e poucas trincas. As imagens obtidas da superfície dos materiais pré-cerâmicos corroboram com o processo de reticulação, sendo este efetivo para todos os sistemas estudados assim como se espera para redes poliméricas obtidas via reação de hidrossililação (IONESCU *et al.*, 2013; STABLER *et al.*, 2018; IASTRENSKI *et al.*, 2019).

O mapeamento elemental por EDS foi realizado a fim de identificar a dispersão de  $\text{NiCl}_2$  nas matrizes poliméricas. A Figura 17 retrata as imagens de SEM com elétrons retroespalhados, juntamente com mapas elementares dos precursores cerâmicos.

**Figura 17**– Imagens SEM (elétrons retroespalhados) e mapas dos elementos Si, O, C, Ni e Cl referente aos precursores cerâmicos P0, P1, P3, P5, P10 e P20.



Fonte: O próprio autor.

De acordo com as imagens, o cloreto de níquel foi incorporado nos precursores P1, P3, P5, P10 e P20 de modo que quanto maior a porcentagem de sal, maior foi a presença de átomos de níquel e cloro, como esperado.

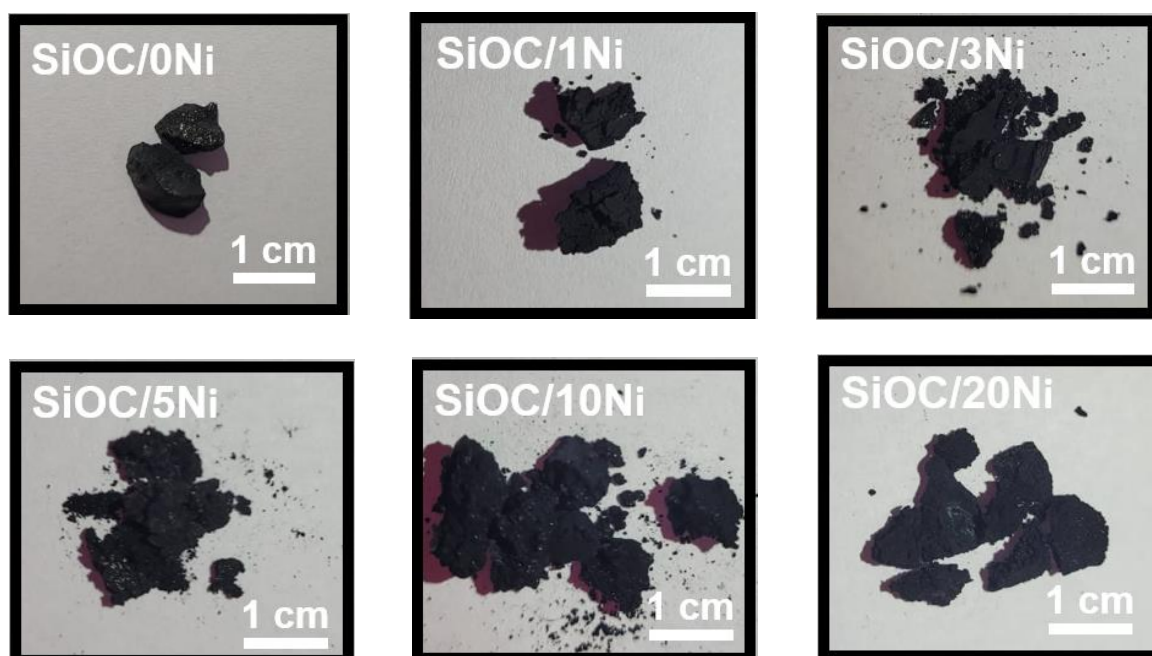
As imagens revelaram que o sal foi muito bem disperso na matriz, principalmente porque foi incorporado de forma exclusivamente mecânica, sem o uso de solventes. De maneira geral, os átomos de carbono também revelaram distribuição uniforme no material. Este resultado, associado com a distribuição relativamente uniforme de níquel, provavelmente contribuirá para a formação de estruturas gráficas mais uniforme no material cerâmico final.

Os átomos de silício e de oxigênio confirmaram a presença da cadeia principal constituída de ligações Si—O da rede polimérica formada entre PHMS e DVB.

### 5.3 ASPECTOS GERAIS DAS CERÂMICAS SiOC

Os aspectos visuais das cerâmicas com diferentes proporções de níquel foram parecidos, conforme anunciado na Figura 18, diferenciando-se, apenas, na verificação do aspecto tátil qualitativo da dureza desses materiais.

**Figura 18** – Fotos dos materiais cerâmicos de oxycarbeto de silício com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% de níquel, identificados como SiOC/0Ni, SiOC/1Ni, SiOC/3Ni, SiOC/5Ni, SiOC/10Ni e SiOC/20 Ni, respectivamente, obtidos a 1400 °C em condição estática de argônio.



Fonte: O autor.

A ordem decrescente de dureza foi SiOC/0Ni > SiOC/1Ni > SiOC/3Ni > SiOC/5Ni > SiOC/20Ni > SiOC/10Ni, ordem a qual sugere que os materiais com mais níquel eram constituídos com mais espécies carbonáceas, sinalizando a ação catalítica do Ni na formação de fase carbono.

Após o processo de tratamento térmico ainda foi possível determinar o percentual de massa recuperada dos materiais cerâmicos após o tratamento térmico, sendo os valores de 52,8; 55,6; 54,8; 53,9; 53,6 e 53,2%, para os materiais SiOC/0Ni, SiOC/1Ni, SiOC/3Ni, SiOC/5Ni, SiOC/10Ni e SiOC/20Ni, respectivamente, indicando que as diferentes quantidades de níquel não provocaram modificações pronunciadas no percentual de massa recuperada dos materiais.

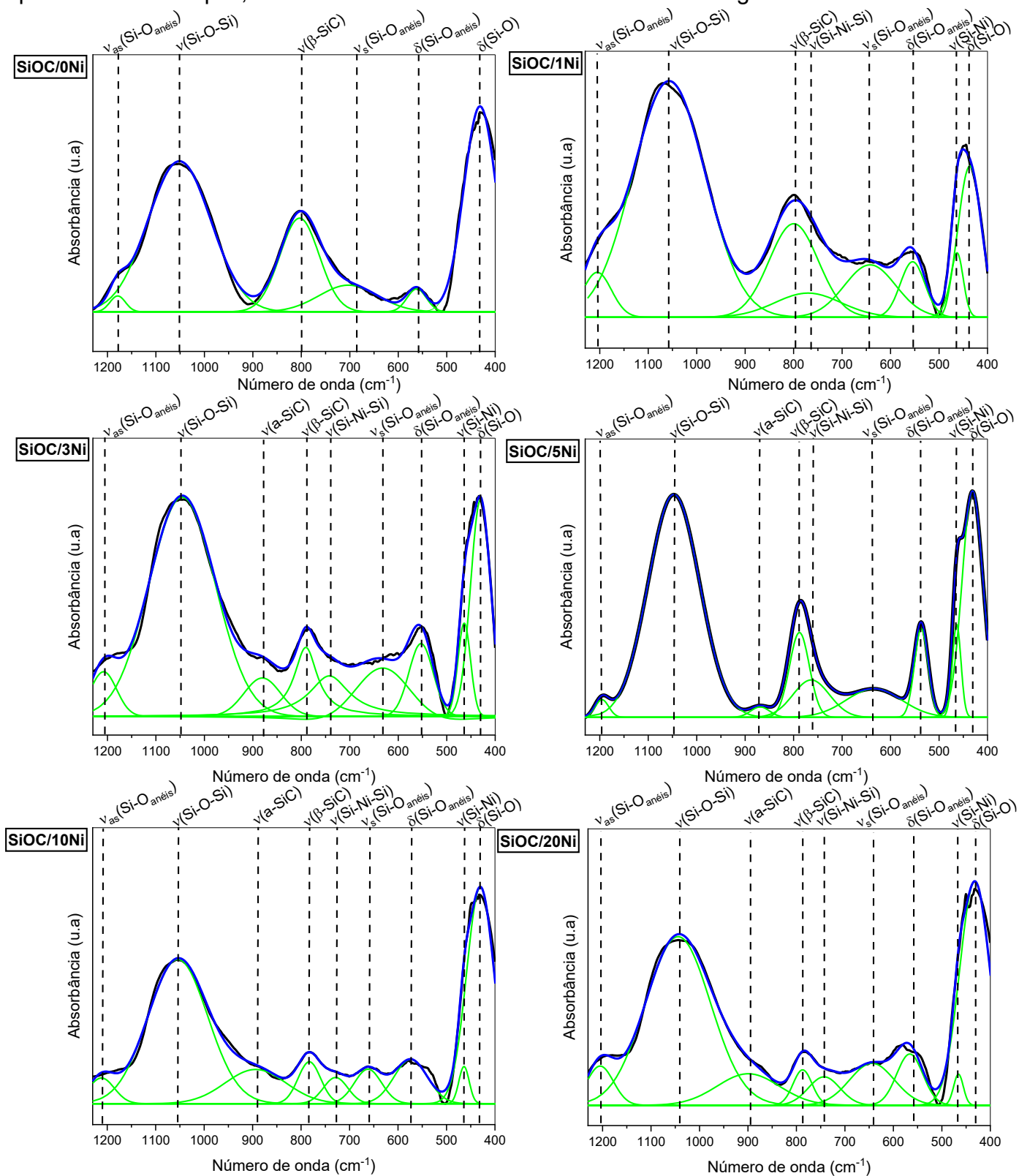
## 5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS DE SiOC COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NÍQUEL

### 5.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

As cerâmicas SiOC com e sem níquel revelaram perfis espectrais característicos de que o processo de mineralização ocorreu (Apêndice A). As principais bandas que confirmaram tal evento ocorreram em 1050, 790 e 430  $\text{cm}^{-1}$  provenientes dos respectivos  $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ ,  $\nu(\text{Si}-\text{C})$  e  $\delta(\text{Si}-\text{O})$  (SEGATELLI *et al.*, 2021).

A Figura 19 exibe os espectros FT-IR das cerâmicas com e sem a adição de níquel entre 1230 e 400  $\text{cm}^{-1}$  para melhor visualização das bandas.

**Figura 19** – Espectros FT-IR em absorvância dos materiais cerâmicos com diferentes quantidades de níquel, obtidos a 1400 °C em atmosfera estática de argônio.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 19, de forma geral, mostra diferentes bandas, como por exemplo, na região de  $1180$  e  $640\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídos aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação Si—O, denominados de  $\nu_{as}(\text{Si—O}_{\text{anéis}})$  e  $\nu_s(\text{Si—O}_{\text{anéis}})$  de estruturas constituídas por oito átomos, sendo 4 de silício e 4 de oxigênio, originados no processo de segregação de fases e característico de cerâmicas de SiOC que partiram de organossilanos com meros de Si—O. A banda em  $560\text{ cm}^{-1}$  expressa a deformação angular  $\delta(\text{Si—O}_{\text{anéis}})$  desses anéis (ESSMEISTER *et al.*, 2023; MAZO *et al.*, 2019).

As vibrações de estruturas amorfas de carbeto de silício foram observadas em  $880\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\alpha\text{-SiC})$  e os modos de  $\nu(\text{Si—Ni—Si})$  na região de  $770$  a  $745\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu(\text{Si—Ni})$  localizado em  $480$  a  $450\text{ cm}^{-1}$ , ocorreram em todas as cerâmicas com níquel, por conta da formação da fase condutora de siliceto de níquel ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) (ASAL *et al.*, 1992; CHEN *et al.*, 2014).

Analisando a Figura 19, de forma mais detalhada, foram visualizadas algumas características e tendências. Observou-se que a cerâmica SiOC/0Ni descreveu estiramentos de ligações Si—O e  $\nu(\beta\text{-SiC})$  bem definido em  $790\text{ cm}^{-1}$ .

A adição níquel ocasionou alteração na região do estiramento da ligação  $\beta\text{-SiC}$ , para todas as cerâmicas com níquel, devido ao aparecimento da ligação Si—Ni, o que era esperado por causa do acontecimento das reações anunciadas na Equações 5 e 6, sendo assim verificou-se que as bandas referentes ao  $\beta\text{-SiC}$  diminuíram de área com o acréscimo de níquel no sistema, enquanto as bandas de  $\nu(\text{Si—Ni—Si})$  aumentaram de área (SEGATELLI *et al.*, 2008).

A partir da adição de 3% Ni, foi constatado o aparecimento do modo de  $\nu(\alpha\text{-SiC})$  próximos a  $880\text{ cm}^{-1}$  sugerindo a interferência do níquel na organização da fase  $\beta\text{-SiC}$ . A formação do carbeto de silício amorfo pode ter acontecido, uma vez que nas temperaturas de  $1100$  a  $1400\text{ °C}$  se descrevem as reações de carborredução e segregação de fases (Equações 1 a 4, página 15) em dinamismo reacional com a formação do siliceto de níquel (Equação 5, página 16). A formação do siliceto de níquel consome o  $\beta\text{-SiC}$  dando indícios de que uma parcela estrutural de beta-carbeto de silício reagiu de forma incompleta e não apresentou energia suficiente para organizar as ligações Si—C, permanecendo na forma amorfa (ANWAR *et al.*, 2021; LU, K, YANG, N., 2021).

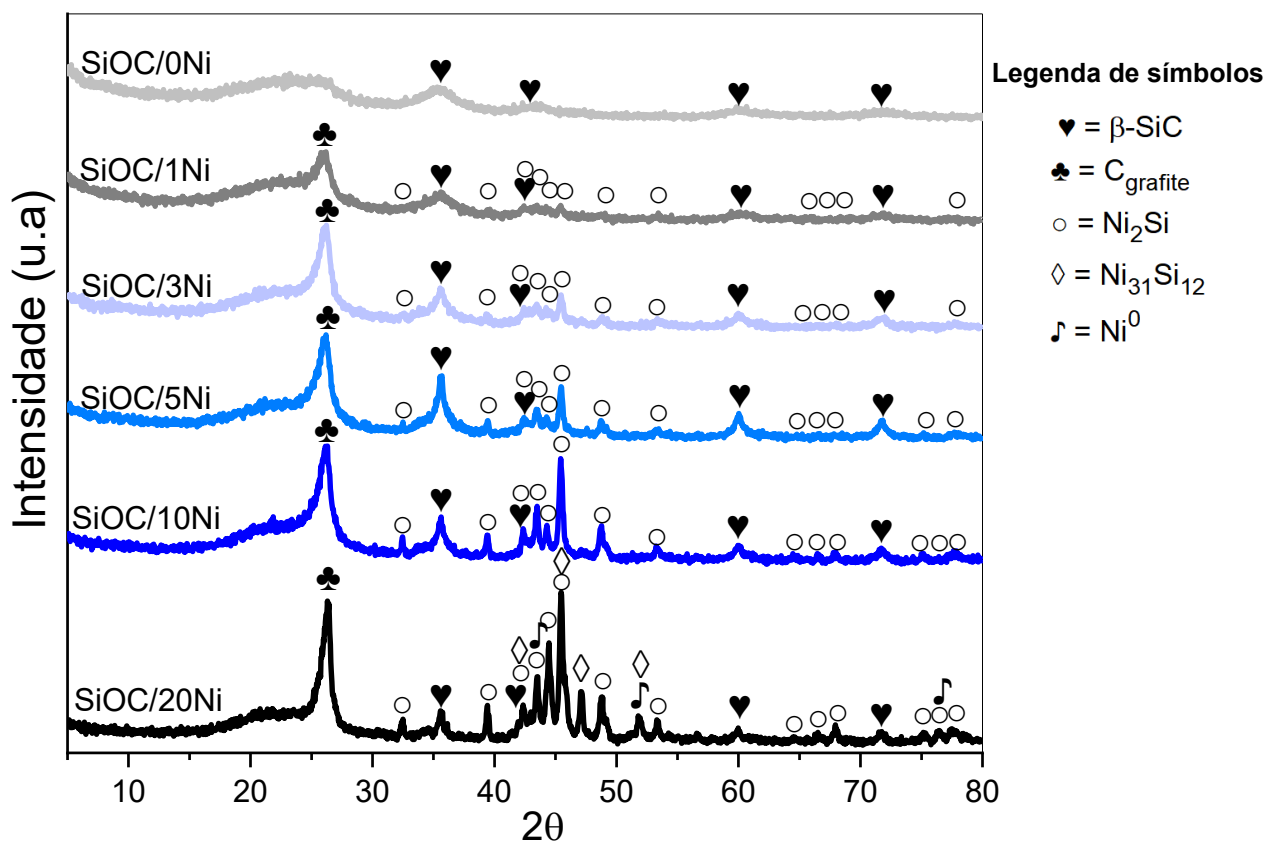
## 5.4.2 Difractometria de Raios X (XRD)

### 5.4.2.1 Difratogramas de Raios X

A Figura 20 ilustra os difratogramas de raios X gerais dos materiais cerâmicos de SiOC com diferentes quantidades de níquel. Os difratogramas com a adição de 30 % em massa do padrão de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foram esquematizados no Apêndice B e C, os quais foram identificados picos de difração referente ao óxido de alumínio e as fases cristalinas das cerâmicas ternárias de SiOC modificadas com níquel.

A mistura foi feita no intuito de melhorar a sensibilidade do Refinamento de Rietveld, uma vez que conhecido o perfil de difração e intensidade de picos do padrão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incorporado viabiliza uma estimativa precisa do tamanho médio de cristalitos e cálculo da porcentagem em massa das fases presentes.

**Figura 20** – Difratogramas de raios X dos materiais cerâmicos de SiOC com diferentes porcentagens em massa de níquel obtidos a 1400 °C em atmosfera estática de argônio.



Fonte: O próprio autor.

Os difratogramas de todos os materiais revelaram um halo na região de 15 a 30° (2 $\theta$ ) que é característico da fração não-cristalina das cerâmicas de SiOC, podendo ser constituída de sítios tetraédricos de SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>3</sub>C, SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub> e SiOC<sub>3</sub> e SiC<sub>4</sub> (SEGATELLI *et al.*, 2008; YANG, N e LU, K, 2021).

A fase *beta*-carbeto de silício (♥ =  $\beta$ -SiC), de sistema cristalino cúbico, foi observada em todos os materiais, com picos em 35,5, 42,3, 60,0 e 71,7° (2 $\theta$ ) correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente (JIA *et al.*, 2020) (JCPDS-card number: 29-1129).

A Figura 20 indica que há um pico em 26,0° (2 $\theta$ ), para as cerâmicas em que foram adicionadas níquel, o qual se refere ao plano (002) do grafite (♣ = C<sub>grafite</sub>) com sistema cristalino hexagonal (YANG, N e LU, K, 2021) (JCPDS-card number: 75-1621).

As cerâmicas contendo níquel manifestaram picos de difração de siliceto de níquel (◦ = Ni<sub>2</sub>Si), de sistema cristalino ortorrômbico, localizados em 32,5, 39,4, 43,5, 44,3, 45,5, 48,8, 53,4, 64,5, 66,6, 67,8, 75,2, 76,6, 77,6° (2 $\theta$ ), os quais são atribuídos aos respectivos planos cristalográficos (111), (211), (021), (220), (121), (002), (320), (420), (312), (222), (322) (412) e (520) (DOMI *et al.*, 2022) (JCPDS-card number: 01-073-2092).

No entanto, o padrão de difração do sistema SiOC/20Ni foi diferente dos demais sistemas com níquel, devido à presença das fases de níquel metálico (♠ = Ni<sup>0</sup>) e siliceto de níquel na proporção Ni:Si 31:12 (◊ = Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>). Os picos de níquel metálico com sistema cristalino cúbico ocorreram em 44,6, 52,0 e 76,4° (2 $\theta$ ) e são referentes aos planos (111), (200) e (220), respectivamente (E SILVA *et al.*, 2019) (JCPDS- card number: 71-4655), enquanto os sinais referentes ao Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> hexagonal em 43,0, 45,8, 47,1 e 51,3° (2 $\theta$ ) são provenientes dos respectivos planos (204), (115), (300) e (214) (JCPDS- card number: 00-024-0524).

#### 5.4.2.2 Tamanho médio de cristalitos ( $L\alpha$ )

O refinamento de Rietveld foi utilizado para estimar o tamanho de cristalito ( $L\alpha$ ) de cada fase presente nas cerâmicas e a tabela com os parâmetros estatísticos referente aos resultados do refinamento obtidos para cada amostra estão apresentados no Apêndice D.

O método se baseia na utilização das intensidades de todos os picos da fase analisada, juntamente com os desvios proporcionados pelas microdeformações, conhecido como método de plotagem de deformação por tamanho (do inglês, *size-strain plot, SSP*) (IFRAIN, H, MOHAMED RACIK K. e ANAND, 2018; ZAK *et al.*, 2010).

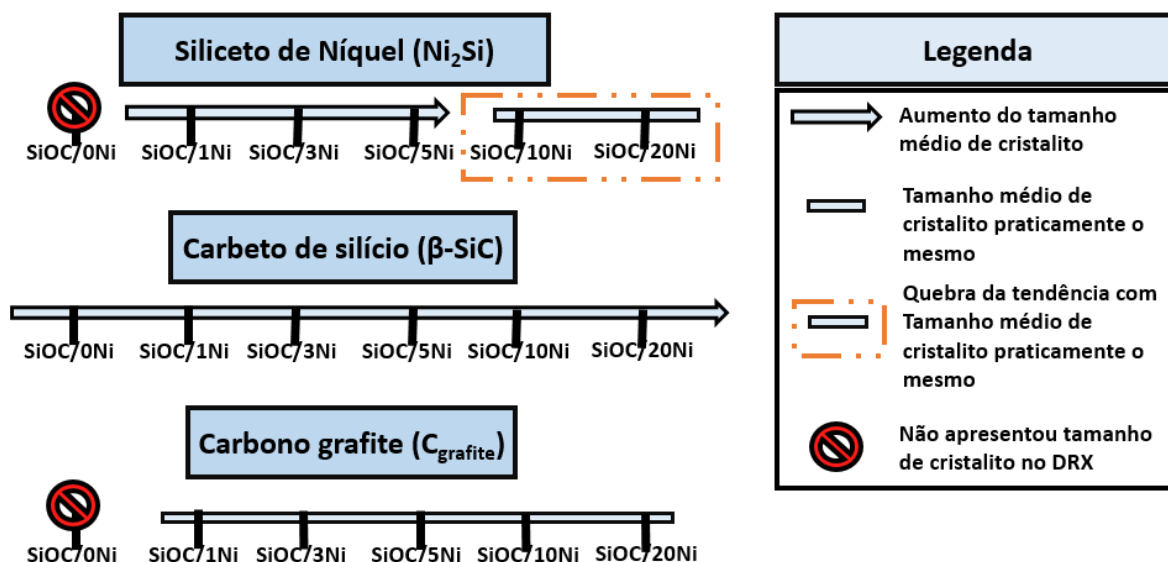
As equações empregadas para estimar  $L\alpha$  revelam-se como adequadas para cristalitos de dimensões nanométricas, pois, costumam ser empregadas para sistemas policristalinos. Os desenvolvimentos, não triviais, matemáticos utilizados nesse trabalho foram baseados nos artigos de Ifrain. H, Mohamed Raicik e Anand, S., 2018 e Zak, A Khorsand *et al.*, 2010.

Os resultados referentes aos tamanhos médios de cristalitos e microdeformações associadas estão dispostos na Tabela 6 e as tendências observadas se encontram na Figura 21.

**Tabela 6** – Tamanhos médios em nanômetros de cristalitos ( $L\alpha$ ) da fase  $\beta$ -SiC, C<sub>grafite</sub>, Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> e Ni<sup>0</sup>, estimados por meio do refinamento de Rietveld e porcentagem de microdeformação dos cristais calculados por meio do método de plotagem de deformação por tamanho (SSP) para as cerâmicas de SiOC/xNi obtidas a 1400 °C em atmosfera estática de argônio.

Sistema	Tamanhos de cristalitos (nm)					Microdeformação (%)				
	SiC	C <sub>grafite</sub>	Ni <sub>2</sub> Si	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	Ni <sup>0</sup>	SiC	C <sub>grafite</sub>	Ni <sub>2</sub> Si	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	Ni <sup>0</sup>
SiOC/0Ni	2,87	-	-	-	-	$1,10 \times 10^{-2}$	-	-	-	-
SiOC/1Ni	3,04	6,55	36,3	-	-	$1,04 \times 10^{-2}$	$3,50 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-3}$	-	-
SiOC/3Ni	4,67	7,40	39,3	-	-	$6,70 \times 10^{-3}$	$1,60 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-3}$	-	-
SiOC/5Ni	9,32	6,84	45,8	-	-	$3,30 \times 10^{-3}$	$5,80 \times 10^{-4}$	$7,00 \times 10^{-4}$	-	-
SiOC/10Ni	11,8	6,72	41,5	-	-	$4,10 \times 10^{-3}$	$3,20 \times 10^{-3}$	$9,00 \times 10^{-4}$	-	-
SiOC/20Ni	16,7	7,09	40,8	27,8	36,0	$1,90 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-4}$	$8,00 \times 10^{-5}$

**Figura 21** – Esquemática de tendências observadas para os tamanhos médios de cristalitos de  $\beta$ -SiC,  $C_{\text{grafite}}$  e  $Ni_2Si$ , os quais constituem a matriz das cerâmicas ternárias de SiOC modificadas com diferentes proporções de níquel.



Fonte: O próprio autor.

As porcentagens baixas de microdeformação, para com as fases de  $\beta$ -SiC,  $C_{\text{grafite}}$ ,  $Ni_2Si$ ,  $Ni_{31}Si_{12}$  e  $Ni^0$ , transparece que todas as cerâmicas sintetizadas apresentaram poucas distorções cristalinas, indicando a obtenção de uma microestrutura uniforme e com poucos defeitos cristalinos.

As condições que corroboraram para o baixo valor percentual das microdeformações foram: I) A alta resistência mecânica da classe das cerâmicas de SiOC com ou sem metais de transição em sua composição, e II) O processo de tratamento térmico para obtenção das cerâmicas foi adequado, o qual permitiu o ordenamento atômico satisfatório que resultou em baixas deformidades/distorções cristalinas (MYRIOUNIS, D. P., HASAN, S. T., MATIKAS, T. E, 2008; PINHEIRO *et al.*, 2012).

A Figura 21 e a Tabela 6 revelaram que as dimensões médias de cristalitos de carbeto de silício ( $\beta$ -SiC) aumentaram à medida que se aumentou a proporção de níquel nos sistemas.

Os cristalitos de grafite não revelaram diferenças consideráveis, de acordo com o refinamento de Rietveld, com dimensões que variaram entre 6,55 e 7,40 nm, sugerindo que o  $C_{\text{grafite}}$  estabeleceu um máximo dimensional nos sistemas policristalinos das cerâmicas com níquel e não descreveram um aumento no tamanho dos cristalitos.

A fase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  demonstrou o aumento de suas dimensões até o sistema  $\text{SiOC}/5\text{Ni}$ , seguido de diminuição com estagnação das dimensões para as cerâmicas  $\text{SiOC}/10\text{Ni}$  e  $\text{SiOC}/20\text{Ni}$ .

A presença de níquel diminuiu a energia de ativação do processo de segregação, em que, quanto maior a quantidade de níquel mais eventos de segregação de fases ocorreram, implicando no agrupamento de estruturas de  $\beta\text{-SiC}$  e, conseqüentemente, no crescimento dos cristalitos (SCHMALZ *et al.*, 2011; LU, Kathy; NI, Yang, 2021; ZHAO *et al.*, 2022).

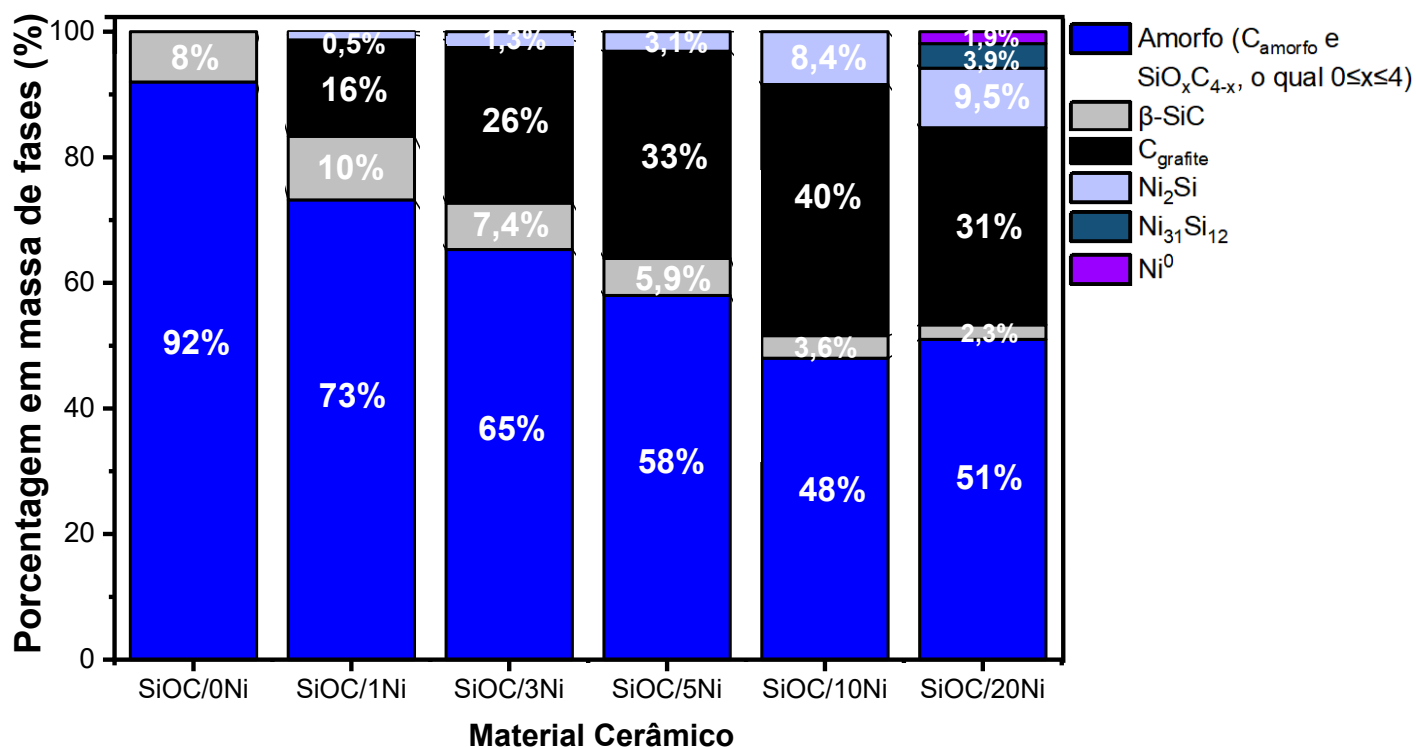
O mesmo fenômeno de segregação se desenvolveu para a fase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , a qual atingiu máximos em 5% em massa de níquel.

#### 5.4.2.3 Análise composicional por meio do refinamento de Rietveld

A investigação da composição das matrizes cerâmicas foi realizada a fim de quantificar a porcentagem em massa das fases que constituíam cada um dos materiais. Cabe ressaltar, que as porcentagens de cada fase foram estipuladas baseando-se no padrão de óxido de alumínio ultrapuro com tamanho de partícula 90 microns, o qual estava disperso uniformemente na relação de 30 % massa em cada amostra cerâmica.

A Figura 22 retrata as porcentagens em massa das fases formadas nas cerâmicas  $\text{SiOC}$  com diferentes proporções de níquel.

**Figura 22** – Porcentagens em massa das fases amorfa,  $\beta$ -SiC,  $C_{\text{grafite}}$ ,  $Ni_2Si$ ,  $Ni_{31}Si_{12}$ ,  $Ni^0$ , as quais constituem as cerâmicas SiOC com diferentes quantidades de níquel.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 22 indica que quanto maior a porcentagem em massa de níquel nos sistemas, menor foi a porcentagem da porção amorfa ( $SiO_{4-x}C_x$ ,  $0 \leq x \leq 4$ ) devido à ocorrência da reação representada na Equação 6 (página 16).

A porcentagem em massa da fase  $\beta$ -SiC tendeu a diminuir com a presença do níquel, por conta do dinamismo reacional. O carbeto de silício do sistema (em temperatura acima de 1100 °C), reagiu com níquel metálico e permitiu a formação da fase de siliceto de níquel ( $Ni_2Si$ ) e domínio de carbono grafítico ( $C_{\text{grafítico}}$ ), conforme representada na Equação 9, cabe lembrar que a fase de  $Ni_2Si$  também se origina via Equação 6, a partir de 800 °C. (ANWAR *et al.*, 2021; Kathy; NI, Yang., 2021).



Conforme exposto na Equação 9, esperava-se que as fases de  $Ni_2Si$  e  $C_{\text{grafítico}}$  aumentassem com a presença do níquel e esta tendência foi verificada

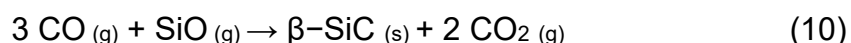
ao modo que, as cerâmicas de 0 a 10% níquel descreveram um aumento na porcentagem da fase de grafite, conforme a anunciado na Figura 22. O processo de formação do  $C_{\text{grafite}}$  parte da combinação da fase líquida de carbeto de silício com o níquel metálico, cuja a fase de carbono grafite sofre um processo de extrusão e envolve as partículas de siliceto de níquel (SHI *et al.*, 2020 e ANWAR, *et al.*, 2021).

A cerâmica de SiOC/20Ni, por sua vez, manifestou diminuição na porcentagem composicional de  $C_{\text{grafite}}$  e revelou a presença da fase de  $Ni_{31}Si_{12}$  e níquel metálico, as quais são amplamente relatadas na literatura, como intermediárias na formação do  $Ni_2Si$ , expressa na Equação 9. Dessa forma, entende-se que o material SiOC/20Ni, não apresentou quantidade suficiente de  $\beta$ -SiC para reagir com  $Ni^0$  e  $Ni_{31}Si_{12}$  ao ponto de convertê-las em  $Ni_2Si$ , assim como proporcionar maiores quantidades composicionais de cristais de carbono (BÄCHILI *et al.*, 1998; KUCHUCK *et al.*, 2016; ANWAR *et al.*, 2021).

A Figura 22, denota que houve um aumento da porcentagem em massa do  $\beta$ -SiC do material SiOC/0Ni para o SiOC/1Ni. Na temperatura de  $1400^\circ\text{C}$ , ocorre o dinamismo reacional, o qual conta com as reações de segregação de fases, carborredução e formação de siliceto de níquel e com liberação de carbono (STABLER *et al.*, 2018; LU, Kathy; NI, Yang, 2021).

A reação de carborredução foi pronunciada no sistema de SiOC/0Ni (Equações 2 a 4, página 15) proporcionando a formação da fase  $\beta$ -SiC que constituiu 8% da massa total. No sistema SiOC/1Ni a pequena quantidade de níquel reagiu preferencialmente, com a fase amorfa SiOC resultando em  $Ni_2Si$  e CO, assim como representado na Equação 6 (ZHAO *et al.*, 2022).

De acordo com Narcioso-Romero, F. J e Rodríguez-Reinoso, F, 1996, o monóxido de carbono presente em matrizes com metais reage com voláteis baseados em silício e auxilia na formação de  $\beta$ -SiC, conforme exemplifica a Equação 10.



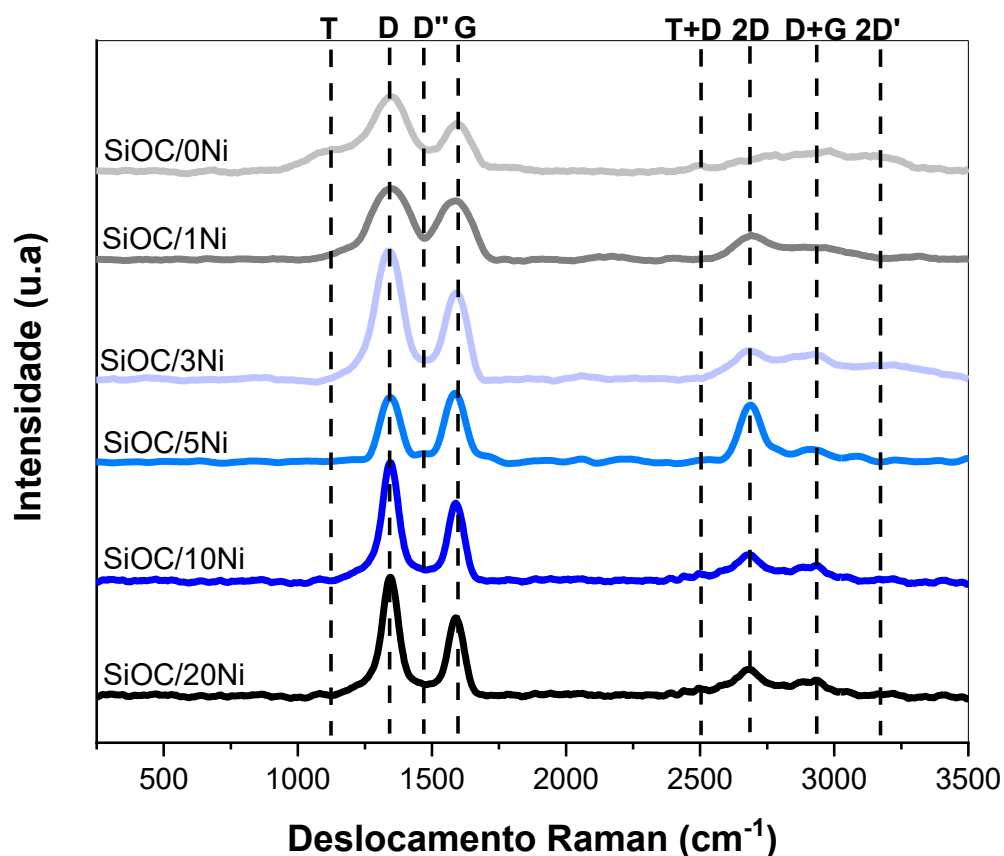
Diante do exposto, o comportamento de acréscimo composicional na fase  $\beta$ -SiC no sistema de SiOC/1Ni, pode ser justificado pelo do dinamismo reacional que ocorre durante o tratamento térmico.

### 5.4.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

As cerâmicas de SiOC, independentemente da presença de metal, são basicamente constituídas de porções amorfas de  $\text{SiO}_{4-x}\text{C}_x$  e fases cristalinas de  $\beta$ -SiC e carbono do tipo turbostrático ou grafitico, oriundos das reações de segregação de fases (MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021).

A organização, dimensões e distribuição da fase condutora de carbono foram caracterizadas via espectroscopia de espalhamento Raman, cujos espectros das cerâmicas SiOC estão apresentados na Figura 23.

**Figura 23** – Espectros Raman com laser de excitação de 532nm, das cerâmicas SiOC com diferentes porcentagens de níquel obtidas a 1400 °C em atmosfera estática de argônio.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 23 retrata que os espectros Raman manifestaram bandas de primeira ordem em 1200, 1340, 1480 e 1590  $\text{cm}^{-1}$  denominadas de T, D, D' e G e estas foram deconvoluídas, conforme retrata o Apêndice E, afim de extrair informações como área, posição e intensidade de bandas (WÓJCIK-BANIA *et al.*, 2017; MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021).

A banda D se refere às vibrações da rede de grafite com modo de simetria  $A_{1g}$ , enquanto a banda G, de simetria  $E_{2g}$ , é associada aos estiramentos no plano de ligações C—C com hibridização  $sp^2$  e assinaturas sutis de banda D' relativo a pequenas distorções da rede gráfitica do modo  $E_{2g}$  (MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021).

Os fragmentos alifáticos conectados à estrutura gráfitica são observados pela presença da banda T correspondente a ligações entre carbonos hibridizados na forma  $sp^2$ — $sp^3$  e banda D', associada à porção de carbono amorfo (a-C) com ligações entre carbonos de hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  (MALARD, *et al.*, 2009; BOKOBZA *et al.*, 2015; WÓJCIK-BANIA *et al.*, 2017).

As principais bandas de segunda ordem ilustradas na Figura 23 foram a banda de combinação T+D em 2480  $\text{cm}^{-1}$ , banda 2D em 2700  $\text{cm}^{-1}$ , D+G em 2950  $\text{cm}^{-1}$  e banda 2D', overtone da banda D na região em 3200  $\text{cm}^{-1}$  (FERRARI *et al.*, 2006; MALARD, *et al.*, 2009; GRACZYK-ZAJAC *et al.*, 2018; YANG. N e LU. K, 2021).

A posição da banda G, razões entre as intensidades das bandas G e D ( $I_D/I_G$ ), relações de áreas e a presença de bandas T, D e D' associadas à desordem permitem classificar o tipo de estruturas gráficas dos materiais (FERRARI-ROBERTSON, 2000; WÓJCIK-BANIA *et al.*, 2017).

A Tabela 7 exhibe a posição da banda G, relação  $I_D/I_G$  e largura a meia altura das bandas D e G referente a cada material cerâmico estudado.

**Tabela 7**– Posição da banda G, razão de intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) e respectiva largura meia altura das Bandas D e G, ( $W_D$ ) e ( $W_G$ ) respectivamente, das cerâmicas SiOC com diferentes quantidades de níquel.

<b>Material Cerâmico</b>	<b>Posição banda G (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>I_D/I_G</math></b>	<b><math>W_D</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>W_G</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>
SiOC/0Ni	1594	1,59	165	113
SiOC/1Ni	1582	1,24	149	141
SiOC/3Ni	1587	1,47	122	92
SiOC/5Ni	1582	0,95	88	87
SiOC/10Ni	1586	1,49	76	71
SiOC/20Ni	1585	1,22	93	82

Os dados contidos na Tabela 7 e o espectro da Figura 23 determinam que os nanocristais de grafite de todos os materiais apresentam certa desordem, por conta da banda D ser mais intensa que a G e isto implica que a fase de  $C_{livre}$ , nas cerâmicas, é de natureza predominantemente desordenada (FERRARI-ROBERTSON, 2000). Além de que a obtenção das cerâmicas se baseou na formação *in situ* de domínios de grafite, a qual parte de um estágio desorganizado (abundância de carbono  $sp^3$ ) para um sistema mais organizado (estruturas anelares de carbono  $sp^2$ ) (YANG, N e LU, K, 2021; ZHAO *et al.*, 2022).

A Tabela 7, contém os valores de intensidade de  $I_D/I_G$  e de acordo com a literatura o maior valor da relação  $I_D/I_G$  expressa ordenamento da fase carbono no plano (NIU *et al.*, 2017; IASTRENSKI *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2019). No caso do presente estudo, não foi encontrada tendência para o efeito do níquel adotando como referência exclusivamente a relação de intensidade das bandas D e G.

De acordo com Urbonaitė, *et al.*, 2008 a avaliação  $I_D/I_G$  é precisa quando a proporção de carbono  $sp^2$  e  $sp^3$  se mantém constante no sistema. Com relação às cerâmicas ternárias modificadas com níquel verificou-se, por meio da Figura 22, que a proporção de carbono grafite o qual é constituído por  $C_{sp^2}$  tende a aumentar com a maior quantidade de níquel, o que provoca alterações nas proporções de  $C_{sp^2}/C_{sp^3}$  e impossibilita a avaliação pautando-se exclusivamente na relação  $I_D/I_G$ . A alternativa para verificar organizações nos sistemas é avaliar

outros indicativos como larguras meias altura (FWHM) e posição da Banda G (FERRARI-ROBERTSON., 2000; URBONAITE *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2016)

A posição da Banda G revela que a adição de níquel proporcionou o deslocamento da banda em direção ao valor de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , acompanhado com reduções nos valores de  $I_D/I_G$  ao comparar com SiOC/0Ni. A atuação do níquel como catalisador de fases de grafite e o comportamento da Banda G e relação  $I_D/I_G$  sugerem que a presença do mesmo proporciona um processo de organização, uma vez que os nanodomínios de carbono se encontram em um processo de conversão em estruturas de grafite (URBONAITE *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2016).

As larguras meias altura (FWHM) das bandas D ( $W_D$ ) e G ( $W_G$ ) indicaram, de forma geral, decréscimo de valor para as cerâmicas de 0 a 10% de níquel, o que sugere a organização de uma fase amorfa ou defeituosa  $C_{sp^2}$  convertendo-se em carbono grafite e expressando que maiores quantidades de níquel, de fato, intensificaram o processo de grafitação. Por outro lado, o ligeiro acréscimo da FWHM de  $W_D$  e  $W_G$  para a cerâmica de SiOC/20Ni sugere que os nanodomínios de carbono descreveram dificuldades para crescer no plano, provavelmente pelo sistema de 20% níquel ter em sua composição as fases  $Ni^0$  e  $Ni_{31}Si_{12}$ .

A organização das estruturas de carbono também pode ser verificada pelo aparecimento e definição da Banda 2D (também conhecida com G') que está relacionada a estiramentos de estruturas anelares com seis átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  que apresentam deformações a longo prazo, evidente para as cerâmicas com níquel nos espectros da Figura 23 (DONG *et al.*, 2002; URBONAITE *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2016).

Dessa forma, ao considerar o deslocamento da posição da banda G, a relação  $I_D/I_G$  e a ação catalítica do níquel de ordenar o carbono ( $sp^3$  e  $sp^2$ ) em forma de nanoestruturas de grafite, verificou-se que todas as cerâmicas se classificam no Estágio 2, seguindo a trajetória de amorfização proposta por Ferrari-Robertson (FERRARI-ROBERTSON, 2000).

O Estágio 2, de forma geral, é caracterizado pela presença de nanodomínios de carbono os quais apresentam de 0 a 20% de carbono  $sp^3$ , cujas bandas de segunda ordem indicam a transformação de grafite em nanocristais de carbono de hibridização  $sp^2$ , além de manifestar alta intensidade

da banda D e exprimir comprimentos médios de domínios de carbono no plano ( $L_a$ ) inferiores a 2 nanômetros (FERRARI-ROBERTSON, 2000). A posição da Banda G se deslocando de 1592 para valores de 1580  $\text{cm}^{-1}$ , nos espectros Raman das cerâmicas com e sem níquel e menores valores de  $W_D$ , conforme anunciado anteriormente, indicaram que o processo de grafitação está de fato ocorrendo, no sentido de partir de estruturas pequenas de carbono e desorganizadas em direção a uma fase organizada a longa distância (URBONAITE *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2016; HOULIER, *et al.*, 2017; SASIKUMAR, *et al.*, 2018; WANG, *et al.*, 2019).

De acordo com Ferrari e Robertson, a Equação 11 se configura como a mais indicada para estimar o valor de comprimento médio domínios de carbono no plano ( $L_a$ ) que se enquadram no Estágio 2 (FERRARI-ROBERTSON, 2000).

$$L_a^2 \times C'(\lambda) = \frac{I_D}{I_G} \quad (11)$$

Sendo  $C'(\lambda)$  igual a 0,62 para o comprimento de onda de 532 nm multiplicado pelo valor de  $L_a$  ao quadrado que é igual a relação  $I_D/I_G$  (URBONAITE *et al.*, 2008).

Basear-se apenas no valor de  $L_a$  para descrever tendências e avaliar os efeitos reais da atuação do níquel nas estruturas de carbono trairia uma avaliação incerta e com carência de informações, uma vez que a equação se respalda exclusivamente na relação  $I_D/I_G$ . Nesse sentido, adotou-se outros indicadores espectrais para estimar o efeito das diferentes massas de níquel incorporadas nas cerâmicas ternárias de SiOC.

Os indicadores espectrais como, a distância média ( $L_D$ ) e quantidades de defeitos por  $\text{nm}^2$  ( $n_D$ ), média do comprimento de um grafeno tortuoso interplanar ( $L_{eq}$ ), o inverso da largura à meia altura da banda 2D ( $\Delta W_{2D}^{-1}$ ) e a relação das áreas das bandas 2D e G ( $I_{2D}/I_G$ ), que indica a média da quantidade dispersa de folhas de grafeno (FG) na superfície do material, descrevem-se como parâmetros que possibilitam a caracterização mais detalhada das estruturas carbonáceas (LAROUICHE *et al.*, 2010(MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021).

A distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e a quantidade de defeitos por  $\text{nm}^2$  ( $n_D$ ) se revelam como fatores importantes no estudo das estruturas carbonáceas, uma vez que os  $L_a$  tendem a se diferenciar no plano ao se analisar uma maior distância. As Equações 12 e 13 possibilitam estimar os valores de  $L_D$  e  $n_D$ , sendo  $\lambda$  o comprimento de onda do laser utilizado (532 nm) (SHARMA, *et al.*, 2021; MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021).

$$L_D^2 (\text{nm})^2 = 1,8 \times 10^{-9} \lambda^4 \times \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (12)$$

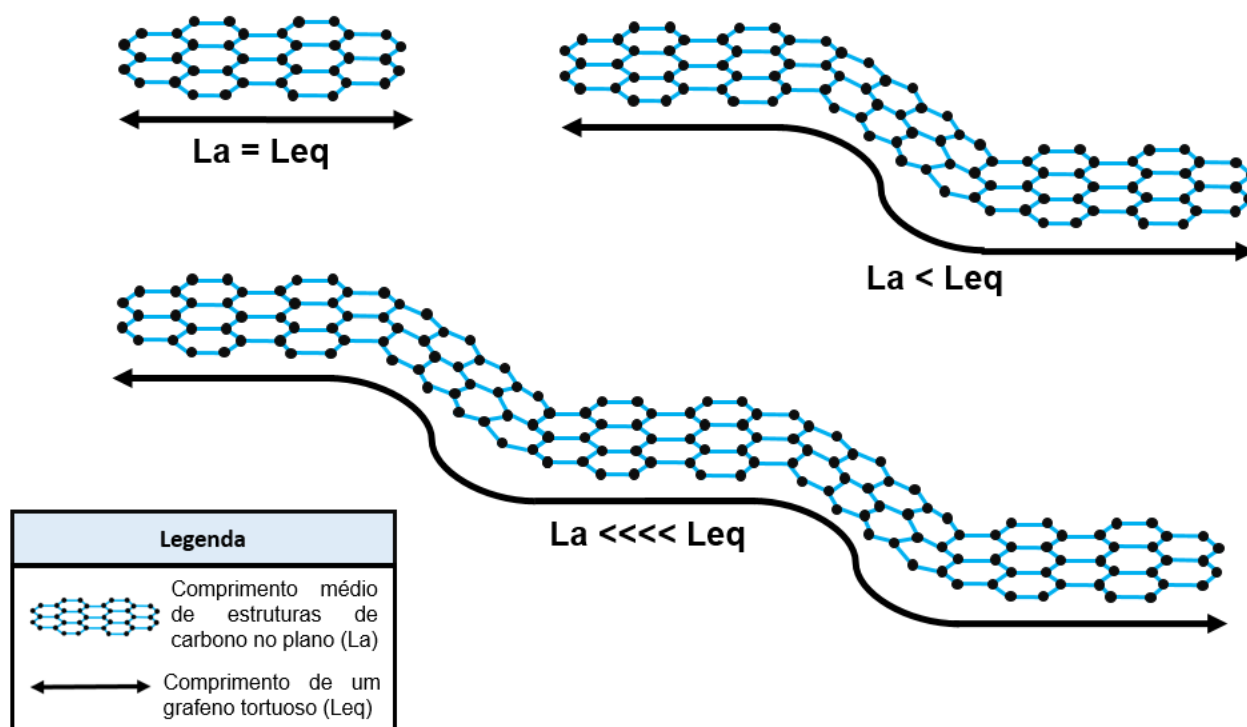
$$n_D (\text{nm})^2 = \left[ \left( \frac{1,8 \times 10^{22}}{\lambda^4} \right) \times \left( \frac{I_D}{I_G} \right) \right]^{-1} \times 10^{14} \quad (13)$$

A média do comprimento de um grafeno tortuoso interplanar ( $L_{eq}$ ), por exemplo, foi estimada empregando a Equação 14.

$$L_{eq} = 9,912 \times \left( \frac{A_{2D}}{A_D} \right) \quad (14)$$

O valor de  $L_a$  igual a  $L_{eq}$  determina que as folhas de grafeno (FG) são planares; quando  $L_{eq}$  é maior que  $L_a$  as pequenas FG estão bem conectadas entre planos. Caso o valor de  $L_{eq}$  seja o maior que o dobro, triplo ou muito superior que  $L_a$ , são fortes indícios de camadas de grafenos tortuosos interplanares no material, como ilustra a Figura 24 (LAROUCHE *et al.*, 2010; MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021).

**Figura 24** – Comprimento médio de estruturas de carbono no plano ( $L_a$ ) relacionadas ao comprimento de um grafeno tortuoso interplanar ( $L_{eq}$ ).



Fonte: O próprio autor.

Os estudos de Larouche *et al.*, 2010 e MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021 frisam que valores entre 2,00 e 1,00  $\text{cm}^{-1}$  do inverso da largura à meia altura da banda 2D ( $\Delta W_{2D}^{-1}$ ) sugere ótima qualidade na cristalinidade do grafeno nas curvaturas. Além disso, a avaliação simultânea de um alto  $L_{eq}$  combinado com alto valor de  $\Delta W_{2D}^{-1}$  prescrevem uma elevada qualidade dos grafenos tortuosos interplanares.

A relação das áreas dos picos 2D e G ( $I_{2D}/I_G$ ) indica a média da quantidade de folhas de grafeno (FG) dispersas no material, cujo valor igual a zero implica na ausência de FG, valores próximos a um expressam alta quantidade de FG (MIRANZO *et al.*, 2013; MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021).

A classificação da dispersão das folhas de grafeno (FG) realizada neste estudo foi baseada na escala definida por Miranzo *et al.*, 2013, a qual valores iguais a 0,50 são de média dispersão de FG, próximos a 1,00 são consideradas altas e superiores a 2,00 são expressivamente altas.

Os valores de  $L_a$ ,  $L_D$ ,  $n_D$ ,  $L_{eq}$ ,  $\Delta W_{2D}^{-1}$  e  $I_{2D}/I_G$  para todos as cerâmicas SiOC com e sem níquel estão dispostos na Tabela 8.

**Tabela 8** – Valores de comprimento médio de estruturas de carbono no plano ( $L_a$ ), comprimento do grafeno tortuoso ( $L_{eq}$ ), inverso da largura à meia altura da banda 2D ( $\Delta W_{2D}^{-1}$ ) e razão entre as áreas dos picos 2D e G ( $I_{2D}/I_G$ ) para os materiais cerâmicos de SiOC com diferentes quantidades em massa de níquel, sintetizados sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C.

<b>Material</b>	<b><math>L_a</math></b>	<b><math>L_D</math></b>	<b><math>n_D</math></b>	<b><math>L_{eq}</math></b>	<b><math>\Delta W_{2D}^{-1}</math></b>	<b><math>I_{2D}/I_G</math></b>
<b>Cerâmico</b>	<b>(nm)</b>	<b>(nm)</b>	<b>(nm<sup>2</sup>)</b>	<b>(nm)</b>	<b>(cm)</b>	
SiOC/0Ni	1,29	9,51	279	1,35	0,52	0,31
SiOC/1Ni	1,00	10,8	360	2,92	0,95	0,43
SiOC/3Ni	1,19	11,8	431	5,72	1,04	0,53
SiOC/5Ni	0,77	12,3	465	9,37	1,57	0,95
SiOC/10Ni	1,20	9,84	299	6,32	1,02	0,78
SiOC/20Ni	0,98	10,9	365	4,46	0,92	0,63

Os dados da Tabela 8 acerca de  $L_D$  expressam que a adição de níquel até 5% em massa aumentou a distância entre defeitos e os sistemas com 10 e 20% possibilitaram a diminuição de  $L_D$ . O decréscimo na distância entre defeitos pode ser oriundo do aumento composicional da fase  $Ni_2Si$  das cerâmicas SiOC/10Ni e SiOC/20Ni, cuja justificativa também pode ser utilizada para explicar a diminuição dos valores de  $n_D$  para estas amostras.

A tendência da quantidade de defeitos por área ( $n_D$ ) seguiu o mesmo comportamento do  $L_D$ , indicando que SiOC/5Ni manifestou maior quantidade de defeitos em 1 nm<sup>2</sup>. Apesar dos valores de  $n_D$  se revelarem desfavoráveis, verificou-se que as cerâmicas com quantidades superiores a 1 % de níquel descrevem o estreitamento na Banda D\_(conforme Tabela 7), o que sugere ordenamento pontual dos defeitos. Outra evidência da organização são os próprios valores de  $L_D$ , o qual indica que a quantidade de defeitos por nm<sup>2</sup> está organizado.

A tendência dos valores de  $n_D$  observados na Tabela 8 pode ser justificada por meio da tensão composicional mais pronunciada nos materiais de 1 a 5 % devido à presença composicional de cristalitos de  $\beta$ -SiC de aproximadamente ou superior a 6% juntamente aos cristais maiores de  $Ni_2Si$  dispersos na matriz (Figura 22 e Tabela 6), os quais possivelmente

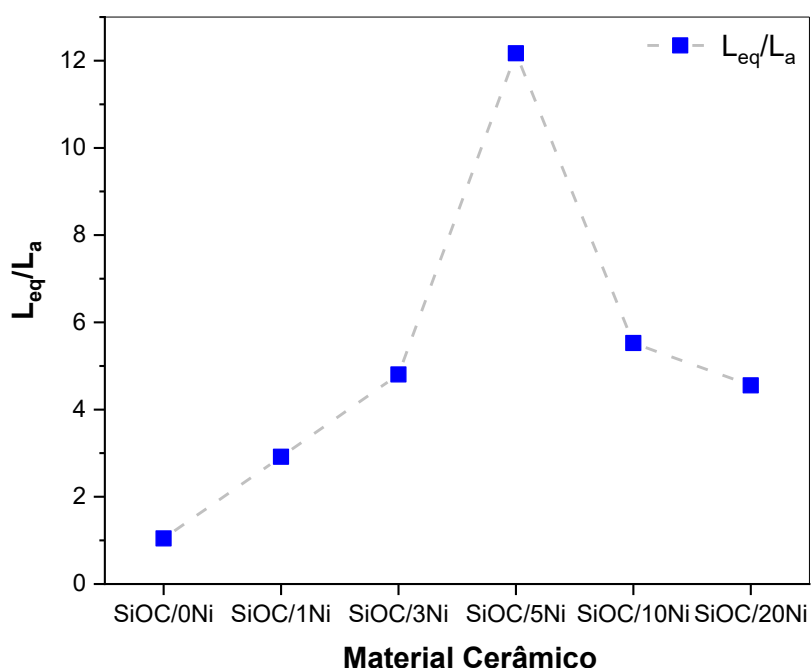
proporcionaram maior tensão de partículas ao analisar um plano. Por outro lado, os materiais SiOC/10 e 20Ni manifestaram menores porcentagens de carbeto de silício e cristaltos menores de Ni<sub>2</sub>Si em comparação com a cerâmica de 5%, esses fatores sugerem impacto direto no alívio da tensão particular em um plano (nD).

A Tabela 8, ainda mostra que o comprimento médio no plano de cristaltito de carbono (L<sub>a</sub>) foi reduzido com a adição de níquel até o material SiOC/5Ni, o qual revelou o menor valor. Para a cerâmica SiOC/10Ni, houve quebra de tendência, com aumento de L<sub>a</sub>, seguido de diminuição para o sistema SiOC/20Ni.

O estudo de MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021 salienta que avaliar apenas o valor de L<sub>a</sub> não dimensiona muita informação sobre as estruturas, sendo assim necessário relacioná-lo com os parâmetros L<sub>eq</sub> e  $\Delta W_{2D}^{-1}$ .

A fim de obter melhor visualização, a relação L<sub>eq</sub>/L<sub>a</sub> foi esquematizada na Figura 25.

**Figura 25** – Valores de L<sub>eq</sub>/L<sub>a</sub> das cerâmicas SiOC com diferentes proporções de níquel obtidas a 1400  C em atmosfera estática de argônio.



Fonte: O autor.

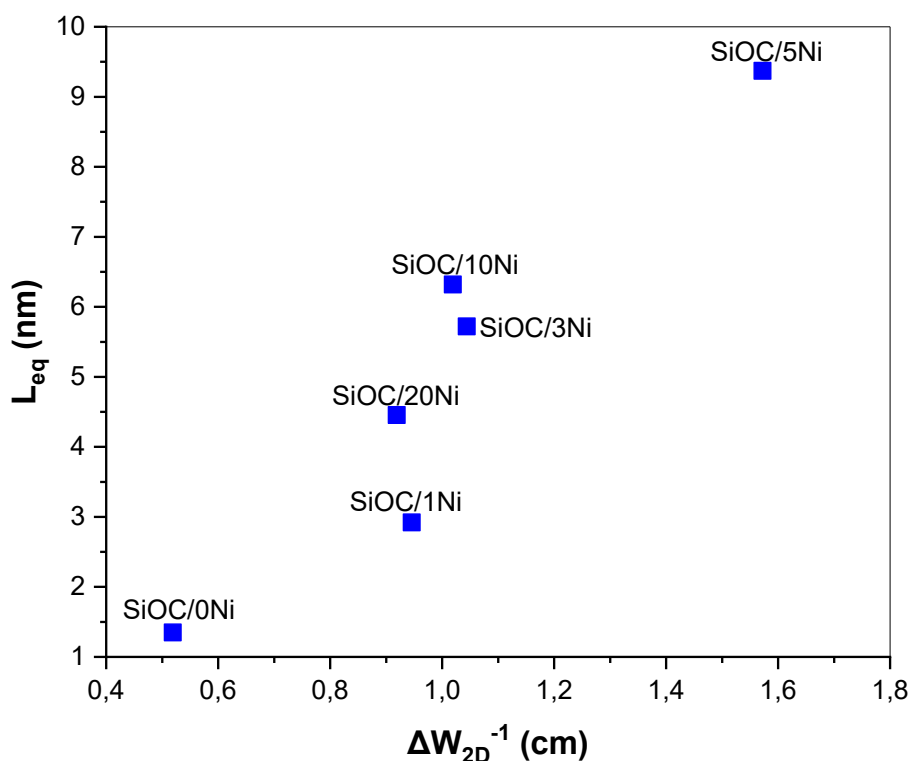
O sistema SiOC/0Ni obteve valor de  $L_{eq}$  praticamente igual a  $L_a$ , descrevendo que as folhas de grafeno foram, exclusivamente planares. A adição ligeira de níquel (SiOC/1Ni) foi o suficiente para proporcionar a formação de estruturas tortuosas de grafeno e com boa conexão, visto que o valor de  $L_{eq}$  é três vezes superior ao de  $L_a$ .

A cerâmica SiOC/3Ni possibilitou conexões interplanares com valores de  $L_{eq}$  4,80 vezes maior que  $L_a$ . As junções continuaram, e SiOC/5Ni exibiu maior  $L_{eq}$ , sendo 12,2 vezes maior que  $L_a$ , as estruturas de carbono possivelmente descrevem alto grau de organização, uma vez que a quantidade de 5% conferiu maior distância entre defeitos ( $L_D$ ), apesar de evidenciar maior número de defeito por  $nm^2$  proporcionado pelo seu baixo valor de  $L_a$ .

Por outro lado, o material SiOC/10Ni, que apresentou maior porcentagem em massa de  $C_{grafite}$ , diminuiu a relação  $L_{eq}/L_a$  para 5,52 sugerindo que as fitas de  $L_{eq}$  se romperam ou que a formação de  $C_{grafite}$  foi tão intensa ao modo de proporcionar menores distâncias entre defeitos estruturais, conforme o  $L_D$  da Tabela 8 indica. O mesmo fenômeno pode ter acontecido para SiOC/20Ni, a qual a relação  $L_{eq}/L_a$  foi de 4,55 sugerindo que, além da produção intensa de  $C_{grafite}$ , as fitas de  $L_{eq}$  se romperam por efeito composicional devido à presença das fases  $Ni_{31}Si_{12}$  e  $Ni^0$ .

A Figura 26 expressa a média do comprimento de um grafeno tortuoso ( $L_{eq}$ ) *versus* o inverso da largura à meia altura da banda 2D ( $\Delta W_{2D}^{-1}$ ), os quais juntos, predizem a qualidade cristalina das fitas de grafeno tortuoso.

**Figura 26** – Gráfico de dispersão que descreve a qualidade cristalina das fitas de grafeno tortuoso presentes nas cerâmicas SiOC sem e com níquel obtidas em atmosfera estática de argônio.



Fonte: O próprio autor.

O material SiOC/0Ni e cerâmicas de SiOC sem a presença de grafite, de maneira geral, obtidas em temperaturas entre 1100 e 1500°C sob ambiente contínuo ou estático de argônio, não descrevem boa cristalinidade das fitas, pois as folhas de grafeno são planares (MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021).

O sistema SiOC/1Ni manifestou valor baixo valor de  $L_{eq}$  com  $\Delta W_{2D}^{-1}$  alto, descrevendo ótima cristalinidade das fitas conectivas de grafeno. A posição mais ao centro de SiOC/3Ni na Figura 26 revela que a cristalinidade da fita de grafeno ao longo dos planos se manteve elevada ocasionado pelo estreitamento pronunciado da Banda D e alargamento da Banda 2D.

A cerâmica SiOC/5Ni, que apresentou a menor porcentagem de microdeformação para  $C_{grafite}$  (Tabela 6, página 84), se localizou na porção superior direita devido ao alto valor de  $L_{eq}$  e excelente  $\Delta W_{2D}^{-1}$ , indicando ótima cristalinidade de fita interplanar de grafeno. A diminuição do valor de  $\Delta W_{2D}^{-1}$  dos

materiais denominados SiOC/10 e SiOC/20 em comparação a cerâmica de 5% pode estar associada ao efeito composicional, maior presença da fase de Ni<sub>2</sub>Si que proporcionou o aumento de defeitos (diminuição do L<sub>D</sub>).

Os valores elevados de  $\Delta W_{2D}^{-1}$ , de modo em geral, para os materiais com níquel indicam que as cerâmicas obtiveram uma estrutura de alta qualidade para as unidades de folhas de grafeno tortuosos interplanares (LAROUCHE *et al.*, 2010; MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021).

A qualidade de Leq, ainda pode ser associada ao comportamento estrutural ao se considerar as baixas porcentagens de microdeformações da fase de C<sub>grafite</sub> (Tabela 6, página 84). A Tabela 6 indicou que houve a redução do percentual de microdeformação até o sistema SiOC/5Ni, seguido de um aumento nos valores de  $3,20 \times 10^{-3} \%$  e  $3,10 \times 10^{-3} \%$  para as cerâmicas SiOC/10Ni e SiOC/20, respectivamente, comportamento que corrobora com a tendência apresentada na Figura 26.

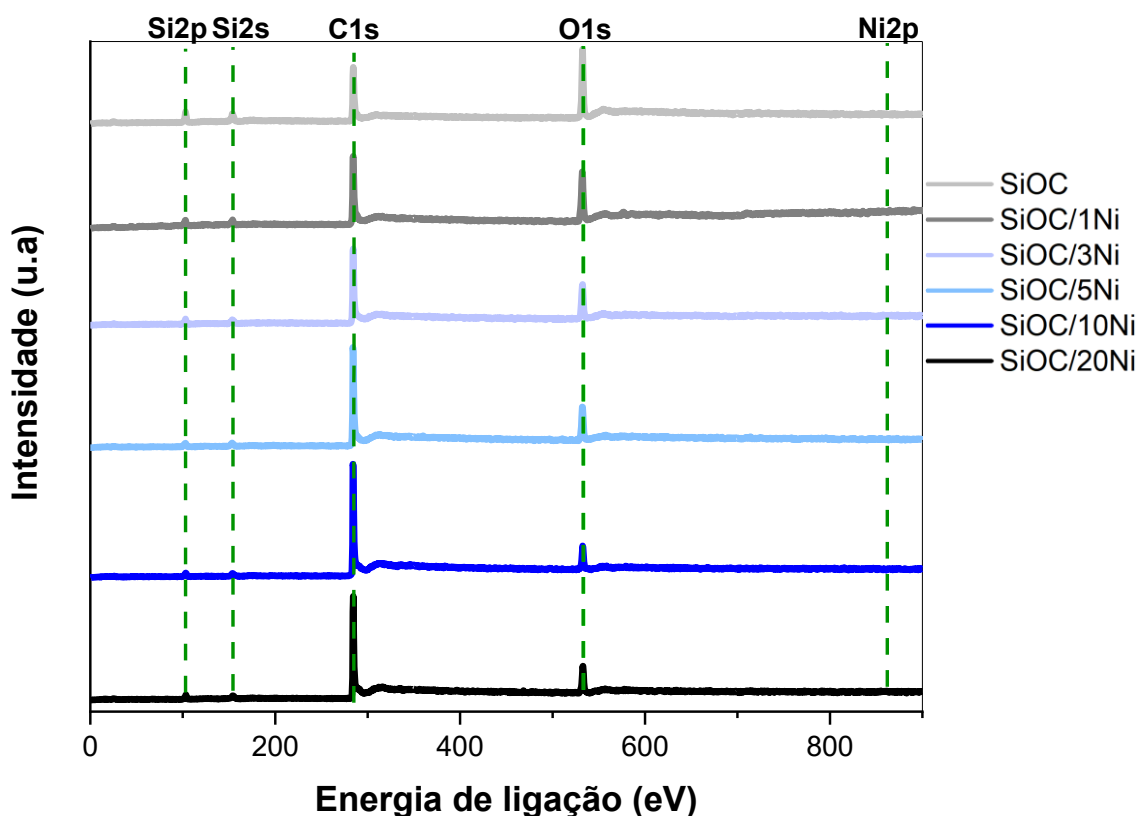
As razões entre as áreas das bandas 2D e G ( $I_{2D}/I_G$ ) presentes na Tabela 8 sugerem que a quantidade de folhas de grafeno (FG) dispersas na superfície do material SiOC/0Ni foi baixa, (0,31). O acréscimo de níquel alterou a quantidade dispersa, de modo que a cerâmica SiOC/3Ni se classificou em níveis médios (0,53) e a SiOC/5Ni com alta quantidade de FG (0,95).

O sistema policristalino com maior composição da fase Ni<sub>2</sub>Si das cerâmicas SiOC/10Ni foi um fator preponderante para "diluir" a dispersão da quantidade de FG, diminuindo o valor de  $I_{2D}/I_G$  para 0,78. O mesmo efeito ocorreu para a cerâmica SiOC/20Ni ( $I_{2D}/I_G = 0,63$ ), que além de Ni<sub>2</sub>Si apresentou a formação das fases Ni<sub>31</sub>Si e Ni<sup>0</sup>.

#### 5.4.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A avaliação da composição atômica das cerâmicas foi feita utilizando a técnica de caracterização de XPS. A Figura 27 ilustra os espectros das cerâmicas SiOC com e sem níquel.

**Figura 27**– Espectros de XPS dos seis sistemas cerâmicos de SiOC com diferentes quantidades de níquel, obtidos a 1400 °C sob atmosfera estática de argônio.



**Fonte:** O próprio autor.

Os espectros da Figura 27 manifestaram quatro sinais espectrais, o qual o primeiro se localiza na região de 100 a 104 eV referente ao orbital do Si2p, em 150 a 158 eV que corresponde ao orbital 2s do Silício, em 282 a 288 eV se encontra o terceiro sinal relativo ao C1s e de 530 a 534 eV encontra-se a perturbação energética das ligações do oxigênio (O1s) (CHENG *et al.*,2021; DU *et al.*,2020).

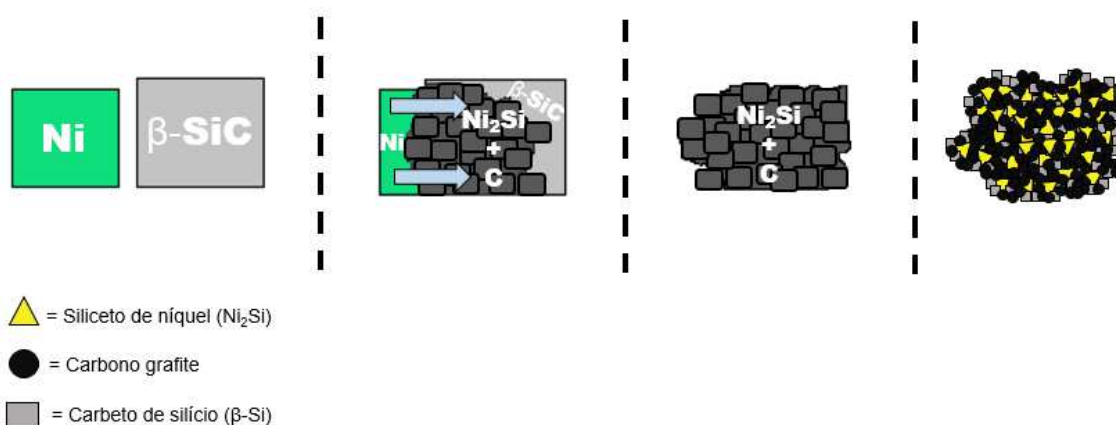
O níquel manifestou um sinal baixo e ruidoso para Ni2p na região de 850 a 860 eV dificultando distingui-lo da linha de base por meio da análise por XPS. O porquê do sinal ruidoso provém de que possivelmente o níquel deveria estar recoberto por estruturas carbonáceas, impossibilitando a obtenção do sinal

(VICKERMAN-GILMORE, 2011). Um comportamento similar para Ni2p foi verificado nos estudos de E SILVA *et al.*, 2019 e YANG e LU, 2021.

O não aparecimento do sinal de Ni2p pode ser justificado com base no mecanismo de formação proposto por SHI *et al.*, 2020 e Anwar, *et al.*, 2021, nos quais, em temperaturas acima de 1200 °C, o C<sub>grafite</sub> se origina a partir da reação na fase líquida do níquel com carbeto de silício. Durante o processo, ocorre a formação de grafeno, que prontamente se aglomera, originando o grafite, e por extrusão, pode envolver a fase de siliceto de níquel. Há também a possibilidade da formação de uma fina camada da fase de  $\beta$ -SiC sobre o Ni<sub>2</sub>Si, proveniente da reação entre o excedente de átomos de níquel e o carbono em abundância na matriz cerâmica.

A Figura 28 elucida o mecanismo de reação proposto por SHI *et al.*, 2020 e Anwar, *et al.*, 2021 que possivelmente ocorreu para os materiais cerâmicos de oxicarbeto de silício com níquel neste estudo.

**Figura 28** – Mecanismo de reação interfacial entre o níquel metálico e fase carbeto de silício na fase líquida, o qual forma uma mistura líquida de siliceto de níquel e carbono grafite que passa por um processo de extrusão proporcionando o revestimento da fase de siliceto de níquel (Ni<sub>2</sub>Si) por carbono grafite e pelo excedente de carbeto de silício ( $\beta$ -SiC).

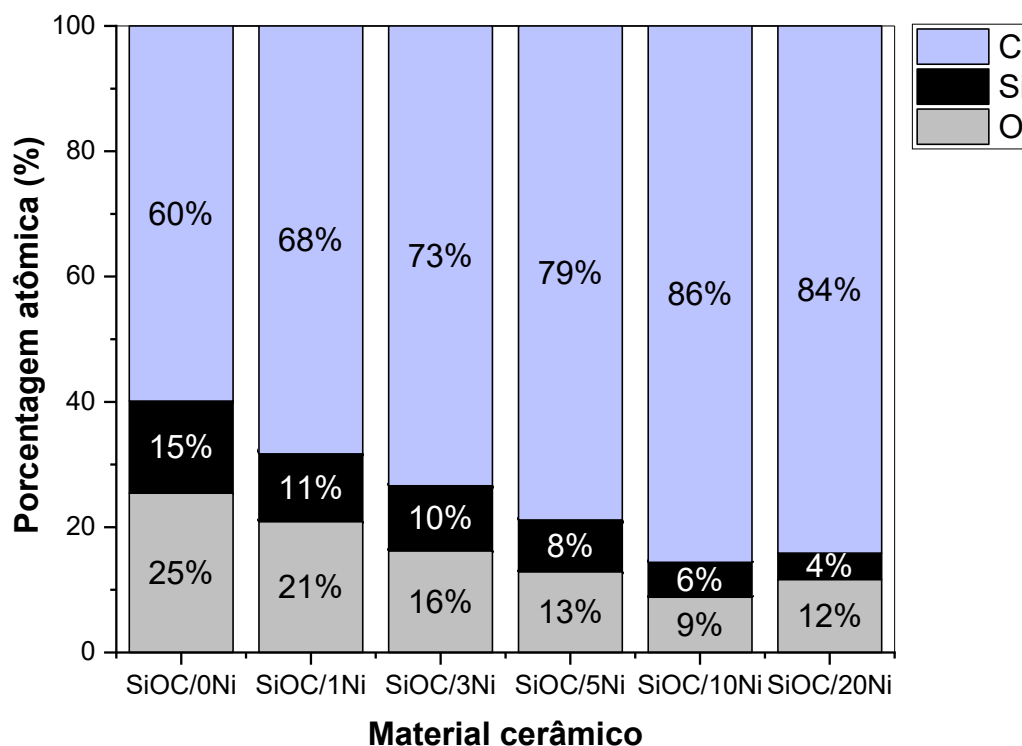


**Fonte:** Mecanismos propostos por Shi *et al.*, 2020 e Anwar, *et al.*, 2021

As diferentes intensidades atômicas relativas ao carbono, silício e oxigênio obtidos nos espectros da Figura 27 foram esquematizadas de forma mais ilustrativa na Figura 29, que descreve a composição atômica relativa das cerâmicas estudadas. Cabe ressaltar, que como o pico de Ni2p não se distinguiu

da linha de base o mesmo não foi considerado nos cálculos de porcentagens atômicas relativas.

**Figura 29** – Porcentagens atômicas relativas ao silício, oxigênio e carbono, embasados nos espectros de XPS, referente as cerâmicas ternárias de SiOC modificadas com diferentes proporções de níquel, no caso, a porcentagem de níquel não foi considerada devido ao recobrimento dos átomos por estruturas baseadas em carbono ou silício que impossibilitou a determinação percentual de Ni.



**Fonte:** O próprio autor.

A Figura 29 indica que o aumento da massa de níquel fez com que as porcentagens de oxigênio e silício diminuíssem, na qual foi maior para a cerâmica SiOC/0Ni, seguida de diminuições percentuais até o sistema SiOC/10Ni e com ligeiro aumento para SiOC/20Ni. Com relação aos átomos de carbono foi notado um aumento até o material de SiOC/10Ni seguido da diminuição para o sistema SiOC/20Ni.

De acordo com Leonel G. J *et al.*, 2023, a diminuição percentual dos átomos de oxigênio indica que as reações de segregação de fases ocorreram de forma mais pronunciada. No presente trabalho, notou-se que a presença do níquel favoreceu a diminuição na porcentagem de átomos de oxigênio ao modo de favorecer o processo de segregação de fases e, conseqüentemente, acentuando a formação das fases de carbono, crescimento da fase  $\beta$ -SiC (Tabela 6, página 84) e formação de sílica amorfa.

Anteriormente, as reações de segregação de fases foram evidenciadas nos difratogramas de raios X (Figura 20, página 81), as quais revelaram a presença de  $C_{\text{grafite}}$  para todos os materiais com níquel. Além disso, foi observado o aumento das intensidades dos picos referentes à fase  $\beta$ -SiC, a qual apresentou aumento linear no tamanho médio de cristalito com o aumento da quantidade de níquel.

Uma possível explicação para o decréscimo de átomos de silício pode estar associada à formação da fase siliceto de níquel. Como o níquel atua no processo de grafitação (Equação 9, página 87), parte do carbono grafitado e/ou uma fina camada de  $\beta$ -SiC devem ter recoberto a fase de  $Ni_2Si$  reduzindo a intensidade dos sinais de Si2s e Si2p da Figura 28 (SHI *et al.*, 2020; YANG e LU, 2021).

O acréscimo na porcentagem atômica de carbono ocorreu devido a dois fatores: a maior quantidade de níquel e a atmosfera estática de argônio. O ambiente estático de argônio foi essencial para promover a retenção de estruturas carbonáceas, tornando-o mais redutor durante o tratamento térmico. Associada a esta condição, a alta porcentagem de níquel favoreceu a formação da fase carbono, oriunda da reação entre níquel e siliceto de níquel (Equação 9, página 87) (YANG e LU, 2021; ZHAO e GUO 2022).

A fase de carbono foi estudada por meio da técnica de XPS de forma mais detalhada, a fim de estimar a porcentagem de ligações carbono—oxigênio (C—O), carbono  $sp^3$  ( $C_{sp^3}$ ), carbono  $sp^2$  ( $C_{sp^2}$ ) e carbono-silício (C—Si). As deconvoluções dos picos espectrais encontram-se no Apêndice F.

A Tabela 9 contém os valores percentuais referentes às ligações C—O,  $C_{sp^3}$ ,  $C_{sp^2}$  e C—Si que foram originadas da porcentagem atômica de carbono (C total) das cerâmicas de oxicarbeto de silício na ausência e presença de 1, 3,

5, 10 e 20% em massa de níquel.

**Tabela 9** – Porcentagem das ligações C—O, C—Si, Csp<sup>3</sup> e Csp<sup>2</sup> em relação ao carbono total obtido do sinal C1s no espectro de XPS das cerâmicas SiOC com diferentes quantidade de níquel, obtidas sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C.

Material	Porcentagem de ligações (%)				C total
	C—O	C—Si	Csp <sup>3</sup>	Csp <sup>2</sup>	
SiOC/0Ni	8,0	5,0	15,1	31,9	60,0
SiOC/1Ni	9,0	5,9	14,2	39,2	68,3
SiOC/3Ni	10,2	3,8	13,0	46,4	73,4
SiOC/5Ni	15,2	3,3	10,2	50,1	78,8
SiOC/10Ni	15,8	2,4	10,1	57,3	85,6
SiOC/20Ni	19,4	2,1	10,7	51,9	84,1

As porcentagens de ligações C—O para cada cerâmica indicaram que a presença de níquel favoreceu a formação de ligações carbono-oxigênio. A literatura reporta que a presença de metal em polissiloxanos induz a formação de C—O na superfície da fase condutora de carbono, pois o processo segregação de fases se acentua e o carbono presente na matriz reage com a porção amorfa da sílica dando origem às ligações carbono-oxigênio (E SILVA *et al.*, 2019; ZHANG *et al* 2022).

Outra explicação para a contribuição percentual mais expressiva de C—O nas cerâmicas com maiores quantidades de níquel pode estar relacionada com o sal seco utilizado na síntese. O vapor d'água se acentua nos sistemas com níquel durante o processo de degradação do NiCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O seco, que ocorre em torno de 750 °C, temperatura na qual se inicia a deposição da fase carbono na superfície do material. A combinação de água gasosa com a fase carbono, origina moléculas de CO tanto na forma gasosa, quanto na superfície da fase carbono. A reação da água e fase carbono foi esquematizada na Equação 15 (LU e LI, 2016).



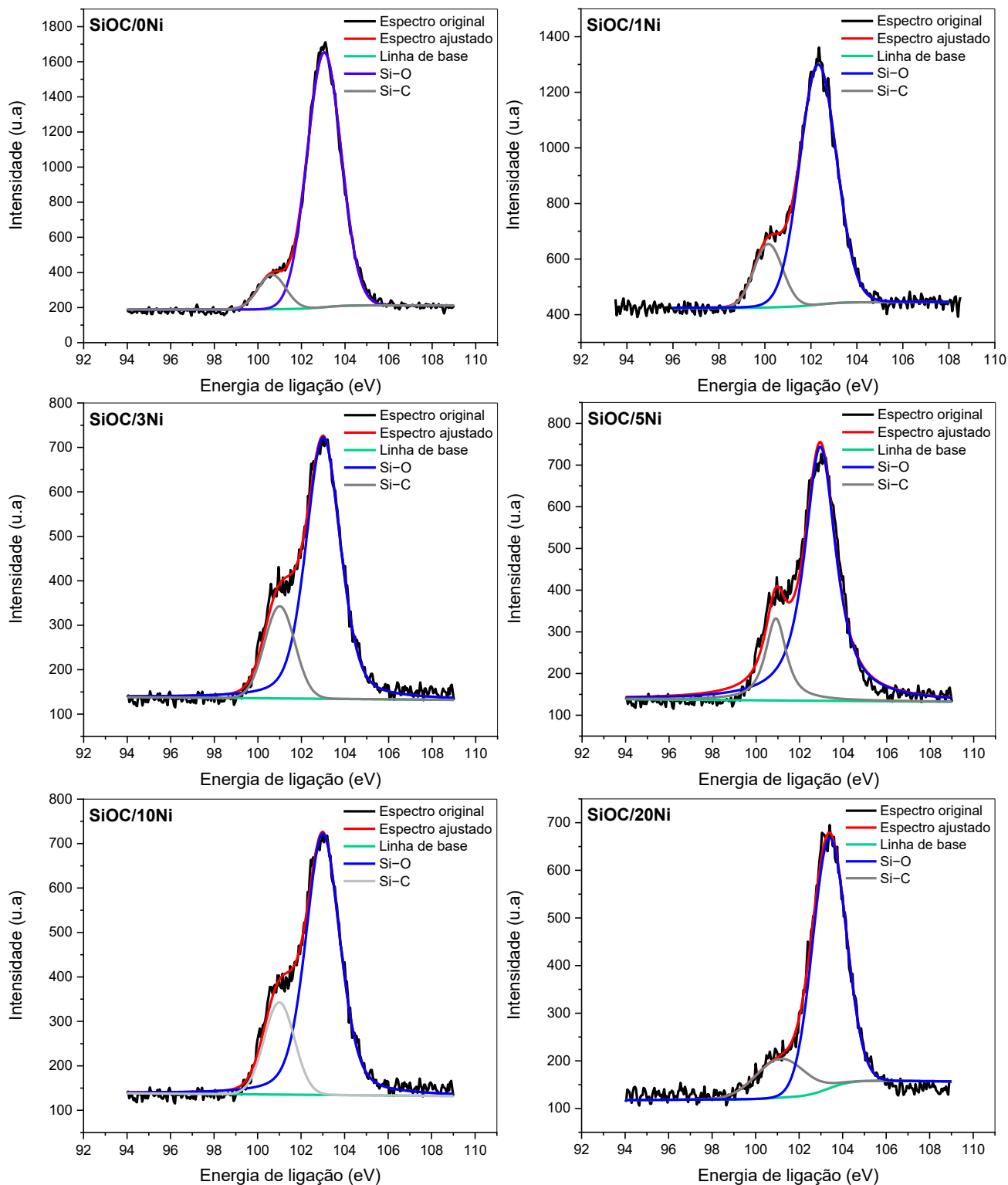
Os percentuais de ligações C—Si descreveram a mesma tendência observada por difratometria de raios X, com maior percentual de ligações Si—C para o material SiOC/1Ni, indicando que a baixa quantidade de níquel favoreceu a formação da fase  $\beta$ -SiC frente à cerâmica sem níquel. Os sistemas contendo 3, 5, 10 e 20, os quais exibiram maior dinamismo reacional, manifestaram decréscimo linear à medida que se aumentou a quantidade de níquel.

As quantidades de  $Csp^3$  nas cerâmicas confirmaram o enquadramento no Estágio 2 de Ferrari-Robertson (com 0 a 20% de  $Csp^3$ ), de forma que as quantidades de 0, 1 e 3 de níquel manifestaram as porcentagens de 15, 14 e 13% e os materiais com 5, 10 e 20 limitaram a porcentagem de  $Csp^3$  entre 10 e 11% expressando que o níquel induziu a formação de mais fases de carbono  $sp^2$ .

A proporção de  $Csp^2$  evidenciou que a cerâmica SiOC/0Ni, apesar de não apresentar picos de difração referentes ao  $C_{grafite}$  no XRD, revelou a presença de 31% de ligações  $Csp^2$ , confirmando que as PDC's exibem carbono grafite em sua composição. Os valores percentuais de  $Csp^2$  foram coerentes com os dados de XRD (Figura 22, página 87), sendo observada a mesma tendência composicional para a fase  $C_{grafite}$ , a qual acompanhou a tendência percentual observada e associada ao acréscimo da proporção de grafite proveniente das ligações  $Csp^2$ , até a cerâmica SiOC/10Ni.

A técnica XPS também foi usada para investigar as ligações entre silício e átomos de carbono e de oxigênio, com intuito de confirmar alguns comportamentos observados anteriormente. Para isto foram feitas deconvoluções dos sinais referentes ao Si2p, como ilustrado na Figura 30. A banda observada em 102,9 eV corresponde às ligações silício—oxigênio (Si—O) presentes em sítios tetraédricos  $SiO_4$ , enquanto em 100,8 eV é atribuída às ligações silício—carbono (Si—C) de sítios  $SiC_4$ . As porcentagens destas ligações estão apresentadas na Tabela 10, considerando a porcentagem total de átomos de silício presentes nos espectros da Figura 30.

**Figura 30** – Espectros de XPS relativo ao sinal do Si2p deconvoluído, representando as ligações silício-oxigênio e silício-carbono com energia de ligação em 102,9 eV e 100,8 eV, respectivamente, dos materiais SiOC com diferentes proporções de níquel obtidos sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C.



Fonte: O próprio autor.

**Tabela 10** – Porcentagens correspondentes às ligações Si—O e Si—C, típicas de sítios tetraédricos SiO<sub>4</sub> e SiC<sub>4</sub>, em relação ao silício total obtido no sinal de Si2p nos espectros de XPS das cerâmicas de SiOC com diferentes quantidades de níquel.

Material	Porcentagem de ligações (%)		
	Si—O	Si—C	Si total
SiOC/0Ni	13,9	2,1	15,0
SiOC/1Ni	9,1	1,9	11,0
SiOC/3Ni	8,2	1,8	10
SiOC/5Ni	6,5	1,5	8
SiOC/10Ni	4,9	1,1	6
SiOC/20Ni	3,3	0,7	4

A redução percentual observada para a ligação silício—oxigênio, conforme a Tabela 10, indica que o processo de segregação de fases (Equação 1, página 15) nas cerâmicas de SiOC se acentuou com a presença de níquel (ZHAO *et al.*,2022). Esse aspecto foi observado previamente nos valores de tamanho médio de cristalitos da fase  $\beta$ -SiC.

A combinação do elevado número de ligações C—O, conforme relatado na Tabela 9, e a presença de níquel nos sistemas de tratamento térmico permitiu o consumo de estruturas de silício—oxigênio e a formação da fase  $\beta$ -SiC, como indicado nas Equações 1 a 4 e 10 (páginas 15 e 88), que foi consumida por meio da dinâmica reacional com a Equação 9.

As ligações Si—C presentes em sítios SiC<sub>4</sub> apresentaram percentagens baixas, com pequenas variações ao analisar o sinal do orbital do Si2p, sugerindo que as estruturas silício-carbono estavam dispersas na superfície da amostra o que sustenta o comportamento observado no mecanismo proposto por SHI *et al.*,2020, em relação ao revestimento do siliceto de níquel por carbono grafite e também por uma possível fina camada de estruturas de  $\beta$ -SiC.

#### 5.4.5 Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica dos materiais sintetizados em laboratório é uma informação/estudo importante, revelando-se como plano de ação para suprir a demanda do segmento de aparelhos eletrônicos, o qual está sendo assolado pela escassez de materiais condutores e semicondutores. Nesta seção, a resistividade elétrica será correlacionada com as características composicionais das cerâmicas com e sem níquel.

A resistividade é a capacidade do material se opor ao fluxo de corrente elétrica, logo, valores baixos de resistividade elétrica expressam que o material permite a passagem das cargas elétricas.

O valor de resistividade do  $\text{Ni}_2\text{Si}$  equivale a  $24 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ , a do grafite está compreendida entre 1 e  $10^{-5} \Omega\text{cm}$  (ANWAR *et al* 2021; MARTÍNEZ-CRESPIERA, 2011). As fases semicondutoras como  $\beta$ -SiC e carbono amorfo revelam resistividades de  $1 \times 10^{-2}$  a  $10^4 \Omega\text{cm}$  e os materiais cerâmicos de SiOC apresentam valores de  $1 \times 10^2$  a  $10^6 \Omega\text{cm}$  (CORDELAIR e GREIL, 2000).

De acordo com Mazzo, 2021 os materiais cerâmicos de SiOC, os quais foram incorporados 10% em massa de diferentes tipos de grafite, manifestaram 3 a  $0,4 \Omega\text{cm}$  de resistividade elétrica.

O estudo de Anwar *et al.*, 2021 baseou-se na sinterização a  $1400^\circ\text{C}$  de  $\alpha$ -SiC com diferentes proporções de níquel metálico, cujos valores das resistividades foram de  $7,23 \times 10^8$ ,  $1,4 \times 10^5$ , 100, 13, 3 e  $2 \Omega\text{cm}$  para as cerâmicas com 0, 5, 10, 15, 20 e 25% em massa de  $\text{Ni}^0$ .

Os espectros de impedância eletroquímica, os quais foram extraídos os valores de resistividade ôhmica ( $R$ ) de cada cerâmica de SiOC com diferentes quantidades de níquel estão dispostos no Apêndice G. A Tabela 11 expõe os valores de resistividade elétrica obtidos para todas as cerâmicas SiOC, sendo estes calculados por meio da Segunda lei de ohm representada na Equação 16.

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (16)$$

Sendo  $l$  a altura da pastilha de formato cilíndrico de 0,23 cm,  $A$  a área da seção transversal representada por  $\pi$  vezes  $0,366 \text{ cm}^2$ ,  $R$  a resistividade ôhmica do devido material cerâmico e  $\rho$  corresponde à resistividade elétrica ( $\Omega\text{cm}$ ).

**Tabela 11** – Valores de resistividade elétrica dos materiais cerâmicos de SiOC com 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de níquel obtidos a 1400 °C em atmosfera estática de argônio.

<b>Material cerâmico</b>	<b>Resistividade elétrica (<math>\Omega \times \text{cm}</math>)</b>
SiOC/0Ni	154 $\pm$ 1,63
SiOC/1Ni	8,30 $\pm$ 0,02
SiOC/3Ni	5,20 $\pm$ 0,01
SiOC/5Ni	0,44 $\pm$ 0,00
SiOC/10Ni	1,37 $\pm$ 0,01
SiOC/20Ni	1,40 $\pm$ 0,03

A cerâmica SiOC/0Ni descreveu valor de resistividade igual a 154  $\Omega \times \text{cm}$ , a qual foi a mais alta resistividade obtida, devido ao fato de que há juntamente com o carbono organizado e carbeto de silício dispersos uma porção considerável de fase amorfa (Figura 22, página 87), a qual dificulta o fluxo de corrente elétrica (CORDELAIR e GREIL, 2000).

Os valores de resistividade para os sistemas SiOC/1Ni e SiOC/3Ni diminuíram pronunciadamente para 8,30 e 5,20  $\Omega \times \text{cm}$ , respectivamente. A menor oposição destes materiais frente ao fluxo de corrente elétrica está associada à composição (Figura 22, página 87), a qual a presença das fases condutoras  $C_{\text{grafite}}$  e  $\text{Ni}_2\text{Si}$  contribuíram para estes resultados. SiOC/3Ni apresentou menor resistividade que SiOC/1Ni devido à maior proporção das fases  $\text{Ni}_2\text{Si}$  e carbono grafite, associada à maior conexão interplanar das folhas de grafeno ( $L_{\text{eq}}$ ) (Tabela 8, página 96).

O material SiOC/5Ni foi o que exibiu menor valor de resistividade elétrica. Esse resultado está associado ao aumento das proporções das fases condutoras, alta porcentagem de carbono  $\text{sp}^2$ , contando com nanodomínios de  $C_{\text{grafite}}$  com baixa microdeformação, ótima qualidade ( $\Delta W_{2D}^{-1}$ ) e alta conexão das folhas de grafeno interplanares (Tabela 6, 8 e Figura 26, páginas 84, 96 e 99).

Os sistemas SiOC/10Ni ( $\rho = 1,37 \Omega \times \text{cm}$ ) e SiOC/20Ni ( $\rho = 1,40 \Omega \times \text{cm}$ ), apesar de serem constituídos por maiores porcentagens em massas de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  e considerável presença de  $C_{\text{grafite}}$  (Figura 22), tiveram um ligeiro aumento na

resistividade ao se comparar com SiOC/5Ni. O acréscimo da resistividade para SiOC/10Ni e SiOC/20Ni pode ser justificada pela associação de duas hipóteses.

A primeira se baseia na análise da fase  $C_{\text{grafite}}$ , cujo estudo de espectroscopia Raman prescreveu que o valor de  $L_{\text{eq}}$  influenciou a capacidade de os materiais conduzirem eletricidade. Os materiais com 10 e 20% de Ni revelaram  $L_{\text{eq}}$  de 6,32 e 4,46 nm, respectivamente, contatando com altas porcentagens da fase condutora de  $Ni_2Si$  e tais fatores proporcionaram resistividades similares.

A segunda hipótese se relaciona com o comportamento semi-empírico, reportado por Anwar *et al.*, 2021. Adições de 20 e 25% em massa de níquel em carbetos de silício resultaram nos menores valores de resistividades, 3 e 2  $\Omega \times \text{cm}$ . Neste trabalho, a condição de atmosfera estática, tratamento térmico de 1400 °C e partir de polissiloxanos configuraram que as quantias de 5, 10 e 20% foram suficientes para alcançar menores valores de resistividade.

Os dados de resistividade trazem perspectivas otimistas à crise de condutores/semicondutores, visto que a resistividade mais baixa foi alcançada pela cerâmica SiOC/5Ni, o que em uma escala industrial, utilizaria menos níquel do que os materiais reportados por Anwar *et al.*, 2021. A utilização de menor quantidade deste metal de transição é vantajosa tanto para o setor ambiental quanto no âmbito econômico, reduzindo custos e impactos ao meio-ambiente.

#### 5.4.6 Fiossorção de $N_2$ a 77k

A classe de cerâmicas de oxicarbeto de silício com a presença de fonte de carbono, como polietileno, e sal de metal de transição (SiOC/M) usualmente gera matrizes cerâmicas com área superficial específica (AS) de 210 a 450  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (PEREIRA *et al.*, 2016; YU, Zhaoju *et al.*, 2017; SCHUMACHER, D; WILHELM, M; REZWAN, K., 2020).

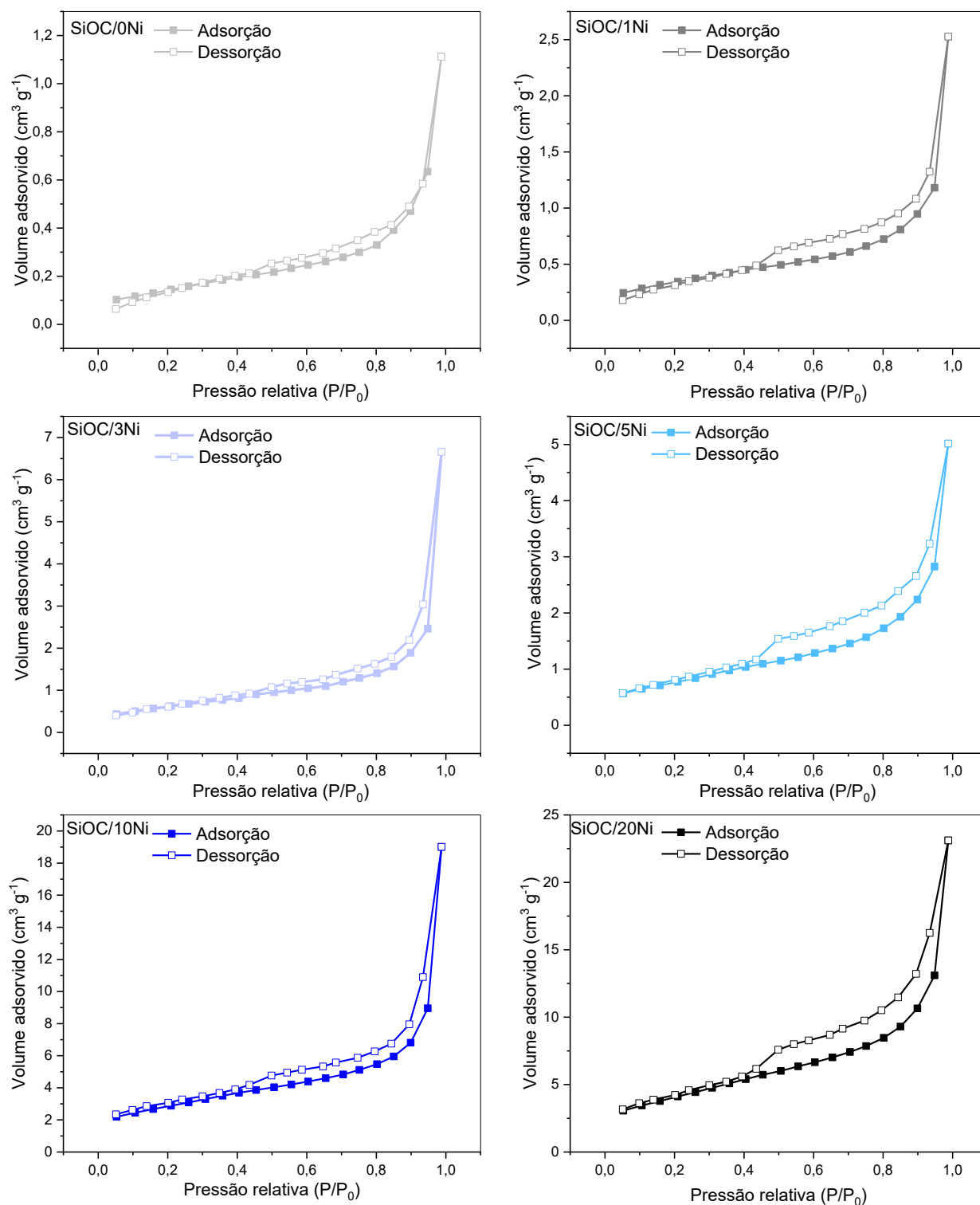
Os elevados valores de AS foram associados à porosidade interpartícula, a qual se origina a partir de processos de degradação de grupos laterais de moléculas que não se reticularam e de unidades poliméricas de baixa massa molar, que se volatilizaram durante o processo de conversão do precursor em cerâmica (PEREIRA *et al.*, 2016; STABLER *et al.*, 2018). Os estudos das cerâmicas de SiOC com metais de transição sinalizam que a atmosfera contínua

de argônio desempenha um papel fundamental nas características texturais finais, não permitindo a deposição de voláteis na superfície do material, uma vez que estas são arrastadas continuamente para fora do sistema pirolítico (PEREIRA *et al.*, 2016; YU, Zhaoju *et al.*, 2017; SCHUMACHER, D; WILHELM, M; REZWAN, K., 2020).

Por outro lado, a condição de atmosfera estática de argônio empregada nesse trabalho implica que as estruturas carbonáceas e baseadas em silício permaneçam no sistema pirolítico, resultando em mudanças nas propriedades texturais quando comparadas à condição anterior.

A Figura 31 exibe as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as cerâmicas de SiOC com diferentes quantidades de níquel.

**Figura 31** – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das cerâmicas ternárias de SiOC com diferentes quantidades de níquel, obtidas a 1400 °C sob atmosfera estática de argônio.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 31 revelou que o primeiro ponto de dessorção foi próximo ao penúltimo de adsorção evidenciando que as cerâmicas de SiOC/XNi apresentaram poucos sítios de adsorção decorrente de uma microestrutura densa e homoganeamente dispersa, a qual foi possivelmente originada pela alta densificação da matriz. Durante o processo de sinterização ocorre a diminuição de unidades porosas por conta do preenchimento de cavidades interpartículas decorrente do fenômeno de condensação de voláteis baseados em carbono e silício na superfície das cerâmicas (PEREIRA *et al.*,2016; MAZO, M; CABALLERO, A; RUBIO, J., 2023).

De acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*,2015), conclui-se que todos os materiais cerâmicos revelaram o mesmo perfil de isoterma, classificando-se como Tipo III e com histerese do tipo H3.

A isoterma Tipo III prescreve que as cerâmicas manifestaram microestrutura densa associada a materiais não porosos ou com macroporosidade, dando indícios de que a baixa porosidade foi decorrente do preenchimento de espaços entre as nanoestruturas do sistema policristalino (HAN *et al.*,2019; SCHUMACHER *et al.*,2020).

A classificação como histerese do tipo H3 pode ser justificada por conta da adsorção e dessorção manifestarem volumes adsorvidos altos a partir de  $P/P_0 > 0,9$ . Este comportamento é característico de processos de nanofundição decorrentes do aparecimento de fases líquidas durante a obtenção da cerâmica, atribuídas ao  $\beta$ -SiC e siliceto de níquel (LI *et al.*,2018).

A presença do *loop* de histerese entre 0,4 e 0,5 no eixo de  $P/P_0$  indica que as cerâmicas SiOC sem e com níquel possuem uma certa mesoporosidade associada (diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm) com uma pequena parcela de microporos (diâmetros inferiores a 2 nm) (SING *et al.*,1985; SEGATELLI *et al.*,2021; MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021).

A manifestação da mesoporosidade possivelmente está relacionada ao efeito composicional, em que a presença de fases carbono grafite e de  $Ni_2Si$  contribuíram para a fração mesoporosa (CHOWDHURY *et al.*,2021; ZHANG *et al.*,2018). Por outro lado, há a possibilidade de haver uma microporosidade associada, a qual foi advinda da liberação de gás seguida do preenchimento parcial de voláteis (PEREIRA *et al.*,2016; DE ALMEIDA SILVA *et al.*,2020). No caso do presente estudo, a fração de microporosidade está associada com a

liberação de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e moléculas orgânicas, acompanhada do preenchimento de mesoporos por substâncias carbonáceas e à base de silício.

A Tabela 12 contém informações acerca da área superficial específica (AS) dos materiais cerâmicos de  $\text{SiOC}/x\text{Ni}$ , bem como valores de volume médio de poros (VMP) e diâmetro médio de poros (DMP).

**Tabela 12** – Valores de área superficial específica (AS), volume médio de poros (VMP) e diâmetro médio de poros (DMP) das cerâmicas ternárias de oxycarbeto de silício modificadas com diferentes quantidades de níquel e obtidas a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera estática de argônio.

<b>Cerâmica</b>	<b>Área superficial específica (<math>\text{m}^2\text{ g}^{-1}</math>)</b>	<b>Volume médio de poros (<math>10^{-3}\text{cm}^3\text{ g}^{-1}</math>)</b>	<b>Diâmetro médio de poros (nm)</b>
SiOC/0Ni	2	18	3,76
SiOC/1Ni	4	42	3,75
SiOC/3Ni	8	114	3,74
SiOC/5Ni	12	186	3,76
SiOC/10Ni	36	312	3,78
SiOC/20Ni	59	379	3,74

As cerâmicas  $\text{SiOC}/x\text{Ni}$  obtidas em atmosfera estática de argônio revelaram áreas superficiais específicas baixas ao se comparar com cerâmicas similares submetidas à atmosfera contínua de argônio. Os baixos valores de área superficial específica corroboram com a hipótese de que a condição estática de atmosfera de argônio saturou o meio com espécies carbonáceas e baseadas em silício, as quais se condensaram na superfície dos materiais durante o tratamento térmico.

As cerâmicas  $\text{SiOC}/0\text{Ni}$ ,  $\text{SiOC}/1\text{Ni}$  e  $\text{SiOC}/3\text{Ni}$  manifestaram áreas superficiais baixas, indicando a presença da microestrutura densa, a qual foi proveniente do preenchimento dos poros por conta da deposição de carbono livre que foi subseguida da formação de  $\text{C}_{\text{grafite}}$ , para as cerâmicas com níquel. (MAZO; CABALLERO e RUBIO., 2021; DE ALMEIDA SILVA *et al.*, 2020).

As cerâmicas SiOC/5Ni, SiOC/10Ni e SiOC/20Ni exibiram acréscimo de AS, indicando que se acentuou a formação de poros interpartículas, cuja origem foi a liberação de grandes quantidades de gás, que no caso, provenientes do cloro a partir da degradação do  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  somada à liberação de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  (PEREIRA *et al.*, 2016).

Outro fator que contribuiu para o aumento da AS em SiOC/5Ni, SiOC/10Ni e SiOC/20Ni foi o efeito da fase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  na matriz cerâmica, que apresenta massa específica igual a  $7,30 \text{ g cm}^{-3}$ , superior ao cloreto de níquel,  $3,55 \text{ g cm}^{-3}$ , promovendo a formação de poros por diferença de densidade (PEREIRA *et al.*, 2016; LIAO *et al.*, 2022).

Com relação aos resultados referentes ao volume médio de poros (VMP) e diâmetro médio de poros (DMP), dispostos na Tabela 12, foi constatado que o VMP expressou uma relação diretamente proporcional entre quantidade de níquel nos sistemas, enquanto os valores de diâmetro médio de poros se mantiveram praticamente iguais (3,7 ou 3,8 nm).

De acordo com Pereira *et al.*, 2016, a presença de um metal da primeira série de transição dos Grupos 8 ao 10 em sistemas obtidos em atmosfera contínua de argônio tende a aumentar o DMP e maiores quantidades de metal proporcionaram maiores valores de VMP.

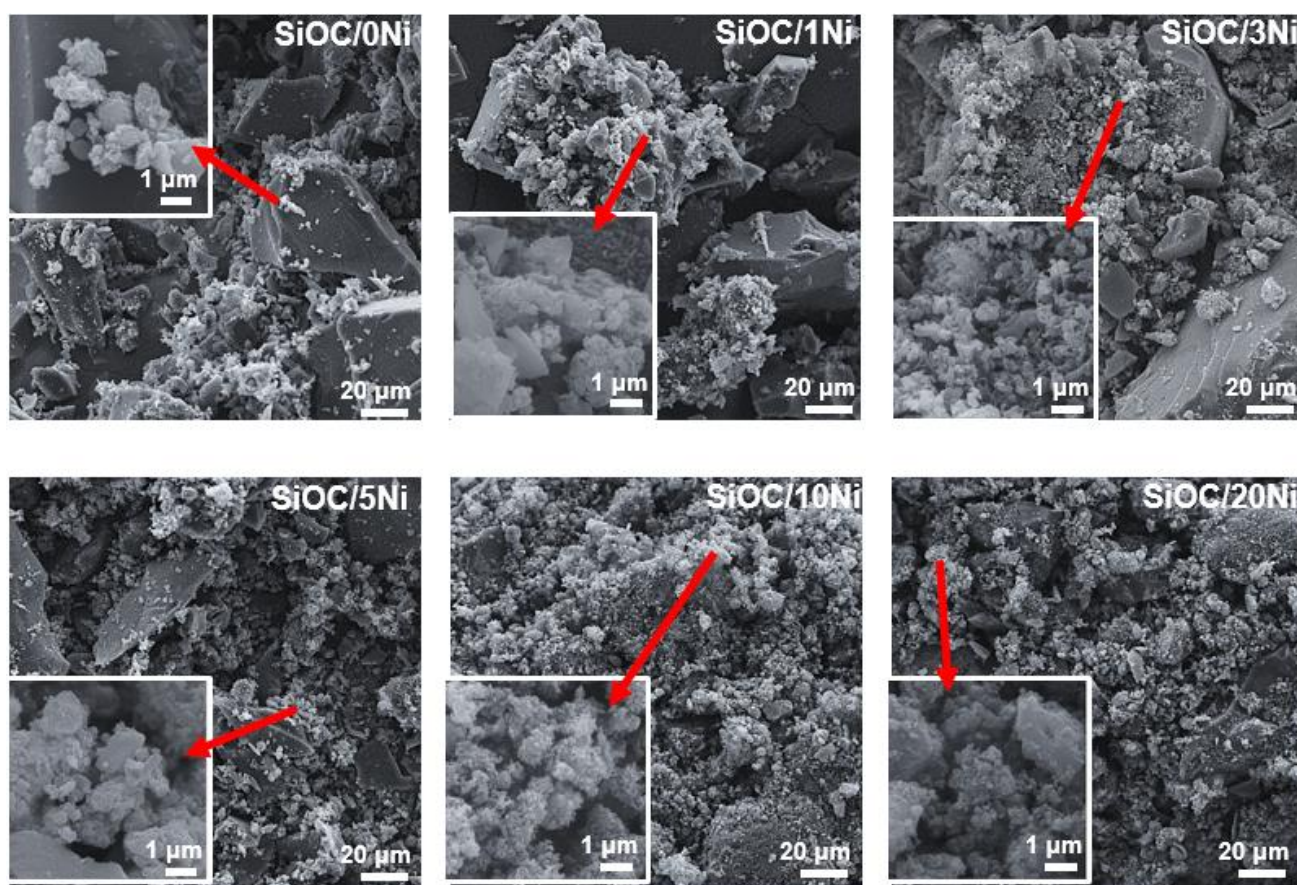
Os valores de DMP obtidos no presente trabalho indicaram que a atmosfera estática de argônio foi preponderante na delineação dos diâmetros médios de poros, ao modo que a deposição/condensação de voláteis carbonáceos e baseados em silício na superfície das cerâmicas configuraram diâmetros similares independentemente da quantidade de níquel nos materiais.

O acréscimo dos valores de VMP, diretamente proporcional à quantidade de níquel, sem que houvesse a alteração do DMP sugere duas explicações. A primeira hipótese se refere à consequência do ataque ácido a quente do gás cloro, sendo que a maior proporção de  $\text{NiCl}_2$  no precursor ocasionou poros de mesmo diâmetro e mais profundos (NGUYEN e PHAM, 2011). A segunda se dirige à formação de fases mais densas, como o siliceto de níquel, que por efeito de massa específica tende a se deslocar a favor da gravidade formando cavidades com maiores profundidades nas cerâmicas contendo níquel (PEREIRA *et al.*, 2016).

#### 5.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas de SiOC com diferentes proporções de níquel, na forma de pó, estão apresentadas na Figura 32.

**Figura 32** – Imagens SEM dos materiais cerâmicos, em pó, de SiOC com diferentes composições em massa de níquel obtidos sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C.

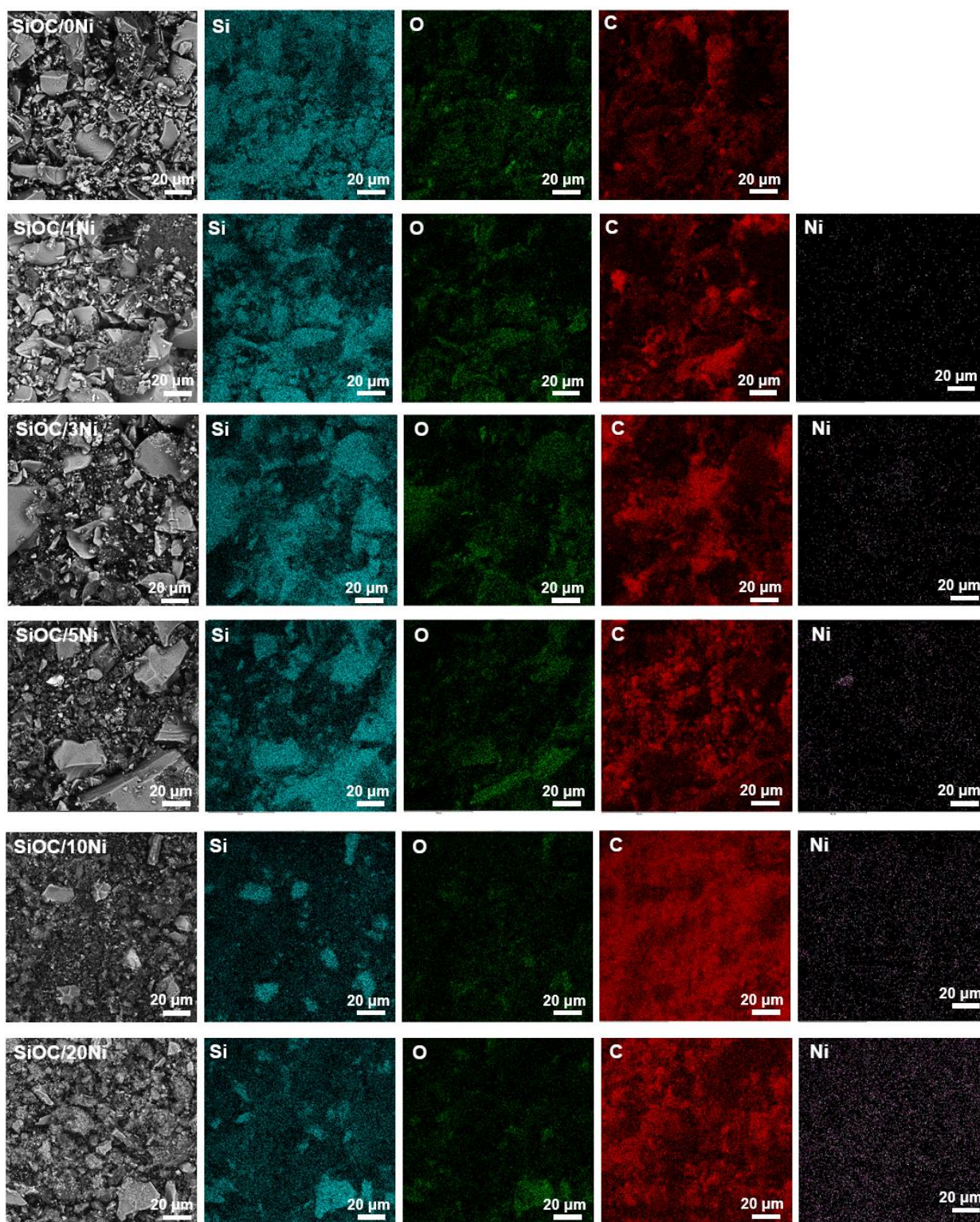


**Fonte:** O próprio autor.

As amostras analisadas na escala de 20 µm descreveram partículas de tamanhos polidispersos com formatos irregulares. Aparentemente, as imagens ampliadas das cerâmicas SiOC/10Ni e SiOC/20Ni revelaram tamanhos de partículas menores e finamente mais dispersas frente às outras cerâmicas.

A Figura 33 retrata as imagens de SEM com elétrons retroespalhados e o mapeamento elementar dos átomos de silício, oxigênio, carbono e níquel.

**Figura 33** – Imagens SEM (elétrons retroespalhados) e mapeamento dos elementos Si, O, C e Ni dos materiais cerâmicos SiOC em pó com diferentes quantidades de níquel.



Fonte: O próprio autor.

As imagens de EDS possibilitaram a visualização de tendências reportadas anteriormente na caracterização por XRD e XPS.

A distribuição dos átomos de silício se apresentou menos dispersa ao aumentar a quantidade de níquel, o que confirma que o níquel diminuiu a uniformidade da distribuição de partículas baseada em silício da amostra por conta da reação de segregação de fases (Equações 2 a 4, página 15) e o processo de grafitização (Equação 9, página 87).

Outra confirmação do processo de segregação de fases acentuado pela presença de níquel, foi com relação à distribuição dos átomos de oxigênio no qual diminuiu com o aumento da quantidade de metal (LEONEL *et al.*, 2023).

Os materiais revelaram alta concentração de carbono, até mesmo na ausência de níquel, conforme apresentado nos espectros de EDS dos Apêndices H e I e Figura 29. Este resultado reforça que a atmosfera estática de argônio propiciou a retenção dos voláteis baseados em carbono que compunham a matriz do precursor. A tendência observada foi o aumento de átomos de carbono que ocorreu até a cerâmica SiOC/10Ni, seguida da diminuição para o sistema SiOC/20Ni.

Com relação aos átomos de níquel verificou-se a dispersão uniforme deste metal nas cerâmicas. Na Figura 33 foi possível visualizar uma maior quantidade nos materiais com 10 e 20% de Ni.

#### 5.4.8 Ângulo de contato

Os experimentos de ângulo de contato foram realizados no intuito de verificar a hidrofobicidade das cerâmicas em comparação ao eletrodo comercial de carbono vítreo. A Figura 34 apresenta as fotografias dos eletrodos nos tempos de 5, 10 e 15 minutos e a indicação do ângulo corresponde à medida do ângulo interno da gota de água.

**Figura 34** – Ângulo de contato do eletrodo de carbono vítreo e eletrodos de pasta dos materiais cerâmicos de oxycarbeto de silício com diferentes quantidades de níquel (SiOC/XNi) durante os períodos de tempos de 5, 10 e 15 minutos.



Fonte: O autor.

Os períodos de tempo analisados expressam, de forma geral, que a partir de 10 minutos os materiais denotam um comportamento sem alterações de angulações da gota.

Ambos os eletrodos, sem níquel e de carbono vítreo, revelaram molhabilidades similares com caráter hidrofílico. A hidroflicidade de SiOC/0Ni foi

resultante da maior quantidade de ligações silício oxigênio, conforme verificado nos espectros de XPS e tais ligações estão presentes na porção amorfa assim, como observado no refinamento de Rietveld.

As adições superiores a 1% em massa de níquel foram suficientes para conferir aos eletrodos de pasta o caráter hidrofóbico, devido ao aparecimento da fase de carbono grafite, acréscimo no percentual de ligações entre  $C_{sp^2}$ , sendo próximos ou superiores a 40% e redução das porcentagens de ligações de Si—O com valores próximos ou abaixo de 9%.

Analisando os eletrodos SiOC/1Ni e SiOC/3Ni notou-se que estes exibiram percentuais de ligações silício e oxigênio próximos e ainda contavam com mais de 60% de porção amorfa, o que sugere o comportamento moderadamente hidrofóbico destes materiais.

Os materiais com 5, 10 e 20% níquel descreveram ângulos de contato próximos a 120°, exibindo maior hidrofobicidade que, possivelmente, foi originada da presença pronunciada de carbono grafite, menor quantidade da fase amorfa em conjunto com a maior presença relativa de ligações entre carbonos  $sp^3$  e  $sp^2$ .

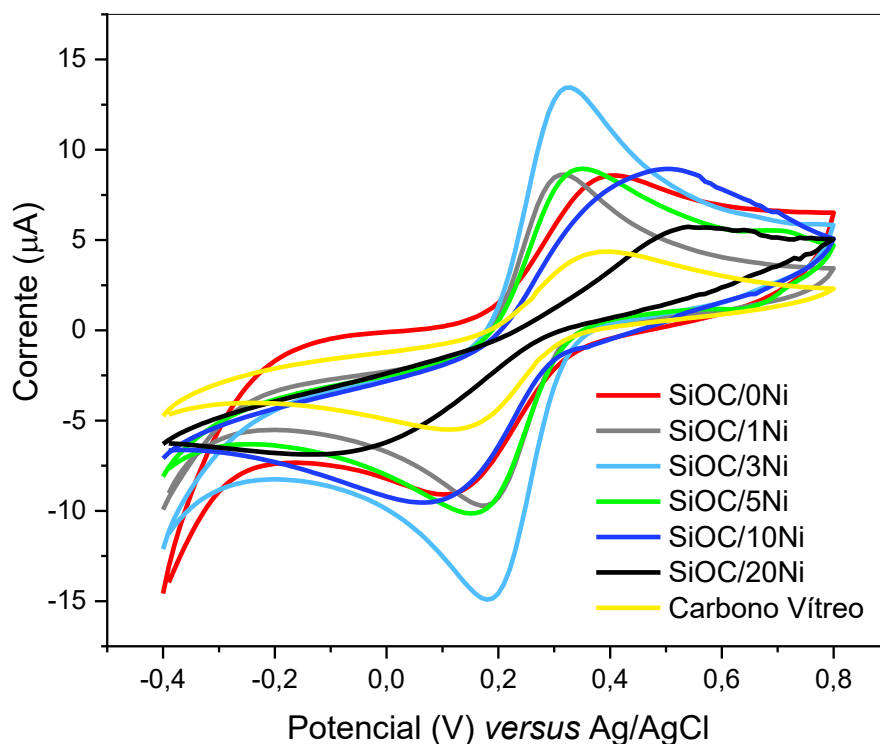
## 5.5 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

### 5.5.1 Área eletroativa

O estudo da resposta dos materiais cerâmicos com a molécula sonda hexacianidoferrato(II) e (III) (par ferri-ferro) é importante, uma vez que este é utilizado para a determinação da área eletroativa (SILVA *et al.*, 2022).

A Figura 35 exhibe os voltamogramas cíclicos dos materiais cerâmicos de SiOC modificados com níquel e carbono vítreo, os quais apresentam a mesma área geométrica. A solução analisada foi de 1 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com pH igual a 5,60, na velocidade de varredura de 50 mVs<sup>-1</sup>.

**Figura 35** – Voltamogramas cíclicos referentes a  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,60$  e velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , nos eletrodos de carbono vítreo e cerâmicas SiOC com diferentes proporções de níquel.



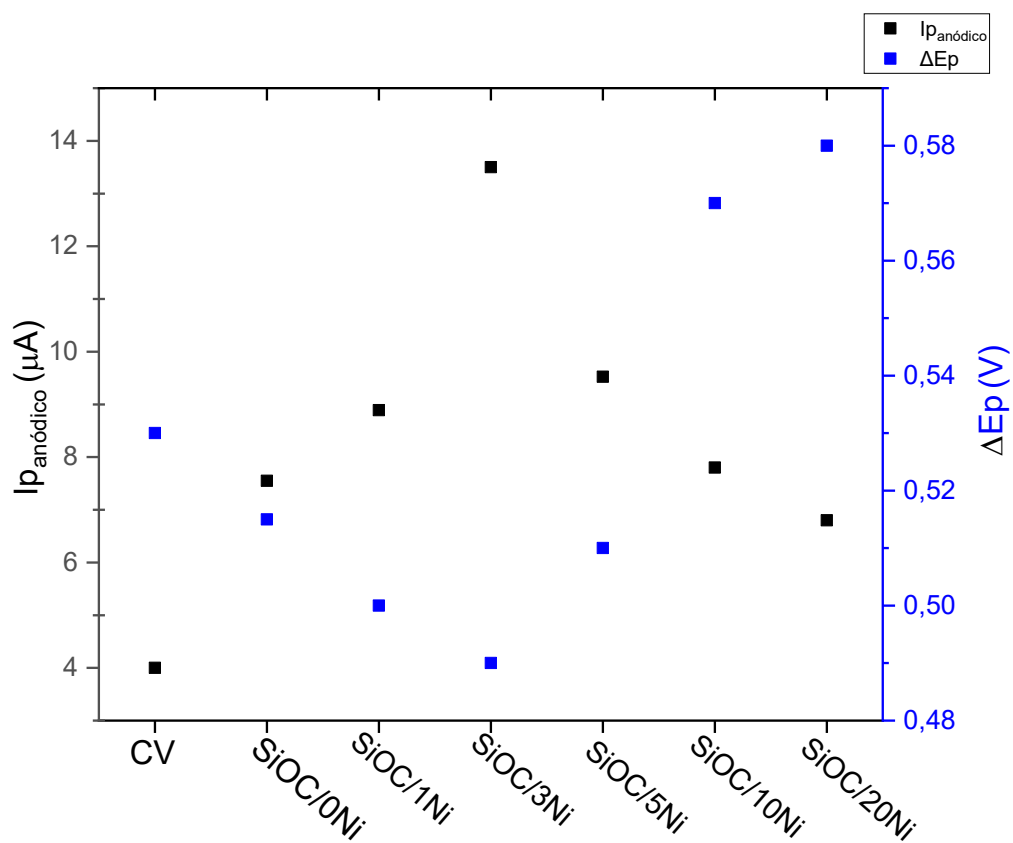
**Fonte:** O autor.

Os processos de oxirredução são comumente avaliados por meio da comparação do formato do voltamograma cíclico e da diferença de potencial entre os picos anódicos e catódicos ( $\Delta E_p$ ) (NOÉMIE ELGRISHI *et al.*, 2018).

De acordo com a Figura 35 todas as cerâmicas desempenharam resposta voltamétrica frente à molécula sonda ferri-ferro, na qual a corrente de pico catódico revelou ser de mesma intensidade que o do pico anódico, pois praticamente todo analito oxidado foi reduzido (NOÉMIE ELGRISHI *et al.*, 2018).

A fim de melhor visualizar o comportamento dos materiais de SiOC com diferentes quantidades de níquel com o par ferri-ferro, foram esquematizados na Figura 36 e Tabela 13 os valores de corrente de pico anódico e  $\Delta E_p$ .

**Figura 36** – Corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e diferença de potencial entre os picos anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) obtidos dos voltamogramas cíclicos para detecção de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,60$ , velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , usando eletrodos de carbono vítreo (CV) e cerâmicas SiOC com diferentes quantidades de níquel.



Fonte: O autor.

**Tabela 13** – Diferença de potencial entre os picos anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) e corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) obtidos dos voltamogramas cíclicos para detecção de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH igual a 5,60 na velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , usando eletrodos de carbono vítreo (CV) e cerâmicas SiOC com diferentes quantidades de níquel.

Eletrodo	$\Delta E_p$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )
Carbono Vítreo	280	4
SiOC	260	7,5
SiOC/1Ni	150	8,9
SiOC/3Ni	140	13,5
SiOC/5Ni	190	9,5
SiOC/10Ni	430	7,8
SiOC/20Ni	450	6,8

As cerâmicas de 0, 1, 3 e 5% Ni exibiram valores de  $\Delta E_p$  de 260, 150, 140 e 190 mV, respectivamente, os quais foram menores que para CV (280 mV). Nesse sentido, os valores  $\Delta E_p$  menores que o eletrodo de CV sugerem que o processo de eletrooxidação foi mais reversível, com transferência eletrônica menos energética na interface eletrodo-solução.

A diferença de potencial entre os picos anódico e catódico aumentou para 430 e 450 mV para os sistemas SiOC/10Ni e SiOC/20Ni, indicando menor reversibilidade do processo de oxirredução em relação ao eletrodo de carbono vítreo.

As correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) das cerâmicas (Figura 35) foram superiores à do carbono vítreo indicando maior detectabilidade do par ferri-ferro, a qual a ordem decrescente de corrente foi para 3, 5, 1, 10, 0 e 20 % Ni. Nesse caso, foi possível observar que os fenômenos de troca de elétrons na superfície dos eletrodos cerâmicos com ou sem níquel ocorreram de forma mais pronunciada em relação ao eletrodo comercial.

Verificado que as cerâmicas têm a capacidade de identificar o par hexacianidoferrato(II) e (III) e considerando que as áreas geométricas dos eletrodos de pasta cerâmica e do carbono vítreo são iguais, foram determinadas

as áreas eletroativas ( $A_e$ ) de todos os eletrodos analisados na Figura 35. Neste estudo, foi utilizada a corrente de pico anódico do par ferri-ferro de concentração de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (SILVA *et al.*,2022).

As velocidades de varredura 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130 e  $150 \text{ mVs}^{-1}$  forneceram diferentes correntes de pico anódico, ao modo de proporcionar o aumento linear da corrente com o aumento da velocidade (SILVA *et al.*,2022). Os gráficos que relacionam  $I_{pA}$  ( $\mu\text{A}$ ) *versus* potencial ( $V$  *versus* Ag/AgCl) com a respectiva reta de  $I_{pA}$  *versus* a raiz quadrada da velocidade ( $v^{1/2}$ ) estão retratados nos Apêndices J e K.

O valor de  $R^2$  das curvas lineares referente aos eletrodos de pastas das cerâmicas ternárias de oxicarbertos com diferentes proporções de níquel ao variar a velocidade de varredura para a solução de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH igual 5,60 foram 0,995, 0,997, 0,993, 0,996, 0,990, 0,995 para os materiais SiOC/0Ni, SiOC/1Ni, SiOC/3Ni, SiOC/5Ni, SiOC/10Ni, SiOC/20Ni, respectivamente e de 0,993 para o eletrodo de carbono vítreo.

O coeficiente angular obtido para cada cerâmica de SiOC com diferentes porcentagens de níquel possibilitou os cálculos das  $A_e$  quando relacionados com a equação de Randles-Sevicik (Equação 17).

$$I_{pa} = 2.69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A_e \cdot c \cdot D_0^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (17)$$

Sendo  $n$  o número de elétrons envolvidos no processo de oxirredução ( $1e^-$ ),  $c$  é a concentração de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  que foi  $1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  e  $D_0$  é o coeficiente difusional do hexacianidoferrato(II) de potássio (SILVA *et al.*,2022). O termo  $I_{pa}$  se refere à corrente de pico anódica que ao ser dividida pela velocidade ( $v^{1/2}$ ) se torna equivalente ao coeficiente angular, sendo assim possível a determinação da área eletroativa ( $A_e$ ) em  $\text{cm}^2$  (SILVA *et al.*,2022). Os valores de  $A_e$  para cada eletrodo foram dispostos na Tabela 14 e as curvas de regressão linear estão devidamente apresentadas no Apêndice K.

**Tabela 14** – Áreas eletroativas ( $A_e$ ) dos eletrodos de carbono vítreo e materiais cerâmicos SiOC com diferentes porcentagens em massa de níquel obtidos sob atmosfera estática de gás argônio a 1400 °C.

<b>Eletrodo</b>	<b><math>A_e</math> (cm<sup>2</sup>)</b>
Carbono Vítreo	$1,85 \times 10^{-2}$
SiOC/0Ni	$3,17 \times 10^{-2}$
SiOC/1Ni	$3,78 \times 10^{-2}$
SiOC/3Ni	$5,44 \times 10^{-2}$
SiOC/5Ni	$4,02 \times 10^{-2}$
SiOC/10Ni	$3,48 \times 10^{-2}$
SiOC/20Ni	$2,79 \times 10^{-2}$

Os eletrodos de pasta baseados nos materiais cerâmicos apresentaram áreas eletroativas maiores que o eletrodo comercial de carbono vítreo, indicando que as cerâmicas desempenharam melhor interação com  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-2/-3}$ , devido às propriedades como porosidade, proporção e organização das fases condutoras e semicondutoras. A tendência decrescente de área eletroativa verificada na Tabela 14 foi 3, 5, 1, 10, 0 e 20 % Ni foi igual a tendência observada na Figura 36 para as correntes de pico anódico, o que era esperado visto que foi utilizado o par ferri-ferro em ambos os casos.

Uma das formas de explicar a diferença de áreas eletroativas entre o carbono-vítreo e as cerâmicas SiOC/xNi está relacionada com os aspectos composicionais destes materiais. Carbono vítreo, por exemplo, possui sítios eletroativos proporcionados pelas fases nanoestruturadas de grafite e carbono amorfo, as quais são lamelares e proporcionam maior susceptibilidade a sofrer processos que danificam os sítios eletroativos (DE SOUZA VIEIRA, 2022; USKOKOVIC, 2021).

Por outro lado, a cerâmica SiOC/0Ni, constituída por carbetos de silício, porção amorfa de SiOC e grafite nanoestruturado (Figura 22 e Tabela 8) (SILVA *et al.*, 2022), revelou  $A_e$  1,7 vezes maior que CV, implicando em maior quantidade de sítios eletroativos os quais favoreceram os processos oxirredução frente ao eletrodo comercial.

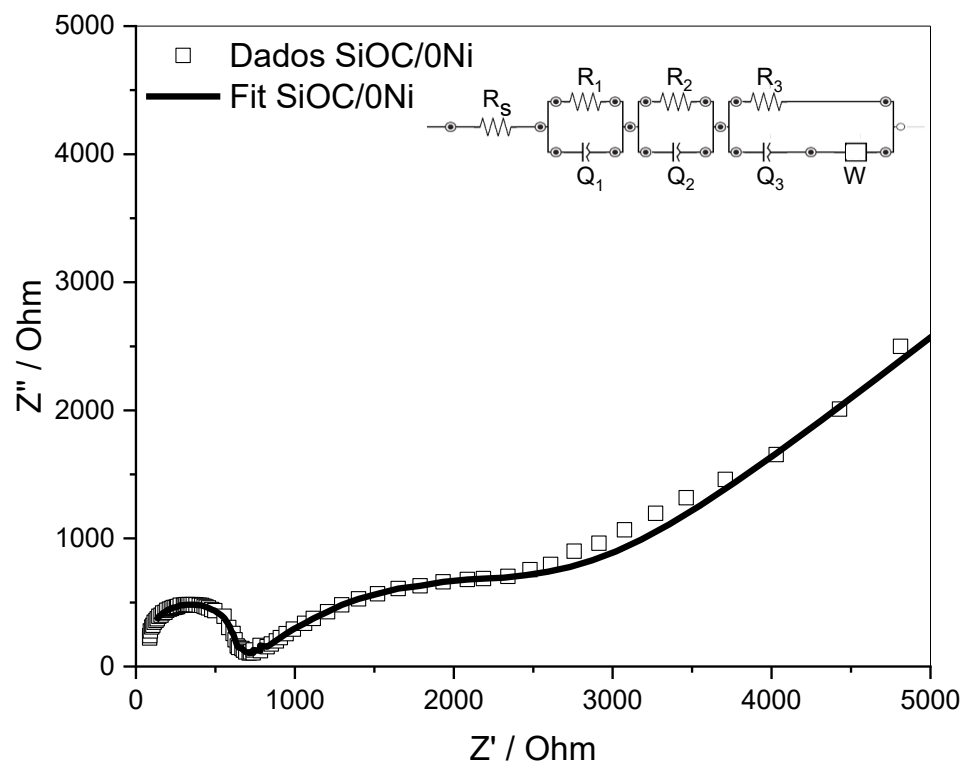
A incorporação de 1% de níquel obteve Ae duas vezes maior frente ao eletrodo comercial, devido ao aparecimento das fases condutoras  $C_{\text{grafite}}$  e  $Ni_2Si$ . O sistema SiOC/3Ni manifestou maior área eletroativa, 3 vezes maior que o CV, expressando de forma eletroquímica que, a composição combinada com a porosidade proporcionou melhores interações para que ocorresse a transferência eletrônica interfacial.

O aumento da porosidade em SiOC/5Ni, SiOC/10Ni e SiOC/20Ni, o acréscimo de fases condutoras e diminuição de fases semicondutoras e isolantes, prescreveram diminuição nos valores de Ae ao se comparar com SiOC/3Ni; e, ainda assim, as cerâmicas com 5, 10 e 20 % em massa de níquel obtiveram Ae 2,2; 1,88 e 1,5 vezes maior do que o eletrodo CV.

### 5.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

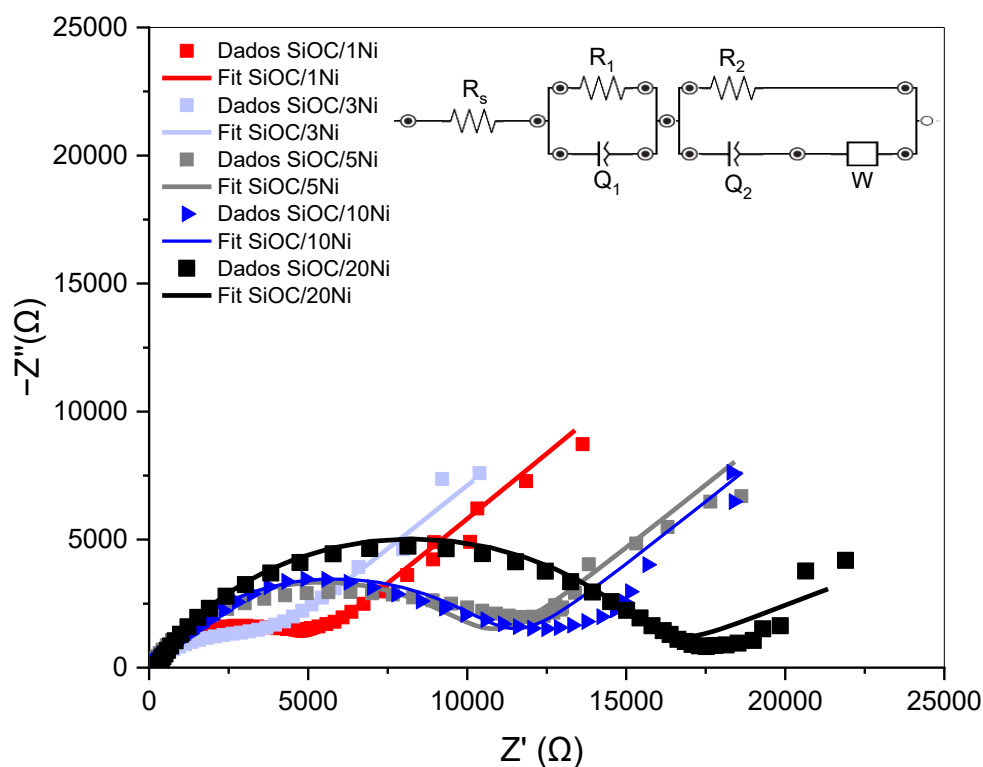
Os espectros de impedância eletroquímica foram feitos utilizando uma solução de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de hexacianidoferrato(II) e (III) em cloreto de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com pH igual a 5,60. As Figuras 37 e 38, exibem os gráficos de Nyquist das impedâncias dos materiais cerâmicos sem e com diferentes porcentagens de Ni, com os respectivos circuitos elétricos empregados.

**Figura 37** – Gráfico de Nyquist com o devido circuito elétrico para o material cerâmico de SiOC/ONi realizado em solução uma solução de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de hexacianidoferrato(II) e (III) em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com pH igual a 5,60.



**Fonte:** O próprio autor.

**Figura 38** – Gráficos de Nyquist com o devido circuito elétrico para os materiais cerâmicos SiOC/xNi, sendo x igual a 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de níquel, realizados em solução uma solução de 5 mmol L<sup>-1</sup> de hexacianidoferrato(II) e (III) em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com pH igual a 5,60.



**Fonte:** O próprio autor.

Os circuitos elétricos das cerâmicas usados para interpretação dos dados foram característicos de materiais policristalinos nanoestruturados de oxycarbeto de silício com ou sem a presença de metais de transição, assim como descrito por Papakollu *et al.*, 2023 e Zhang *et al.*, 2022.

A cerâmica de SiOC/0Ni necessitou de um circuito ligeiramente diferente das cerâmicas com níquel, com polarização ôhmica ( $R_s$ ), três processos de transferência de carga e processo difusional. Os três processos de transferência de carga possivelmente estão relacionados com as interações entre hexacianidoferrato(II) e (III) e a fase condutora de carbono disperso, fase semicondutora  $\beta$ -SiC e porção amorfa  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  (sendo  $1 \leq x \leq 4$ ) de maior caráter

isolante (PAPAKOLLU *et al.*,2023; ZHANG *et al.*,2022). Os valores extraídos dos gráficos das Figuras 37 e 38 foram dispostos nas Tabelas 15 e 16, cujos erros associados encontram-se no Apêndice L.

**Tabela 15** – Valores de resistências (R), capacitância (Q), resistência à difusão (W), parâmetro de idealidade do capacitor ( $\alpha$ ) e valor estatístico  $X^2$  para a cerâmica SiOC/0Ni obtida a 1400 °C sob atmosfera estática de argônio.

Material	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$Q_1$ ( $\Omega$ )	$\alpha_1$ ( $\Omega$ )	$R_2$ ( $\Omega$ )	$Q_2$ ( $\Omega$ )	$\alpha_2$ ( $\Omega$ )	$R_3$ ( $\Omega$ )	$Q_3$ ( $\Omega$ )	$\alpha_3$ ( $\Omega$ )	W ( $\Omega$ )	$X^2$
SiOC/0Ni	292	$6,0 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-1}$	1645	$3,1 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-1}$	8716	$2,1 \times 10^{-6}$	$9,3 \times 10^{-1}$	1247	$1,2 \times 10^{-1}$

**Tabela 16** – Valores de resistências (R), capacitância (Q), resistência à difusão (W), parâmetro de idealidade do capacitor ( $\alpha$ ) e valor estatístico  $X^2$  para os materiais SiOC/xNi, sendo x igual a 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de níquel, obtidos sob atmosfera estática de argônio a 1400 °C.

Material	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$Q_1$ ( $\Omega$ )	$\alpha_1$ ( $\Omega$ )	$R_2$ ( $\Omega$ )	$Q_2$ ( $\Omega$ )	$\alpha_2$ ( $\Omega$ )	W ( $\Omega$ s <sup>-1/2</sup> )	$X^2$
SiOC/1Ni	102	5,3	$3,5 \times 10^{-4}$	$7,8 \times 10^{-1}$	4250	$2,3 \times 10^{-4}$	$8,9 \times 10^{-1}$	171	$1,1 \times 10^{-1}$
SiOC/3Ni	75	4,7	$3,2 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-1}$	2556	$4,2 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-1}$	300	$2,8 \times 10^{-1}$
SiOC/5Ni	47	0,6	$5,1 \times 10^{-11}$	$7,1 \times 10^{-1}$	10316	$2,0 \times 10^{-6}$	$7,1 \times 10^{-1}$	492	$1,2 \times 10^{-1}$
SiOC/10Ni	55	2,8	$5,4 \times 10^{-8}$	$7,3 \times 10^{-1}$	11069	$2,1 \times 10^{-6}$	$7,3 \times 10^{-1}$	2381	$1,9 \times 10^{-1}$
SiOC/20Ni	56	2,9	$4,9 \times 10^{-8}$	$7,2 \times 10^{-1}$	15562	$2,2 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-1}$	5166	$6,1 \times 10^{-1}$

Os sistemas com níquel tiveram ótimo desempenho no circuito com polarização ôhmica ( $R_s$ ), dois processos de transferências de carga e um difusional, sendo que uma das etapas de transferência de carga foi resultado da combinação das fases condutora e semicondutora e o segundo corresponde às fases isolantes.

Os resultados experimentais indicaram que a adição de níquel não provocou diferenças na resistência da solução ( $R_s$ ), ao modo que os materiais SiOC0/Ni, SiOC/1Ni, SiOC/3Ni e SiOC/5Ni revelaram  $R_s$  de 502, 102, 75 e 47  $\Omega$ , respectivamente.

A resistência denominada de  $R_1$  se refere aos processos de interface das fases condutoras e semicondutoras (PAPAKOLLU *et al.*,2023; ZHANG *et al.*,2022) com o par redox ferri-ferro, cujas resistências para  $R_1$  foram similares aos materiais com níquel, conforme na Tabela 16.

A cerâmica SiOC/0Ni apresentou  $R_1$  igual a 0,06  $\Omega$  para a fase condutora de carbono e  $R_2$  de 1645  $\Omega$  referente à porção semicondutora de  $\beta$ -SiC (PAPAKOLLU *et al.*,2023; ZHANG *et al.*,2022).

Os materiais cerâmicos com níquel e sem níquel revelaram elevadas resistências ( $R_2$  e  $R_3$ , respectivamente) quando relacionadas à porção amorfa ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>). Valores de resistências acima de 10 mil  $\Omega$  para SiOC/5Ni, SiOC/10Ni e SiOC/20Ni podem ser explicadas devido ao processo acentuado de segregação de fases. A cerâmica SiOC/0Ni revelou  $R_3$  de 8716  $\Omega$ , o que evidencia que a porção amorfa (89% do material, segundo o refinamento de Rietveld) desempenhou grande influência nas propriedades elétricas.

Por outro lado, os sistemas SiOC/1Ni e SiOC/3Ni descreveram o processo interfacial de  $R_2$  de forma mais eficaz frente as outras cerâmicas com níquel, com resistências de 4250 e 2556  $\Omega$ , respectivamente. Os valores baixos de  $R_2$  das cerâmicas com 1 e 3 % em massa de níquel contribuíram para a baixa diferença de potencial e alta área eletroativa dos materiais com 1 e 3% em massa de níquel, reportados na seção 5.5.1.

A respeito das capacitâncias ( $Q_1$  para os de níquel e  $Q_2$  para o sem), foram coerentes em relação à classe de oxcarbeto de silício, abrangendo valores de 1  $\mu\text{Fs}^{-1}$  a 10  $\text{pFs}^{-1}$  (PAPAKOLLU *et al.*,2023; ZHANG *et al.*,2022). Os sistemas SiOC/0Ni ( $Q_2 = 3,1 \times 10^{-3}$   $\Omega$ ), SiOC/1Ni ( $Q_1 = 3,5 \times 10^{-4}$ ) e SiOC/3Ni ( $Q_1$

=  $3,2 \times 10^{-4} \Omega$ ), apresentam-se como mais promissores para o armazenamento de maior quantidade de energia.

No que diz respeito aos valores de  $\alpha$  (parâmetro de idealidade do capacitor) em todos os sistemas, foram acima de 0,7 demonstrando que os materiais têm condições de armazenar energia. Outra evidência de tal comportamento pode ser constatada no perfil dos voltamogramas cíclicos da Figura 35, os quais revelaram maior corrente capacitiva para os sensores cerâmicos em relação ao eletrodo de carbono vítreo (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

O processo difusional do par hexacianidoferrato(II) e (III) nos materiais foi analisado utilizando o valor de  $W$ , o qual retrata a resistência ao processo de difusão. Logo, alta resistência indica maior dificuldade para ocorrer a difusão (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

A diminuição de  $\Delta E_p$  do par ferri-ferro para as cerâmicas SiOC/1Ni, SiOC/3Ni e SiOC/5Ni indicaram que as interações entre o par ferri/ferro e a superfície cerâmica foram facilitadas, enquanto os materiais SiOC/10Ni e SiOC/20 necessitaram de maior energia para promover tal interação (Tabela 13, Figura 37 e 38, que se encontram nas páginas 124, 128 e 129).

Os valores de  $R_2$  para os materiais com níquel e  $R_3$  para o sem níquel juntamente com a resistência aos processos difusionais foram os responsáveis por determinarem qual eletrodo teria melhor desempenho/interação frente ao par ferri-ferro, cuja ordem crescente de  $\Delta E_p$  foi  $3 < 1 < 5 < 0 < 10 < 20\%$  de Ni.

A influência de  $R_2$  foi crucial ao modo de possibilitar o menor  $\Delta E_p$  para SiOC/3Ni e SiOC/1Ni, os quais apresentam menores valores de resistividade para a fase isolante. Por outro lado, verificou-se que o efeito do valor de  $W$  se sobressaiu e foi preponderante para interferir na variação de potencial para os materiais com 0, 10 e 20% de Ni.

O acréscimo de 1 a 5 % em massa de níquel resultou em valores de  $W$  próximos e baixos, os quais, ao comparar com o material sem níquel ( $W = 1247 \Omega \text{ s}^{-1/2}$ ) sugerem o favorecimento dos processos difusionais entre eletrodo e solução, permitindo que SiOC/1Ni, SiOC/3Ni e SiOC/5Ni apresentassem  $\Delta E_p$  menores que SiOC/0Ni.

A resistência difusional, juntamente com  $R_2$ , manifestada por SiOC/10Ni e SiOC/20Ni, indica que estes materiais tiveram maiores dificuldades para promover a difusão do analito hexacianidoferrato(II) e (III).

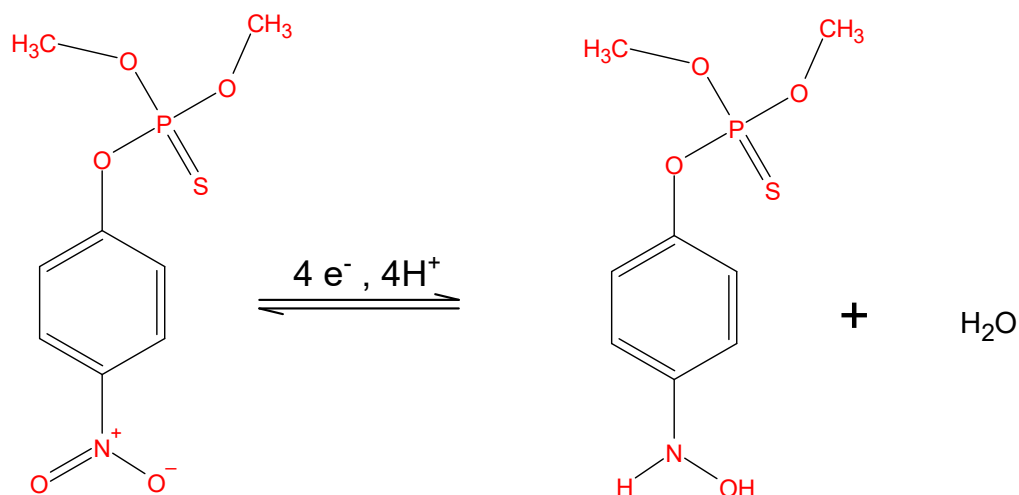
A área eletroativa, por sua vez, em ordem decrescente  $3 > 5 > 1 > 10 > 0 > 20$ , expressou que além dos valores de  $R_2$  e  $W$  as propriedades capacitivas foram mais significativas. O material com 5% Ni apresentou menor valor de  $Q_1$  e permitiu a transferência eletrônica maior frente ao SiOC/1Ni e o mesmo ocorreu para SiOC/10Ni ao se comparar com SiOC/0Ni. Enquanto os baixos valores de resistência à difusão e  $R_2$  prevaleceram para a cerâmica de 3 %, que obteve a maior  $A_e$ ; e por ambos serem maiores para SiOC/20Ni, ocasionaram a menor área eletroativa.

### 5.5.3 Desempenho eletroanalítico do analito selecionado

A molécula selecionada para os estudos eletroanalíticos foi o pesticida metil paration (MP). O estudo de Mendes *et al.*, 2009 reporta que ao se utilizar a faixa de potencial de  $-0,9$  a  $0,2$  V, o MP manifesta 3 sinais referentes ao processo de oxidação em  $-0,04$  V, com redução em  $-0,29$  V e outro sinal de redução de um processo não reversível em  $-0,65$  V. Os picos anódico e catódico juntos descrevem um processo denominado *quasi-reversível*, implicando que a maior parte das moléculas que passaram pelo processo oxidativo foram reduzidas.

De acordo com Mendes *et al.*, 2009 o pico catódico em  $-0,65$  V, o qual indica um processo não reversível, ocorre por conta do metil paration receber 4 elétrons e 4 hidrogênios prótios como indicado na Figura 39.

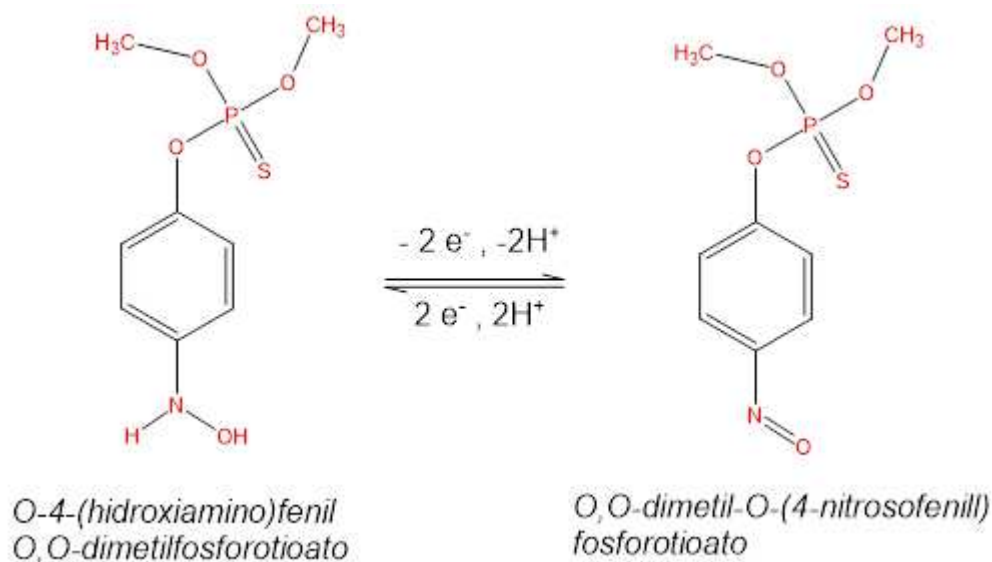
**Figura 39** – Redução eletroquímica do metil paration (MP) em O-4-(hidroxiamino)fenil O,O-dimetil fosforotioato.



**Fonte:** Adaptado de Mendes *et al.*, 2009.

O processo de oxidação, segundo Kameni *et al* 2019, desenvolve-se a partir da oxidação do O-4-(hidroxiamino)fenilO,O-dimetil fosforotioato, o qual foi produzido na etapa não reversível, formando como produto reacional o O,O-dimetil-O-(4-nitrosufenil)fosforotioato. A reação de oxidação libera dois elétrons e dois hidrogênios prótios, transformando o grupo hidroxilamina na função nitroso, conforme representado na Figura 40.

**Figura 40** – Processo de oxidação do O-4-(hidroxiamino)fenilO,O-dimetil fosforotioato envolvendo a perda de dois hidrogênios próticos e 2 elétrons para formar o O,O-dimetil-O-(4-nitrosofenil)fosforotioato.



**Fonte:** Adaptado de Kameni, *et al.*, 2019.

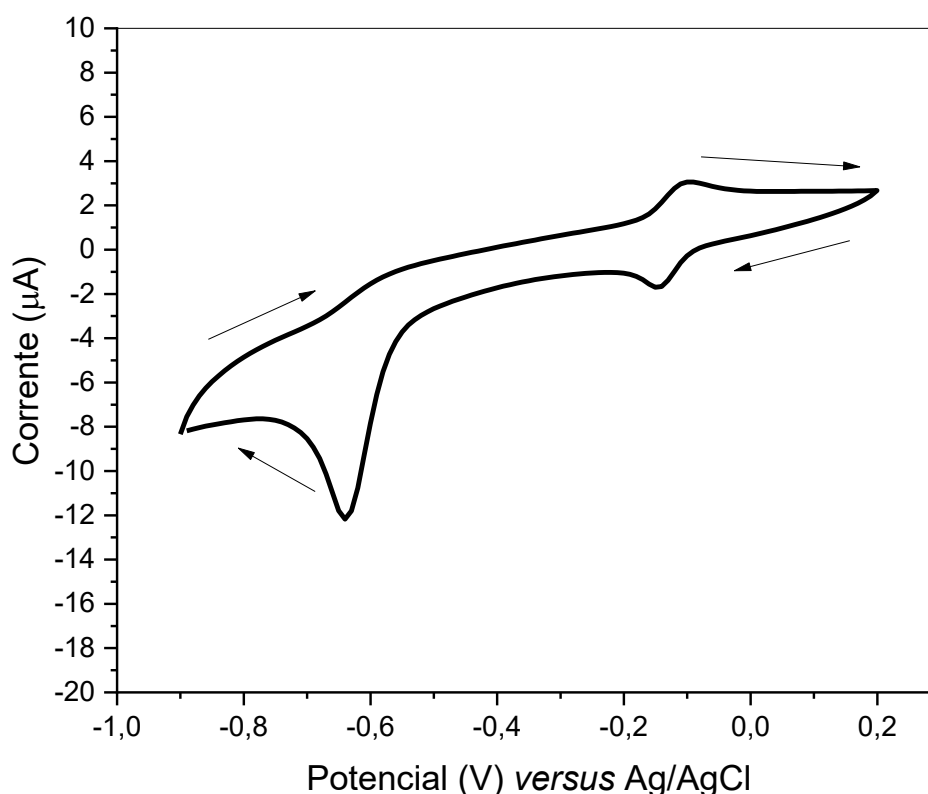
O meio escolhido para as investigações iniciais das cerâmicas como materiais eletródicos foi o tampão fosfato na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com pH igual a 8,00, devido a credibilidade estatística de Mendes *et al.*, 2019 ao afirmar que este fora o melhor meio para desenvolver as medidas eletroanalíticas com MP. Os dados reportados neste estudo apresentam rigor científico baseando-se em análises estatísticas, uma vez que se baseiam no método de Doehlert para otimização dos resultados.

A matriz de Doehlert parte de matrizes as quais relacionam parâmetros experimentais analíticos como pH, meio eletrolítico, concentração do eletrólito (tampão), velocidade de varredura e outros. As variáveis necessitam ser equidistantes para que se construa um gráfico 3D, tendo como resultado a melhor condição localizada no cume (FERREIRA *et al.*, 2004).

O experimento inicial foi realizado para o eletrodo comercial de carbono-vítreo, almejando visualizar os três picos, assim como reportado no trabalho de Mendes *et al.*, 2019. A Figura 41 mostra o voltamograma cíclico do metil paration

de concentração  $380 \mu\text{mol L}^{-1}$  em 10 mL de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 8,00, na velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

**Figura 41** – Voltamograma cíclico do metil paration (MP) de concentração  $380 \mu\text{mol L}^{-1}$  em 10 mL de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de pH igual a 8,00, na velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  no eletrodo de carbono vítreo (CV).



**Fonte:** O próprio autor.

De acordo com o voltamograma apresentado na Figura 41 foi notada a presença dos três picos no eletrodo de carbono vítreo, assim como reportado por Mendes *et al*, 2019. O pico catódico em  $-0,65 \text{ V}$  marcado pelo recebimento de quatro elétrons e quatro íons  $\text{H}^+$ , conforme a Figura 39; e o pico anódico e catódico, respectivamente em  $-0,10 \text{ V}$  e  $-0,16 \text{ V}$ , os quais segundo os estudos de PARHAM, H.; RAHBAR, N, 2010 e Kameni *et al*, 2019, são gerados a partir do produto do processo não reversível.

A Figura 40 esquematiza a reação quasi-reversível que foi verificada no voltamograma da Figura 41, a reação de oxirredução envolve dois elétrons e dois hidrogênios. A molécula de metil paration, por manifestar o processo não reversível e quasi-reversível com relação entre os processos, torna-se interessante para investigações eletroquímicas, ao modo de proporcionar bons entendimentos dos processos reacionais, os quais envolvem a transferência de elétrons anteriormente mencionada (PARHAM, H.; RAHBAR, N, 2010; TCHEUMI *et al.*, 2010; Kameni *et al*, 2019).

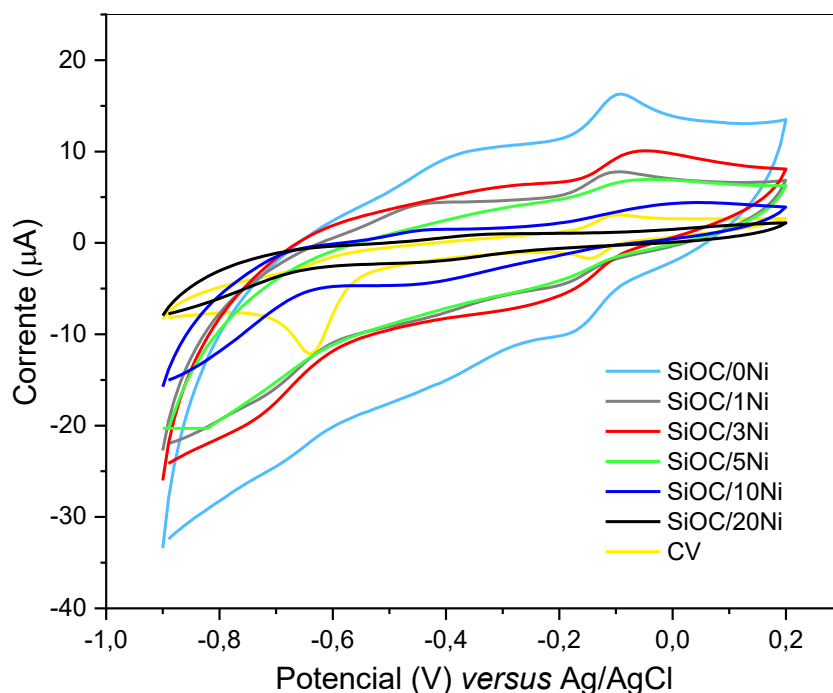
Por outro lado, o evento de oxidação próximo a zero e com valor negativo se estabelece como outra vantagem, expressando eletroquimicamente que a oxidação é energeticamente favorável disponibilizando facilmente ao meio dois elétrons e  $H^+$ , os quais serão utilizados na redução e possibilitam com que o valor de corrente anódica seja similar ao da catódica, viabilizando, de forma geral, estudos analíticos que são fundamentados tanto no pico de oxidação quanto no de redução (PARHAM, H.; RAHBAR, N, 2010; TCHEUMI *et al.*, 2010; Kameni *et al*, 2019). O acontecimento da reação de oxidação próxima a zero descreve outra vantagem para estudos analíticos, o qual neste potencial poucas moléculas e íons apresentam oxirredução implicando na minimização de futuros e possíveis interferentes do MP com outras espécies.

#### 5.5.4 Comportamento das cerâmicas como materiais eletródicos

Almejando aplicar as cerâmicas de SiOC como materiais eletródicos foram confeccionadas 6 pastas dos materiais SiOC/0Ni, SiOC/1Ni, SiOC/3Ni, SiOC/5Ni, SiOC/10Ni e SiOC/20Ni, sendo utilizada para cada uma 0,020 mg de cerâmica para 0,004 mg de óleo Nujol para a produção de cada pasta, conforme a Figura 7 da página 52.

A Figura 42 ilustra o comportamento voltamétrico do metil paration de concentração  $380 \mu\text{mol L}^{-1}$  em 10 mL de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 8,00, na velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  nas cerâmicas SiOC com diferentes proporções de níquel e no carbono vítreo, em que os brancos dos eletrodos cerâmicos foram apresentados no Apêndice M.

**Figura 42** – Voltamogramas cíclicos do metil paration  $380 \mu\text{mol L}^{-1}$  sob atmosfera saturada de gás nitrogênio, com tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 8,00 e velocidade de varredura  $50 \text{ mVs}^{-1}$  usando eletrodo de carbono vítreo (CV) e materiais cerâmicos SiOC com e sem níquel obtidos sob uma atmosfera estática de gás argônio a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Fonte:** O autor.

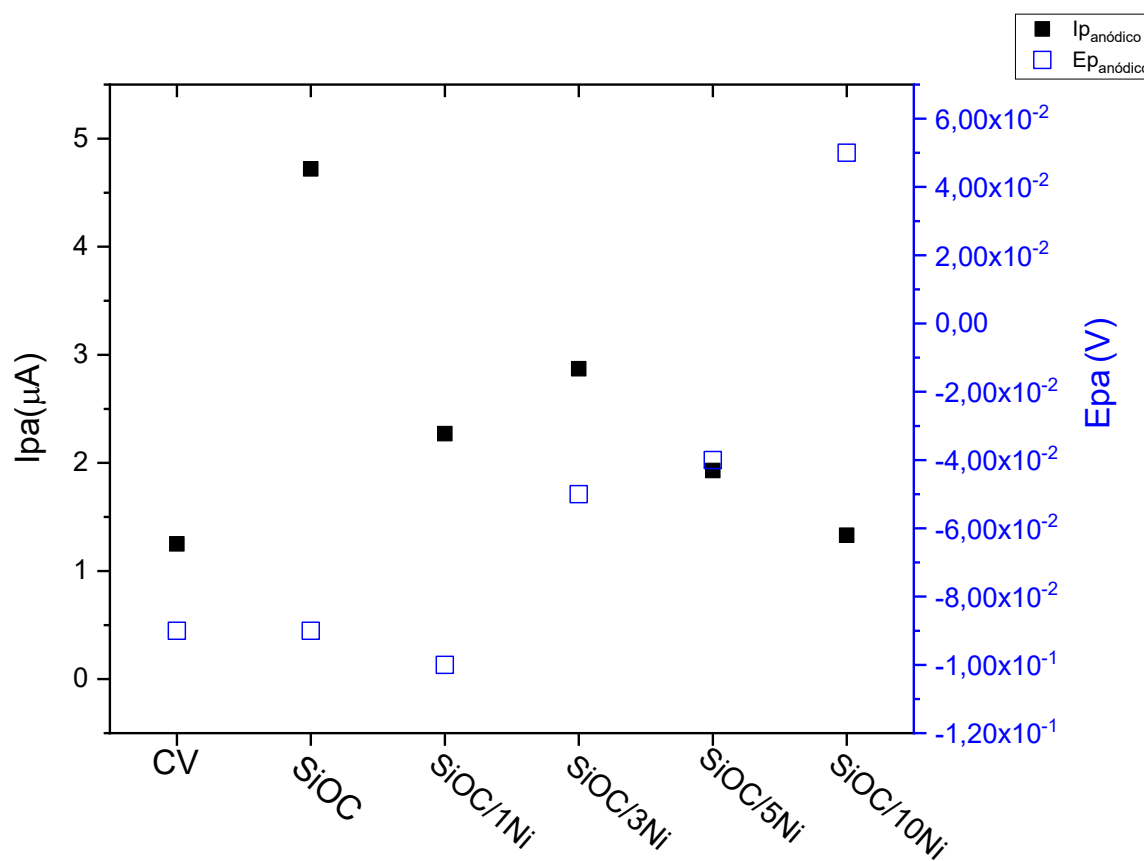
Os voltamogramas cíclicos da Figura 42 indicaram que as cerâmicas com diversas quantidades de níquel apresentaram o pico anódico com maior intensidade. O MP não descreveu o processo de oxirredução apenas para o sistema SiOC/20Ni.

Devido à melhor definição do pico anódico nos materiais, este foi selecionado para o prosseguimento dos experimentos potenciométricos. A Tabela 17 e a Figura 43 trazem informações a respeito da intensidade do sinal; e a Figura 43 ainda revela o potencial em que ocorreu a oxidação.

A Figura 42 também indicou que o material sem níquel descreveu um voltamograma mais alargado implicando em um perfil voltamétrico capacitivo,

pelas propriedades composicionais do SiOC/0Ni e por ele estar inserido no meio de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 8,00. À medida que a quantidade de níquel aumentou a corrente capacitiva do sistema diminuiu, possivelmente por maior influência das fases condutoras que compunham as cerâmicas de 0 a 20% Ni (composição esquematizada na Figura 22, página 87).

**Figura 43** – Gráfico de intensidades de corrente do pico de oxidação/anódico ( $I_{pa}$ ) relacionados com o potencial de pico de oxidação para o analito metil paration concentrações  $380 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 8,00 nos eletrodos de carbono vítreo (CV) e materiais cerâmicos SiOC contendo de 0 a 10% Ni obtidos sob atmosfera estática de argônio a  $1400 \text{ } ^\circ\text{C}$ .



Fonte: O próprio autor.

**Tabela 17** – Intensidades de corrente de oxidação ( $I_{pa}$ ) referentes ao comportamento voltamétrico de metil paration  $380 \mu\text{mol L}^{-1}$ , em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 8,00 e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  nos eletrodos de carbono vítreo (CV) e materiais cerâmicos SiOC na ausência e presença de Ni obtidos sob atmosfera estática de argônio a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

<b>Eletrodos</b>	<b><math>I_{pa}</math> (<math>\mu\text{A}</math>)</b>
CV	1,25
SiOC/0Ni	4,72
SiOC/1Ni	2,27
SiOC/3Ni	2,87
SiOC/5Ni	1,93
SiOC/10Ni	1,33
SiOC/20Ni	Não apareceu

Os dados da Figura 43 e Tabela 17 indicaram que os materiais cerâmicos com até 10% em massa de níquel exprimiram  $I_{pa}$  maiores que o do eletrodo de carbono vítreo, sendo as cerâmicas mais sensíveis que o carbono vítreo ao interagir com o MP.

A literatura reporta que o pico anódico do MP está na faixa de  $-0,2$  a  $-0,04 \text{ V}$  e ao analisar a Figura 43, percebe-se que SiOC/10Ni demandou de maior energia ( $0,05 \text{ V}$ ) para promover o processo de oxidação. Para os materiais SiOC/0Ni, SiOC/1Ni, SiOC/3Ni e SiOC/5Ni, os valores estão dentro da faixa de potencial indicada pela literatura (DOS SANTOS CAETANO *et al*, 2020; LIU *et al*, 2019; VLYSSIDES *et al*, 2004).

A cerâmica SiOC/0Ni, por manifestar o maior valor de  $I_{pa}$  ( $4,72 \mu\text{A}$ ), sendo esta 3,66 vezes maior que a do carbono vítreo ( $1,25 \mu\text{A}$ ) e apresentar pico anódico com boa definição, se configura como um material muito interessante para estudos eletroanalíticos posteriores.

A Figura 43 indicou que a presença das fases condutoras possivelmente dificultou a exposição das áreas eletroativas, visto que o potencial de oxidação ( $E_{p\text{anódico}}$ ) apresentou tendência de aumento (de um valor mais negativo, para

valores mais positivos).

O meio alcalino (pH = 8,00) associado à presença das fases condutoras, como  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , são fatores que podem ter acarretado menor exposição dos sítios eletroativos das cerâmicas com níquel, tornando as correntes de oxidação para o analito MP menores.

Por outro lado, as características gerais de SiOC/0Ni como um material de menor área específica, domínios de grafite não conectados de forma interplanar, boa dispersão das nanoestruturas de carbono, maior presença da fase  $\beta$ -SiC e porção amorfa na cerâmica foram fatores preponderantes em configurá-la como um material eletródico melhor que o carbono vítreo. Dado que, estudos recentes descritos na revisão de Vieira, Leonardo de Souza, 2022, determinaram que a estrutura grafitica do carbono vítreo está na forma de fulerenos dispersos e com baixa área específica (1 a  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

A molécula de MP apresenta em sua constituição, tanto grupos de maior caráter polar quanto de caráter apolar prescrevendo interações intermoleculares favoráveis entre o analito e a superfície do eletrodo de SiOC/0Ni, que também é constituído por estruturas polares como as ligações Si—O e estruturas apolares como ligações entre carbonos  $\text{sp}^3$ ,  $\text{sp}^2$  e tetraedros de  $\text{SiC}_4$ . O carbono vítreo, por sua vez, conta exclusivamente com interações apolares, devido à estrutura baseada em carbono.

Ainda avaliando os valores de  $I_{pa}$  da Tabela 17 entre as cerâmicas que são constituídas por níquel, verificou-se a diminuição de corrente, possivelmente provocada por conta do aumento da quantidade em massa da fase de  $\text{C}_{\text{grafite}}$  e  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , os quais deixaram os sítios eletroativos menos disponíveis para promover interações com MP; tendência observada claramente para as cerâmicas de 3 a 20% Ni.

O aumento da corrente de SiOC/3Ni ao se comparar com SiOC/1Ni pode ser justificado pela melhor exposição dos sítios eletroativos ocasionado pelo aumento da área específica, o que possibilitou melhor interação entre MP e SiOC/3Ni. Outro fator que corrobora para o ganho de sinal ao comparar 1 e 3% Ni são os indicadores estruturais da Tabela 8, página 96, os quais prescrevem que a cerâmica com 3% em níquel apresentou maior organização da fase carbono ao comparar com o material de 1% Ni.

Os materiais entre 1 e 20% em massa de níquel se revelaram como bons candidatos para aplicações como materiais eletródicos, uma vez que foi reportado neste trabalho o ótimo desempenho destas cerâmicas com níquel para detecção do par ferri-ferro e até mesmo as intensidades de  $I_{pa}$  com o MP dos materiais de SiOC/xNi foram superiores ao do material de carbono vítreo. Além de manifestarem maior perfil voltamétrico capacitivo em meio básico ao se comparar com o eletrodo de carbono vítreo, possibilitando a aplicação das cerâmicas em sistemas que visam o armazenamento de energia, como os dos capacitores (GRACZYK-ZAJAC *et al.*, 2018; KNOZOWSKI *et al.*, 2020; CENTOFANTI *et al.*, 2023)

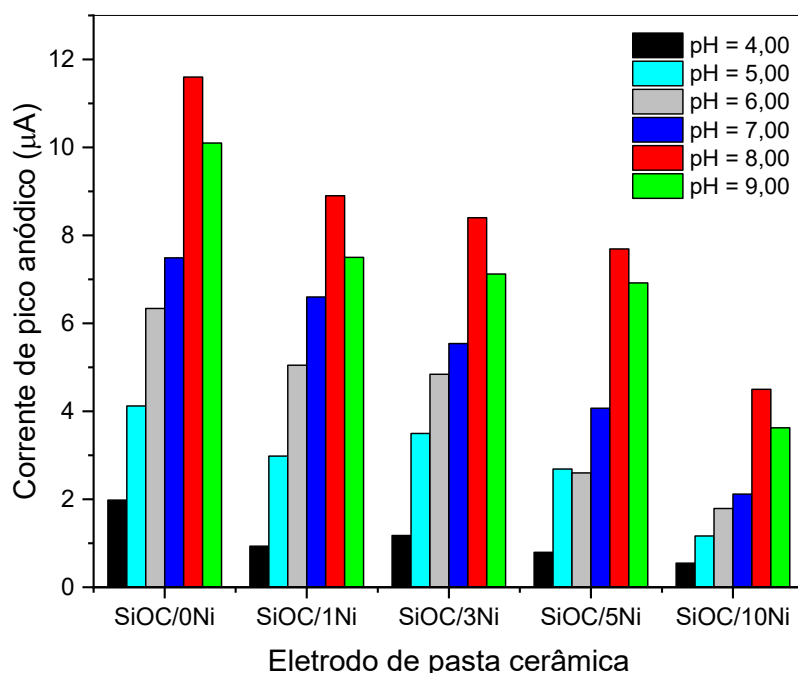
#### 5.5.5 Influência do potencial hidrogeniônico no processo de oxidação do metil paration

A presença de íons hidrônio ou hidroxilas influenciam diretamente o potencial de eletrooxidação e a intensidade da corrente, devido ao processo de oxidação estar relacionado com a perda de dois elétrons e dois  $H^+$ , conforme ilustrado anteriormente na Figura 40.

A reação esquematizada na Figura 40 sugere que a perda de  $H^+$  favorece o processo de oxidação do metil paration, nesse sentido espera-se que uma concentração maior de hidroxilas no meio favoreça o processo redox *quasi-reversível*.

Os estudos de pH foram realizados para todos os eletrodos de pasta e o comportamento individual de cada material pode ser visualizado na Figura 44, a qual revela que a cerâmica de SiOC/0Ni descreveu melhor corrente em todos os valores de pH.

**Figura 44** – Correntes de pico anódico obtidas a partir de medidas voltamétricas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  de  $500 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  metil paration (MP) em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tampão Britton-Robinson, usando diferentes valores de pH (4, 5, 6, 7, 8 e 9,00), nos eletrodos de pasta constituídos de cerâmicas SiOC com diferentes quantidades níquel e obtidas a  $1400 \text{ } ^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de argônio.

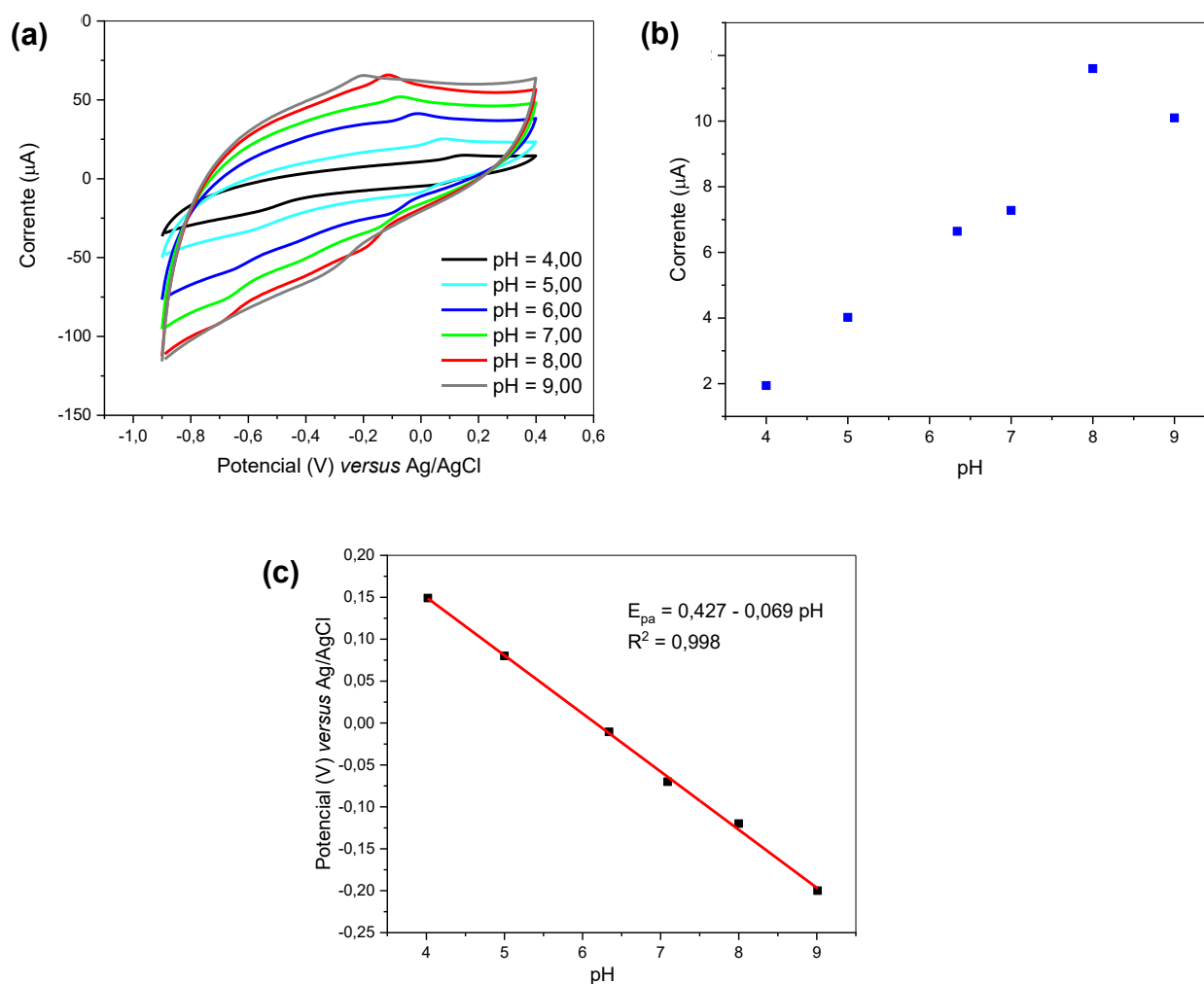


**Fonte:** O autor.

De acordo com a Figura 44 todos os materiais cerâmicos apresentaram maior intensidade corrente em pH 8,00 e também foi constatado que SiOC/0Ni manifestou maior corrente em todos os valores de pH. Portanto, o material SiOC/0Ni foi selecionado para verificar o comportamento Nerstiniano e comprovar que a reação de oxidação proposta por Kameni, *et al.*, 2019, aplica-se aos materiais cerâmicos estudados.

A Figura 45 (a) contém os voltamogramas cíclicos correspondentes à  $500 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  metil paration em pH 4, 5, 6, 7, 8 e 9 usando  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão Britton-Robinson (BR), com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , obtidos em atmosfera saturada de nitrogênio para o material SiOC/0Ni. Os voltamogramas foram analisados verificando-se a intensidade de corrente (b) e o deslocamento do potencial de oxidação (Figura 45 (b)) ao modificar o valor de pH (Figura 45 (c)).

**Figura 45 – (a)** Voltamogramas cíclicos da cerâmica SiOC/0Ni em  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$  de Metil Paration em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão Britton-Robinson, variando os valores de pH de 4 a 9, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , obtidos em atmosfera saturada de nitrogênio. **(b)** Corrente de pico anódico obtida em diferentes valores de pH. **(c)** Curva de regressão linear para verificar o comportamento Nerstiniano por meio do coeficiente angular.



**Fonte:** O próprio autor.

O comportamento Nerstiniano foi avaliado a partir da Figura 45 (c), a qual contém a equação  $y = 0,427 - 0,069 \text{ pH}$ . A relação linear, indica que o processo de oxidação foi favorecido em valores de pH maiores que 6,18 sugerindo maior propensão à oxidação do MP decorrente dos potenciais serem menor que zero.

O coeficiente angular de 0,069 expressou que a dependência protônica foi proporcional ao número de elétrons. De acordo com a literatura, relações lineares próximas a 0,06 indicam que o comportamento Nerstiniano foi obedecido ao modo que a quantidade de íons hidrônio envolvidos na reação é igual ao número de elétrons (BARD *et al.*, 2022).

Desta maneira, a reação de oxidação descrita na Figura 40 proposta como provável de se ocorrer na interface do eletrodo de pasta SiOC/0Ni, obtém maior validade, uma vez que no processo de oxidação estão envolvidos a perda de dois elétrons e dois H<sup>+</sup>.

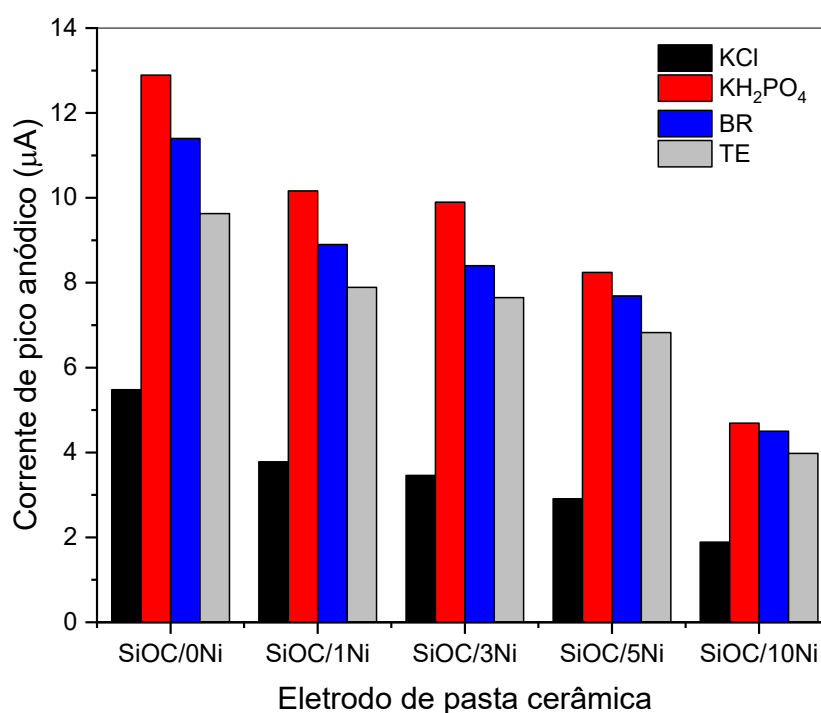
A Figura 45 (c) exhibe que o maior valor de corrente foi em pH 8,00 sugerindo que o produto de oxidação do metil paration desempenha maiores interações com a superfície do eletrodo de pasta cerâmica neste potencial hidrogeniônico. De acordo com Mendes *et al.*, 2009, o pH 8,00 com a utilização do tampão fosfato se revelaram como o melhor meio para um sistema de pasta de carbono, o qual também foi a melhor condição para o estudo desta dissertação.

#### 5.5.6 Estudo dos eletrólitos suportes

O estudo do pH mencionado anteriormente indicou que pH igual a 8,00 se configurou como melhor resposta. Sendo assim, a influência do eletrólito suporte foi posteriormente investigada. Para os sistemas de pasta cerâmica foram selecionados os eletrólitos de cloreto de potássio (KCl), dihidrogenofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), BR e tris-HCl com EDTA (TE), em que a maioria revela capacidade tamponante em pH 8,00 nas concentrações de 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Os valores de correntes foram expressos na Figura 46, a qual relaciona o eletrólito e seus respectivos valores de corrente de pico anódico (I<sub>pa</sub>).

**Figura 46** – Correntes de pico anódico obtidas dos voltamogramas cíclicos de  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$  metil paration em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de eletrólitos suportes de cloreto de potássio (KCl), dihidrogenofosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), Britton-Robinson e tris-HCl com EDTA (TE), sob atmosfera de nitrogênio e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  usando eletrodos de pasta constituídos de cerâmicas SiOC com diferentes quantidades níquel e obtidas a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de argônio.



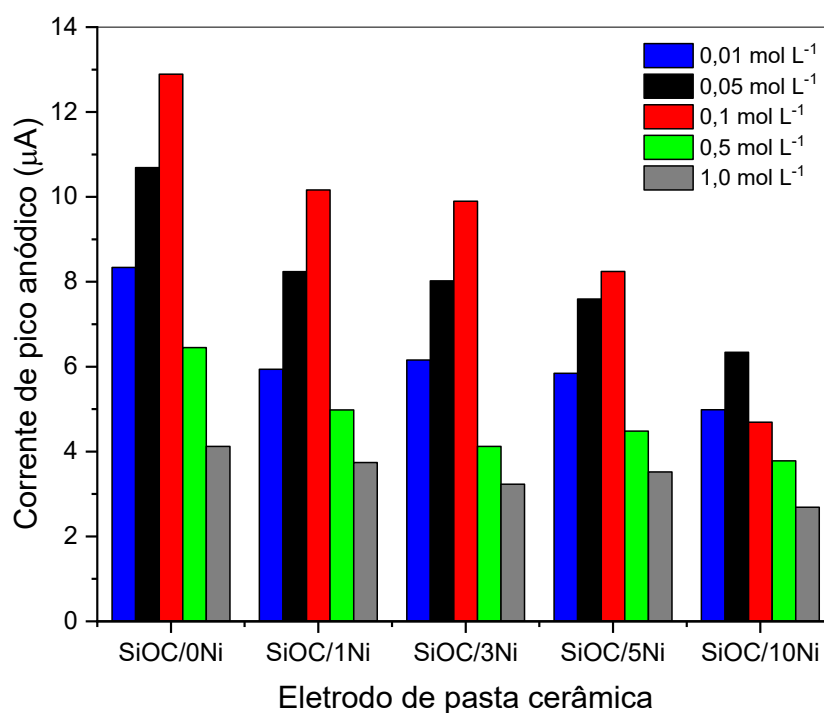
**Fonte:** O autor.

A Figura 46 exibe que o melhor ganho de corrente foi para o tampão fosfato e que os tampões BR e TE, os quais contam com faixa tamponante em pH 8,00 também descreveram ótimas intensidades de corrente. A cerâmica sem adição de níquel descreveu melhor performance de corrente em tampão fosfato.

O eletrólito fosfato, por fornecer maior corrente no processo de eletrooxidação, foi selecionado para investigação de qual seria a melhor concentração para se desenvolver os experimentos no sistema da pasta cerâmica sem níquel. O desempenho de corrente frente as concentrações de

0,01, 0,05, 0,1, 0,5 e 1 mol L<sup>-1</sup> foram esquematizados na Figura 47.

**Figura 47** – Valores de correntes de pico anódico do metil paration de concentração de 500 μmol L<sup>-1</sup> obtidos por voltametria cíclica em tampão fosfato de concentrações 0,01, 0,05, 0,10, 0,50 e 1,00 mol L<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio e com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> usando eletrodos de pasta constituídos de cerâmicas SiOC com diferentes quantidades níquel e obtidas a 1400 °C em atmosfera estática de argônio.



**Fonte:** O próprio autor.

Os dados da Figura 47 expressam que a melhor condição para desenvolver os estudos da pasta cerâmica como material eletródico na detecção de metil paration foi utilizando o tampão fosfato na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> e em pH 8,00.

A Figura 44, 46 e 47 apontam que a cerâmica SiOC/0Ni obteve o melhor desempenho eletroquímico em todas as análises realizadas, sendo que a melhor condição foi pH 8,00 e eletrólito fosfato a 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Dessa forma, a cerâmica

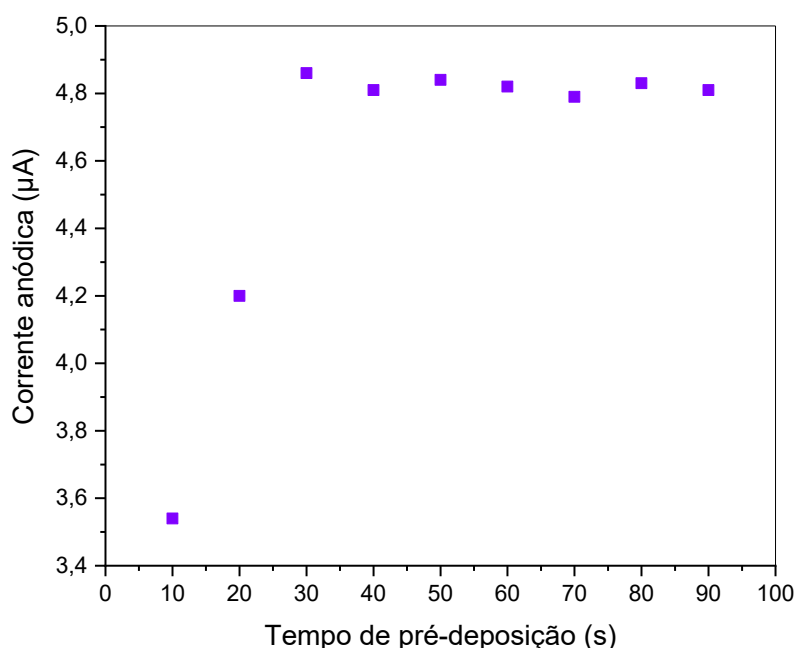
sem níquel (SiOC/0Ni) foi selecionada para o desenvolvimento de método analítico para determinação de metil paration.

### 5.5.7 Estudo do tempo de pré-deposição

A interação entre a cerâmica SiOC/0Ni e solução de  $380 \mu\text{mol L}^{-1}$  de MP foi investigada no sentido de reportar qual o tempo de agitação magnética que resultou em maior intensidade de corrente anódica pela técnica de voltametria cíclica, uma vez que anteriormente foi estabelecida que a melhor condição de pH foi igual a 8,00 em tampão fosfato de concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os valores de  $I_{pa}$  em função dos diferentes tempos de agitação para depositar moléculas na superfície do eletrodo de pasta cerâmica sem níquel estão ilustrados na Figura 48.

**Figura 48** – Variação dos valores de corrente anódica ( $I_{pa}$ ) em função dos diferentes tempos de pré-deposição para o metil paration de concentração  $380 \mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 8,00, usando a cerâmica SiOC/0Ni.



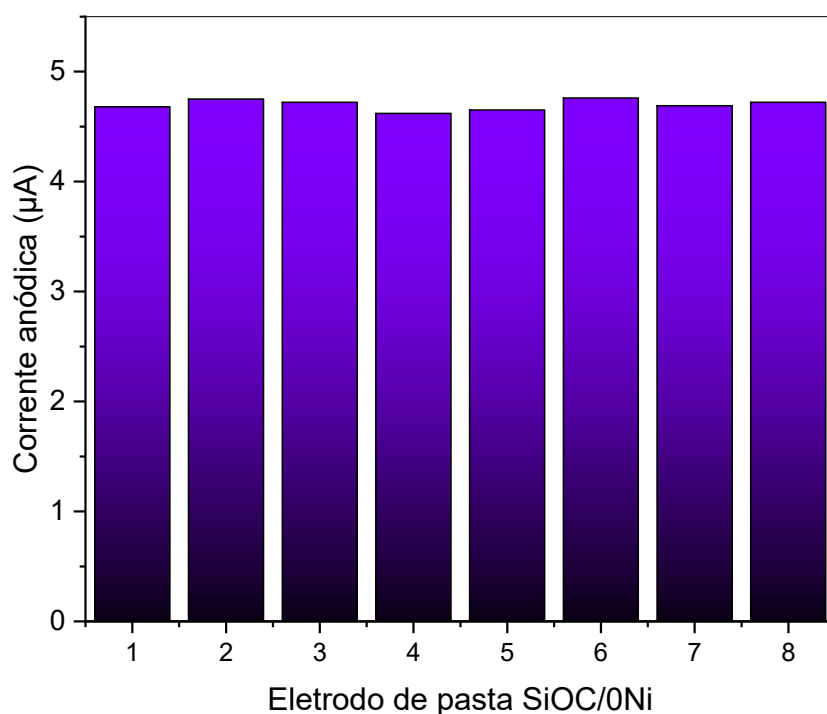
**Fonte:** O próprio autor.

O experimento revelou que a partir do tempo de 30 segundos a corrente foi de aproximadamente  $4,85 \mu\text{A}$  indicando estabilidade e boa reprodutibilidade da medida após tal período. Dessa forma, o tempo de 30 s de agitação foi o escolhido para estudos posteriores.

#### 5.5.8 Estudo da reprodutibilidade e estabilidade do material eletródico

A fim de avaliar a reprodutibilidade do eletrodo de pasta de SiOC/ONi foram feitos 8 preparos, nos quais quatro pessoas fizeram duas pastas. O desempenho das pastas foi monitorado por voltametria cíclica e os resultados estão ilustrados na Figura 49.

**Figura 49** – Valores médios de  $I_{pa}$  para os oito eletrodos de pasta produzidos com SiOC/ONi na detecção de  $380 \mu\text{mol L}^{-1}$  metil paration em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 8,0, e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



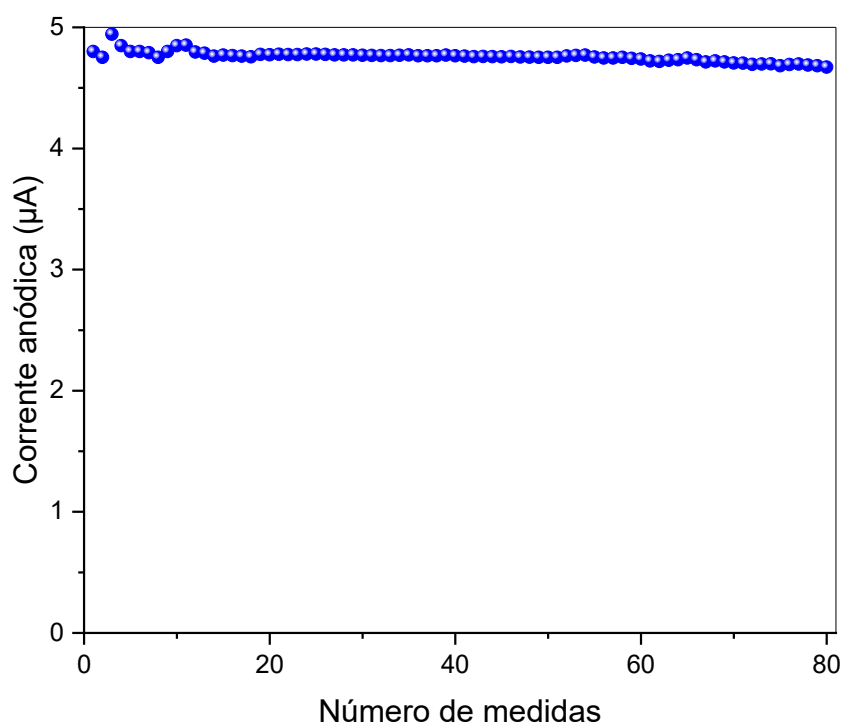
**Fonte:** O próprio autor.

De acordo com a Figura 49, o valor médio de  $I_{pa}$  foi de  $4,8 \mu\text{A}$  e desvio padrão calculado de  $1,4 \%$ , demonstrando que as pastas são reprodutíveis.

A estabilidade das pastas ao serem submetidas a diversos ensaios é importante, para que se desenvolva o método analítico com rigor na confiabilidade dos resultados obtidos e precisão das medidas.

A reprodutibilidade das medidas de uma mesma pasta foi avaliada por meio de 80 medidas sucessivas de uma solução de  $10 \text{ mL}$  com  $380 \mu\text{mol L}^{-1}$  de metil paration. Os resultados obtidos estão expostos na Figura 50.

**Figura 50** – Corrente anódica de 80 medidas consecutivas referentes à detecção de  $380 \mu\text{mol L}^{-1}$  metil paration em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 8,00, velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  no eletrodo de pasta cerâmica SiOC/ONi.



**Fonte:** O próprio autor.

Os valores de  $I_{pa}$  da Figura 50 indicaram que mesmo com diversas medidas o eletrodo de pasta ainda continuou estável. Esta característica pode ser associada à resistência à corrosão das cerâmicas, conferindo estabilidade

química frente ao meio experimental e a baixa área superficial específica e o menor número de componentes composicionais sugerem que a cerâmica sem níquel proporcionou uma interação mais eficiente dos sítios eletroativos com o analito MP. Outra questão observada foi a boa interação do material com o analito MP, indicando que mesmo com sucessivas medidas os sítios eletroativos da cerâmica não sofrem processos de adsorção, sendo que após a agitação de 30 s os sítios ficam novamente disponíveis para interagirem com o MP.

#### 5.5.9 Otimização e seleção da técnica voltamétrica

A seleção da melhor técnica voltamétrica para utilização no desenvolvimento do método analítico foi feita empregando a matriz de Doehlert, a qual se baseia no planejamento experimental estatístico e reduz o número de experimentos (FERREIRA *et al.*, 2004; NETO, B; SCARMINIO, I; BRUNS, R., 2010).

As técnicas estudadas foram a Voltametria de Pulso Diferencial (DPV), do inglês *Differential Pulse Voltammetry*, e Voltametria de Onda-Quadrada (SWV), sigla do inglês *Square-wave Voltammetry*. As duas técnicas, mais sensíveis que a voltametria cíclica, apresentam três variáveis a serem investigadas. O tempo de modulação, amplitude e velocidade são os fatores que moldam a técnica DPV, enquanto a SWV se baseia na variação de amplitude, *step* e frequência.

A cronoamperometria foi descartada nesse estudo devido ao sinal muito baixo ao se comparar com a DPV e SWV, uma vez que a construção da curva analítica seria limitada ao modo de menores concentrações estarem relacionadas com os valores de corrente.

A análise multivariada de matriz de Doehlert envolveu o estudo de três variáveis, resultando no total em trinta e nove experimentos. A consideração de três variáveis envolve a realização de medidas em 13 pontos, os quais são equidistantes, contemplam o ponto central e darão origem a superfície de resposta. Os melhores parâmetros foram expressos pelo máximo da superfície de resposta, que indica a melhor condição para se desenvolver o experimento (com maior valor de corrente anódica).

Anteriormente à determinação dos pontos estratégicos da matriz de Doehlert, foi verificado que na técnica de DPV a amplitude descreveu maior influência na corrente, sendo a variável com 7 pontos, seguida da velocidade de varredura com 5 pontos e o tempo de modulação com 3 variáveis. Na SWV, notou-se que o *step* diminuía muito a corrente, logo, este foi determinado como a variável com 7 pontos equidistantes, seguido da amplitude com 5 e a frequência com 3 pontos.

As variáveis experimentais independentes relacionadas ao devido ponto equidistante da matriz de Doehlert e o valor médio de corrente (variável dependente) de três medidas com desvio padrão associado foram representados na Tabela 18 e 19 sendo a Tabela 18 referente à técnica DPV e Tabela 19 obtido por meio da SWV. Cabe ressaltar que concentração utilizada de MP para elaboração da Matriz de Doehlert foi de  $150 \mu\text{g L}^{-1}$ , o experimento foi desenvolvido com a cerâmica de SiOC/ONi na faixa de potencial de  $-0,6$  a  $0,2$  V.

**Tabela 18** – Dados referente aos pontos equidistantes para elaboração da matriz de Doehlert para técnica de pulso diferencial (DPV) relacionando as variáveis independentes que são tempo de modulação, amplitude e velocidade de varredura com a média de corrente de três medidas para cada um dos treze pontos equidistantes.

Ponto equidistante	Variáveis independentes			Média da Corrente ( $\mu\text{A}$ )
	Tempo de modulação (ms)	Amplitude (V)	Velocidade ( $\text{mV s}^{-1}$ )	
1	25	0,52	100	$38,48 \pm 0,65$
2	35	0,52	100	$20,16 \pm 0,22$
3	30	1,02	100	$0,00 \pm 0,00$
4	30	0,684	150	$19,86 \pm 0,49$
5	15	0,52	100	$5,04 \pm 0,07$
6	20	0,02	100	$0,00 \pm 0,00$
7	20	0,352	50	$26,46 \pm 0,26$
8	30	0,02	100	$0,63 \pm 0,02$

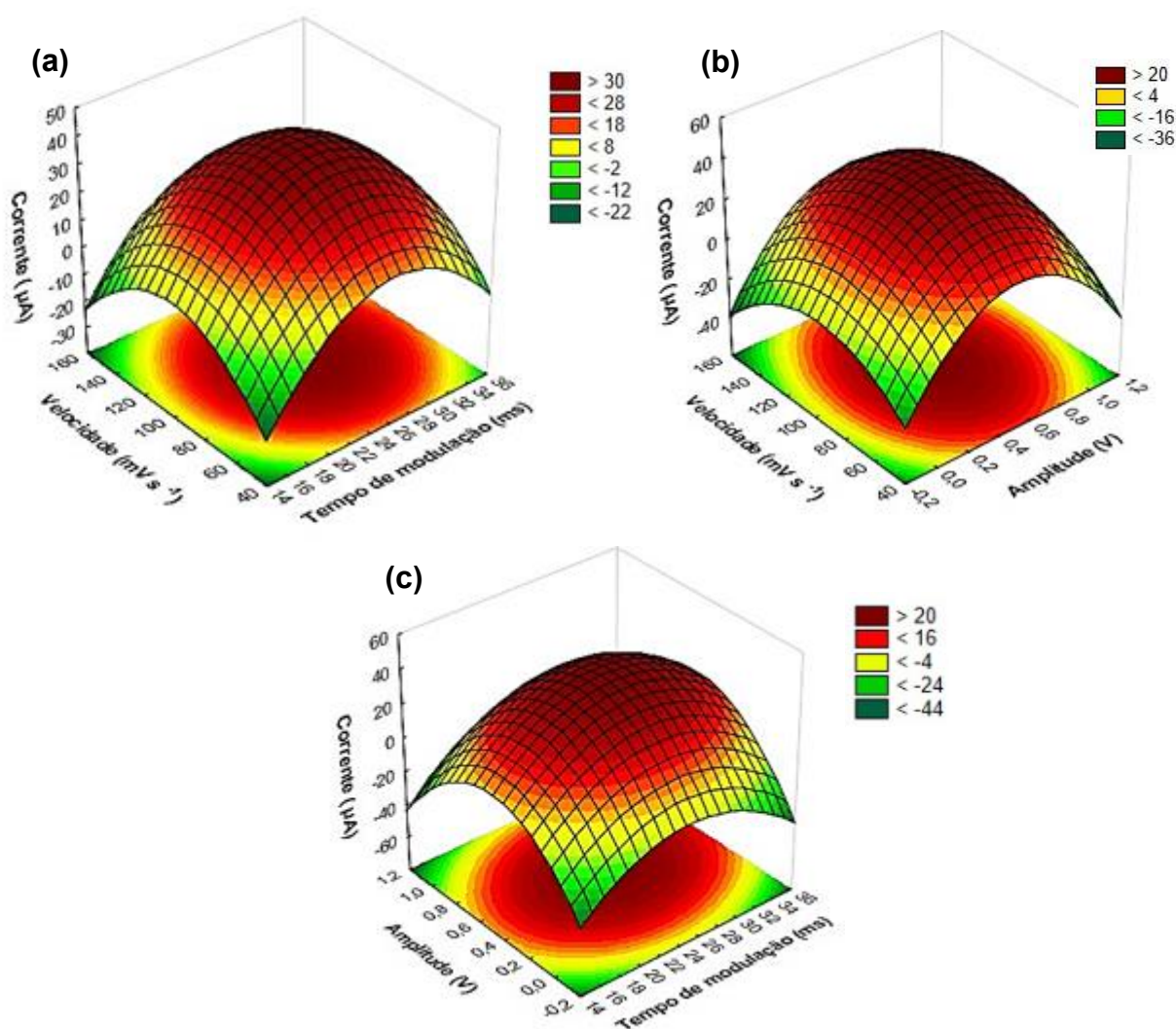
Ponto equidistante	Variáveis independentes			Média da Corrente ( $\mu\text{A}$ )
	Tempo de modulação (ms)	Amplitude (V)	Velocidade ( $\text{mV s}^{-1}$ )	
9	30	0,352	50	$16,38 \pm 0,62$
10	20	1,02	100	$0,00 \pm 0,00$
11	25	0,85	50	$6,30 \pm 0,16$
12	20	0,684	150	$17,38 \pm 0,34$
13	25	0,186	150	$2,48 \pm 0,04$

**Tabela 19** – Valores médio de correntes referente aos treze pontos equidistantes para elaboração da superfície de resposta da matriz de Doehlert para técnica de Onda Quadrada (SWV) relacionando as variáveis independentes Amplitude, Step e Frequência com a média de corrente de três medidas para cada ponto equidistante.

Ponto equidistante	Variáveis independentes			Média da Corrente ( $\mu\text{A}$ )
	Amplitude (V)	Step (mV)	Frequência (Hz)	
1	0,15	10	20	$45,42 \pm 0,49$
2	0,2	10	20	$35,49 \pm 0,76$
3	0,175	19	20	$19,87 \pm 0,43$
4	0,175	13	25	$7,10 \pm 0,15$
5	0,1	10	20	$35,49 \pm 0,76$
6	0,125	1	20	$18,45 \pm 0,40$
7	0,125	7	15	$14,19 \pm 0,30$
8	0,175	1	20	$26,97 \pm 0,58$
9	0,175	7	15	$12,77 \pm 0,27$
10	0,125	19	20	$2,84 \pm 0,06$
11	0,15	16	15	$7,10 \pm 0,15$
12	0,125	13	25	$38,32 \pm 0,82$
13	0,15	4	25	$21,29 \pm 0,46$

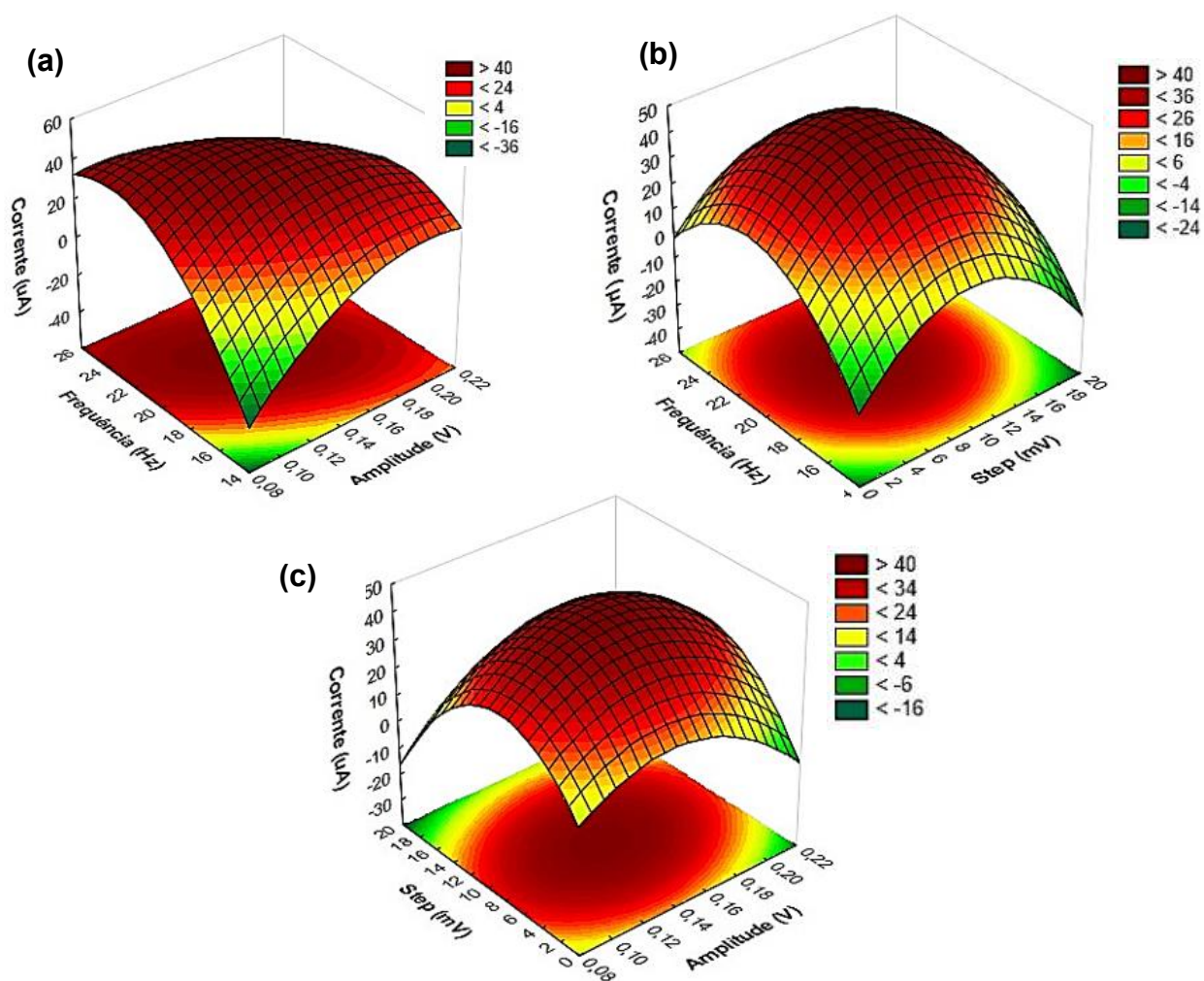
As Figuras 51 e 52 retratam as superfícies de respostas obtidas por matriz de Doehlert para as técnicas DPV e SWV, respectivamente, as quais se basearam nos pontos equidistantes e valores dos trinta e nove experimentos.

**Figura 51** – Superfícies de respostas obtidas por matriz de Doehlert para a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) relacionando a corrente de pico anódico com as variáveis tempo de modulação (ms), amplitude (V) e velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ ).



Fonte: O próprio autor.

**Figura 52** – Superfícies de respostas obtidas por matriz de Doehlert para a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV), relacionando as correntes de pico anódico com as variáveis frequência (Hz), amplitude (V) e step (mV).

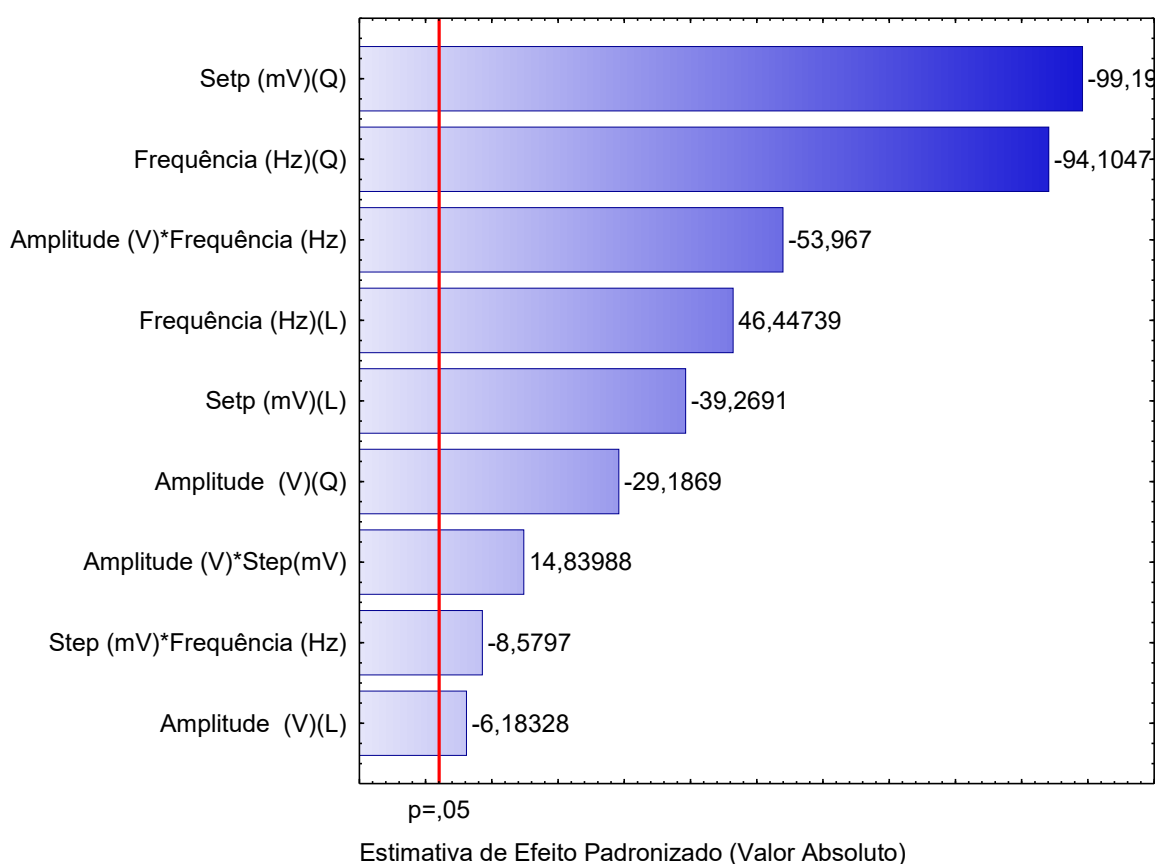


Fonte: O autor.

As superfícies de resposta indicaram que o maior valor de corrente anódica foi obtido pela técnica de voltametria de onda-quadrada. Assim, a melhor condição obtida na técnica SWV foi 0,1355 V de amplitude, *step* de 8,86 ms e frequência de 21,3 Hz.

O diagrama de Pareto, representado na Figura 53, revela que de forma independente ou relacionadas entre si, todas as variáveis da SWV influenciaram de forma estatisticamente significativa no sinal de corrente de pico anódico durante o processo de eletrooxidação do metil paration no eletrodo SiOC/ONi.

**Figura 53** – Diagrama de Pareto para técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) ilustrando o efeito estimado para as variáveis quadráticas (Q) e lineares (L) de step (mV), frequência (Hz) e amplitude (V), no intervalo de confiança de 95%, sendo estas informações extraídas da matriz de Doehlert.



**Fonte:** O próprio autor.

O valor do efeito quadrático (Q) estimado, no intervalo de 95% de confiança, para o *step* foi de  $-99,2$ , de  $-94,1$  para a Frequência e  $-29,2$  para a amplitude, afirmando que estas variáveis quando alteradas diminuem a corrente. Além disso, os experimentos foram realizados muito próximos ao ponto central, nitidamente ilustrado na Figura 52 (b) no degradê de bordô escuro definido e ao centro do anteparo 2D.

A influência do fator linear (L) de cada variável indicou que a frequência possibilitou a melhora dos sinais na faixa analisada. Por esse motivo, a frequência foi selecionada com menos pontos equidistantes, uma vez identificado o ponto central. A amplitude impactou de forma negativa (-6,18) no diagrama de Pareto e este efeito negativo foi menos impactante que o *step* (-39,3). Neste sentido, é justificável o *step* apresentar maior número de pontos equidistantes e a amplitude o segundo, pois ambas possibilitam a redução do sinal e merecem maior investigação na análise multivariada.

A ação de dois fatores combinados pode ser analisada de forma numérica pelo diagrama de Pareto e, ilustrativa, pela superfície de resposta referente à SWV (Figura 52). A combinação entre frequência e amplitude é a que mais influencia na alteração do sinal (-54,0, no diagrama de Pareto). O perfil mais planar da figura 3D, representado na Figura 52 (a), indica que a avaliação estatística foi minuciosa nessa região a fim de estimar o ponto central, por isso a impressão de um platô extenso em ambos os eixos x e y com predominância da coloração bordô.

A combinação entre amplitude e *step* possibilitaram a melhora do sinal (14,8, conforme diagrama de Pareto) e, por esse motivo, sua superfície de resposta é visualmente mais sugestiva de se encontrar o ponto central. Por outro lado, ao se combinar frequência e *step* verificou-se um pequeno efeito negativo (-8,58), o qual aparenta ser mais definido, com superfície de resposta mais arredondada.

As avaliações feitas acima apresentam caráter qualitativo, as quais se basearam nos resultados individuais indicados pelo diagrama de Pareto, paralelamente a uma associação visual com as superfícies de respostas da técnica SWV (Figura 52).

Almejando o caráter quantitativo do valor de corrente ( $I_{p_a}$ ) foi necessário empregar uma matemática refinada ao modo de gerar a função quadrática que relaciona as variáveis *step*, amplitude e frequência da técnica SWV.

A equação foi obtida por meio da Matriz de Doehlert e validada por análise de variância (ANOVA). O modelo foi analisado em nível de confiança de 95%, o qual revelou linearidade entre os pontos ( $F_{\text{calculado}} = 1768 > F_{\text{tabelado}} = 2,13$ ) e indica, de forma estatística, que os experimentos contemplam o ponto central.

Além disso, não há falta de ajuste no modelo empregado ( $F_{\text{calculado}} = 0,28 < F_{\text{tabelado}} = 2,98$ ) expressando que a função de  $I_{p_a}$  retrata a interpretação proposta a fim de se obter o maior valor de corrente.

A Equação 18 descreve, em termos numéricos, como os coeficientes quadráticos, lineares e um termo independente influenciam no valor de  $I_{p_a}$  (termo  $y$ ).

$$y(I_{p_a}) = -613,36 + 24,14x - 0,48x^2 + 5,47u - 0,32u^2 + 45,46z - 0,85z^2 + 0,094xu - 0,65xz - 0,05uz \quad (18)$$

Antes de realizar quaisquer considerações, cabe ressaltar que para gerar a Equação 18, a amplitude foi padronizada na unidade de centivolts, o *step* em milissegundos e a frequência em Hz, a fim de permitir uma avaliação mais direta com as superfícies de respostas e diagrama de Pareto obtidos (NETO, B; SCARMINIO, I; BRUNS, R., 2010).

A Equação 18 indica que os termos quadrados, ao serem alterados, sempre exercem influência negativa nos valores de corrente, por isso apresentam valor negativo, assim como indicou o diagrama de Pareto.

Os coeficientes lineares dos termos individuais (24,14x, 5,47u e 45,46z), por sua vez, sinalizaram valores positivos. Visualiza-se que na Equação 18 eles também descrevem relação entre si (0,094xu, -0,65xz e -0,05uz), logo, o sinal do coeficiente independente demanda de uma interpretação mais cuidadosa. Nesse sentido, ao considerar o ponto máximo (13,6 V, 8,86 ms e 21,3 Hz) e ao avaliar apenas nos valores dos coeficientes lineares independentes, verificou-se que a frequência teve maior contribuição positiva ( $45,46 \cdot 21,3 = 968,3$ ), seguida da amplitude ( $24,14 \cdot 13,6 = 327,01$ ) e por fim o *step* ( $5,47 \cdot 8,86 = 48,46$ ), que em ordem decrescente segue a mesma tendência anunciada pelo diagrama de Pareto de maior influência para frequência, uma contribuição menor da amplitude e muito menor do *step*.

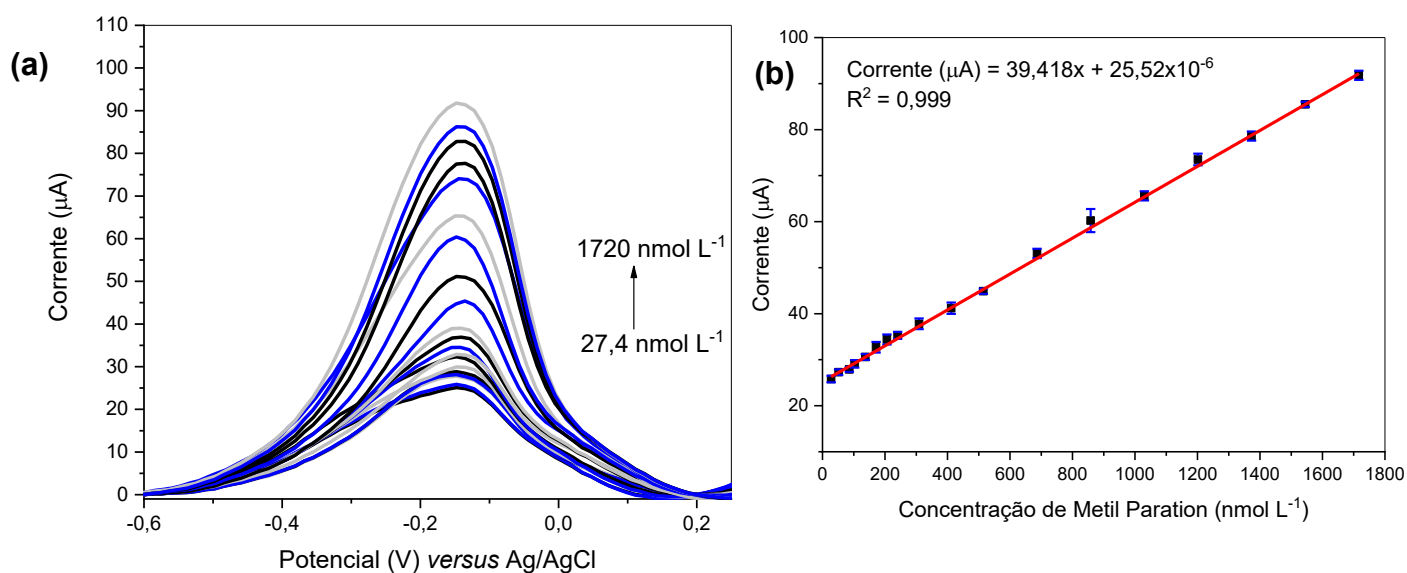
Assim como anunciado pelo diagrama de Pareto e ilustrado por meio Figura 52 (a), a Equação 17 expressa que a relação entre frequência e amplitude exercem grande influência negativa na corrente, com coeficiente igual -0,65 o que possibilita maior variação de  $I_{p_a}$  e justifica novamente a superfície de resposta com perfil achatado. A amplitude e o *step* configuram a melhor combinação para potencializar o sinal, com uma superfície de resposta bem

definida (Figura 52 (c)) e com um ligeiro alongamento em direção ao eixo da amplitude, por conta da influência individual negativa. A combinação de *step* e frequência (Fig. 52 (b)) da Equação 18 tem coeficiente de  $-0,05$ , sendo ligeiramente negativo e com pouca influência ao comparar os outros termos, conforme anuncia o diagrama de Pareto.

#### 5.5.10 Determinação das figuras de mérito para o método proposto

A curva analítica foi construída por meio de adições sucessivas de metil paration na célula eletroquímica, a qual havia uma solução de 10 mL de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH igual a 8,00. A faixa de concentração do analito foi de 27,4 e  $1720 \text{ nmol L}^{-1}$ , conforme ilustra a Figura 54.

**Figura 54** – Voltamogramas obtidos na técnica de voltametria de onda quadrada, em concentrações entre 27,4 e  $1720 \text{ nmol L}^{-1}$  usando tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 8,00 (a) e representação da curva linear ( $R^2=0,999$ ) (b).



Fonte: O autor.

A Figura 54 evidencia que a equação da reta que representa a curva analítica foi  $I_{pa} (\mu A) = 39,418[\text{concentração, nmol L}^{-1}] + 25,52 \times 10^{-6}$  com  $R^2$  de 0,999. A regressão do modelo linear foi avaliada pela análise de variância (ANOVA) em nível de confiança de 95%. O valor de  $F_{\text{calculado}}$  foi de 30895, superior ao  $F_{\text{tabelado}}$  de 4,05, com dois graus de liberdade, indicando a significância da regressão.

Em relação à falta de ajuste do modelo linear, constatou-se que o  $F_{\text{calculado}}$  de 3,00 foi ligeiramente superior ao  $F_{\text{Tabelado}}$ , com dois graus de liberdade, de 1,95, indicando pequena falta de ajuste, a qual pode ser atribuída a erros sistemáticos ao ser construída a curva analítica. No entanto, esta hipótese é descartada, uma vez que o gráfico de resíduos apresenta distribuição aleatória (Apêndice N) (NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2010). Assim sendo, com base na regressão satisfatória e no gráfico de resíduos, pode-se inferir que o modelo linear é adequado para representar os dados experimentais da curva analítica.

O limite de detecção (LD) foi calculado utilizando a Equação 18, a qual se baseia nos valores do desvio padrão de dez medidas do branco ( $S_b = 0,108 \times 10^{-6}$ ) e o coeficiente angular da curva analítica ( $m = 39,418$ ), enquanto o limite de quantificação (LQ) foi estimado pela Equação 19 também utilizando os valores de  $m$  e  $S_b$ .

$$L.D = \frac{3 S_b}{m} \quad (19)$$

$$L.Q = \frac{10 S_b}{m} \quad (20)$$

O LD expressou que foi possível detectar o pesticida metil paration a partir da concentração de  $8,23 \text{ nmol L}^{-1}$  e a partir de valores de  $27,4 \text{ nmol L}^{-1}$  é possível quantificar o MP utilizando o eletrodo de pasta SiOC/ONi, utilizando a equação da reta da Figura 54.

A precisão intradia e interdia do método foi avaliada, realizando-se 30 medidas de três concentrações do MP, sendo elas  $172, 515$  e  $1200 \text{ nmol L}^{-1}$  ( $50; 150$  e  $350 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

No estudo intradia, em que foram realizadas medidas em períodos diferentes do mesmo dia, foi observado que os desvios padrões relativos (DPR)

foram 3,29; 1,57 e 2,75% respectivamente para as concentrações 172; 515 e 1200 nmol L<sup>-1</sup>. As trinta análises interdía, realizadas em três dias diferentes, apresentaram DPR de 2,85; 1,36 e 2,66% para as respectivas concentrações de 172; 515 e 1200 nmol L<sup>-1</sup>.

Os percentuais obtidos dos estudos interdía e intradía encontram-se abaixo dos encontrados na literatura para o analito metil paration, exprimindo que o método analítico proposto apresenta precisão nos resultados e pode ser aplicado em estudos de amostras em análise química na identificação do MP (PARHAM, H.; RAHBAR, N., 2010; PIOSEVAN *et al.*, 2018; ZHANG, *et al.*, 2024).

A Tabela 20 compila informações quantitativas de valores de LD e LQ entre outros eletrodos de pasta utilizados na determinação de metil paration utilizando as técnicas SWV e DPV e o eletrodo cerâmico SiOC/ONi produzido neste trabalho, juntamente com a faixa linear e respectivas referências.

**Tabela 20** – Comparação dos valores de limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos na determinação de metil paration (MP) entre diferentes materiais eletródicos por voltametria de onda quadrada (SWV) e de pulso diferencial (DPV) e o eletrodo cerâmico SiOC/0Ni obtido neste trabalho, juntamente com a faixa linear.

Material	Técnica	Faixa Linear (nmol L <sup>-1</sup> )	LD (nmol L <sup>-1</sup> )	LQ (nmol L <sup>-1</sup> )	Ref.
CSFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GCE	SQW	4,50x10 <sup>4</sup> a 3,4x10 <sup>6</sup>	18,0	60,0	Piovesan, et al.,2018
MWCNT/zirconia	DPV	2,0x10 <sup>4</sup> a 1,76x10 <sup>8</sup>	9,00	30,0	DOS SANTOS, et al., 2020
SiO <sub>2</sub> nano/CPE		800 a 1,00 x10 <sup>5</sup>		330	KANG, et al., 2010
HAu NPs/rGO/GCE	SQW	300 a 10000	120	400	LU, et al., 2018.
Nanotubos de carbono funcionalizados	DPV	60 a 30000	27,0	90,0	WANG, et al 2021
Curcumin NPs decorated NiS <sub>2</sub> -rGO nanocomposite/SPC E	DPV	250 a 80000	8,70	29,0	MEJRI, et al. 2019
CuO-NPs/AC/GCE	DPV	17 a 5140	8,30	27,6	WANNAS, et al. 2022
Eletrodo de carbono vítreo modificado com pasta carbonácea	DPV	50 a 10000	12,0	40,0	HU, et al., 2023
L-cysteic acid- modified screen- printed carbon	SQW	18 a 32	9,5	31,6	MAJER, D; FINŠGAR, M., 2022

<b>Material</b>	<b>Técnica</b>	<b>Faixa Linear</b> <b>(nmol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LD</b> <b>(nmol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LQ</b> <b>(nmol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ref.</b>
<b>SiOC/ONi</b>	SQW	27,4 a 1760	8,23	27,4	<b>Presente trabalho</b>

SWV – Voltametria de onda quadrada

DPV – Voltametria de pulso diferencial

Os dados da Tabela 20 mostraram que o sensor de pasta cerâmica obteve valores baixos de LD e LQ ao se comparar com eletrodos impressos, de carbono vítreo modificado e outros eletrodos baseados em carbono. A faixa linear do presente trabalho contempla o LQ, assim como os trabalhos de MAJER, D; FINŠGAR, M., 2022, Wang, *et al.*, 2021; WANNAS et al. 2022, o que não foi verificado em outros estudos potenciométricos.

Foi constatado que o eletrodo de pasta cerâmica SiOC/ONi desempenhou menor limite de quantificação que trabalhos que envolvia eletrodo impresso, os quais revelam alta sensibilidade na determinação de analitos (estudo de MAJER, D; FINŠGAR, M., 2022 e MEJRI, et al. 2019). Destaca-se ainda que os trabalhos de Wang et al 2021 e Dos Santos et al, 2020, foram feitos utilizando eletrodos de pasta enquanto os demais, exceto estudos envolvendo eletrodos impressos, partiram de modificações na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

A utilização de eletrodos de pasta, como descreve o presente trabalho com cerâmicas, é vantajosa devido à agilidade no preparo, dispensando de tempos envolvidos na confecção de eletrodos por suspensão, por exemplo, os quais também consistem em etapas de secagem da superfície do eletrodo. Neste sentido, nota-se que a pasta cerâmica SiOC/ONi descreveu ótimo desempenho na quantificação do analito metil paration, o que possibilita a aplicação em amostras reais.

### 5.5.11 Estudo de interferentes

A seletividade do eletrodo de pasta cerâmica foi avaliada empregando a voltametria de onda quadrada nas melhores condições conforme determinou a matriz de Doehlert (informações da página 156).

O estudo de possíveis moléculas interferentes foi feito selecionando agrotóxicos e cátions metálicos que podem estar presentes em amostras, como por exemplo, de água ou suco. Os interferentes selecionados foram ácido 2,4-diclorofenóxiacético, atrazina, glifosato, fipronil, paraquate,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Foram feitas soluções nas proporções (MP:interferente) 1:1, 1:10 em massa para os íons metálicos avaliados, e 1:1, 1:10 e 1:100 em massa para os pesticidas.

As moléculas ácido 2,4-diclorofenóxiacético, atrazina, glifosato, fipronil e paraquate foram selecionadas devido às regulamentações rigorosas da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e do Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA) no Brasil, que permitem o uso desses pesticidas em culturas comumente presentes no estado do Paraná, como soja, algodão, citrus e cana-de-açúcar. O ferro (III) é abundante no solo paranaense, assim como o cálcio, amplamente aplicado no processo de calagem. O manganês e o zinco (II) são micronutrientes essenciais para a cultura de soja, conforme indicado pela EMBRAPA-Soja. O chumbo foi selecionado devido ao histórico do Paraná de instalações de usinas de chumbo, que, segundo o Mapa de Conflitos feito pela Fundação Oswaldo Cruz, está presente em cursos hídricos e afeta populações devido ao efeito cumulativo.

A concentração de MP selecionada para este estudo foi  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $171,64 \text{ nmol L}^{-1}$ ), portanto as proporções de interferentes foram 50, 500 e 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os voltamogramas obtidos foram apresentados nos Apêndices O e P e a porcentagem de recuperação de corrente foi esquematizada na Tabela 21.

As estruturas moleculares dos agrotóxicos interferentes, em meio aquoso de pH igual a 8,00, estão devidamente representadas no Apêndice Q, obtidas no Chemicalize 2023. A estrutura molecular dos interferentes possibilita relacionar as possíveis interações intermoleculares com o MP e sugerem justificativas para as variações de correntes observadas na Tabela 21.

**Tabela 21** – Recuperação do sinal analítico de metil paration (MP) de concentração de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , ao adicionar 50, 500 e 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$  de 2,4-diclorofenóxicácético, atrazina, fipronil, glifosato, paraquate e cátions cálcio (II), ferro (III), manganês (II), zinco (II) e chumbo (II). Medidas realizadas no eletrodo de pasta de SiOC/0Ni, na técnica de onda quadrada, com 0,1355 V de amplitude, step de 8,86 ms, frequência de 21,3 Hz, na faixa de potencial de -0,6 a 0,2 V.

<b>Interferente</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>) com relação a 50 <math>\mu\text{g L}^{-1}</math> de MP</b>	<b>Recuperação do sinal analítico do MP (%)</b>
<b>2, 4-diclorofenóxicácético</b>	50	98
	500	97
	5000	92
<b>Atrazina</b>	50	100
	500	103
	5000	103
<b>Fipronil</b>	50	100
	500	95
	5000	94
<b>Glifosato</b>	50	100
	500	99
	5000	94
<b>Paraquate</b>	50	100
	500	97
	5000	92
<b>Cálcio (II)</b>	50	100
	500	100
<b>Ferro (III)</b>	50	100
	500	100
<b>Manganês (II)</b>	50	103
	500	106
<b>Zinco (II)</b>	50	97
	500	93
<b>Chumbo (II)</b>	50	98
	500	96

A Tabela 21, de modo geral, mostra que os agrotóxicos e os metais não interferiram de forma significativa no sinal do metil paration, pois a variação de corrente obtida revelou valores dentro da faixa de 90 a 110 % (SKOOG *et al.*, 2017; DOS SANTOS e MASINI, 2008) ao se comparar com a solução de metil paration  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  na ausência de interferentes.

Os resultados obtidos para as espécies moleculares foram satisfatórios, uma vez que o potencial padrão de oxidação do 2,4-D, atrazina, fipronil, glifosato e paraqueto não se encontram na faixa de análise do metil paration. Segundo a literatura, o agrotóxico 2,4-D descreve potencial de oxidação em 1,4 V, a molécula de glifosato em 1,3 V, o fipronil em 0,9 V, paraquate em  $-0,9$  V e atrazina em  $-1,1$  V (ŠVORC, RIEVAJ e BUSTIN, 2013; OKUMURA, *et al.*, 2016; DOS SANTOS, *et al.*, 2022; SAIN, *et al.*, 2023; VILAGER, *et al.*, 2023)

O aparecimento do percentual negativo (abaixo de 90%) sugere que menos moléculas de MP interagiram com a superfície do eletrodo devido a uma possível passivação da superfície com o interferente (preenchimento dos sítios eletroativos) ou pelo fato da molécula de MP estabelecer interações, por meio de forças intermoleculares, com o agrotóxico em questão (DOS SANTOS e MASINI, 2008).

A atrazina revelou o sinal positivo, indicando uma maior interação do MP na interface, possivelmente provocada pela molécula de atrazina descrever pouca interação com o MP devido à presença de estruturas espacialmente volumosas e apolares nas porções ramificadas dificultando a interação intermolecular (DOS SANTOS e MASINI, 2008).

Com relação aos cátions, o potencial de oxidação ocorre em 0,4 V para o cálcio(II), 0,5 V para o ferro(III),  $-1,3$  V para o Zn(II),  $-0,8$  V para o chumbo(II), 0,6 V para o manganês(II) (SILVA, *et al.*, 2015; FERREIRA, *et al.*, 2021; PÉREZ, *et al.*, 2023; ROUSSEIN, *et al.*, 2023)

Ao analisar a Tabela 21, notou-se que o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  não provocaram alteração de sinal eletroquímico na determinação de metil paration. Os íons zinco(II) e chumbo(II) ocasionaram diminuição na corrente, proveniente de uma interação desses metais com os átomos de enxofre ou fósforo presentes na molécula de MP, minimizando a interação metil paration e eletrodo (DOS SANTOS e MASINI, 2008).

O aumento percentual de corrente com o manganês indica que houve interação do metal com os íons fosfatos, sugerindo que ocorreu uma mudança positiva na propriedade difusional do MP, permitindo uma melhor interação do analito com o eletrodo (DOS SANTOS e MASINI, 2008).

#### 5.5.12 Aplicação do método em amostras

A legislação brasileira, por meio da Portaria nº 229, de 23 de julho de 2013 proíbe o uso e comercialização do metil paration em todo território nacional, sendo o agrotóxico utilizado na plantação de soja, algodão e citrus.

Os rios do Paraná são importantes nesta investigação, pois o estudo de DE OLIVEIRA *et al.*, 2020, quantificou a molécula MP em águas. Outro aspecto balizador para o desenvolvimento da análise em água de rio são os dados de produtividade do estado do Paraná. De acordo com o levantamento de junho de 2023 realizado pela CONAB, em parceria com a Embrapa Soja, o estado do Paraná se classifica como segundo maior produtor de soja (22 milhões de toneladas) com a maior produtividade por hectare do Brasil ( $3.860 \text{ kg ha}^{-1}$ ), superior à do Mato Grosso ( $3.773 \text{ kg ha}^{-1}$ )

O bom desempenho do Paraná na produção de soja sugere a utilização de tecnologia no cultivo e colheita da soja, que pode estar relacionado ao uso de diversos herbicidas, fungicidas e praguicidas. Estes possibilitam o controle de praga eficaz e que sofrem processos de lixiviação, devido a cultura de soja demandar de eventos de precipitação durante o processo de germinação.

O afrouxamento da fiscalização ambiental e desmonte de entidades ambientais foi acentuado no período de 2019 a 2022, o que se revela como fator de preocupação visto que o metil paration pode ter sido utilizado de forma ilegal.

O plano de vigilância à saúde de populações expostas aos agrotóxicos do estado do Paraná dos anos de 2020 a 2023 (PAVASPEA), estruturado pela secretaria de saúde do estado em parceria com o Ministério Público, não especifica quais regiões hidrográficas foram analisadas, apenas menciona que o MP não foi detectado em cursos de água doce do Paraná, quando utilizada uma técnica cromatográfica com limite de quantificação de  $0,17 \text{ nmol L}^{-1}$ .

A Tabela 22 contém dados referentes a análises de três rios com plantações de soja nas redondezas, sendo eles o Rio Ouro Verde, Paranapanema e Nascente do Rio Vermelho.

O processo de adição-recuperação foi empregado, visto que não foi detectado o MP nos rios. As concentrações de 51,49 e 102,98 nmol L<sup>-1</sup> foram selecionadas baseando-se no trabalho de DE OLIVEIRA *et al.*, 2020, no qual foi encontrado cerca de 42 nmol L<sup>-1</sup> em cursos hídricos do Paraná. Os valores experimentais de fortificação estão próximos a esse limite e seriam facilmente detectados, caso houvesse na amostra. Os voltamogramas obtidos na análise estão apresentados no Apêndice R.

O estudo de De Oliveira *et al.*, 2020 apresenta um método cromatográfico estabelecido na literatura, sendo este utilizado como método de referência e como verificador da robustez do método eletroanalítico proposto com o eletrodo de pasta cerâmica SiOC/ONi.

**Tabela 22** – Determinação do metil paration em águas de rio por voltametria de onda quadrada e técnica de referência em HPLC com método de extração supramolecular.

Água de rio	Adição ( $\eta\text{mol L}^{-1}$ )	Material eletródico SiOC/0Ni		HPLC	
		Encontrado ( $\eta\text{mol L}^{-1}$ )	Recuperado (%)	Encontrado ( $\eta\text{mol L}^{-1}$ )	Recuperado (%)
Rio Ouro Verde (Medianeira)	0	ND	-----	ND	-----
	51,49	54,48 $\pm$ 0,76	105,81	53,71 $\pm$ 0,88	104,12
	102,98	104,43 $\pm$ 0,27	101,41	101,59 $\pm$ 0,37	98,63
Rio Paranapanema (Porecatu)	0	ND	-----	ND	-----
	51,49	52,78 $\pm$ 0,38	102,51	53,91 $\pm$ 0,61	104,69
	102,98	106,41 $\pm$ 0,51	103,33	103,60 $\pm$ 0,83	100,59
Nascente Rio Vermelho (Rolândia)	0	ND	-----	ND	-----
	51,49	49,11 $\pm$ 0,66	95,37	49,71 $\pm$ 0,14	96,53
	102,98	99,97 $\pm$ 0,25	96,90	99,64 $\pm$ 0,24	96,76

A Tabela 22 indicou que as concentrações recuperadas de metil paration feitas por HPLC e pelo sensor de pasta cerâmica de SiOC/Ni demonstraram a ausência de efeito de matriz devido aos valores de recuperação estarem compreendidos entre 95,37 e 105,81%, dentro do intervalo de variação de 10% para mais ou para menos.

A utilização da pasta cerâmica na determinação do metil paration em amostras de cursos se configura como viável, uma vez que para realização da quantificação foi necessário tamponar a solução da amostra e ajustar o pH para 8,00, resultando em um tempo total de 1 h e 30 minutos para obtenção do resultado, análise das três amostras de rio em triplicata. Por outro lado, o método

utilizado por HPLC demandou de uma extração supramolecular, a qual pré-concentra o metil paration das amostras exigindo tempo de ajuste de pH, adição de um solvente de polaridade próxima ao MP, tempo de vortex, separação da fase aquosa do supra em centrífuga, injeção no HPLC e tempo de corrida, resultando em tempo total de 13 horas para a análise das três amostras, em triplicata.

O teste t-Student foi aplicado em cada conjunto de amostra para averiguar a probabilidade de observar diferença real nas amostras analisadas por meio da técnica voltamétrica com a pasta cerâmica SiOC/ONi e por HPLC com o método de pré-concentração.

Os experimentos foram feitos em triplicata, portanto, foram estabelecidas 3 contribuições de concentração referentes a cada técnica, e o grau de liberdade de t-student torna-se 4, com T tabelado de 2,78 para o intervalo de confiança de 2,5% bicaudal.

A adição de 51,49 nmol L<sup>-1</sup> nas amostras de rio de Medianeira, Porecatu e Rolândia resultou em valores de T<sub>calculado</sub> de 0,52, 0,35 e 0,21, respectivamente, e a concentração de 102,98 nmol L<sup>-1</sup> manifestou valores de T<sub>calculado</sub> de 0,07, 0,05 e 0,12 para o rio de Medianeira, Porecatu e Rolândia, respectivamente. Os valores de T<sub>calculado</sub> foram inferiores ao T<sub>tabelado</sub>, afirmando que não há diferenças significativas entre os valores médios da técnica voltamétrica em comparação com o método cromatográfico estabelecido na literatura. Neste sentido, o método analítico voltamétrico utilizando o sensor cerâmico SiOC/ONi pode ser empregado na quantificação de metil paration em amostras de água.

## 6 CONCLUSÃO

Os precursores orgânicos-inorgânicos foram produzidos com sucesso por meio da reação de hidrossililação e manifestaram ótima dispersão do cloreto de níquel na matriz pré-cerâmica. A atmosfera estática de argônio favoreceu a retenção de voláteis baseados em silício e carbono, a qual a última foi catalisada pelo níquel formando carbono grafite.

O refinamento de Rietveld foi crucial para compreender as dimensões dos cristalitos e a composição em massa de fases dos materiais de SiOC/xNi, ao modo de indicar que maiores porcentagens de níquel favoreceram o consumo da porção amorfa e da fase  $\beta$ -SiC, formando maiores quantidades de fases condutoras, Ni<sub>2</sub>Si e C<sub>grafite</sub>, as quais são adequadas quando se almeja aumentar a condutividade elétrica das cerâmicas de SiOC. De forma mais criteriosa, a fase carbono foi estudada por diversas técnicas, como o XPS, a qual revelou que a porcentagem de ligações carbono sp<sup>2</sup> aumentou até a cerâmica com 10% de níquel e que este metal favoreceu a reação de segregação de fases, devido ao decréscimo da proporção de átomos de oxigênio. Por outro lado, a espectroscopia Raman com os parâmetros  $L_{eq}$ ,  $\Delta W_{2D}^{-1}$ ,  $I_{2D}/I_G$  sugeriu que o sistema SiOC/5Ni apresentou características de ótima interconectividade, qualidade e dispersão dos grafenos tortuosos interplanares, implicando no melhor desempenho das propriedades elétricas.

Os experimentos eletroquímicos indicaram que os materiais cerâmicos com diferentes quantidades de níquel (SiOC/xNi) demonstram potencialidades para serem empregados como materiais eletródicos, apresentando maiores áreas eletroativas e intensidades de corrente de  $I_{p_a}$  em relação ao eletrodo de carbono vítreo. Verificou-se que o material sem níquel descreveu melhor desempenho na identificação do metil paration, logo, a cerâmica SiOC/0Ni foi utilizada na elaboração do método analítico, baseando-se na IUPAC, o qual manifestou figuras de mérito satisfatórias e possibilitou a determinação de metil paration em amostras de rio.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

As cerâmicas ternárias de oxcarbeto de silício modificadas com níquel desempenharam propriedades elétricas satisfatórias, por conta da formação de fases condutoras como o carbono grafite e siliceto de níquel, ampliando o leque de aplicações em sistemas elétricos ou eletroquímicos.

Os materiais cerâmicos com níquel, os quais não foram selecionados na determinação do metil paration, podem ser aplicados em estudos com outras moléculas de interesse ambiental. Ainda assim, visualiza-se a possibilidade de realizar ensaios de armazenamento de energia, por meio de experimentos de carga e descarga aos materiais mais capacitivos como SiOC/0Ni, SiOC/1Ni e SiOC/3Ni.

A avaliação de estabilidade térmica, resistência à fricção e experimentos de dureza podem ser feitos no material, a fim de torná-los constituintes de sistemas elétricos, atuando assim como alternativa frente à atual crise dos materiais condutores e semicondutores.

## 8 REFERÊNCIAS

- ABINAYA, S. *et al.* Metal Silicide Nanosphere Decorated Carbon-Rich Polymer-Derived Ceramics: Bifunctional Electrocatalysts towards Oxygen and their Application in Anion Exchange Membrane Fuel Cells. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 13, p. 3268-3278, 2019.
- ALEEVA, Y. *et al.* Superhydrophobic TiO<sub>2</sub>/fluorinated polysiloxane hybrid coatings with controlled morphology for solar photocatalysis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 631, p. 127633, 2021.
- ANWAR, Muhammad Shoaib *et al.* Effect of Ni content and its particle size on electrical resistivity and flexural strength of porous SiC ceramic sintered at low-temperature using clay additive. **Ceramics International**, v. 47, n. 22, p. 31536-31547, 2021.
- ASAL, R. *et al.* Structural study of amorphous Si<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>: H alloys by EXAFS and infrared spectroscopy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 4, n. 35, p. 7169, 1992.
- ARMITAGE, D. A.. **Silicon-Heteroatom Bond Updates**. Reino Unido, Wiley, 1991.
- BÄCHLI, A. *et al.* Nickel film on (001) SiC: thermally induced reactions. **Materials Science and Engineering: B**, v. 56, n. 1, p. 11-23, 1998.
- BALASUBRAMANIAN, Balamurugan *et al.* Magnetic and electron transport properties of Co<sub>2</sub>Si nanomagnets. **Physical Review Materials**, v. 5, n. 2, p. 024402, 2021.
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.; WHITE, Henry S. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2022.
- BARSOUKOV, E; MACDONALD, J.R, **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications**. Willey-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2005.
- 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 & Engineering**. v. 5, n. 10, p. 1606-1641, 2020.
- BELOT, V. *et al.* Silicon oxycarbide glasses with low O/Si ratio from organosilicon precursors. **Journal of non-crystalline solids**, v. 176, n. 1, p. 33-44, 1994.

BLUM, Yigal et al. Controlled mesoporosity in SiOC via chemically bonded polymeric “spacers”. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 9, p. 2785-2792, 2013.

BRUZZONITI, Maria Concetta *et al.* Regenerable, innovative porous silicon-based polymer-derived ceramics for removal of methylene blue and rhodamine B from textile and environmental waters. **Environmental Science and Pollution Research**.v. 25, n. 11, p.10619–10629, 2018.

BOKOBZA, Liliane; BRUNEEL, Jean-Luc; COUZI, Michel. Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites. **C**, v. 1, n. 1, p. 77-94, 2015.

BURNS, Gary T. et al. Alkyl-and arylsilsesquiazanes: effect of the R group on polymer degradation and ceramic char composition. **Journal of materials science**, v. 22, p. 2609-2614, 1987.

CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. **Callister's materials science and engineering**. John Wiley & Sons, 2020.

CENTOFANTI, Thalita et al. Preparation of Silicon Polymer-Derived Ceramics Upon Chemical Treatment to Obtain Materials with Highly Improved Capacitive Current. In: **Recent Advancements in Polymeric Materials for Electrochemical Energy Storage**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. p. 449-465.

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

CHEN, Xiao; LIANG, Changhai. Transition metal silicides: fundamentals, preparation and catalytic applications. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 18, p. 4785-4820, 2019.

CHEN, Xiao *et al.* Preparation and magnetic properties of single phase Ni<sub>2</sub>Si by reverse Rochow reaction. **RSC advances**, v. 4, n. 2, p. 653-659, 2014.

CHENG, Hang; GARCIA-ARAEZ, Nuria; HECTOR, Andrew L. Enhancing the performance of hard carbon for sodium-ion batteries by coating with silicon nitride/oxy carbide nanoparticles. **Materials Advances**, v. 2, n. 24, p. 7956-7966, 2021.

- CHENG, Jipeng; ZHANG, Xiaobin; YE, Ying. Synthesis of nickel nanoparticles and carbon encapsulated nickel nanoparticles supported on carbon nanotubes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 1, p. 91-95, 2006.
- CHOWDHURY, Md Atiqur Rahman; JIA, Yujun; XU, Chengying. Synergistic effect of the mesoporosity-turbostratic carbon on the six-fold piezoresistivity improvement of pristine polymer derived SiC pyrolyzed at high temperature. **Open Ceramics**, v. 6, p. 100108, 2021.
- COHEN, E. Richard (Ed.). **Quantities, units and symbols in physical chemistry**. Royal Society of Chemistry, 2007.
- COLOMBO, P., MERA, G., RIEDEL, R., & SORARU, G. D. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 93, n.7, pp. 1805-1837, 2010.
- COLTHUP, Norman. B; DALY, Lawrence. H; WIBERLEY, Stephen E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3 th ed. Academic Press, Inc: San Diego, 1990.
- 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.
- CORNELIUS, Maximilian *et al.* Systematic extension of the length of the organic conjugated  $\pi$ -system of mesoporous silica-based organic–inorganic hybrid materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 22, p. 2587-2592, 2008.
- COSTA, Beatriz Helena *et al.* Influence of polymer synthesis route and organic fraction content on structure and porosity of silicon oxycarbide ceramics. **Processing and Application of Ceramics**, v. 17, n. 2, p. 118-132, 2023.
- DA ROSA BRAUN, Pedro Henrique *et al.* Influence of the 3D architecture and surface roughness of SiOC anodes on bioelectrochemical system performance: a comparative study of freeze-cast, 3D-printed, and tape-cast materials with uniform composition. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, p. 1-16, 2024.
- DE ALMEIDA SILVA, Maria *et al.* Structure and porosity of silicon oxycarbide/carbon black composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 254, p. 123503, 2020.

DE OLIVEIRA, Leandro LG et al. Development and multivariate optimization of nanostructured supramolecular liquid-liquid microextraction validated method for highly sensitive determination of methyl parathion in water samples. **Journal of Molecular Liquids**, v. 308, p. 113026, 2020.

DE SOUZA VIEIRA, Leonardo. A review on the use of glassy carbon in advanced technological applications. **Carbon**, v. 186, p. 282-302, 2022.

DE VRIES, Mitchell O. et al. Fluorescent silicon carbide nanoparticles. **Advanced Optical Materials**, v. 9, n. 20, p. 2100311, 2021.

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

DOMI, Yasuhiro et al. Impact of the crystalline phase of binary silicide on its lithiation and delithiation properties. **Materials Advances**, v. 3, n. 15, p. 6231-6236, 2022.

DONG, Jian; SHEN, Wanci; TATARCHUK, Bruce. Origin of strong G' band in Raman spectra of carbon whiskers. **Applied physics letters**, v. 80, n. 20, p. 3733-3735, 2002.

DOS SANTOS, Luciana BO; MASINI, Jorge C. Square wave adsorptive cathodic stripping voltammetry automated by sequential injection analysis: potentialities and limitations exemplified by the determination of methyl parathion in water samples. **Analytica chimica acta**, v. 606, n. 2, p. 209-216, 2008.

DOS SANTOS CAETANO, Karine et al. MWCNT/zirconia porous composite applied as electrochemical sensor for determination of methyl parathion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 309, p. 110583, 2020.

DU, Bin et al. Enhanced electromagnetic wave absorption of Fe-doped silicon oxycarbide nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 3, p. 1732-1743, 2020.

E SILVA, Thamires Canuto de Almeida et al. Polymer-derived Co/Ni-SiOC (N) ceramic electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 3, p. 854-866, 2019.

EMBRAPA, Soja. Dados Econômicos da Soja 2022/2023. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. Acesso em 5 de fevereiro de 2024.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Food and Pesticides: methyl parathion. Disponível em: < <https://www.epa.gov/safepestcontrol/food-and-pesticides>>. Acesso dia 10 de janeiro de 2024.

ESSMEISTER, Johannes *et al.* Polymer-derived Ni/SiOC materials structured by vat-based photopolymerization with catalytic activity in CO<sub>2</sub> methanation. **Open Ceramics**, v. 14, p. 100350, 2023.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. Agência Europeia dos Produtos Químicos. Disponível em < <https://echa.europa.eu/pt/pic-factsheet/-/pic-detail/100.005.501>>. Acesso em 10 de janeiro de 2024.

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

FERRARI, Andrea C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical review letters**, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.

FERREIRA, Robson *et al.* Simultaneous voltammetric detection of Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> in fuel ethanol using anodic stripping voltammetry and boron-doped diamond electrodes. **Fuel**, v. 291, p. 120104, 2021.

FERREIRA, Sérgio LC *et al.* Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1061-1067, 2004.

FRANCIS, Adel. Biological evaluation of preceramic organosilicon polymers for various healthcare and biomedical engineering applications: A review. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**. v. 109, n. 5, p. 744–764, 2021.

GIANNAZZO, Filippo *et al.* Impact of stacking faults and domain boundaries on the electronic transport in cubic silicon carbide probed by conductive atomic force microscopy. **Advanced Electronic Materials**, v. 6, n. 2, p. 1901171, 2020.

GODOY, Naiara V.; SEGATELLI, Mariana G. Kinetic investigation of thermal formation processes of SiOC glasses derived from C-containing hybrid polymeric networks. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 899-909, 2015.

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.

- GRACZYK-ZAJAC, Magdalena *et al.* The Li-storage capacity of SiOC glasses with and without mixed silicon oxycarbide bonds. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 1, p. 93-103, 2018.
- 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.
- GREGORI, Giuliano *et al.* Evolution of C-rich SiOC ceramics: part II. Characterization by high lateral resolution techniques: electron energy-loss spectroscopy, high-resolution TEM and energy-filtered TEM. **International journal of materials research**, v. 97, n. 6, p. 710-720, 2022.
- GRONDONA, Sebastian Iván *et al.* Pesticides in aquifers from Latin America and the Caribbean. **Science of The Total Environment**, p. 165992, 2023.
- GWON, Kihak *et al.* Robust copper metal–organic framework-embedded polysiloxanes for biomedical applications: Its antibacterial effects on MRSA and in vitro cytotoxicity. **Nanomaterials**, v. 11, n. 3, p. 719, 2021.
- HAN, Yahong *et al.* Highly anti-sintering and anti-coking ordered mesoporous silica carbide supported nickel catalyst for high temperature CO methanation. **Fuel**, v. 257, p. 116006, 2019.
- HAMMEL, Emily Catherine; IGHODARO, OL-R.; OKOLI, O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15351-15370, 2014.
- HATAKEYAMA, Tatsuko; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. 1999.
- HOURLIER, Djamila *et al.* Pyrolytic conversion of organopolysiloxanes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 123, p. 296-306, 2017.
- HOU, Yi *et al.* Flexible Fe<sub>3</sub>Si/SiC ultrathin hybrid fiber mats with designable microwave absorption performance. **RSC advances**, v. 8, n. 59, p. 33574-33582, 2018.
- HU, Nan *et al.* A sensitive electrochemical sensor based on the expired soybean-derived porous carbon for the determination of methyl parathion. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 18, n. 7, p. 100209, 2023.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity**. 4th edition. HarperCollinsCollegePublishers. 1993.

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, 2019.

HUSSEIN, Safa Q. *et al.* Analytical electrochemical sensing of calcium ions in HCl media in the presence of a dithizone ligand with its biological applications. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 18, n. 9, p. 100249, 2023.

IFRAIN, H, MOHAMED RACIK K. e ANAND. Microstructural evaluation of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. **Journal of Asian Ceramic Societies**. v.6. n. 1. p. 54-62, 2018.

IGLESIAS, Manuel; FERNÁNDEZ-ALVAREZ, Francisco J.; ORO, Luis A. Non-classical hydrosilane mediated reductions promoted by transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, . v. 386, p. 240–266, 2019.

INDE, Hiroki *et al.* Tailoring a Thermally Stable Amorphous SiOC Structure for the Separation of Large Molecules: The Effect of Calcination Temperature on SiOC Structures and Gas Permeation Properties. **ACS Omega**, . v. 3, n. 6, p. 6369–6377, 2018.

ILAGER, Davalasab *et al.* Trace level detection of 2, 4-dichloro phenoxy acetic acid and 4-chlorophenoxy acetic acid pesticides at iron-doped WO<sub>3</sub> intercalated carbon matrix modified electrode. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 111461, 2023.

IONESCU, E. *et al.* Thermodynamic control of phase composition and crystallization of metal-modified silicon oxycarbides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 6, p. 1899-1903, 2013.

IONESCU, Emanuel *et al.* Structure, energetics and bioactivity of silicon oxycarbide-based amorphous ceramics with highly connected networks. **Journal of the European Ceramic Society**. , v. 38, n. 4, p. 1311–1319, 2018.

JANG, Jongmoon *et al.* Electrochemical performance of polymer-derived SiOC and SiTiOC ceramic electrodes for artificial cardiac pacemaker applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 6, p. 7593-7601, 2021.

JIA, Yujun; CHOWDHURY, Md Atiqur Rahman; XU, Chengying. Electromagnetic property of polymer derived SiC–C solid solution formed at ultra-high temperature. **Carbon**, v. 162, p. 74-85, 2020.

JØRGENSEN, Chr Klixbull. Ligand field bands of four-coordinated paramagnetic nickel (ii) complexes. **Molecular Physics**, v. 1, n. 4, p. 410-412, 1958.

JUNIOR, Gilberto J. Silva *et al.* Fabrication of dendritic nanoporous gold via a two-step amperometric approach: Application for electrochemical detection of methyl parathion in river water samples. **Talanta**, v. 226, p. 122130, 2021.

KASPAR, Jan *et al.* Stable SiOC/Sn nanocomposite anodes for lithium-ion batteries with outstanding cycling stability. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 26, p. 4097-4104, 2014.

KATSIAOUNIS, Stavros *et al.* Time-Resolved Raman Scattering in Exfoliated and CVD Graphene Crystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 38, p. 21003-21010, 2021.

KAMENI, Aude PW *et al.* Sensitive electrochemical detection of methyl parathion in the presence of para-nitrophenol on a glassy carbon electrode modified by a functionalized NiAl-layered double hydroxide. **Comptes Rendus Chimie**, v. 22, n. 1, p. 22-33, 2019.

KANG, Tian-Fang *et al.* Methyl parathion sensors based on gold nanoparticles and Nafion film modified glassy carbon electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 145, n. 1, p. 104-109, 2010.

KIM, S. W.; MISHIMA, Yoshinao; CHOI, D. C. Effect of process conditions on the thermoelectric properties of CoSi. **Intermetallics**, v. 10, n. 2, p. 177-184, 2002.

KIM, Gyoung-Deuk *et al.* Effects of carbon and silicon on electrical, thermal, and mechanical properties of porous silicon carbide ceramics. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 15594-15603, 2020.

KING, Mark K.; MAHAPATRA, Manoj K. Thermal Decomposition of Nickel Salt Hydrates. **International Journal of Thermophysics**, v. 43, n. 3, p. 32, 2022.

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.

KLEEBE, Hans-Joachim *et al.* Evolution of C-rich SiOC ceramics: Part I. Characterization by integral spectroscopic techniques: Solid-state NMR and Raman spectroscopy. **International journal of materials research**, v. 97, n. 6, p. 699-709, 2022.

KNOZOWSKI, Dominik *et al.* Silicon oxycarbide-graphite electrodes for high-power energy storage devices. **Materials**, v. 13, n. 19, p. 4302, 2020.

KOH, Kyungkuk; SOHN, Honglae. Fast curable polysiloxane-Silphenylene Hybrimer with high transparency and refractive index for optical applications. **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 515, 2021.

KOZIELSKI, M.; POLLINI, I.; SPINOLO, G. Electronic absorption spectra of Ni<sup>2+</sup> in NiCl<sub>2</sub> and NiBr<sub>2</sub>.(phonon and magnon sidebands). **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 5, n. 11, p. 1253, 1972.

KUCHUK, A. V. *et al.* Ni-based ohmic contacts to n-type 4H-SiC: The formation mechanism and thermal stability. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2016, 2016.

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

LAROUCHE, Nicholas; STANSFIELD, Barry L. Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 620-629, 2010.

LEONEL, Gerson J. *et al.* Compositional analysis of SiOC (H) powders: a comparison of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and combustion analysis. **Ceramics**, v. 6, n. 1, p. 74-85, 2023.

LI, Haitao *et al.* Nickel catalysts supported on ordered mesoporous SiC materials for CO<sub>2</sub> reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 317, p. 76-85, 2018.

LI, Wenzhe *et al.* N-doped reduced graphene oxide supported Pd-doped lanthanum vanadate constructs an electrochemical sensing platform for simultaneous detection of carbendazim and methyl parathion in food. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 124, p. 105647, 2023.

LIAO, Wanneng; HU, Yangyang; LIU, Qinjiang. High strength and high electrical conductivity C70250 copper alloy with fibrous structure reinforced by high density, multi-scale nano-precipitates and dislocation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 846, p. 143283, 2022.

LIN, Xueyang et al. Study on current-carrying friction and wear properties of copper-graphite brush material reinforced by organosilicon. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 12, p. 365-375, 2021.

LIU, Chao *et al.* Kill Two Birds with One Stone: Multifunctional Porous SiOC–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite for Li Ion Energy Conversion and Electromagnetic Wave Absorption. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 4, n. 12, p. 6177-6188, 2022.

LIU, Chen et al. Effects of Zr on the precursor architecture and high-temperature nanostructure evolution of SiOC polymer-derived ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 3, p. 395-402, 2016.

LIU, Kun et al. Enhanced piezoresistivity of polymer-derived SiCN ceramics by regulating divinylbenzene-induced free carbon. **Ceramics International**, v. 49, n. 2, p. 2296-2301, 2023.

LIU, Runqiang *et al.* A Simple, Low-Cost and Efficient  $\beta$ -CD/MWCNTs/CP-based Electrochemical Sensor for the Rapid and Sensitive Detection of Methyl Parathion. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 14, n. 10, p. 9785-9795, 2019.

LU, Juxiu et al. A voltammetric sensor based on the use of reduced graphene oxide and hollow gold nanoparticles for the quantification of methyl parathion and parathion in agricultural products. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 8, p. 3629-3638, 2018.

LU, Kathy; ERB, Donald; LIU, Mengying. Thermal stability and electrical conductivity of carbon-enriched silicon oxycarbide. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 9, p. 1829-1837, 2016.

LU, Kathy; ERB, Donald. Polymer derived silicon oxycarbide-based coatings. **International Materials Reviews**. v. 63, n. 3, p. 139-161, 2017.

LU, Kathy; ERB, Donald; LIU, Mengying. Phase transformation, oxidation stability, and electrical conductivity of TiO<sub>2</sub>-polysiloxane derived ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 51, p. 10166-10177, 2016.

LU, Kathy; LI, Jiake. Fundamental understanding of water vapor effect on SiOC evolution during pyrolysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 3, p. 411-422, 2016.

- MAJER, David; FINŠGAR, Matjaž. An L-cysteic acid-modified screen-printed carbon electrode for methyl parathion determination. **Microchemical Journal**, v. 183, p. 108098, 2022.
- MARTÍNEZ-CRESPIERA, Sandra *et al.* Pressureless synthesis of fully dense and crack-free SiOC bulk ceramics via photo-crosslinking and pyrolysis of a polysiloxane. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 5, p. 913-919, 2011.
- MALARD, Leandro M. *et al.* Raman spectroscopy in graphene. **Physics reports**, v. 473, n. 5-6, p. 51-87, 2009.
- MAZO, M. A. *et al.* Effect of processing on the structural characteristics of sintered silicon oxycarbide materials. **Journal of non-crystalline solids**, v. 391, p. 23-31, 2014.
- MAZO, M. Alejandra *et al.* Evaluation of thermal shock resistance of silicon oxycarbide materials for high-temperature receiver applications. **Solar Energy**. v. 173. p. 256–267, 2018.
- MAZO, M. Alejandra *et al.* Silicon oxycarbide and silicon oxycarbonitride materials under concentrated solar radiation. **Materials**, v. 14, n. 4, p. 1013, 2021
- MAZO, M. A.; CABALLERO, A. C.; RUBIO, J. Further insights into the electrical and thermal properties of carbon enriched silicon oxycarbide composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 889, p. 161698, 2021.
- MAZO, M. Alejandra; TAMAYO, Aitana; RUBIO, Juan. Advanced silicon oxycarbide-carbon composites for high temperature resistant friction systems. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 10, p. 2443-2452, 2016.
- MAZO, M. Alejandra; TAMAYO, Aitana; RUBIO, Juan. Highly micro-and mesoporous oxycarbide derived materials from HF etching of silicon oxycarbide materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 289, p. 109614, 2019.
- MAZO, M. Alejandra; CABALLERO, Amador C.; RUBIO, Juan. Improved electrical and thermal properties of silicon oxycarbide/spodumene composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 43, n. 11, p. 4958-4967, 2023
- MENDES, Camila Bitencourt *et al.* Assessment of multiwalled carbon nanotube paste electrode for square-wave adsorptive cathodic stripping voltammetric (SWAdCSV) determination of methyl parathion in water samples. **Dyn. Biochem. Process Biotechnol. Mol. Biol**, v. 3, p. 64-70, 2009.

- MEJRI, Alma *et al.* Reduced graphene oxide nanosheets modified with nickel disulfide and curcumin nanoparticles for non-enzymatic electrochemical sensing of methyl parathion and 4-nitrophenol. **Microchimica Acta**, v. 186, p. 1-9, 2019.
- MILLER, J. R. Recent Advances in the Stereochemistry of Nickel, Palladium, and Platinum. **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**, v. 4, p. 133-195, 1962.
- MIRANZO, Pilar *et al.* In situ processing of electrically conducting graphene/SiC nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 10, p. 1665-1674, 2013.
- MITULA, Katarzyna *et al.* High thermally stable polysiloxanes cross-linked with di (alkenyl) functionalized DDSQs exhibiting swelling abilities. **European Polymer Journal**, v. 171, p. 111191, 2022.
- MUKHERJEE, Santanu; REN, Zhongkan; SINGH, Gurpreet. Molecular polymer-derived ceramics for applications in electrochemical energy storage devices. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 51, n. 46, p. 463001, 2018.
- MYRIOUNIS, D. P.; HASAN, S. T.; MATIKAS, T. E. Microdeformation behaviour of Al-SiC metal matrix composites. **Composite Interfaces**. v. 15, n. 5, p. 495-514, 2008.
- NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry**. John Wiley & Sons, 2009.
- NARCISO-ROMERO, F. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Synthesis of SiC from rice husks catalysed by iron, cobalt or nickel. **Journal Of Materials Science**. v. 31, n. 3, p. 779-784, 1996.
- NETO, Benício Barros; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos-: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Bookman Editora, 2010.
- NETSKINA, Olga V. *et al.* Solid-state NaBH<sub>4</sub> composites as hydrogen generation material: effect of thermal treatment of a catalyst precursor on the hydrogen generation rate. **Catalysts**, v. 10, n. 2, p. 201, 2020.
- NIU, Min *et al.* Structure and energetics of SiOC and SiOC-modified carbon-bonded carbon fiber composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 8, p. 3693-3702, 2017.

NGUYEN, Patrick; PHAM, Charlotte. Innovative porous SiC-based materials: From nanoscopic understandings to tunable carriers serving catalytic needs. **Applied Catalysis A: General**, v. 391, n. 1-2, p. 443-454, 2011.

Noémie Elgrishi, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisenhart, and Jillian L. Dempsey. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**. v. 95, n. 2, p. 197-206, 2018.

NORIMATSU, Wataru. A Review on Carrier Mobilities of Epitaxial Graphene on Silicon Carbide. **Materials**, v. 16, n. 24, p. 7668, 2023.

OU-YANG, T. Y. et al. Effect of Co substitution on thermoelectric properties of FeSi. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 702, p. 92-98, 2017.

OKUMURA, Fabiano et al. Electrochemical and quantum chemical investigations of the insecticide fipronil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 925-932, 2016.

PAN, Yi; BAPTISTA, João L. Chemical instability of silicon carbide in the presence of transition metals. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 8, p. 2017-2026, 1996.

PAPAKOLLU, Kousik *et al.* Effect of Structural Changes at Various Length Scales in SiVOC Ceramic Nanocomposites on Electrocatalytic Performance for the Oxygen Reduction Reaction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 15, n. 29, p. 34895-34908, 2023.

PARHAM, H.; RAHBAR, N. Square wave voltammetric determination of methyl parathion using ZrO<sub>2</sub>-nanoparticles modified carbon paste electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 1077-1084, 2010.

PEREIRA, Jaqueline L. et al. Synthesis and structural characterization of hybrid polymeric networks-derived-SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> in the presence and absence of cobalt acetate. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 114, p. 11-21, 2015.

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

PÉREZ, Eva et al. Synergistic effect of manganese (II) phosphate & diamond nanoparticles in electrochemical sensors for reactive oxygen species determination in seminal plasma. **Analytica Chimica Acta**, v. 1264, p. 341301, 2023.

PIELICHOWSKI, Krzysztof; NJUGUNA, James; MAJKA, Tomasz M. **Thermal degradation of polymeric materials**. Elsevier, 2022.

PINHEIRO, Bianca *et al.* X-ray diffraction study of microstructural changes during fatigue damage initiation in steel pipes. In: **International Pipeline Conference**. American Society of Mechanical Engineers. p. 661-670, 2012.

PIOVESAN, Jamille V. et al. Magnetite nanoparticles/chitosan-modified glassy carbon electrode for non-enzymatic detection of the endocrine disruptor parathion by cathodic square-wave voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 823, p. 617-623, 2018.

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.

PRADEEPKUMAR, Aiswarya; GASKILL, D. Kurt; IACOPI, Francesca. Electronic and transport properties of epitaxial graphene on SiC and 3C-SiC/Si: a review. **Applied Sciences**, v. 10, n. 12, p. 4350, 2020.

PRETE, Maiyara Carlyne; TARLEY, César Ricardo Teixeira. Bisphenol A adsorption in aqueous medium by investigating organic and inorganic components of hybrid polymer (polyvinylpyridine/SiO<sub>2</sub>/APTMS). **Chemical Engineering Journal**, v. 367, p. 102-114, 2019.

RAKHEJA, S. et al. Performance modeling of silicon carbide photoconductive switches for high-power and high-frequency applications. **IEEE Journal of the Electron Devices Society**, v. 8, p. 1118-1128, 2020.

RAYNER-CANHAM, Geoff; OVERTON, Tina. **Descriptive inorganic chemistry**. Macmillan, 2013.

RICE, Prudence M. **Pottery analysis: a sourcebook**. University of Chicago press, 2015.

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.

RICOHERMOSO III, Emmanuel et al. Piezoresistive carbon-containing ceramic nanocomposites—a review. **Open Ceramics**, v. 5, p. 100057, 2021.

ROGER WOOD. How to validate a bio-analytical method. **Journal of Forensic Medicine**, v. 24, n. 1, p. 60–65, 1996.

ROTTERDAN CONVECTION. Methyl-parathion Emulsifiable concentrates (EC) at or above 19.5% active ingredient and dusts at or above 1.5% active ingredient. Disponível em : < [http://archive.pic.int/viewB\\_chemAnnexIII.php?chem=2288](http://archive.pic.int/viewB_chemAnnexIII.php?chem=2288) >. Acesso dia 10 de Janeiro de 2023.

SALAM, Mohamed Abdel; ABUKHADRA, Mostaf R.; MOHAMED, Aya S. Effective oxidation of methyl parathion pesticide in water over recycled glass based-MCM-41 decorated by green Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Environmental Pollution**, v. 259, p. 113874, 2022.

SANTOS, Jaqueline S. et al. An efficient and simple method using a graphite oxide electrochemical sensor for the determination of glyphosate in environmental samples. **Science of the Total Environment**, v. 749, p. 142385, 2022.

SCHIAVON, Marco Antonio et al. Crystallization behavior of novel silicon boron oxycarbide glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 2, p. 203-208, 2004.

SCHIAVON, Marco A. et al. Silicon oxycarbide Glasses From Polysiloxanes. **Química Nova**, v. 38, p. 972-979, 2015.

SCHMALZ, Thomas *et al.* Catalytic formation of carbon phases in metal modified, porous polymer derived SiCN ceramics. **Carbon**, v. 49, n. 9, p. 3065-3072, 2011.

SCHUMACHER, Daniel; WILHELM, Michaela; REZWAN, Kurosch. Porous SiOC monoliths with catalytic activity by in situ formation of Ni nanoparticles in solution-based freeze casting. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 5, p. 2991-3001, 2020.

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.

SEGATELLI, Mariana Gava et al. Influence of multiwall carbon nanotubes on the structural and morphological features of Si–C–O ceramics derived from a hybrid polymeric precursor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2-3, p. 1216-1224, 2010.

- SEGATELLI, Mariana G. et al. Study of Crystallization and Composition on Silicon Oxycarbide (SiOC) and Silicon Boron Oxycarbide (SiBOC) Ceramics Obtained from Alkoxysilanes Precursors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 1222-1238, 2021.
- SEGATELLI, Mariana Gava; PIRES, Alfredo Tiburcio Nunes; YOSHIDA, Inez Valéria Pagotto. Synthesis and structural characterization of carbon-rich SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> derived from a Ni-containing hybrid polymer. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 11, p. 2247-2257, 2008.
- SERRA, Leonardo La *et al.* Measurement of pesticides in hair samples from pemphigus foliaceus and pemphigus vulgaris patients in Southeastern Brazil. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 98, p. 644-650, 2023.
- SHARMA, Meenu et al. Temperature dependent Raman modes of reduced graphene oxide: Effect of anharmonicity, crystallite size and defects. **Carbon**, v. 184, p. 437-444, 2021.
- SHI, Haojiang et al. Interfacial reaction mechanism of SiC joints joined by pure nickel foil. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 15, p. 5162-5171, 2020.
- SING, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- SINGH, Simranjeet et al. Bio-engineered sensing of Atrazine by green CdS quantum dots: Evidence from electrochemical studies and DFT simulations. **Chemosphere**, v. 345, p. 140465, 2023.
- SILVA, Maria de Almeida. **Produção de cerâmicas condutoras de oxycarbeto de silício (SiOC) e avaliação como materiais eletródicos para determinação voltamétrica de carbedazim**. Tese de Doutorado em Química. 128 f. Universidade Estadual de Londrina. 2023.

SILVA, Livia RC *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, p. 1469-1484, 2022.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Principles of instrumental analysis**. Cengage learning, 2017.

SOBOL, Peter E; CHASTAIN, Jill. **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy**. 1992.

SAIN, Sourav *et al.* Direct determination of paraquat herbicide by square-wave voltammetry by two-step transfer mechanism at heterogeneous boron-doped carbon nanowall electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 140, p. 110504, 2023.

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

STABLER, Christina *et al.* High-temperature creep behavior of a SiOC glass ceramic free of segregated carbon. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 15, p. 3747-3753, 2016.

STABLER, Christina *et al.* Thermal properties of SiOC glasses and glass ceramics at elevated temperatures. **Materials**, v. 11, n. 2, p. 279, 2018.

STELLETTO, Stefania; BORETTI, Alberto. Silicon carbide color centers for quantum applications. **Journal of Physics: Photonics**, v. 2, n. 2, p. 022001, 2020.

STRANUGHAN, D *et al.* Will the Chip Shortage End in 2023? Here's What Experts Say. Disponível em: <<https://www.automoblog.net/will-chip-shortage-end-in-2023/>>. Acesso em 12 de setembro de 2023.

SUJITH, Ravindran *et al.* A review of silicon oxycarbide ceramics as next generation anode materials for lithium-ion batteries and other electrochemical applications. **Journal of Materials Chemistry A**, 2023.

SUN, Xiaoliang *et al.* In-Situ Formation of titanium carbide in carbon-rich silicon oxycarbide ceramic for enhanced thermal stability. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 15, p. 6935-6941, 2022.

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

SWANSON, A.; TANKERSLEY, J. Biden Is Betting on Government Aid to Change Corporate Behavior. **The New York Times**. 28 fev. 2023. Disponível em <<https://www.nytimes.com/2023/02/28/business/economy/biden-chipssemiconductor-subsidies-aid.html>> Acesso em 13 de setembro de 2023.

TAMAYO, Aitana *et al.* Structural, textural and electrochemical relationships in HF etched cobalt-silicon micro/mesoporous oxycarbides. **Ceramics International**, v. 46, n. 7, p. 9380-9388, 2020.

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.

ŠVORC, Ľubomír; RIEVAJ, Miroslav; BUSTIN, Dušan. Green electrochemical sensor for environmental monitoring of pesticides: Determination of atrazine in river waters using a boron-doped diamond electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 181, p. 294-300, 2013.

TAKANO, K. *et al.* Volume and dislocation diffusion of iron, chromium and cobalt in CVD  $\beta$ -SiC. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, n. 2, p. 381-388, 2001.

TAMAYO, A. *et al.* Effect of carbon enrichment in polymer-derived ceramers on the electrochemical characteristics of their derived carbons. **Journal of Materials Science**, p. 1-19, 2024.

TASHKHOURIAN, J.; NAMI-ANA, S. F. A sensitive electrochemical sensor for determination of gallic acid based on SiO<sub>2</sub> nanoparticle modified carbon paste electrode. **Materials Science and Engineering: C**, v. 52, p. 103-110, 2015.

TAVAKOLI, Amir H. *et al.* Energetics and structure of polymer-derived Si-(B-) O-C glasses: effect of the boron content and pyrolysis temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 1, p. 303-309, 2014.

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.

THOMPSON, Michael; ELLISON, Stephen LR; WOOD, Roger. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, v. 74, n. 5, p. 835-855, 2002.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. **PPDB - Pesticides Properties DataBase**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>>. Acesso em 28 de Junho de 2023.

URBONAITE, Sigita; HÄLLDAHL, Lars; SVENSSON, Gunnar. Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons. *Carbon*, v. 46, n. 14, p. 1942-1947, 2008.

USKOKOVIC, Vuk. A historical review of glassy carbon: Synthesis, structure, properties and applications. *Carbon Trends*. v. 5. p. 1-37, 2021.

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

VLYSSIDES, Apostolos *et al.* Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation. *Environmental science & technology*, v. 38, n. 22, p. 6125-6131, 2004.

VOLZ, Eduard *et al.* Electrical and thermal conductivity of liquid phase sintered SiC. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 10-11, p. 2089-2093, 2001.

WANNASRI, Narumon *et al.* A facile nonenzymatic electrochemical sensor based on copper oxide nanoparticles deposited on activated carbon for the highly sensitive detection of methyl parathion. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 52, n. 3, p. 595-606, 2022.

WANG, Jian-Tao; WANG, Yao; HUANG, Bin; YANG, Juan-Yu; TAN, Ao; LU, Shi-Gang. Improving the Cycling Stability of Si/Ni Negative Composite Through Introducing the SiOC Skeleton. *Journal Of Nanoscience And Nanotechnology*. v. 15, n. 7, p. 5198-5201. 2015.

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

WANG, Jun *et al.* Stable anodes for lithium-ion batteries based on tin-containing silicon oxycarbonitride ceramic nanocomposites. *Materials Today Energy*, v. 26, p. 100989, 2022.

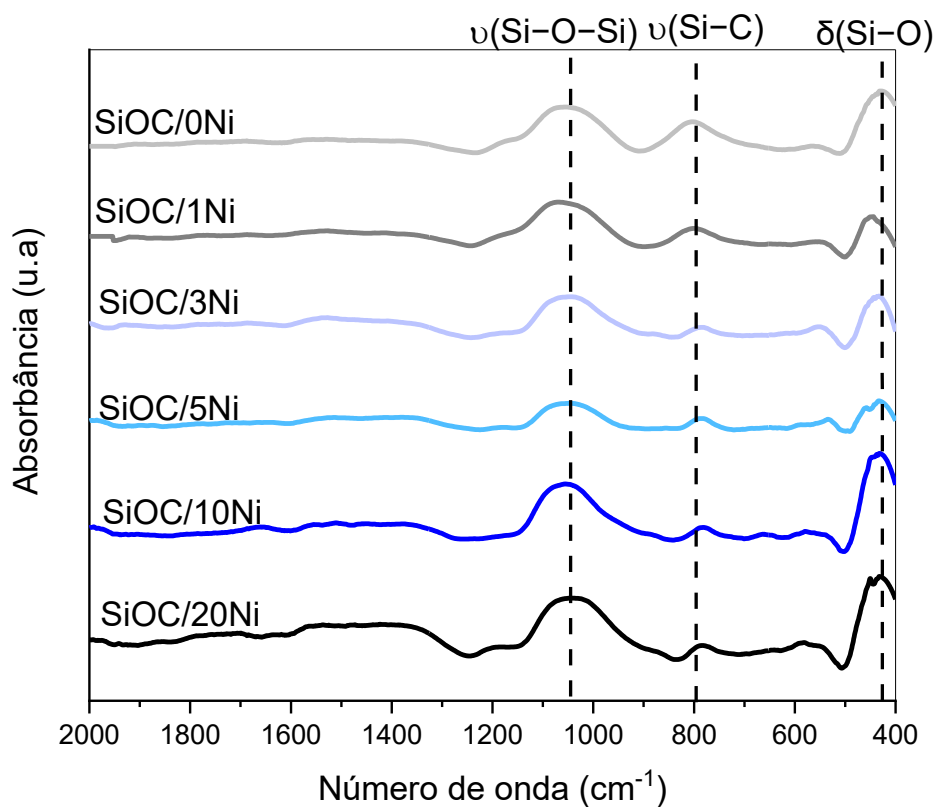
- WANG, Lixia; LU, Kathy; MA, Ruixin. Effects of different polymer precursors on the characteristics of SiOC bulk ceramics. **Applied Physics A**, v. 125, p. 1-13, 2019.
- WANG, Cuiling et al. Sensitive detection of methyl parathion in human urine using carboxyl-group functionalized carbon nanotubes/carbon paper-based electrochemical sensor. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 16, p. 151003, 2021.
- WEN, Qingbo; YU, Zhaoju; RIEDEL, Ralf. The fate and role of in situ formed carbon in polymer-derived ceramics. **Progress in Materials Science**, v. 109, p. 100623, 2020.
- WINDHOLZ, Martha et al. **The Merck index. An encyclopedia of chemicals and drugs**. Merck & Co., 1976.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. **Methyl parathion**. World Health Organization, 1993.
- WÓJCIK-BANIA, Monika *et al.* Poly (methylhydrosiloxane) networks of different structure and content of Si-H groups: Physicochemical properties and transformation into silicon oxycarbide ceramics. **Polymer**, v. 130, p. 170-181, 2017.
- XIE, Fangtong et al. Effect of Ca and B incorporation into silicon oxycarbide on its microstructure and phase composition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 12, p. 7645-7655, 2019.
- XUE, Jimei et al. In-situ reaction strategy toward Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced SiOC ceramics for enhanced microwave absorption performance. **Applied Surface Science**, v. 613, p. 155984, 2023.
- YANG, Ni; LU, Kathy. Effects of transition metals on the evolution of polymer-derived SiOC ceramics. **Carbon**, v. 171, p. 88-95, 2021.
- YOSHIMURA, S. **Advanced Ceramics: Processing and Applications**. Elsevier, 2018.
- YING, Zhong *et al.* Synthesis of a novel hydrophobic polyurea gel from CO<sub>2</sub> and amino-modified polysiloxane. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 15, p. 131-135, 2016.
- YU, Zhaoju et al. Polymer-derived mesoporous Ni/SiOC (H) ceramic nanocomposites for efficient removal of acid fuchsin. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 4520-4526, 2017.
- YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: **Surface Science Techniques**, v. 75, n. 10, p. 2403-2411, 2017.

- ZAK, A. Khorsand *et al.* X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 1, p. 251-256, 2011.
- ZHANG, Liangliang *et al.* Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over MOFs-derived M<sub>2</sub>Si@C (M= Fe, Co, Ni) silicides catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 449, p. 14-24, 2018.
- ZHANG, Xuemeng *et al.* Microstructure and phase evolution of polymer-derived SiHfOC ceramic microspheres. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 105, n. 12, p. 7726-7740, 2022.
- ZHANG, Huaiyin *et al.* A ratiometric fluorescence probe based on dual quantum dots for methyl parathion detection in agricultural products. **Microchemical Journal**, v. 197, p. 109733, 2024.
- ZHAO, Lihua *et al.* Synchronously improved thermal conductivity and dielectric constant for epoxy composites by introducing functionalized silicon carbide nanoparticles and boron nitride microspheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 627, p. 205-214, 2022.
- ZHAO, Yuhang; GUO, Lei; MA, Qingsong. Influence of Ni on the structural evolution of polymer-derived SiOC ceramics. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, p. 4515-4524, 2022.
- ZHAO, Yuhang; GUO, Lei; MA, Qingsong. Friction properties of bulk SiOC ceramics derived from Ni-containing polysiloxane. **Ceramics International**, v. 50, n. 1, p. 1488-1496, 2024.
- ZHUO, Rui *et al.* Silicon oxycarbide glasses for blood-contact applications. **Acta Biomaterialia**, v. 1, n. 5, p. 583-589, 2005.
- ZHAO, Zihao *et al.* Preparation and the effects of ion irradiation on bulk SiOC ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 4, p. 832-837, 2019.

## 9 APÊNDICES

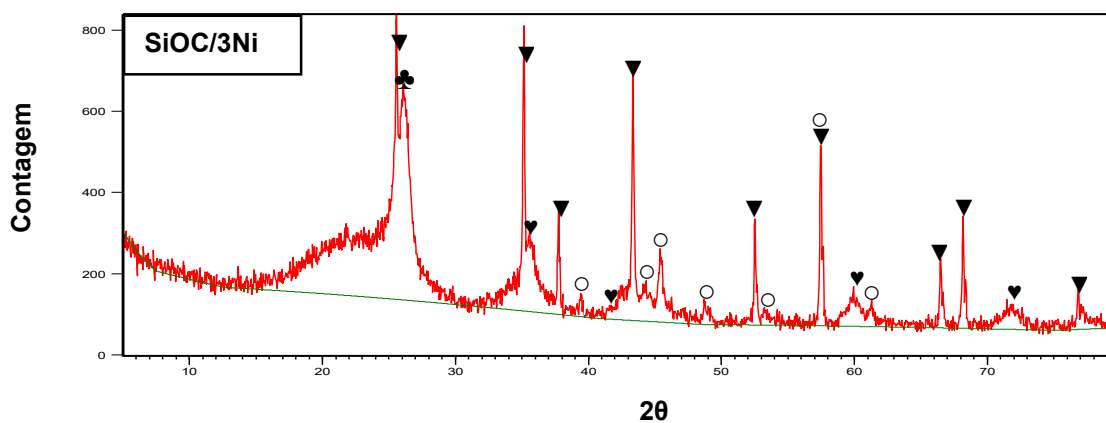
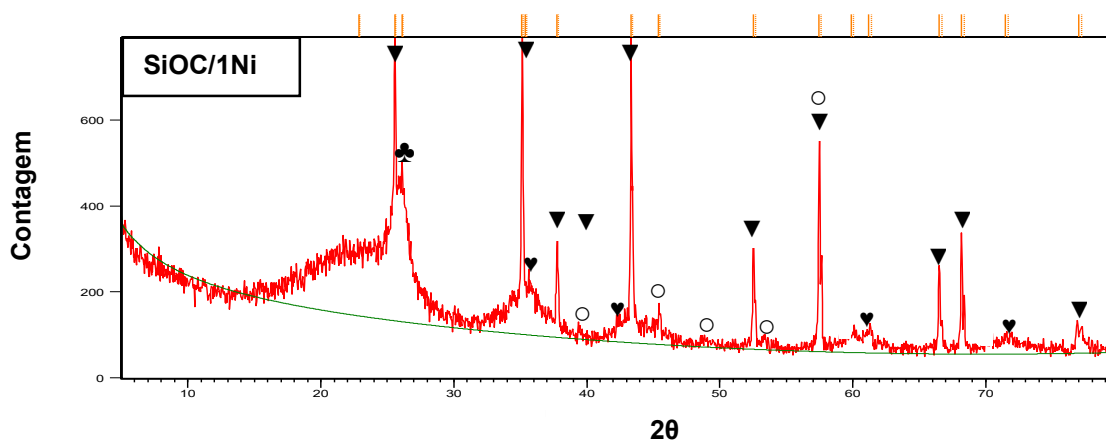
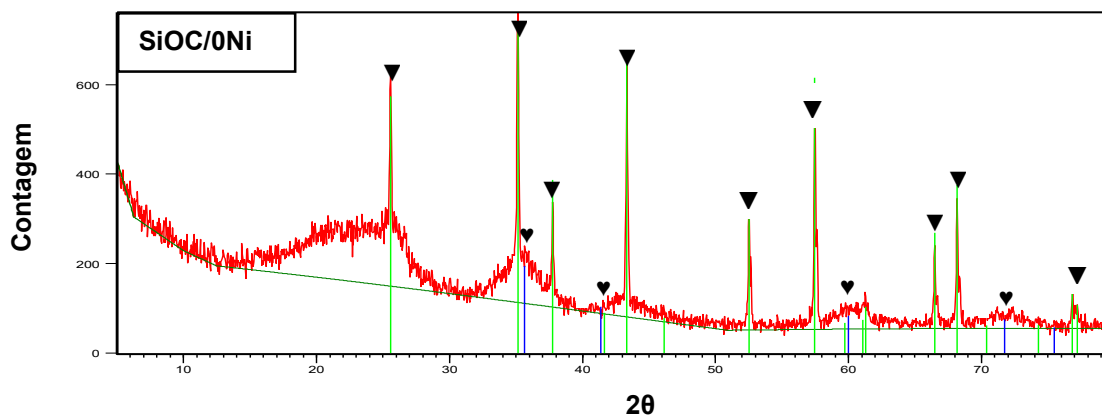
## APÊNDICE A

Espectros FT-IR dos materiais cerâmicos de SiOC/xNi obtidos após tratamento térmico a 1400° C em atmosfera estática de argônio.



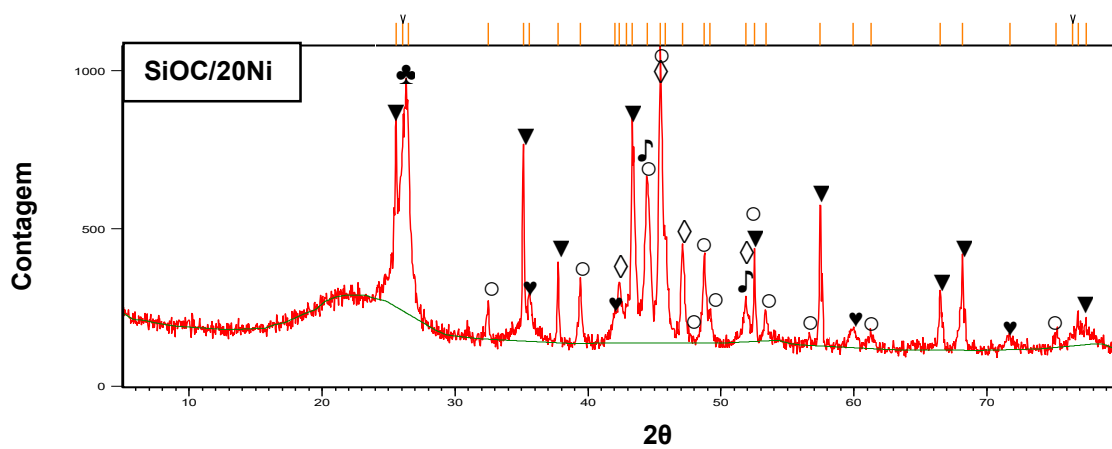
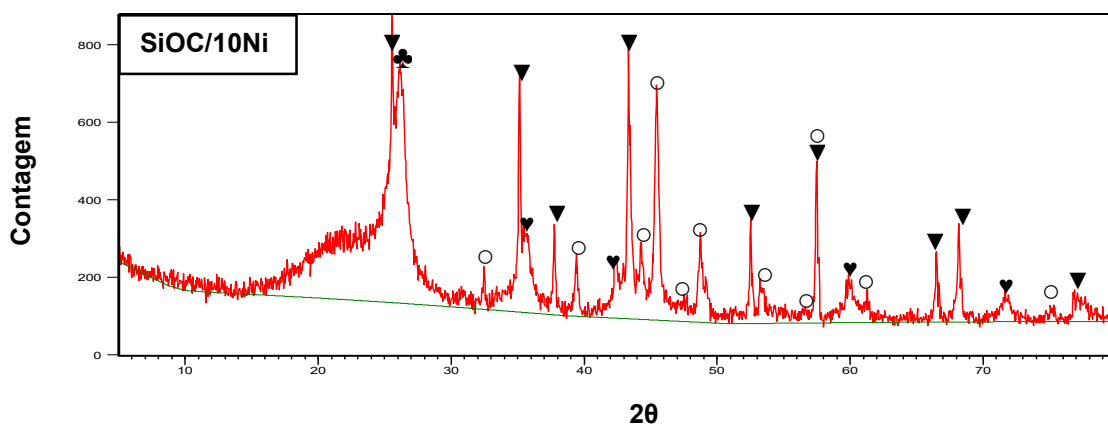
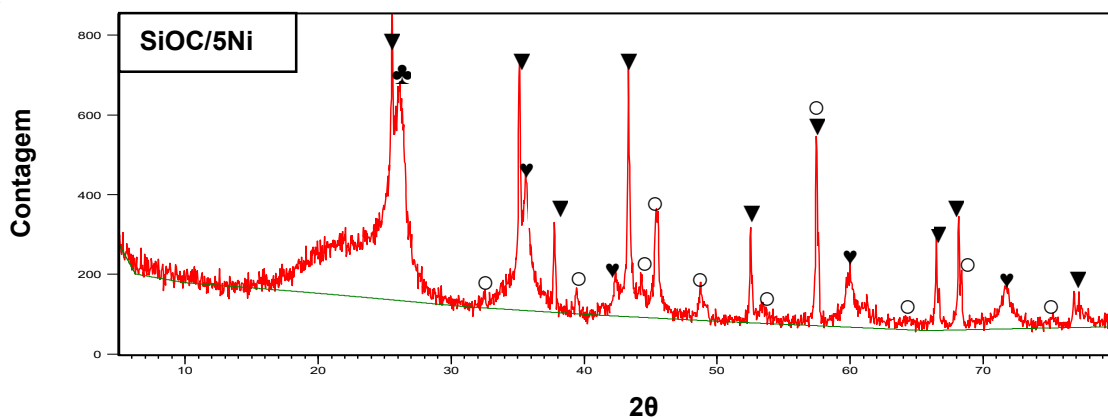
## APÊNDICE B

Adição de trinta por cento em massa do padrão de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nas cerâmicas de oxicabertos de silício com diferentes quantidades de níquel, cujo símbolo ( $\blacktriangledown$ ) representa o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\heartsuit$ )  $\beta$ -SiC, ( $\clubsuit$ )  $\text{C}_{\text{grafite}}$ , ( $\circ$ )  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , ( $\spadesuit$ )  $\text{Ni}^0$  e ( $\diamond$ )  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ .



## APÊNDICE C

Adição de trinta por cento em massa do padrão de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nas cerâmicas de oxicabertos de silício com diferentes quantidades de níquel, cujo símbolo ( $\blacktriangledown$ ) representa o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\heartsuit$ )  $\beta\text{-SiC}$ , ( $\clubsuit$ )  $\text{C}_{\text{grafite}}$ , ( $\circ$ )  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , ( $\♩$ )  $\text{Ni}^0$  e ( $\diamond$ )  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ .



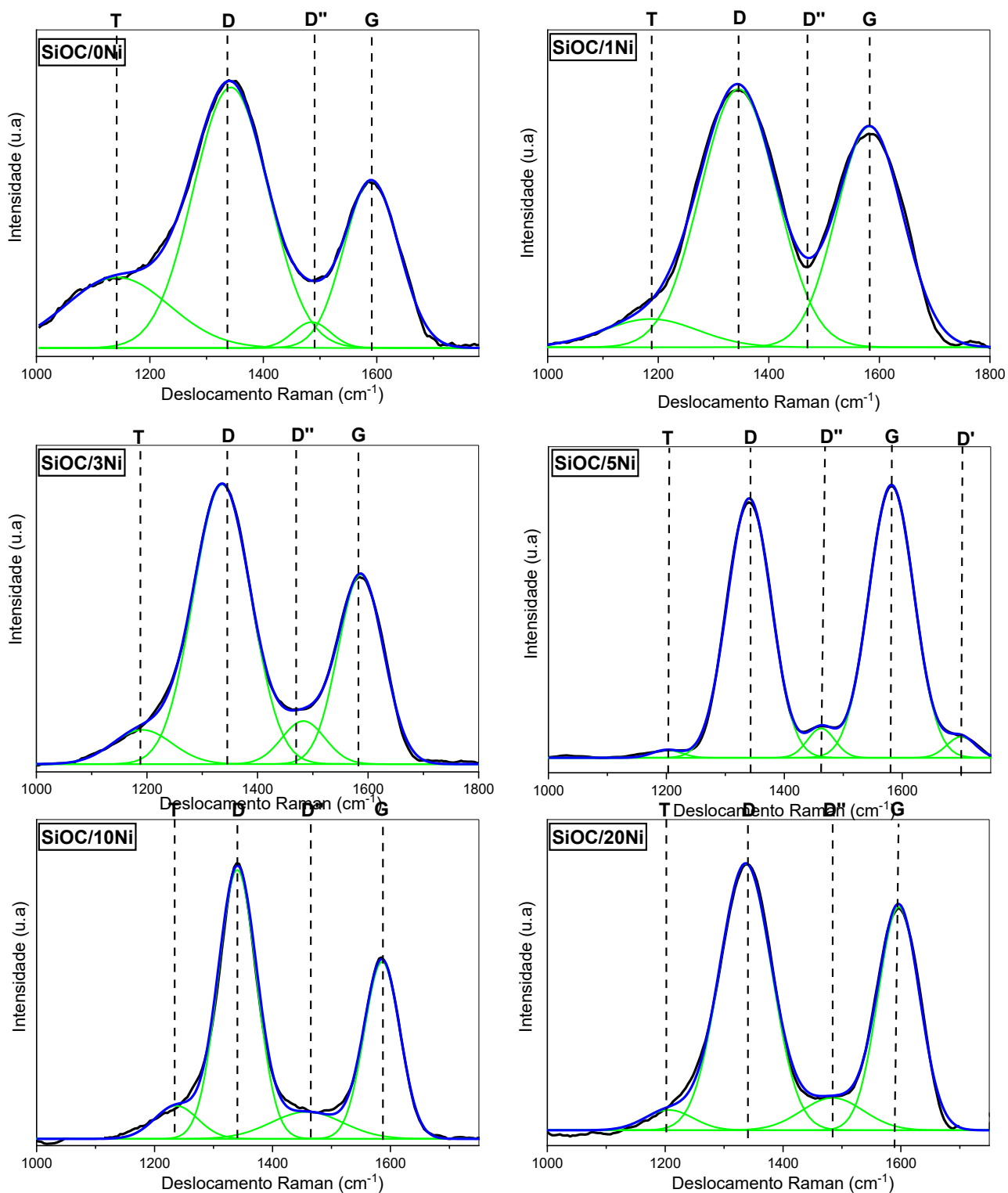
### APÊNDICE D

Parâmetros estatísticos obtidos no Refinamento de Rietveld empregado para determinação do tamanho médio de cristalitos e porcentagem de fases das cerâmicas ternárias de oxycarbeto de silício modificadas com níquel, obtidas a 1400 °C sob atmosfera estática de argônio.

Parâmetros do Refinamento	Material Cerâmico					
	SiOC/0Ni	SiOC/1Ni	SiOC/3Ni	SiOC/5Ni	SiOC/10Ni	SiOC/20Ni
<b>Componentes Cristalinos</b>	1	3	3	3	3	5
<b>Deslocamento da amostra (mm)</b>	0,069	0,042	0,079	0,084	0,079	0,086
<b>R<sub>esperado</sub> (%)</b>	8,84	8,67	8,62	8,44	8,02	7,34
<b>R<sub>perfil</sub> (%)</b>	8,89	8,81	9,07	9,06	8,56	7,80
<b>R<sub>perfil ponderado</sub> (%)</b>	11,53	11,29	11,43	11,34	10,79	9,99
<b>Goodness of Fit (GOF)</b>	1,70	1,69	1,76	1,80	1,81	1,84
<b>Estatística D</b>	1,84	1,72	1,51	1,51	1,36	1,23

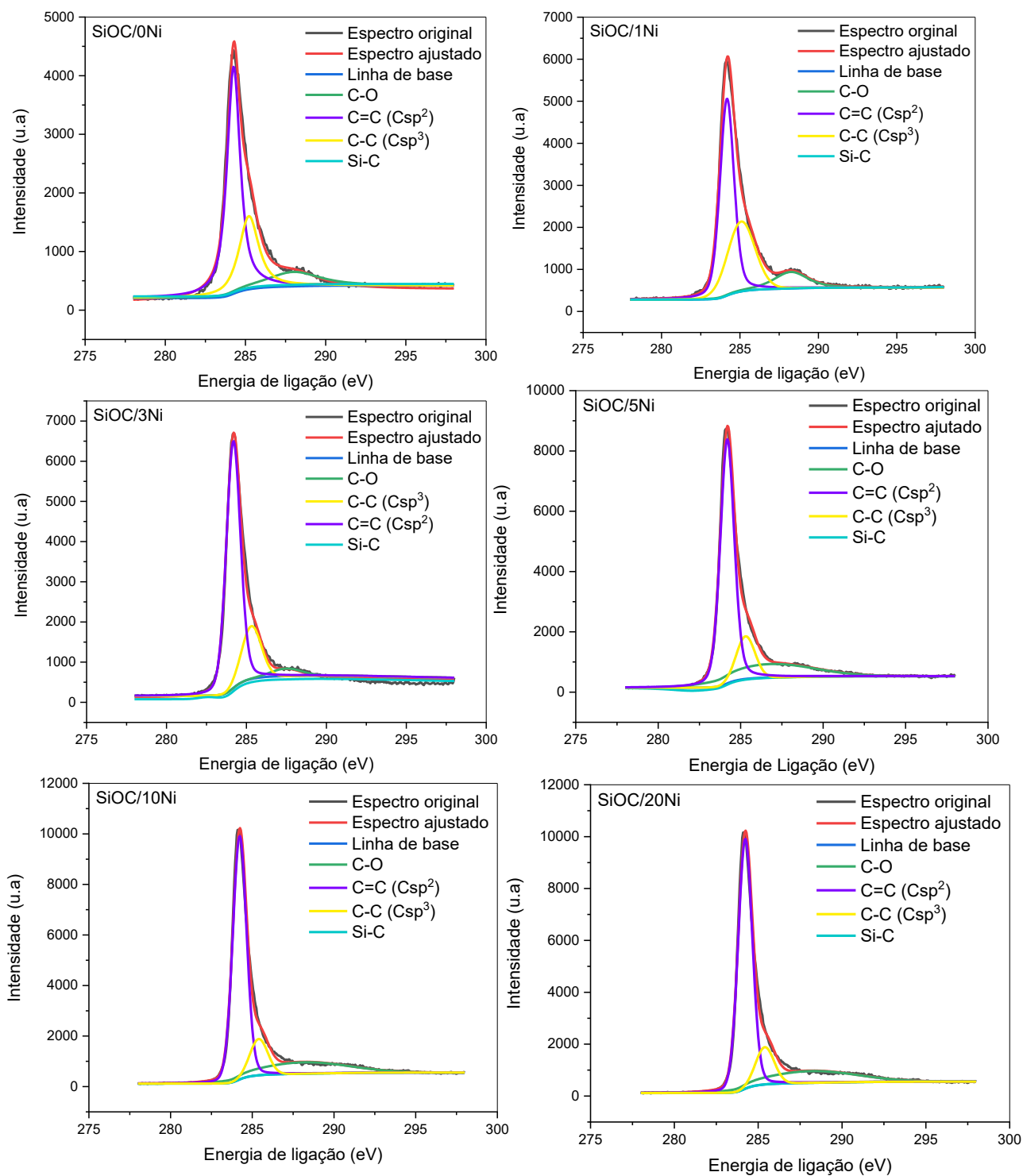
## APÊNDICE E

Deconvoluções dos espectros Raman de 1000 a 1750  $\text{cm}^{-1}$  das cerâmicas SiOC com diferentes quantidades de níquel, obtidas em atmosfera estática de argônio a 1400°C.



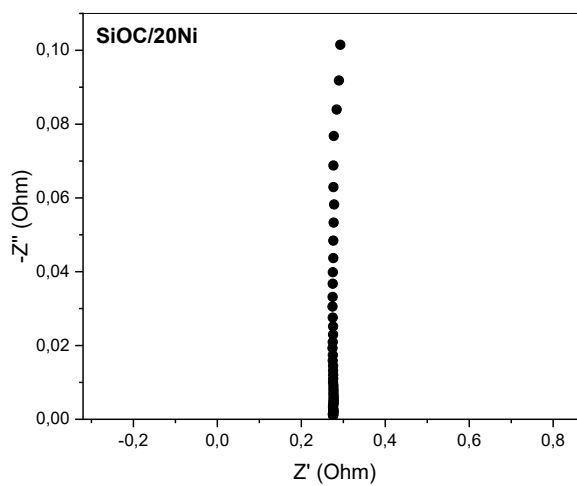
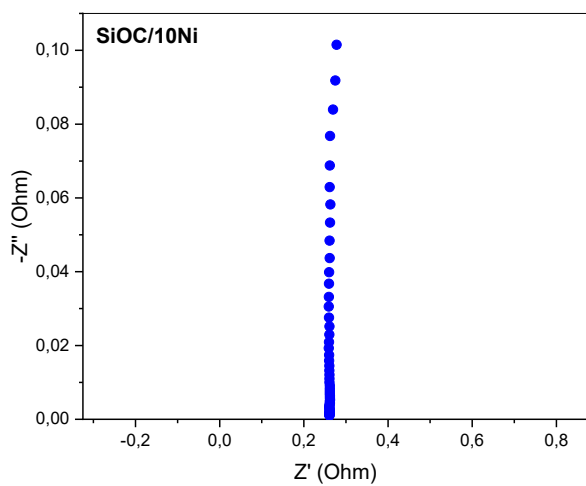
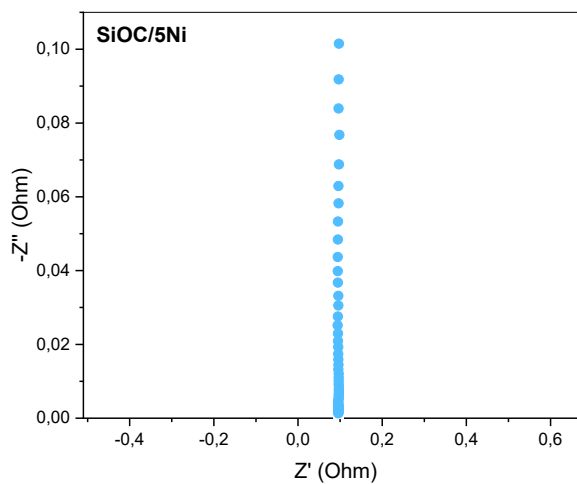
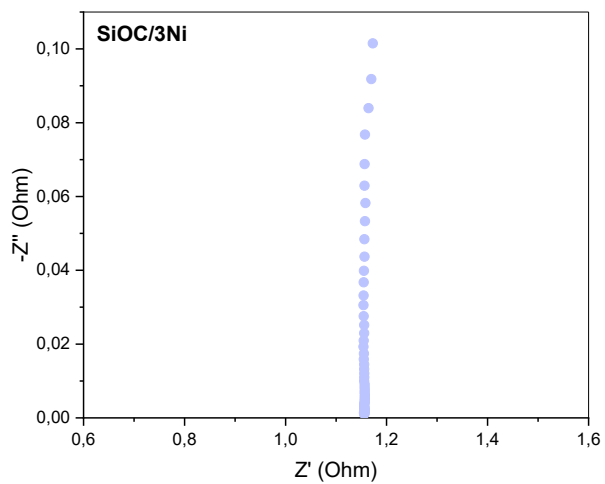
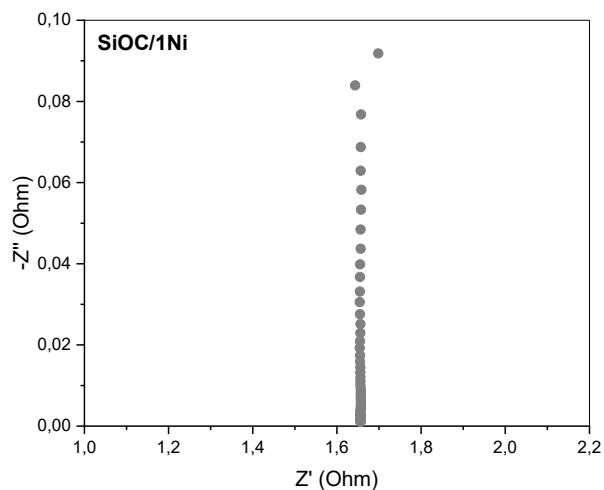
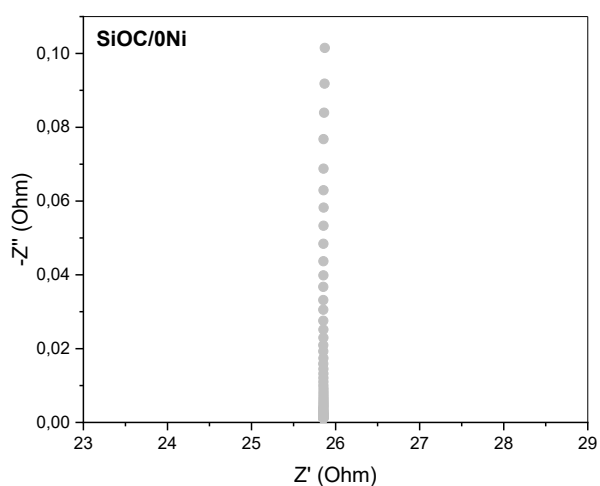
## APÊNDICE F

Espectros de XPS do sinal do C1s deconvoluído, referente aos materiais SiOC com diferentes proporções de níquel.



## APÊNDICE G

Figuras das resistividades ôhmicas obtidas nos experimentos de impedância do material a seco para o cálculo da resistividade elétrica de cada cerâmica ternária de SiOC modificada com diferentes quantidades de níquel.



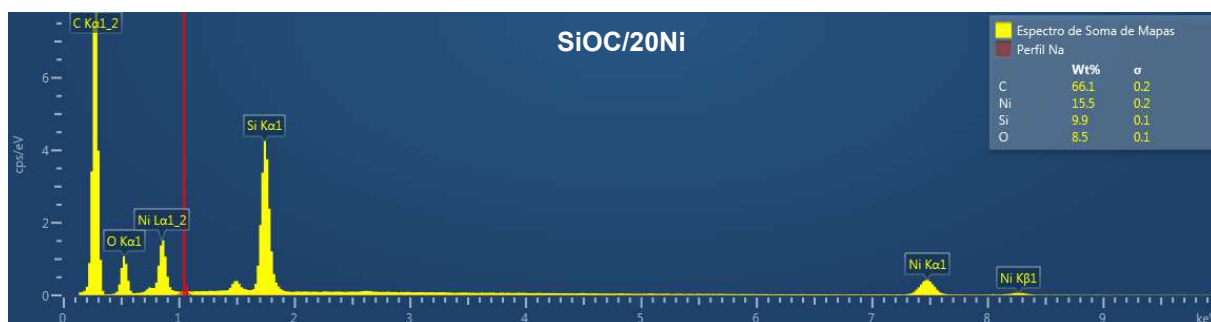
## APÊNDICE H

Espectros de EDS referentes às regiões de porcentagem atômica das imagens de SEM de elétrons retroespalhados de 20  $\mu\text{m}$  das cerâmicas com diferentes quantidades de níquel.



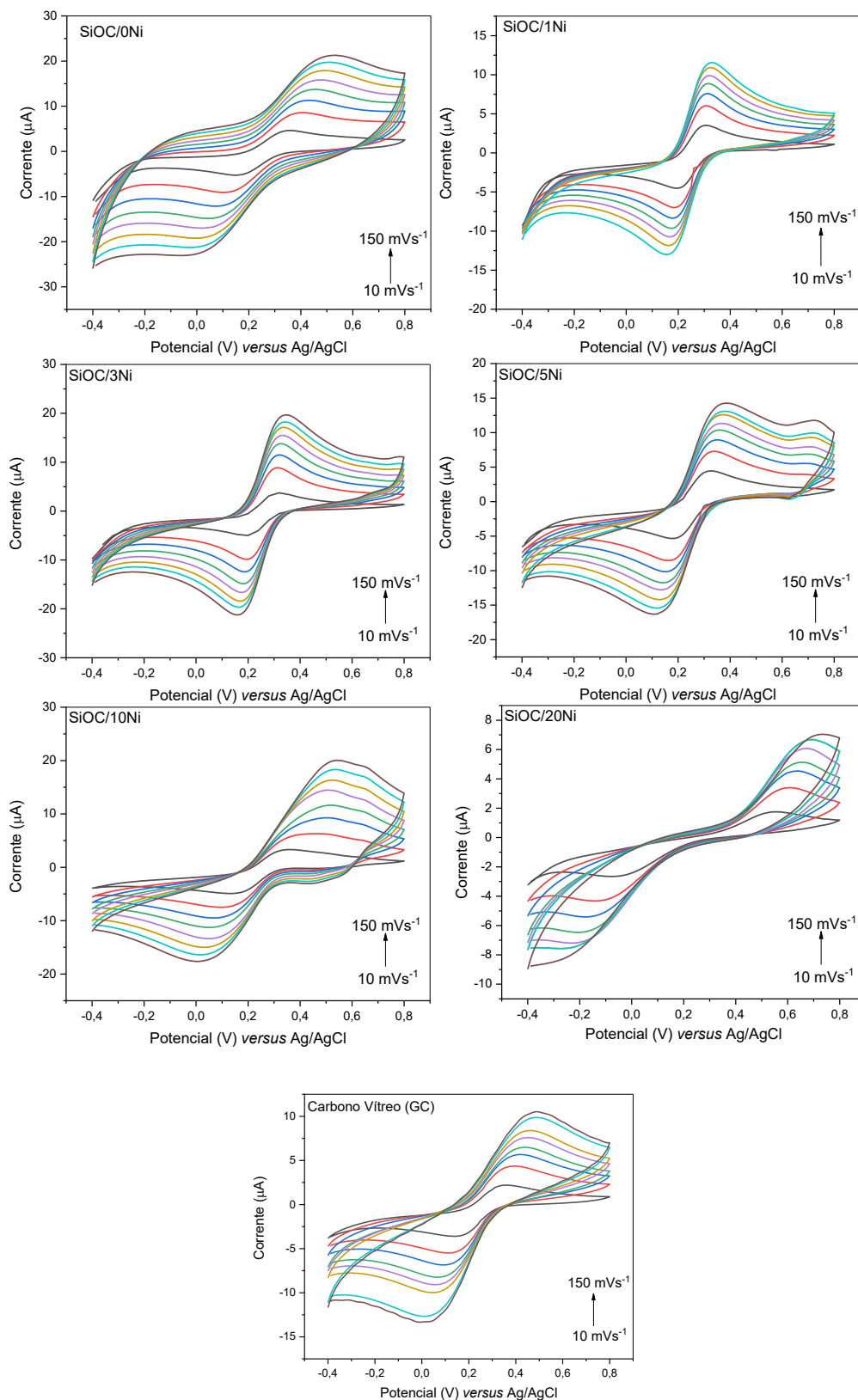
## APÊNDICE I

Espectros de EDS referentes às regiões de porcentagem atômica das imagens de SEM de elétrons retroespalhados de 20  $\mu\text{m}$  das cerâmicas com diferentes quantidades de níquel.



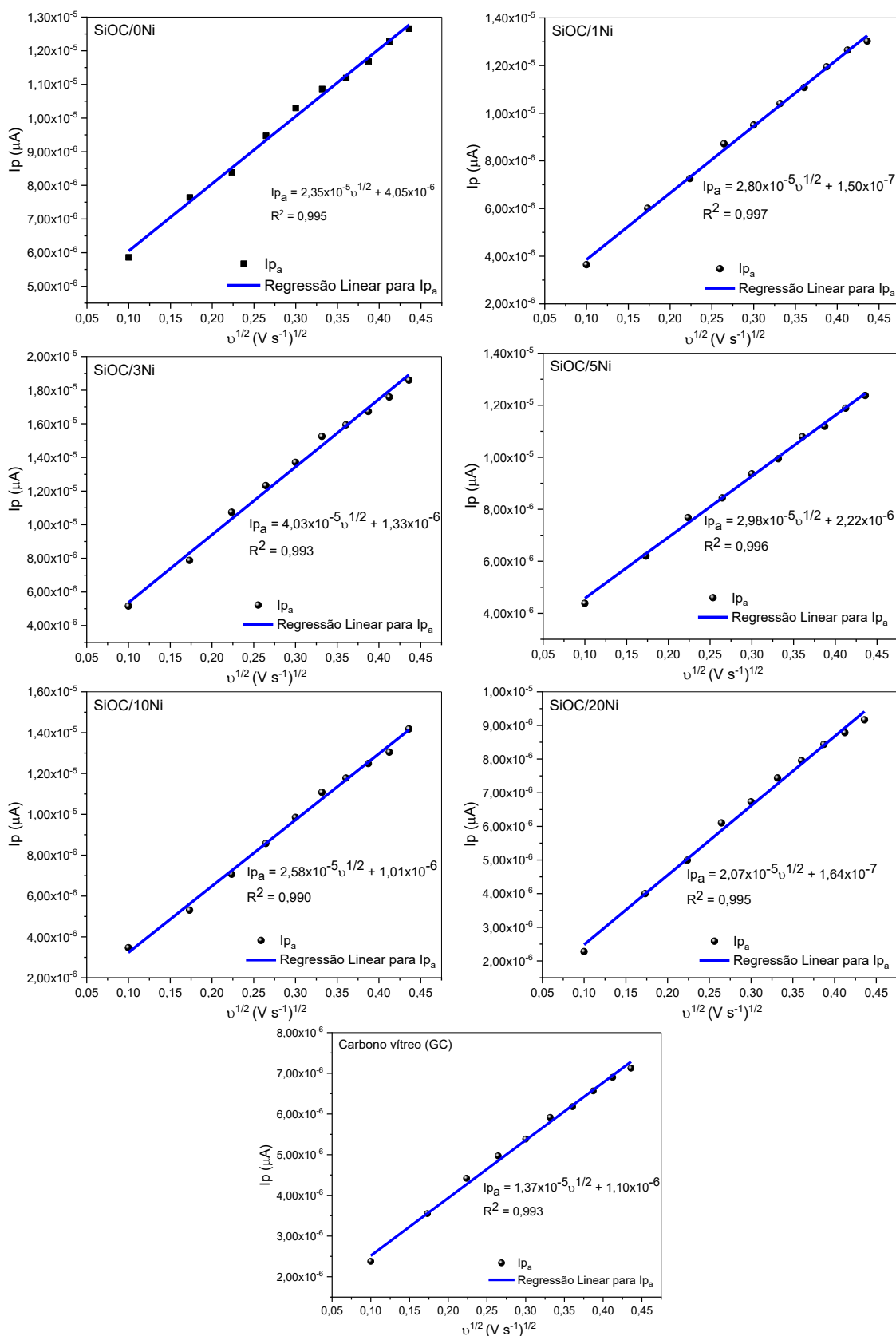
## APÊNDICE J

Comportamento voltamétrico de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em função das velocidades de varredura de 10 a  $150 \text{ mVs}^{-1}$  nas cerâmicas  $\text{SiOC}/x\text{Ni}$  e CV, sendo o valor de corrente anódico utilizado para a construção da curva de regressão linear.



## APÊNDICE K

Curvas de regressão linear referentes aos picos anódicos obtidos dos voltamogramas cíclicos referentes a  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  nas velocidades de varredura de 10 a  $150 \text{ mVs}^{-1}$  usando os eletrodos cerâmicos de SiOC/xNi e CV.



### APÊNDICE L

Erros com relação aos valores de resistências (R), capacitância (Q) e resistência à difusão (W) para a cerâmica SiOC/0Ni obtida em atmosfera estática de argônio a 1400 °C.

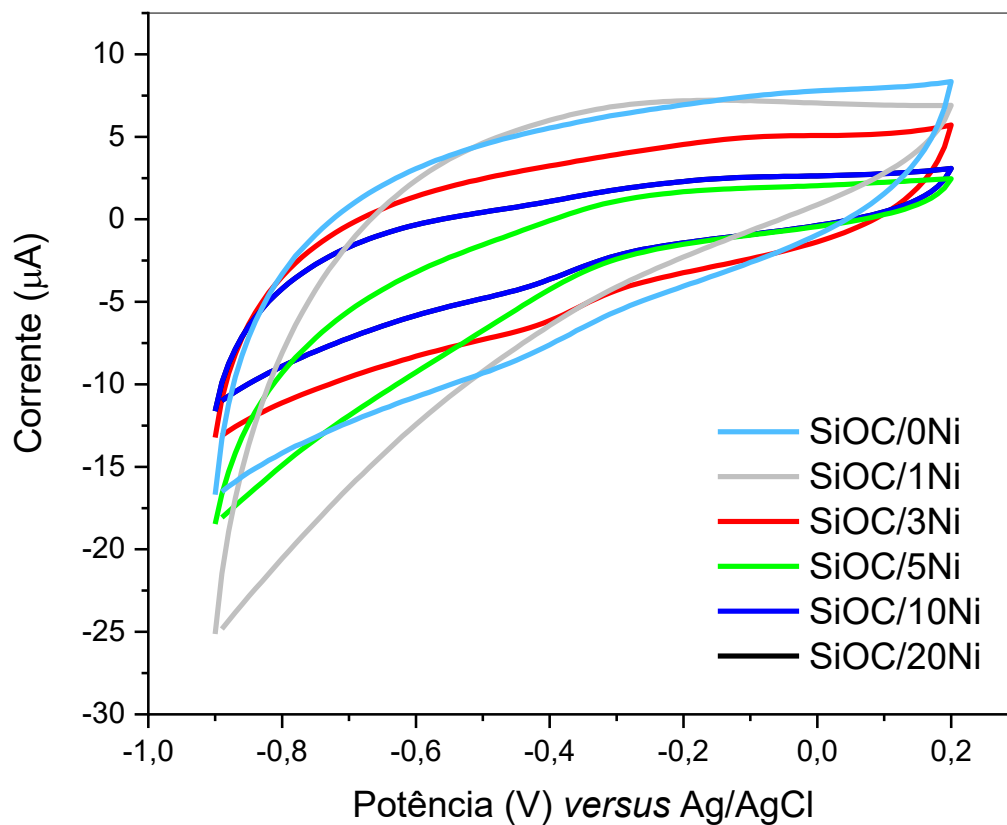
Material	Erros										
	R <sub>s</sub> (%)	R <sub>1</sub> (%)	Q <sub>1</sub> (%)	α <sub>1</sub> (%)	R <sub>2</sub> (%)	Q <sub>2</sub> (%)	α <sub>2</sub> (%)	R <sub>3</sub> (%)	Q <sub>3</sub> (%)	α <sub>3</sub> (%)	W (%)
SiOC/0Ni	1,2	0	4,8	0	2,8	1,7	0	6,4	0	0,2	1,4

Erros com relação aos valores de resistências (R), capacitância (Q) e resistência à difusão (W) para os materiais cerâmicos SiOC/xNi, sendo x igual a 1, 3, 5, 10 e 20% em massa de níquel, obtidos em atmosfera estática de argônio a 1400 °C.

Material	Erros								
	R <sub>s</sub> (%)	R <sub>1</sub> (%)	Q <sub>1</sub> (%)	α <sub>1</sub> (%)	R <sub>2</sub> (%)	Q <sub>2</sub> (%)	α <sub>2</sub> (%)	W (%)	
SiOC/1Ni	6,1	0,0	5,6	0,9	1,6	2,1	0,3	6,3	
SiOC/3Ni	6,4	9,6	8,2	0,6	3,4	0,6	0,4	0,0	
SiOC/5Ni	2,3	1,3	4,2	0,1	1,4	0,5	0,7	3,1	
SiOC/10Ni	0,9	0,0	4,4	2,2	1,7	9,5	0	2,9	
SiOC/20Ni	1,1	2,5	2,6	0,4	0,8	1,3	0,1	3,7	

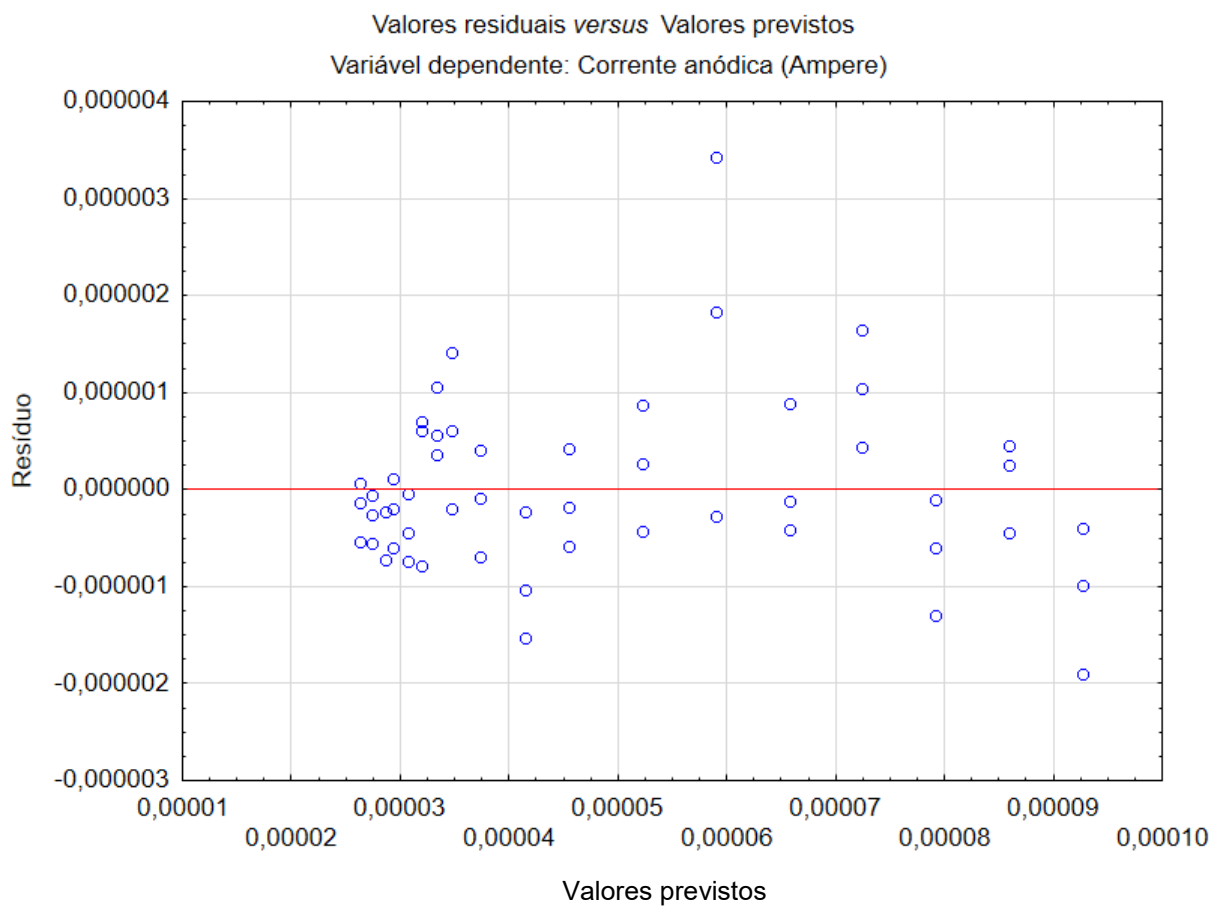
## APÊNDICE M

Voltamogramas cíclicos do branco para as cerâmicas de SiOC modificadas com níquel, em pH igual a 8,00, com eletrólito suporte de fosfato na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, obtidos sob atmosfera de nitrogênio.



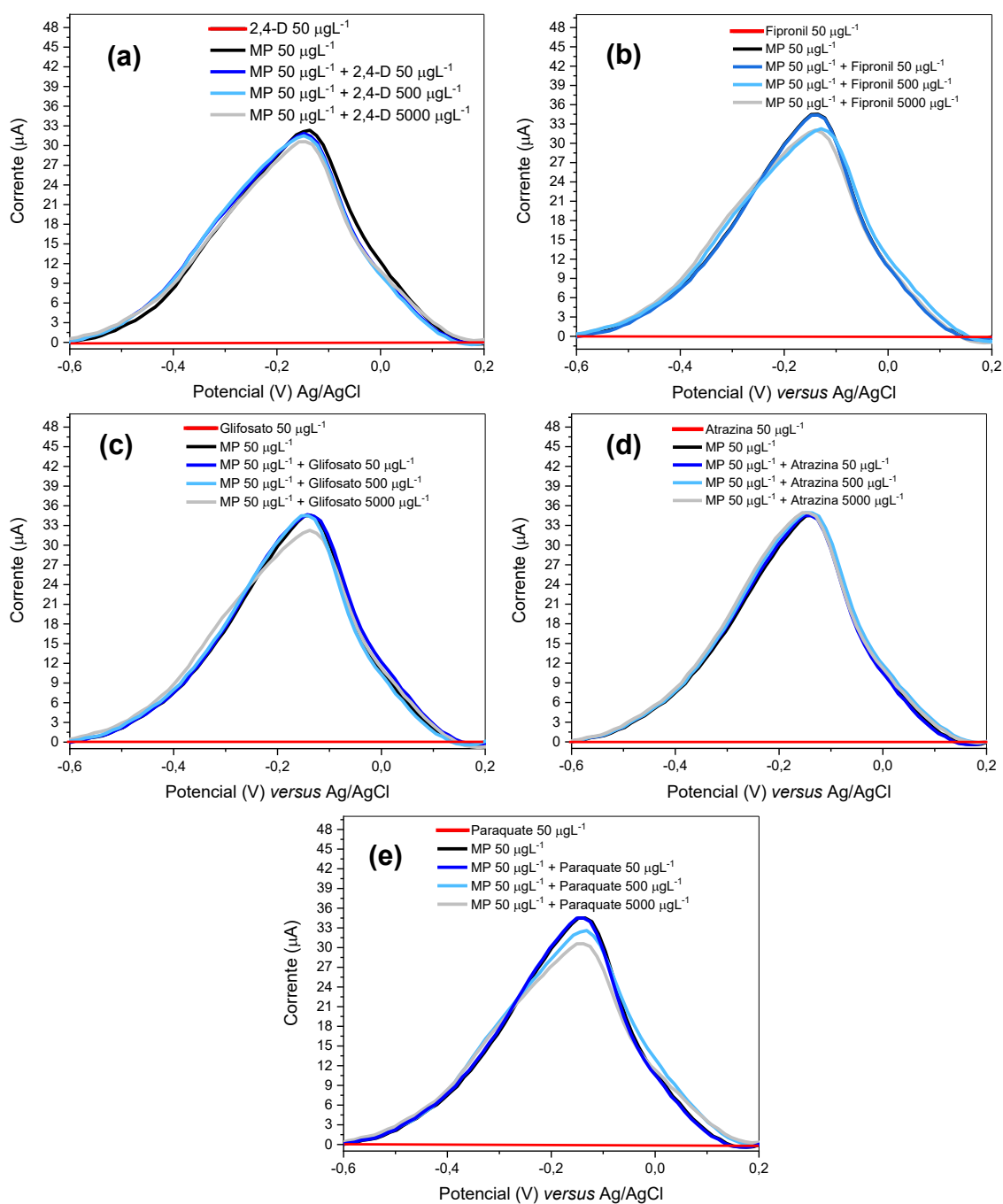
## APÊNDICE N

Gráfico de resíduos referentes à curva analítica construída com o eletrodo SiOC/ONi para determinação do metil paration.



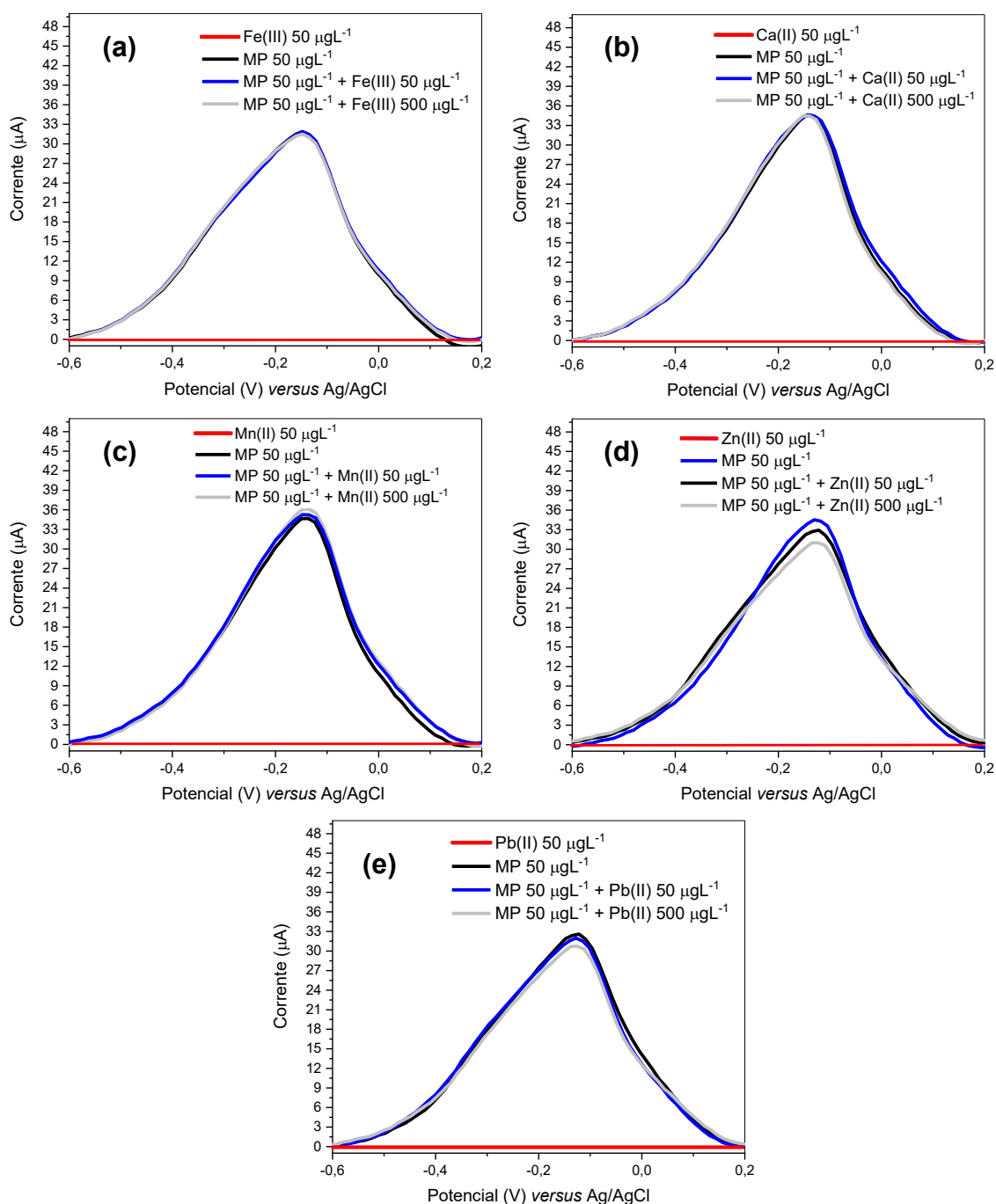
## APÊNDICE O

Voltamogramas de onda quadrada referente do eletrodo de pasta cerâmica SiOC/0Ni ao teste de interferentes para o metil paration na concentração de  $50\mu\text{g L}^{-1}$ , em tampão fosfato  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ , em pH 8,00, em que os agrotóxicos apresentam a proporção 1:1, 1:10 e 1:100, representando o 2,4-D a figura (a), Fipronil (b), Glifosato (c), Atrazina (d) e Paraquate (e).



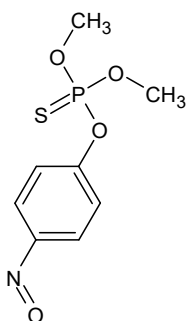
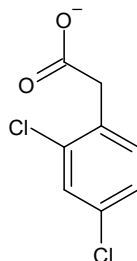
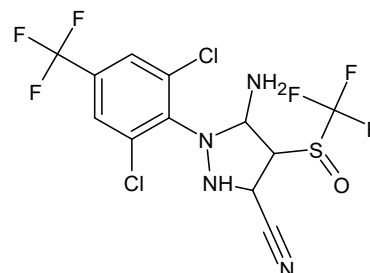
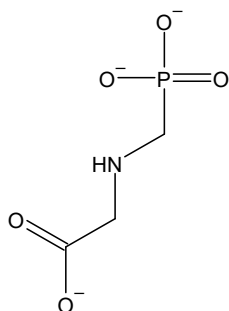
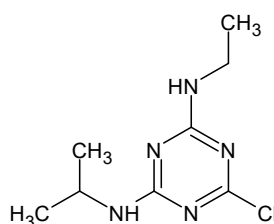
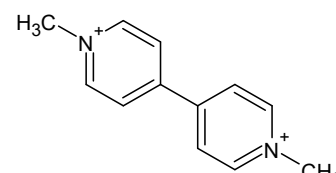
## APÊNDICE P

Voltamogramas de onda quadrada referente do eletrodo de pasta cerâmica SiOC/0Ni ao teste de interferentes para o metil paration na concentração de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em pH 8,00, em que os cátions apresentam a proporção cátions 1:1 e 1:10, representando o Ferro (III) a figura (a), Cálcio (II) (b), Manganês (II) (c), Zinco (II) (d) e Chumbo (II) (e).



**APÊNDICE Q**

Estrutura molecular em solução aquosa de pH igual a 8,00 fornecido pelo Chemicalize 2023 do metil paration oxidado, 2,4-diclorofenóxiacético, fipronil, glifosato, atrazina e paraquate, os quais foram investigados no Estudo de interferentes do metil paration.

**Metil Paration oxidado****2,4-diclorofenóxiacético****Fipronil****Glifosato****Atrazina****Paraquate**

## APÊNDICE R

Experimentos de adição e recuperação desenvolvidos no eletrodo de SiOC/0Ni para a determinação de metil paration em águas de rios, sendo eles o Rio Paranapanema (água Porecatu), Rio Ouro (água Medianeira) e Nascente do Rio Vermelho (Rolândia).

